



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THESE

présentée à l'Université de Metz  
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

par

Gisèle FINQUENEISEL

## PREPARATION ET CARACTERISATION D'ADSORBANTS CARBONES EX-LIGNITES POUR LA DEPOLLUTION DES EAUX ET DES FUMÉES

Soutenue le 23 novembre 1998 devant la commission d'examen :

Mr J.L. MIELOSZINSKI	Professeur, Université de Metz (Président du jury)
Mr J.P. JOLY	Professeur, Université de Lyon (Rapporteur)
Mme T. SIEMIENIEWSKA	Professeur, Université de Wroclaw (Rapporteur)
Mme M.T. IZQUIERDO	Docteur, CSIC de Saragosse
Mr D. VOCCINO	Centre de Pyrolyse de Marienau
Mr J.V. WILMOTTE	Université de Metz (Directeur de thèse)
Mr T. ZIMMERMAN	Université de Metz (Codirecteur de thèse)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 282642 4

# THESE

présentée à l'Université de Metz  
pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Mention : Chimie, Chimie-Physique

par

Gisèle FINQUENEISEL

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -	
N° Inv.	1998.1185
Cote	S/M3 98/57
Loc.	Magasin
Cat.	

## PREPARATION ET CARACTERISATION D'ADSORBANTS CARBONES EX-LIGNITES POUR LA DEPOLLUTION DES EAUX ET DES FUMÉES

Soutenue le 23 novembre 1998 devant la commission d'examen :

Mr J.L. MIELOSZINSKI	Professeur, Université de Metz
Mr J.P. JOLY	Professeur, Université de Lyon (Rapporteur)
Mme T. SIEMIENIEWSKA	Professeur, Université de Wroclaw (Rapporteur)
Mme M.T. IZQUIERDO	Docteur, CSIC de Saragosse
Mr D. VOGT	Ingénieur de recherche, Centre de Pyrolyse de Marienau
Mr J.V. WEBER	Professeur, Université de Metz (Directeur de thèse)
Mr T. ZIMNY	Maître de Conférences, Université de Metz (Codirecteur de thèse)

# Avant propos

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Industrielle (LCI) sous la direction du Professeur Jean-Victor Weber. Je le remercie très sincèrement pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour m'avoir permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions et pour la confiance qu'il m'a témoigné.*

*Je tiens également à remercier Monsieur Thierry Zimny, Maître de Conférences et Chef du département chimie pour m'avoir encadrée pendant cette thèse. Les conseils qu'il m'a prodigués, ses encouragements ainsi que la confiance qu'il m'a témoigné, ont été autant d'aides précieuses tout au long de ce travail de recherche. Un merci particulier pour les stages qu'il m'a permis d'effectuer dans des laboratoires à l'étranger.*

*Je remercie également toutes les personnes avec qui j'ai travaillé et qui ont contribué à l'avancement de mes travaux :*

- Monsieur D. Vogt, le correspondant au Centre de Pyrolyse de Marienau et membre du jury et A. Lorek pour son assistance technique ;*
- Madame M.T. Izquierdo pour m'avoir accueillie dans le laboratoire de Carbochimie (CSIC) de Zaragosse (Espagne) et pour avoir accepté d'être membre du jury ;*
- Madame T. Siemieniewska pour son accueil dans le laboratoire de lignites et adsorbants carbonés de Wroclaw (Pologne) et pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteur ;*
- Monsieur H. Balard, chargé de recherche à l'institut de chimie des surfaces et interfaces de Mulhouse pour la détermination des énergies de surface des échantillons.*

*Mes remerciements vont également au Professeur J.L Mieloszinski, Directeur du laboratoire de chimie organique qui a accepté de présider le jury et à Monsieur J.P. Joly, Professeur à l'université de Lyon 1 pour avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche en tant que rapporteur.*

*Je remercie vivement l'équipe enseignante du département chimie de Saint-Avold qui m'a témoigné leur sympathie tout au long de ce travail et tout particulièrement Marianne et Mireille les deux seules femmes pour nos discussions hors-sciences.*

*Je remercie également Marie-Claire, notre secrétaire pour son aide administrative et sa gentillesse sans égale et Philippe, pour sa disponibilité et son aide technique.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous mes camarades chercheurs pour les bons moments passés ensemble.*

*Enfin je voudrais exprimer à mes parents toute ma reconnaissance. Qu'ils voient ici le témoignage de mon affection.*

# *RESUME*

# Résumé

L'objectif général de cette étude qui s'inscrit dans le cadre d'un projet Eureka est la production de coke (dit coke actif) à faible coût et à large spectre de propriétés adsorbantes. Dans ce cadre deux conditions doivent être simultanément réunies : un précurseur adapté et un procédé de fabrication en une seule étape. Pour cela, trois lignites d'origines et de compositions variées ont été pyrolysés en four tournant.

L'optimisation des surfaces spécifiques et des propriétés adsorbantes en phase aqueuse et gazeuse en fonction des conditions expérimentales a été réalisée sur les semi-coques de four tournant pyrolysés entre 650°C et 900°C. Pour les études d'adsorption en phase aqueuse, nous avons fait les mesures en mode statique en utilisant le paranitrophénol (molécule modèle des phénols), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) recommandés par la Communauté Européenne et le plomb et le cadmium pour les métaux lourds. Pour les études en phase gazeuse, nous avons choisi le SO<sub>2</sub> comme molécule cible. Le meilleur adsorbant est obtenu à partir d'un lignite polonais pyrolysé aux environs de 800°C. Ce produit présente une surface spécifique de 370 m<sup>2</sup>/g avec une microporosité développée. Il apparaît du point de vue de la préparation en four tournant que :

- i) la température de pyrolyse est un paramètre clé. Nous avons montré que des expériences simples en Cornue Jenkner sur des quantités de l'ordre du kg autorisent rapidement le choix de la température optimale ;
- ii) un taux de matières volatiles dans le semi-coke de l'ordre de 10% est un critère de choix des conditions optimales de préparation ;
- iii) le taux et la composition des cendres dans le lignite sont importants. La présence de matières minérales basiques comme l'oxyde de calcium est favorable à l'obtention de coques actifs dont les propriétés adsorbantes sont équivalentes ou supérieures à celles des produits du marché pour les molécules étudiées.

La modification douce de la surface des semi-coques de four tournant permet de moduler les propriétés adsorbantes. L'oxydation à l'air à 320°C permet l'introduction de groupements oxygénés de surface et une évolution sensible de la porosité (l'ultramicroporosité diminue au profit de la microporosité) sans consommation de produit. Ce traitement de surface a pour conséquence une évolution positive nette des propriétés, surtout pour l'adsorption en phase aqueuse. Nous remarquons une augmentation de 100% pour la capacité d'adsorption des phénols et des métaux lourds. Ceci s'explique par l'exaltation du caractère hydrophile de la surface du solide entraînant une meilleure pénétration de l'eau. Par contre, pour le traitement des gaz (SO<sub>2</sub>) aucune évolution sensible n'a été remarquée. Ces travaux ouvrent la voie à la conception d'adsorbants bon marché adaptés au traitement des eaux ou des gaz, à partir d'un même précurseur (lignite) en adaptant d'une manière simple les procédés industriels aux objectifs recherchés (récupération des métaux lourds, élimination des aromatiques ou désulfuration des gaz par exemples).

# *SOMMAIRE*

---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : Bibliographie.....</b>	<b>3</b>
<b>1. GENERALITES SUR LES ADSORBANTS CARBONES .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Les charbons actifs.....</b>	<b>3</b>
1.1.1. Origine et fabrication.....	3
1.1.2. Propriétés et applications .....	3
1.1.3. Le prix des adsorbants carbonés industriels .....	6
<b>1.2. Les coques actifs.....</b>	<b>6</b>
1.2.1. La matière première : les charbons.....	7
1.2.1.1. Pétrographie.....	7
1.2.1.2. Composition et structure chimique du charbon .....	8
1.2.1.3. Le lignite.....	10
1.2.2. Pyrolyse des charbons .....	10
1.2.2.1. Formation de la microtexture d'un coke .....	11
1.2.2.2. Le four à coke.....	12
1.2.2.3. Le four tournant .....	12
<b>1.3. Les poussières de coke.....</b>	<b>14</b>
<b>1.4. Conclusions.....</b>	<b>14</b>
<b>2. PROPRIETES ADSORBANTES DES SOLIDES (CARBONES).....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Les forces d'adsorption .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2. La structure physique des solides.....</b>	<b>16</b>
2.2.1. La surface spécifique.....	16
2.2.2. Accessibilité et taille des pores.....	17
2.2.3. La taille des particules .....	17
<b>2.3. La structure chimique et les différents sites d'adsorption.....</b>	<b>17</b>
2.3.1. La surface du matériau.....	17
2.3.2. Les fonctions de surface .....	18
2.3.3. Les hétéroatomes et les cendres.....	19
<b>2.4. Adsorption en phase aqueuse .....</b>	<b>20</b>
2.4.1. Adsorption des composés organiques .....	20
2.4.1.1. Influence des effets électrostatiques et non électrostatiques .....	20
2.4.1.2. Influence des fonctions présentes à la surface du charbon .....	21

2.4.1.3. Importance de l'oxygène moléculaire lors de l'adsorption en phase aqueuse .....	22
2.4.1.4. Influence des cendres sur l'adsorption .....	22
2.4.2. Adsorption des composés inorganiques : les métaux lourds .....	23
2.4.2.1. Influence du milieu .....	23
2.4.2.2. Influence de la porosité de l'adsorbant .....	24
2.4.2.3. Influence des fonctions de surface .....	24
<b>2.5. Adsorption en phase gazeuse.....</b>	<b>25</b>
2.5.1. La polarité du gaz et de l'adsorbant .....	25
2.5.2. La structure poreuse .....	25
2.5.3. Les groupements oxygénés de surface .....	26
2.5.4. La présence d'oxygène dans la phase gazeuse .....	26
2.5.5. Influence des matières minérales .....	27
<b>3. CARACTERISATION DES ADSORBANTS.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Détermination de la porosité des solides.....</b>	<b>27</b>
3.1.1. Détermination de la surface spécifique des adsorbants .....	29
3.1.1.1. Le modèle BET .....	29
3.1.1.2. Le modèle de Langmuir .....	30
3.1.2. Détermination de la macroporosité .....	31
3.1.3. Détermination de la mésoporosité .....	32
3.1.3.1. Description de l'isotherme .....	32
3.1.3.2. Equation de Kelvin et condensation capillaire .....	33
3.1.3.3. Hystérésis associée à la condensation capillaire .....	34
3.1.3.4. Détermination de la distribution de la taille des pores .....	35
3.1.4. Détermination de la microporosité .....	36
3.1.4.1. Description de l'isotherme .....	36
3.1.4.2. Equation de Dubinin-Raduschkevitch .....	36
3.1.4.3. Importance de la géométrie des pores .....	38
3.1.4.4. Hystérésis aux basses pressions .....	39
<b>3.2. Quelques caractéristiques usuelles des solides.....</b>	<b>39</b>
3.2.1. Analyses élémentaires .....	39
3.2.2. Humidité .....	39
3.2.3. Taux de cendres .....	40
3.2.4. Matières volatiles .....	40
3.2.5. Indices d'iode et de bleu de méthylène .....	40
3.2.6. Mesures industrielles de l'adsorption : les courbes de percée .....	40
<b>3.3. Détermination des groupements fonctionnels de surface .....</b>	<b>42</b>
3.3.1. Dosage acidobasique des fonctions de surface .....	42
3.3.1.1. Protocole de Boehm .....	42
3.3.1.2. Protocole de Davini .....	42
3.3.2. Caractérisation des fonctions par spectroscopie .....	43
3.3.2.1. La spectroscopie infrarouge .....	43
3.3.2.2. Thermodésorption : spectroscopie IR couplée à l'analyse thermique .....	44
<b>3.4. Détermination de l'énergie de surface .....</b>	<b>45</b>
<b>4. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>53</b>

<b>CHAPITRE 2 : Production et caractérisation des matériaux utilisés.....</b>	<b>54</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>54</b>
<b>2. LES LIGNITES DE DEPART.....</b>	<b>54</b>
<b>3. LA PYROLYSE EN FOUR TOURNANT .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Principales caractéristiques des cokes actifs .....</b>	<b>55</b>
3.1.1. Détermination de la température optimale de pyrolyse .....	55
3.1.2. Analyses élémentaires.....	58
3.1.3. Essai de reproductibilité de la pyrolyse.....	58
3.1.4. Détermination de l'influence de l'eau lors de la pyrolyse.....	59
<b>3.2. Evolution de la distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse .....</b>	<b>60</b>
3.2.1. Les isothermes du CO <sub>2</sub> .....	60
3.2.2. Les isothermes du benzène.....	61
3.2.3. Evolution de la porosité des cokes PLO.....	62
3.2.4. Evolution de la porosité des cokes RE et MO .....	64
<b>3.3. Evolution des groupements fonctionnels de surface.....</b>	<b>65</b>
3.3.1. Mesures du pH des cokes .....	65
3.3.2. Détermination des fonctions acides .....	66
3.3.3. Détermination des fonctions basiques.....	68
<b>3.4. Caractérisation des cendres .....</b>	<b>69</b>
3.4.1. Composition des minéraux dans les différents lignites.....	69
3.4.2. Distribution des cendres.....	70
<b>4. LA PYROLYSE EN CORNUE JENKNER.....</b>	<b>71</b>
4.1. Caractérisation de la porosité des semi-cokes .....	71
4.2. Détermination des groupements fonctionnels de surface par Infrarouge.....	73
4.3. Comparaison cokes de Cornue Jenkner - cokes de four tournant .....	75
<b>5. CARACTERISATION D'UN COKE ACTIF COMMERCIAL : LE CARBONIT.....</b>	<b>76</b>
<b>6. LES POUSSIERES DE COKES.....</b>	<b>77</b>
6.1. Principales caractéristiques.....	77
6.2. Détermination de la distribution des pores.....	78
<b>7. DISCUSSION - CONCLUSION .....</b>	<b>78</b>
<b>8. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>81</b>

<b>CHAPITRE 3 : Activation des coques actifs par un post traitement d'oxydation.....</b>	<b>83</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>83</b>
<b>2. METHODE D'ANALYSE DES FONCTIONS DE SURFACE PAR DRIFT.....</b>	<b>83</b>
<b>2.1. Obtention des spectres infrarouge .....</b>	<b>83</b>
2.1.1. Protocole expérimental.....	83
2.1.2. Influence de l'eau atmosphérique sur les spectres .....	84
<b>2.2. Interprétation des spectres.....</b>	<b>84</b>
2.2.1. Domaine étudié : 1890-1505 cm <sup>-1</sup> .....	84
2.2.2. Normalisation des spectres.....	86
2.2.3. Attribution des bandes .....	86
<b>3. OPTIMISATION DE LA TEMPERATURE .....</b>	<b>88</b>
3.1. Protocole expérimental d'oxydation.....	88
3.2. Résultats.....	90
<b>4. OPTIMISATION DU TEMPS .....</b>	<b>91</b>
4.1. Détermination de la durée de l'oxydation.....	91
4.2. Oxydation des différents coques par ATG.....	92
<b>5. ESSAI D'OXYDATION A L'ECHELLE DU PILOTE .....</b>	<b>94</b>
<b>6. RESULTATS .....</b>	<b>95</b>
<b>6.1. La porosité.....</b>	<b>95</b>
6.1.1. Evolution de la surface spécifique BET .....	95
6.1.2. Evolution de la distribution des pores des coques tchèque et colombien.....	97
6.1.3. Evolution de la distribution des pores des coques polonais PLO .....	99
<b>6.2. Détermination des fonctions oxygénées de surface .....</b>	<b>101</b>
6.2.1. Mesure du pH .....	101
6.2.2. Mesure des fonctions basiques.....	102
6.2.3. Mesure des fonctions acides .....	103
6.3. Thermodésorption des coques .....	104
6.4. Détermination de l'énergie de surface .....	105
<b>7. DISCUSSION - CONCLUSION .....</b>	<b>107</b>
<b>8. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>109</b>

<b>CHAPITRE 4 : Etude des propriétés adsorbantes des différents coques en milieu aqueux.....</b>	<b>111</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>111</b>
<b>2. ADSORPTION DU PARANITROPHENOL (PNP) .....</b>	<b>111</b>
2.1. Le choix de la sonde.....	111
2.2. Protocole expérimental.....	113
2.2.1. Influence du pH .....	113
2.2.2. Taille des particules des échantillons .....	113
2.2.3. Etude cinétique .....	114
2.3. Isothermes d'adsorption des coques actifs de four tournant .....	114
2.3.1. Comparaison des différents coques .....	114
2.3.2. Equation de Freundlich.....	117
2.3.3. Essai de reproductibilité.....	119
2.3.4. Influence du séchage du lignite de départ.....	119
2.3.5. Oxydation à l'échelle pilote .....	120
2.4. Isothermes d'adsorption des coques de Cornue Jenkner.....	121
2.5. Isotherme d'adsorption du coke commercial .....	121
2.6. Isothermes d'adsorption des poussières de coke .....	122
2.7. Discussion.....	124
<b>3. ADSORPTION DU PHENOL EN DYNAMIQUE .....</b>	<b>126</b>
3.1. Protocole expérimental.....	126
3.2. Résultats.....	127
<b>4. ADSORPTION DES METAUX LOURDS : LE PLOMB ET LE CADMIUM.....</b>	<b>128</b>
4.1. Protocole expérimental.....	128
4.2. Les coques actifs de four tournant .....	129
4.2.1. Adsorption du plomb .....	129
4.2.2. Adsorption du cadmium.....	131
4.3. Les poussières de coke : adsorption du plomb .....	133
4.4. Discussion.....	133
<b>5. ADSORPTION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES</b>	<b>135</b>
5.1. Caractérisation des HAP étudiés .....	136
5.1.1. Structures .....	136
5.1.2. Propriétés physico-chimiques .....	136
5.2. Protocole expérimental.....	137

5.2.1. Appareillage.....	137
5.2.2. Préparation des solutions .....	137
<b>5.3. Résultats.....</b>	<b>138</b>
5.3.1. Cinétique d'adsorption .....	138
5.3.2. Influence du traitement d'oxydation .....	138
5.3.3. Essai sur 16 HAP.....	139
<b>6. DISCUSSION - CONCLUSION .....</b>	<b>140</b>
<b>7. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>142</b>
<b>Chapitre 5: Etude des propriétés adsorbantes des différents coques en milieu gazeux.....</b>	<b>144</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>144</b>
<b>2. ETUDE DE L'ADSORPTION DU SO<sub>2</sub> EN MODE STATIQUE .....</b>	<b>145</b>
2.1. Influence de la température de pyrolyse.....	145
2.1.1. Cokes de Cornue Jenkner.....	145
2.1.2. Cokes de four tournant.....	145
2.2. Influence des différents traitements.....	146
2.2.1. Traitement d'oxydation sur les coques actifs de four tournant.....	146
2.2.2. Séchage du lignite avant pyrolyse en four tournant .....	147
<b>3. ETUDE DE L'ADSORPTION DU SO<sub>2</sub> EN MODE DYNAMIQUE .....</b>	<b>148</b>
3.1. Protocole expérimental.....	148
3.2. Résultats.....	150
3.2.1. Cokes actifs de four tournant non oxydés .....	150
3.2.2. Cokes actifs de four tournant oxydés à l'échelle du laboratoire.....	151
3.2.3. Coke actif préalablement séché .....	152
3.3. Etude de la régénération des supports chargés .....	153
<b>4. DISCUSSION .....</b>	<b>155</b>
4.1. Influence de la surface spécifique .....	156
4.2. Influence des sites basiques de surface.....	157
4.3. Influence des matières minérales.....	157
<b>5. CONCLUSION.....</b>	<b>158</b>
<b>6. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>159</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>161</b>

# *Introduction générale*

---

# **Introduction générale**

Les adsorbants carbonés sont produits industriellement depuis le début de ce siècle et se développèrent rapidement sous la forme de granulés de charbons actifs par exemple, pour combattre les gaz toxiques utilisés durant la première guerre mondiale. Actuellement, l'emploi d'adsorbants provenant de différents précurseurs est de plus en plus répandu dans l'industrie et dans les applications domestiques. Ceci est notamment dû aux contraintes toujours plus sévères sur les normes de rejet des polluants fixées par les gouvernements, obligeant les fabricants à fournir des produits efficaces et à faible coût. Ces adsorbants peuvent être utilisés en phase liquide, pour le traitement des eaux (eaux usées, effluents industriels, purification de l'eau destinée à la consommation, ...), mais également en phase gazeuse pour le traitement de l'air (séchage des gaz, élimination et récupération de solvants organiques, désulfuration des fumées ...). Les produits efficaces adaptés à chacune de ces applications existent mais leur utilisation systématique est freinée le plus souvent par des coûts élevés. Ceci est notamment vrai dans les pays en voie de développement pour lesquels l'investissement pour la protection de l'environnement n'est pas une priorité.

Dans ce cadre, l'objectif principal de ce travail est de produire à faible coût des adsorbants dont les caractéristiques sont comparables aux produits commerciaux disponibles actuellement, avec une large gamme d'utilisation tant en phase aqueuse que gazeuse. L'originalité de ce travail résulte dans le choix de lignites comme précurseurs et de la technologie du four tournant pour la pyrolyse. Les lignites ont notamment une structure microporeuse qui est conservée et développée pendant la pyrolyse, un coût réduit et sont disponibles dans les pays d'Europe centrale. Le four tournant permet de travailler en une seule étape de pyrolyse/activation grâce à la combustion à contre-courant des gaz de pyrolyse, sur des charges de 500 kg de lignites environ.

Nous présenterons dans le premier chapitre, les généralités sur les adsorbants carbonés. Après avoir rappelé les origines et les utilisations de ces solides, nous décrirons les mécanismes de l'adsorption puis les méthodes de détermination de leurs propriétés essentielles (surface spécifique, distribution de la porosité, chimie de surface, ...).

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation des trois lignites étudiés et des coques actifs obtenus. L'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés physico-chimiques des coques résultants sera analysée essentiellement en terme d'évolution de la distribution poreuse et des fonctions de surface.

Dans le troisième chapitre, nous décrirons un traitement de post oxydation à l'air et à basse température des coques actifs afin de moduler leurs propriétés d'adsorption initiales par

l'introduction de groupements oxygénés. Les conditions expérimentales du traitement ont été optimisées grâce à une étude complète utilisant notamment, la spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse ainsi que l'analyse thermogravimétrique.

Dans le quatrième chapitre, l'ensemble des propriétés adsorbantes est étudié en phase aqueuse. Dans ce cas, les isothermes et les capacités d'adsorption sont analysées pour des polluants modèles représentatifs des phénols, des hydrocarbures aromatiques et des métaux lourds. Les résultats sont reliés aux caractéristiques des coques actifs définies précédemment et l'influence du post traitement d'oxydation sera notamment précisée.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'adsorption en phase gazeuse est déterminée en utilisant le SO<sub>2</sub> comme molécule sonde. Les capacités d'adsorption des différents échantillons sont étudiées en mode statique et en mode dynamique sur un pilote d'adsorption. L'ensemble des résultats est analysé en fonction des caractéristiques des coques actifs telles que surface spécifique, distribution des matières minérales ou encore influence de la chimie de surface.

L'ensemble de ce travail a été réalisé dans le cadre du programme "Eureka" N°1436 intitulé "Cheap adsorbent" qui réunissait des partenaires suédois, polonais et français. Les coques actifs étudiés ont été préparés au Centre de Pyrolyse de Marienau sous la direction du Dr Vogt qui a été le coordinateur du programme. Cette étude a été réalisée en collaboration avec :

- l'institut de chimie et technologie du pétrole et du charbon de Wroclaw, pour l'étude de la porosité des échantillons (Pr T. Siemieniowska) ;
- l'université de Cracovie, pour la détermination des isothermes de SO<sub>2</sub> en mode statique (Pr B. Buczek) ;
- l'institut de carbochimie de Saragosse, pour l'étude de l'adsorption de SO<sub>2</sub> en mode dynamique (Dr M.T. Izquierdo) ;
- l'institut de chimie des surfaces et interfaces de Mulhouse où l'étude des énergies de surface a été réalisée (Dr H. Balard).

# **CHAPITRE 1**

## *Bibliographie*

---

## 1. Généralités sur les adsorbants carbonés

Les adsorbants carbonés sont de plus en plus utilisés dans les procédés modernes de protection de l'environnement. Ce secteur, en pleine évolution, utilise des quantités croissantes d'adsorbants pour le traitement des eaux et l'épuration des gaz. Bien que très efficace, l'utilisation plus large des adsorbants dans l'industrie et dans l'environnement rencontre de nombreux obstacles comme leur coût élevé (>10 000 F/t pour des charbons actifs). Une solution à ce dernier problème peut être la production d'adsorbants carbonés bon marché. La Figure 1. 1 rappelle les procédés d'obtention des adsorbants carbonés. Très schématiquement, deux classes sont utilisées : les charbons actifs et les coques actifs. Nous décrirons dans la suite quelques caractéristiques et propriétés de ces produits.

### 1.1. Les charbons actifs

#### 1.1.1. Origine et fabrication

Les charbons actifs sont parmi les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origines végétale, animale ou minérale, après un traitement convenable. Pour des raisons économiques, on utilise principalement le bois, la houille, le lignite, les résidus pétroliers, mais également les noyaux, les écorces, les noix de coco... Ces précurseurs sont pyrolysés puis activés selon deux grands procédés :

- ① *l'activation chimique*, les matières carbonées broyées sont imprégnées par des additifs (chlorure de zinc, acide phosphorique...), puis calcinées et enfin lessivées pour éliminer l'agent chimique d'activation.
- ② *l'activation physique (par les gaz)*, les matériaux carbonés sont d'abord soumis à une carbonisation, puis à une oxydation ménagée à haute température (de 600 à 800°C) avec un courant de gaz faiblement oxydant, constitué le plus souvent par de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone.

#### 1.1.2. Propriétés et applications

Selon les matériaux d'origine, le type d'activation et les conditions de leur mise en oeuvre, toute une gamme d'adsorbants de surface spécifique pouvant s'étendre de 400 à 1500 m<sup>2</sup>/g est obtenue, dont les proportions microporosité - mésoporosité - macroporosité sont variables et peuvent être adaptées à l'usage recherché. Ils se présentent sous différentes formes, de la poudre fine aux particules solides de plusieurs millimètres de diamètre en passant par des granulés en forme de bâton cylindrique obtenus par extrusion.

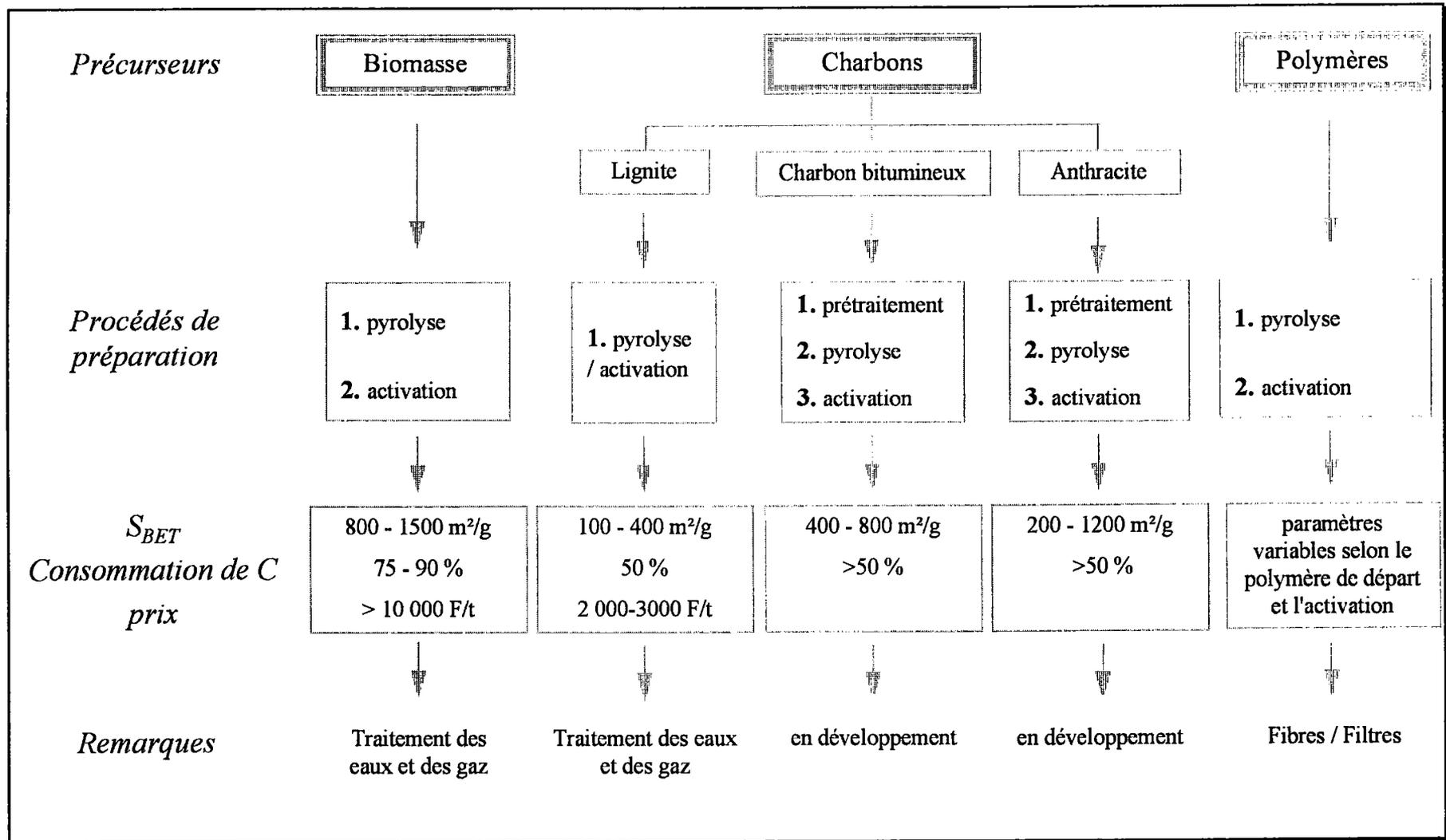


Figure 1. 1 : Schéma général de la préparation des adsorbants carbonés.

Les charbons actifs sont actuellement utilisés industriellement dans les domaines suivants :

① *le traitement des eaux* (80% du tonnage) (Figure 1. 2)

- les eaux potables : cette activité représente 46% du marché des charbons actifs dans le traitement des liquides. Dans ce cas, l'efficacité du charbon actif est d'autant plus importante que la masse molaire des matières organiques présentes dans l'eau est élevée et leur polarité faible. Il permet ainsi l'élimination de nombreux composés sapides, des phénols, des tensioactifs, des hydrocarbures à chaînes saturées dont les molécules sont peu solubles et des pesticides.
- les eaux usées industrielles : ce secteur représente environ 40% du marché. Les charbons actifs sont utilisés en complément d'un traitement biologique pour stabiliser son activité, enlever des toxines ou des matières non biodégradables (dérivés halogénés).

② *le traitement des gaz* (Figure 1. 3) : actuellement ce marché ne représente que 20% de l'utilisation des charbons actifs. Ils sont utilisés dans quelques domaines spécifiques, comme :

- la désulfuration des fumées ;
- la séparation des gaz industriels ;
- la récupération des solvants.

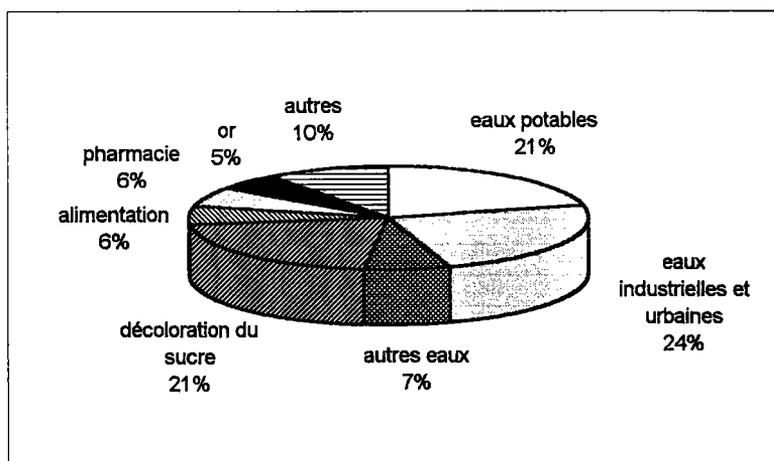


Figure 1. 2 : Répartition de l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux<sup>1</sup>.

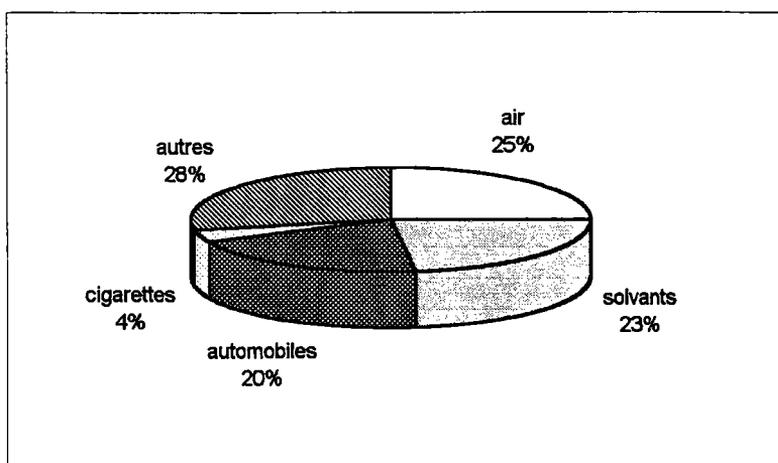


Figure 1. 3 : Répartition de l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des gaz<sup>1</sup>.

### 1.1.3. Le prix des adsorbants carbonés industriels

Le prix des charbons actifs est influencé par le coût du procédé de fabrication. Ainsi, les charbons actifs faisant appel à plusieurs étapes (carbonisation, activation...) ont des prix élevés, mais leur qualité et la possibilité de les régénérer les rendent intéressants. En effet, le coût de régénération est par exemple estimé à 7000 F/t avec une perte de 5 à 10% de matière, soit environ 75% du prix de l'adsorbant neuf. En moyenne, les prix des charbons actifs (C.A.) en Europe se situent, par type d'utilisation, aux niveaux suivants :

C.A. en grains pour la décoloration ou pesticides :	entre 11 000 et 12 000 F/t
C.A. en grains de haute performance pour le traitement des gaz :	entre 18 000 et 20 000 F/t
Matériaux importés :	environ 10 500 F/t

Dans tous les cas, le prix est supérieur à 10 000 F/t.

Les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre qui sont capables de fixer la plupart des molécules organiques, en particulier les molécules à haute masse moléculaire et/ou peu polaires. Ils sont de plus capables de servir de support bactérien. La recherche des meilleures performances pour les charbons actifs (porosité, état de surface contrôlé) engendre un coût de revient élevé lié aux multiples étapes de pyrolyse/activation n'autorisant pas un rendement massique important.

## 1.2. Les cokes actifs

Au vu des prix élevés des adsorbants carbonés cités précédemment (>10 000 F/t), des essais ont été menés avec des cokes actifs, dont les coûts sont plus faibles (< 3 000 F/t). Le coke est un matériau poreux obtenu par pyrolyse vers 1000°C, à l'abri de l'air, d'une matière carbonée naturelle (charbon par exemple) ou synthétique (saccharose...). Les cokes sont des solides

contenant une forte quantité de carbone, non graphitisé. La mise en oeuvre de la cokéfaction nécessite la maîtrise d'une multitude de paramètres liés d'une part à la nature complexe du précurseur et d'autre part, au procédé industriel.

## 1.2.1. La matière première : les charbons

### 1.2.1.1. Pétrographie

Le charbon est une roche sédimentaire résultant de l'accumulation de débris végétaux ultérieurement recouverts, comprimés et graduellement transformés en une roche organique. Cette évolution se caractérise par des transformations physico-chimiques conduisant de la tourbe à l'antracite, en passant par des charbons de rangs croissants (Figure 1. 4). Au cours de ces transformations, il y a un enrichissement en carbone et un appauvrissement en oxygène et par conséquent, une diminution de l'indice des matières volatiles et une augmentation de l'aromaticité. Ce processus est appelé houillification.

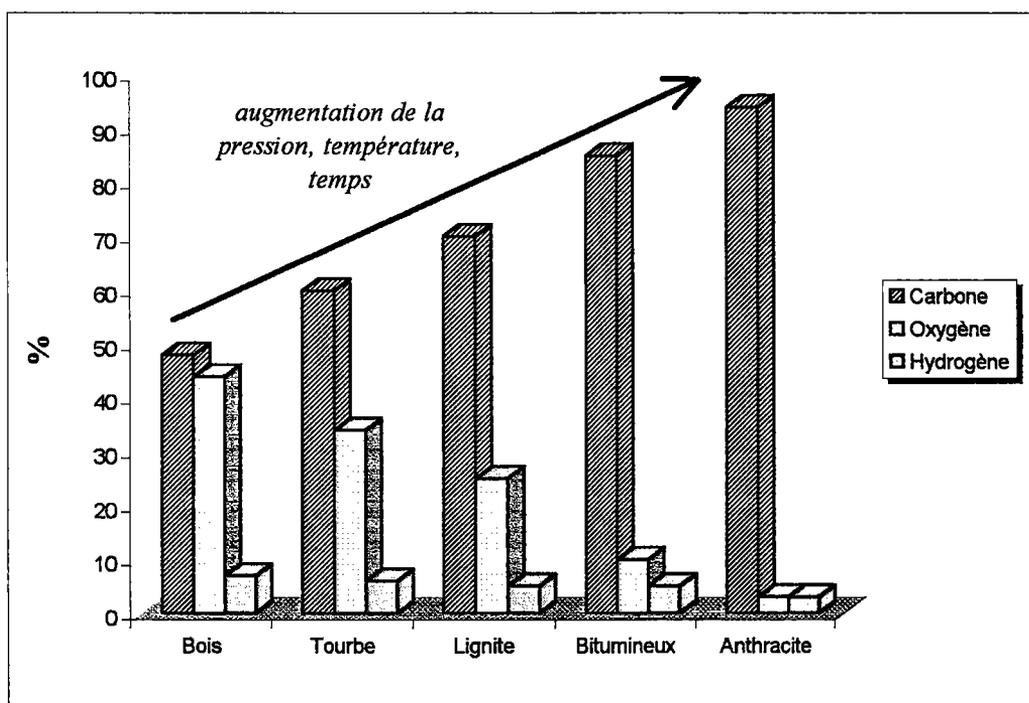


Figure 1. 4 : Représentation schématique de la houillification<sup>2</sup>.

L'examen d'un charbon au microscope optique révèle une hétérogénéité de constitution due à la présence de structures organiques de base, ayant individuellement un aspect plus ou moins homogène (macéraux).

La matière organique à l'origine des macéraux a une composition différente (lignines, cuticules, résines...) selon la nature des plantes accumulées dans le bassin de sédimentation et le degré

d'avancement de leur décomposition bactérienne et thermique. Ces macéraux sont classés, pour toutes les applications pratiques en trois groupes<sup>3</sup> :

- Vitrinite
- Exinite
- Inertinite

Dans la plupart des charbons, le groupe constitutif prédominant est la vitrinite (70 à 80%). De ce fait, le pouvoir réflecteur de la vitrinite (PRV) (mesuré par microscopie optique) est devenu une mesure du degré de houillification des charbons ou rang qui va croissant lorsque l'on passe de la tourbe à l'antracite. Au cours de la houillification, les paramètres caractérisant les charbons (teneur en carbone, hydrogène, oxygène, matières volatiles et PRV) évoluent de manière monotone et le critère rang doit permettre de repérer la position des charbons le long de la chaîne évolutive qui a conduit progressivement les débris végétaux initiaux aux tourbes, aux lignites, aux anthracites et finalement aux graphites naturels.

### *1.2.1.2. Composition et structure chimique du charbon*

Compte tenu de l'hétérogénéité des charbons, la détermination de leur constitution chimique est un problème des plus ardues (surtout pour la matière organique). En effet, un échantillon de charbon est un mélange de macéraux qui eux mêmes ne sont pas des corps purs. De plus, le degré de houillification variable vient accroître la complexité de la structure du fait des phénomènes physico-chimiques qu'il induit sur chacun des macéraux.

Il en résulte que le modèle structural que l'on pourra présenter n'est en fait qu'une représentation statistique moyenne s'appuyant sur les principales simplifications suivantes :

- les macéraux de même aspect sont très semblables pour des charbons de même rang ;
- la houillification est un phénomène continu : un charbon de rang supérieur est issu de transformations progressives d'un charbon de rang inférieur.

Pour la détermination de la composition chimique des charbons, l'analyse élémentaire de la structure organique permet de mettre en évidence la présence des cinq éléments principaux : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène d'une part dont les teneurs varient avec le rang du charbon, et d'autre part le soufre et l'azote organiques dont les proportions sont indépendantes du rang.

A l'heure actuelle, le modèle qui s'est imposé au cours des trente dernières années suggère l'existence d'une structure à deux composantes<sup>4,5</sup> : une composante macromoléculaire dans laquelle sont piégées des molécules de plus faibles dimensions, formant ainsi la deuxième composante appelée phase moléculaire.

La phase macromoléculaire est constituée d'unités structurales polyaromatiques planes, appelées Unités Structurales de Base (U.S.B), elles-mêmes constituées d'un empilement de 2 à 3 couches polyaromatiques ou lamelles (4 à 10 ou 12 cycles pour chacune)<sup>6</sup>. Des travaux effectués en diffraction X et en Microscopie Electronique en Transmission (MET)<sup>7,8</sup>

confirment l'existence de ces U.S.B. de tailles allant de 10 à 20 angströms et dont les orientations mutuelles varient avec le rang du charbon concerné (Figure 1. 5).

Les liaisons impliquées dans ces empilements de plans aromatiques ainsi que dans la connexion entre les U.S.B sont de 2 types :

- des liaisons non covalentes (interactions de transfert de charge, interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$ , interactions ioniques dipôle - dipôle, liaisons hydrogènes et de Van der Waals) ;
- des liaisons covalentes formant des " ponts " de plus grande stabilité comme les liaisons éthers et (poly)méthyléniques. C'est notamment ce dernier type de liaison qui est considéré comme prépondérant pour la cohésion structurelle de la macromolécule.

Aux structures aromatiques sont également liés en proportion variable certains groupes fonctionnels (C=O, -COOH, -OH, alkyles, -NH<sub>2</sub>, etc.).

La composante moléculaire ou phase mobile est définie comme étant un système formé de molécules de taille relativement petite, faiblement liées ou piégées au sein de la structure macromoléculaire<sup>9,10,11,12</sup>.

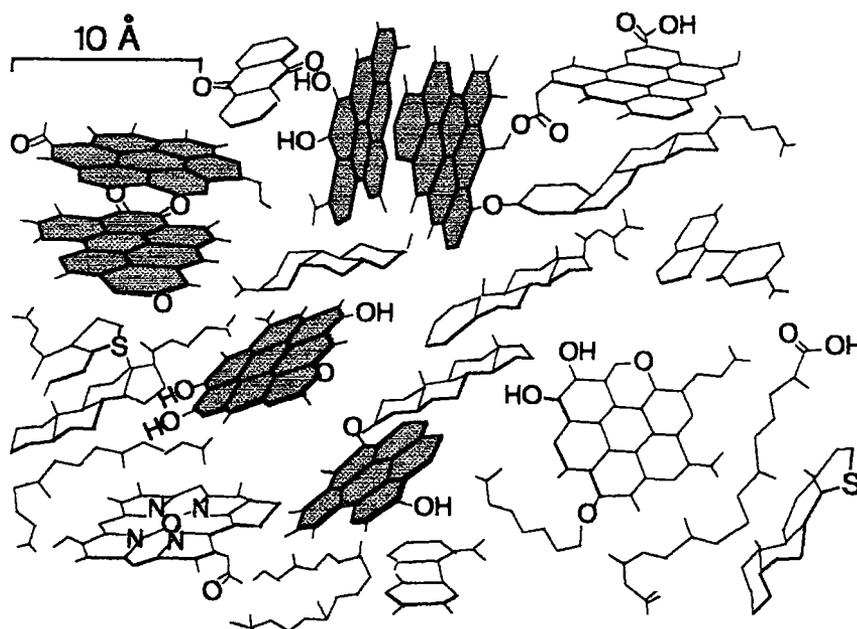


Figure 1. 5 : Modèle d'une structure carbonée de charbon de bas rang<sup>13</sup>.

Orientations aléatoires des U.S.B en gris

### **1.2.1.3. Le lignite**

Parmi les différents types de charbons, celui qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étude est le lignite. Les lignites, charbons de bas rang, ont une composition typique de 70% de carbone, 5% d'hydrogène et 25% d'oxygène environ. Ils conduisent à des cokes caractérisés par un faible degré d'organisation par opposition aux charbons dit cokéfiants. L'absence de phase plastique durant la cokéfaction des lignites explique ce phénomène. En résumé, les cokes obtenus par pyrolyse de lignites sont caractérisés par :

- une distribution de porosité dérivée de la structure du lignite de départ ;
- une grande réactivité vis à vis de réactifs gazeux comme l'oxygène ;
- une teneur en cendres relativement élevée.

Ce sont ces propriétés qui gouvernent la possibilité de préparation d'adsorbants carbonés à partir des lignites.

### **1.2.2. Pyrolyse des charbons**

#### **1.2.2.1. Formation de la microtexture d'un coke**

Le charbon, principal précurseur du coke, est constitué d'une matrice macromoléculaire (U.S.B réticulées par différents groupes chimiques) et d'une phase moléculaire formée de molécules hydrocarbonées plus ou moins lourdes. Lors de la pyrolyse, différentes réactions ont lieu en fonction de la température. Les principales réactions sont résumées sur la Figure 1. 6.

- Dans le domaine des températures inférieures à 200°C, les charbons perdent leur humidité superficielle. De même certains gaz tels que le méthane, l'oxygène, l'azote et le dioxyde de carbone se dégagent de la particule ;
- vers 400-500°C, la matrice macromoléculaire est rompue et les U.S.B. sont libérées. La rupture des chaînes aliphatiques et des morceaux de la phase macromoléculaire conduit à des cokes peu organisés dans le cas des lignites ;
- l'augmentation de la température jusqu'à 1000°C entraîne principalement une élimination d'une partie des hétéroatomes restants et une augmentation de la graphitisation.

Outre la nature du précurseur, la texture finale d'un coke est aussi fortement influencée par les conditions de pyrolyse (température, activation...). Il est donc primordial de fixer les conditions de pyrolyse si l'on veut établir une relation entre le précurseur et la microtexture du coke.

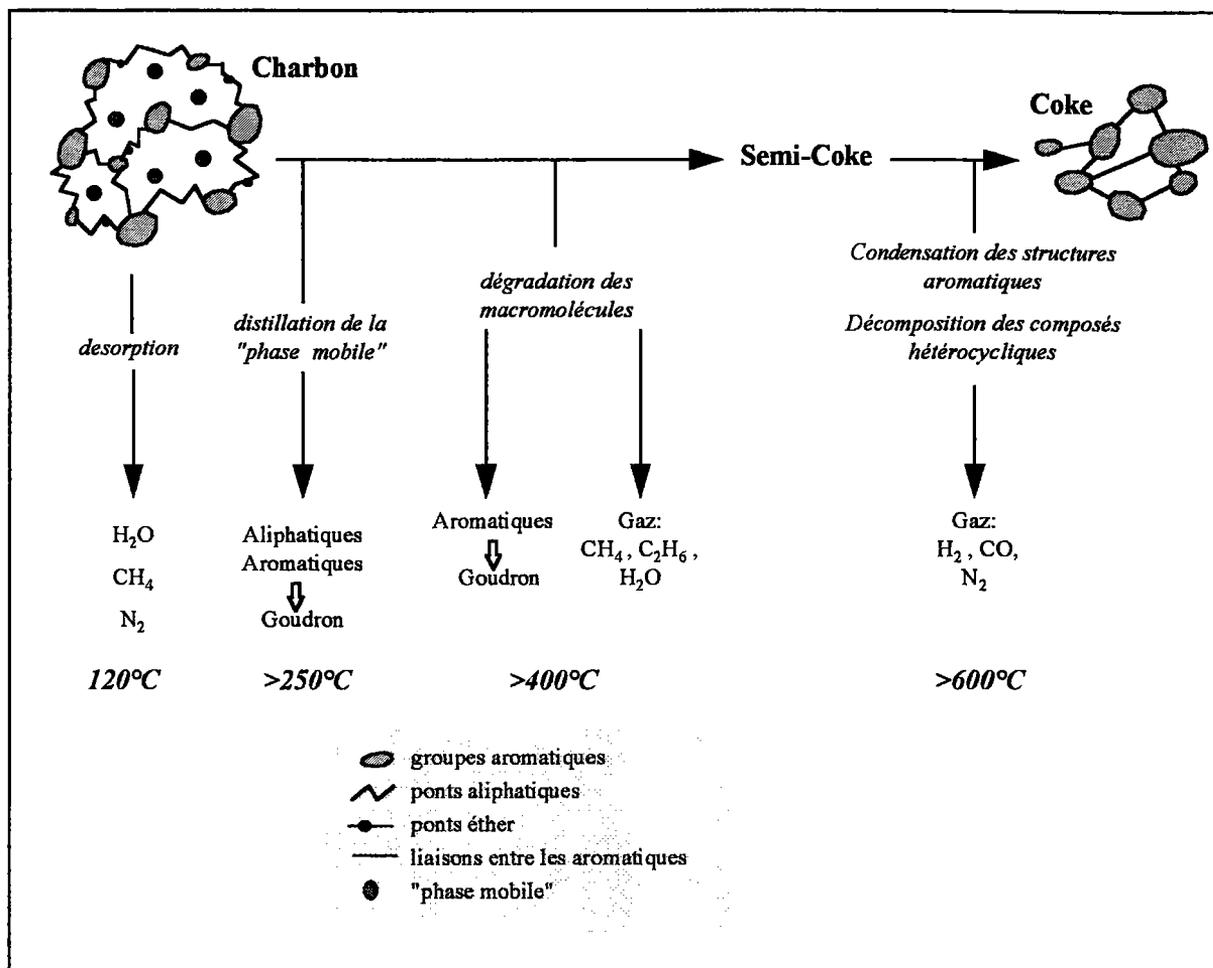


Figure 1. 6 : Principales réactions observées lors de la pyrolyse du charbon<sup>14</sup>.

### 1.2.2.2. Le four à coke

La production de coke à grande échelle nécessite des cokeries de dimensions adaptées. Pour cette raison, une unité de production est formée de plusieurs batteries de 20 à 80 fours, voire au delà.

Le four proprement dit est composé d'un chambre de carbonisation. Dans les parois latérales, des carneaux permettent la combustion des gaz et la circulation des fumées générées, à une température de 1000 à 1400°C. La pyrolyse de la charge de charbon s'effectue par le transfert de chaleur de ces fumées chaudes à travers les parois. Les gaz utilisés pour la combustion sont dans la plupart des cas, ceux issus de la carbonisation, le four à coke fonctionnant en circuit fermé. La cuisson peut durer de 12 à 18 heures pour du coke de haut fourneau et jusqu'à 30 heures pour la production de coke de fonderie. A la fin du cycle de cokéfaction, les portes du four sont ouvertes et le coke incandescent est poussé hors du four à l'aide de la défourneuse. A sa sortie du four, le coke est guidé par un équipage mobile vers le "wagon à coke" où il est

recueilli, après quoi les portes sont refermées et une nouvelle charge est enfournée. Le coke ainsi récupéré est dirigé vers une tour d'extinction où il est refroidi par voie humide ou sèche.

### 1.2.2.3. Le four tournant

D'autres types de four sont connus ou en développement comme les fours à soles ou les fours tournants pour la préparation de cokes spéciaux ou la pyrolyse de matières premières autre que les charbons. Le four tournant pilote du Centre de Pyrolyse de Marienau (CPM) est un outil flexible qui peut servir à l'étude de la pyrolyse de charbons flambants ou de divers autres produits. La configuration du pilote est légèrement différente de celle d'un four industriel. Les zones de pyrolyse et d'extinction sont en effet séparées (sur deux niveaux différents). Le schéma de l'installation pilote dont est équipé le CPM est présenté sur la Figure 1. 7.

Cette installation peut se diviser en plusieurs parties :

- ① *alimentation et séchage* : l'alimentation du four de pyrolyse peut être réalisée avec des matières premières humides ou sèches. Le circuit d'alimentation comprend en parallèle :
  - une trémie et un distributeur rotatif à sas alvéolaire qui règle le débit, dans le cas d'une alimentation en matière première humide ;
  - une seconde trémie montée sur un sécheur à double vis chauffante. Le sécheur est chauffé par de l'huile dont la température est réglable jusqu'à 300°C. Le chauffage est réalisé par un générateur électrique régulé.
- ② *four de pyrolyse* : il se divise en deux parties :
  - un tube tournant d'une longueur de 6 m, de diamètre intérieur de 600 mm et de vitesse de rotation variable entre 0 et 4,6 tours/minute. Le tube est monté sur un châssis inclinable entre 0 et 3°. Le débit nominal du tube est d'environ 300 kg/h de charbon.
  - un brûleur à propane équipé d'un proportionneur air/gaz et d'une régulation de débit.

Lorsque le régime thermique souhaité est atteint, le four fonctionne de manière autothermique. Dans ce cas, de l'air est injecté dans le tube pour brûler en partie, "in situ" les gaz de la pyrolyse, et donc assurer la production de chaleur nécessaire à la pyrolyse.

- ③ *extinction humide* : l'extinction du coke est réalisée par arrosage d'eau, dans le second tube rotatif d'une longueur de 4 m et de diamètre intérieur 600 mm. Le tube d'extinction peut voir sa vitesse de rotation et son inclinaison varier dans les mêmes fourchettes que le four de pyrolyse.
- ④ *chaîne de condensation des matières volatiles* : l'étude ne portant pas sur la valorisation de sous-produits de la pyrolyse, cette installation n'a pas été utilisée et ne sera donc pas décrite dans le présent rapport. Les gaz ont été directement incinérés.

- ⑤ *incinération des gaz* : les gaz sont incinérés avant le rejet dans l'atmosphère. Cette incinération est réalisée à l'aide d'un brûleur spécialement conçu, fonctionnant avec appoint de gaz du réseau. Les fumées produites sont partiellement refroidies avant d'être captées par un extracteur, puis rejetées par la cheminée.

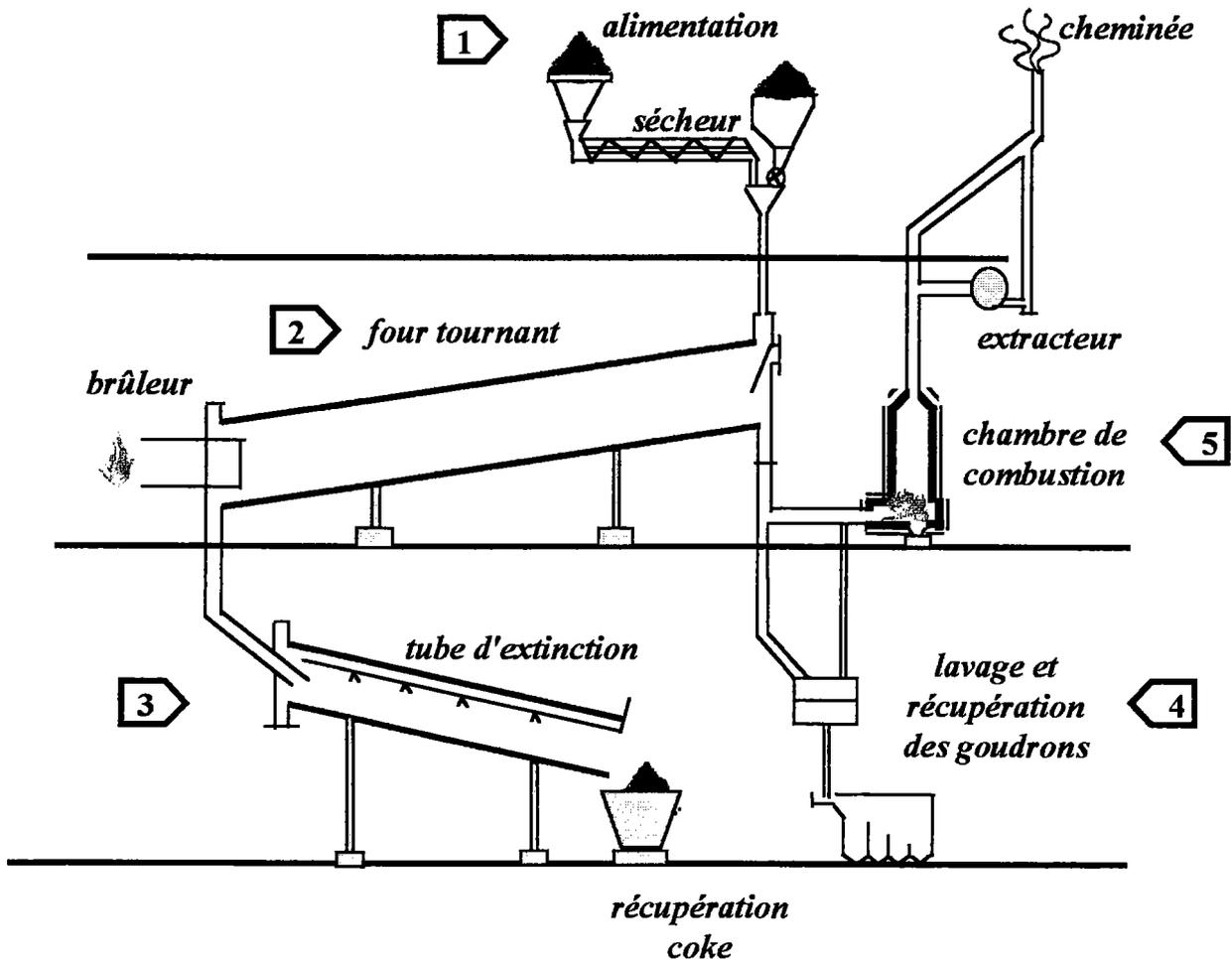


Figure 1. 7 : Représentation de l'installation du four tournant.

Le principe du four tournant est sensiblement différent de celui d'une cokerie classique. Les principales différences sont :

- dans le four tournant, le lit de grains a un écoulement et un brassage complexes et les échanges se font essentiellement entre la phase solide et la phase gazeuse. Dans le four à coke, les gaz sont utilisés seulement afin de pyrolyser le charbon et ne sont pas en contact avec le coke. Par conséquent, les transferts de matière et de chaleur sont très différents ;
- injection d'air à contre courant dans le cas du four tournant ;
- dans les fours à coke, obtention de cokes métallurgiques qui ont été pyrolysés à des températures supérieures à 1000°C. Ces cokes sont utilisés généralement en Haut Fourneau.

### **1.3. Les poussières de coke**

Les cokeries utilisant l'extinction (refroidissement) du coke à sec génèrent des quantités importantes de poussières captées par un système de dépoussiérage inerte et de cyclones assurant la protection des surfaces chauffantes de la chaudière et des ventilateurs contre l'érosion. Une certaine quantité de poussières de coke séchées est récupérée dans les cyclones, les filtres à manche, les électrofiltres, lors de l'opération de dépoussiérage de la batterie de fours, des lignes de transport, de triage et d'expédition du coke sec. La quantité de poussières de coke obtenue dans les équipements de dépoussiérage représente de 1,5 à 2,5% de la masse de coke produit. Actuellement, ces poussières sont transportées pneumatiquement aux silos collecteurs et, après humidification, elles sont mélangées à la pâte à coke.

D'autres applications possibles de ces poussières sont étudiées, compte tenu de leurs propriétés spécifiques dues, entre autres, à leur activation partielle lors du contact avec le gaz chaud en circulation dans l'installation de refroidissement sec du coke. L'utilisation de ces poussières pour l'épuration des eaux de cokerie paraît être une orientation intéressante que nous avons aussi testée.

### **1.4. Conclusions**

Les adsorbants carbonés d'origine végétale (charbon actif), charbonnière (coke actif) ou organique (fibres activées) ont des applications multiples et notamment dans la protection de l'environnement. Dans ce dernier cas, nous pouvons citer la dépollution des eaux industrielles et le traitement des gaz (§1.1.2).

Dans tous les cas, la préparation de l'adsorbant peut être schématiquement résumée en deux étapes :

- une pyrolyse (entre 700 et 1000°C) pour développer l'aromaticité et surtout pour fixer la porosité de l'adsorbant ;
- une étape dite d'activation pour ouvrir et développer les pores et donc augmenter la surface spécifique.

On peut ainsi produire deux classes d'adsorbants carbonés :

- les charbons actifs, produits de hautes valeurs ajoutées (>10000 Frs par tonne), caractérisés par leurs excellentes propriétés adsorbantes et nécessitant donc une étape de régénération pour leur réutilisation ;
- les cokes actifs, produits à faibles coûts (<3000 Frs par tonne) et présentant des propriétés adsorbantes plus modestes et à usage unique. Cette classe de produits est évidemment réservée à des usages courants nécessitant de fort tonnage sans conditions sévères de purification comme le traitement d'eaux industrielles fortement chargées en phénols ou de gaz issus d'incinérateurs de déchets ménagers.

## 2. Propriétés adsorbantes des solides (carbonés)

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'*adsorption*, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'*absorption*, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide. On ne s'intéressera ici qu'aux phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces gaz/solide et liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des gaz ou des liquides par des solides.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme de " surface " doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

### 2.1. Les forces d'adsorption

Lorsqu'un solide est exposé dans un espace clos à un gaz à une pression définie, le solide adsorbe le gaz et une augmentation de la masse de ce solide et une diminution de la pression du gaz sont observées. Ce phénomène est dû à des forces agissant entre le solide et les molécules de gaz. Ces forces sont de deux types et conduisent à l'adsorption physique ou à la chimisorption.

① *Adsorption physique* : ces phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel. Ils sont dus à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes, constituant la couche superficielle du solide, et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction qui font intervenir les forces de Van der Waals ainsi que les liaisons hydrogènes, sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules. Ces forces sont attractives et répulsives. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Les forces dispersives caractérisées par London, sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique chez les voisins et conduit ainsi à une attraction entre les deux atomes. Elles dépendent donc de la taille du nuage électronique et du nombre d'atomes présents dans la particule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup> et l'adsorption est considérée comme un phénomène réversible. Les sites ne sont pas spécifiques<sup>15</sup>.

② *La chimisorption* : dans certains cas, il existe des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées : adsorption chimique (chimisorption) ou activée. La formation d'une liaison chimique de surface se définit comme une adsorption accompagnée d'un transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Lorsqu'une molécule provenant de la phase gazeuse s'adsorbe sur une surface en formant une liaison chimique, le processus est identique à une réaction stoechiométrique. En effet, l'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées, les atomes de surface peuvent également tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface. D'autre part, les modifications du taux de couverture et la coadsorption influencent fortement l'état de la liaison, la position et l'orientation des espèces adsorbées. En effet, augmenter le taux de couverture en espèces adsorbées ne mène pas seulement au remplissage séquentiel des sites de liaisons mais aussi à l'affaiblissement marqué de l'état de liaison adsorbant - adsorbant. Cet effet influence le temps de séjour de l'espèce sur la surface, son comportement durant la chimisorption et les réactions chimiques de surface. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont supérieures à  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et l'adsorption est considérée comme irréversible<sup>15</sup>.

## 2.2. La structure physique des solides

### 2.2.1. La surface spécifique

Dans le procédé de fabrication, un adsorbant va développer une surface interne importante favorable à l'adsorption de molécules. Les principales grandeurs caractéristiques sont son aire massique (ou surface spécifique) et sa porosité. La détermination de la porosité des solides sera développée plus loin.

Une caractéristique importante d'un adsorbant est la largeur de ses pores c'est-à-dire le diamètre du pore cylindrique ou la distance entre les deux côtés d'un pore en forme de fente ("slit-shaped" pore). La classification adoptée par l'IUPAC<sup>16</sup> est donnée sur la Figure 1. 8.

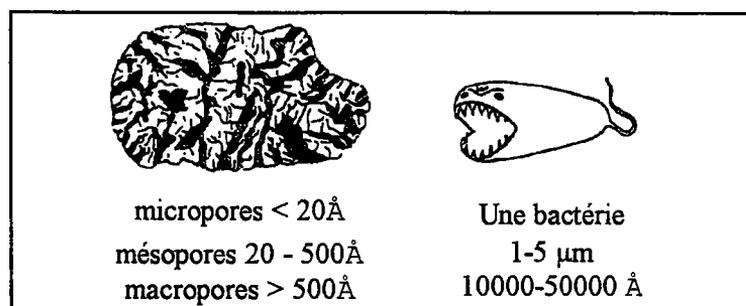


Figure 1. 8 : Structure poreuse d'un charbon actif.

### 2.2.2. Accessibilité et taille des pores

Généralement, le paramètre clé avancé dans les phénomènes d'adsorption est la densité de sites actifs, c'est-à-dire la densité de bords libres des couches aromatiques (Figure 1. 9). Mais ce paramètre n'est pas suffisant car il faut tenir compte de l'accessibilité de ces sites vis à vis de l'adsorbat<sup>17</sup>. L'accessibilité est un paramètre gouverné par la microtexture du matériau. En effet, la diffusion du gaz par exemple est liée à la taille des pores mais également à la taille de la molécule.

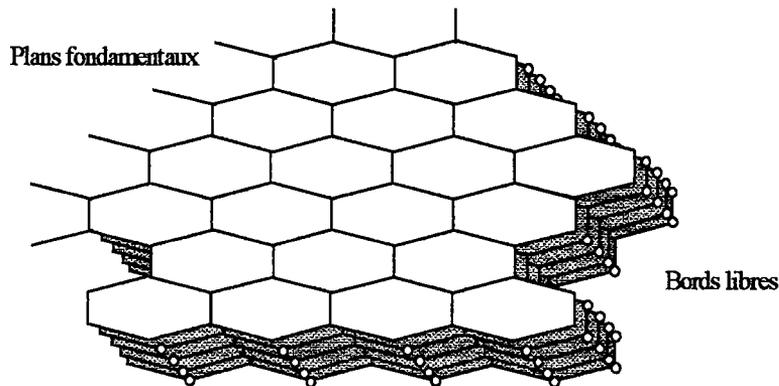


Figure 1. 9 : La surface active d'un charbon.

Lorsque la taille des pores est grande et la molécule de petite taille, la probabilité de chocs entre les molécules de l'adsorbat et les parois du pore devient négligeable par rapport aux chocs entre les molécules de l'adsorbat. L'accessibilité aux sites actifs va être le résultat de la limitation de cette diffusion par des facteurs géométriques tels que la rugosité de la surface des pores.

### 2.2.3. La taille des particules

Plus la taille des particules est faible et plus la vitesse d'adsorption sera grande. Ceci s'explique par l'accroissement de l'accessibilité du gaz par exemple aux sites actifs par une augmentation du rapport surface/volume<sup>18</sup>.

## 2.3. La structure chimique et les différents sites d'adsorption

### 2.3.1. La surface du matériau

Les matériaux carbonés sont essentiellement composés de carbone élémentaire associé à d'autres éléments minoritaires comme l'oxygène et l'hydrogène et selon le précurseur l'azote et le soufre. Pour la plupart, les atomes de carbone sont arrangés en cycles aromatiques formant

des feuillets. Les couches aromatiques ne sont pas toujours parfaites et plusieurs types de défauts peuvent être présents : dislocation, vacance d'un ou plusieurs atomes, faute d'empilement... La réactivité chimique des atomes de carbone localisés près de ces défauts est plus grande que celle des atomes situés sur les plans fondamentaux<sup>19</sup>. En effet, des études réalisées sur le graphite ont montré que les atomes des bords libres sont beaucoup plus réactifs que les atomes des plans fondamentaux (le rapport des vitesses est de l'ordre de plusieurs puissances de 10)<sup>20</sup>. Cette grande réactivité des atomes de bordure ou sites actifs<sup>21</sup> localisés à la surface des charbons, est due à la présence de valences résiduelles qui ont tendance à se saturer en donnant des groupements fonctionnels et des complexes de surface<sup>22</sup>.

### 2.3.2. Les fonctions de surface

Les adsorbants peuvent avoir un pH acide ou basique en solution aqueuse. Une bonne corrélation entre le pH et le nombre de fonctions oxygénées de surface (et/ou le pourcentage d'oxygène) a été trouvée<sup>23</sup>. Plus la dispersion sera acide et plus la quantité d'oxygène sera grande. Les propriétés acides du solide sont dues à la présence de groupements fonctionnels à la surface.

Généralement, les groupements fonctionnels se situent sur les bords des plans carbonés. L'étude de l'état de la surface peut être effectuée en utilisant diverses méthodes dont le choix est basé, en partie, sur la finalité de l'étude. Mais dans la majorité des cas, les méthodes d'étude des groupements fonctionnels sont celles qui s'apparentent le plus à la chimie analytique classique où l'on dose certaines fonctions à l'aide de réactifs. Récemment, un bilan sur la chimie de surface des matériaux carbonés a été effectué par Lahaye<sup>24</sup>.

*Les oxydes de surface acide* ont fait l'objet de nombreuses études<sup>25,26,27</sup>. La Figure 1. 10 montre plusieurs structures de fonctions oxygénées que l'on peut trouver à la surface des matériaux carbonés. De nombreuses réactions chimiques ont été employées pour identifier et tenter de quantifier les principaux groupements fonctionnels acides. Donnet<sup>28</sup> a publié une mise au point récapitulative des différentes réactions qui ont été mises en jeu afin de caractériser les groupements carboxyliques, hydroxyliques, quinoniques et lactoniques. Leur existence a été confirmée par différentes techniques : réactions organiques spécifiques<sup>29</sup>, potentiométrie<sup>27,30,31</sup>, spectroscopie IRTF<sup>32,33,34</sup>, ESCA<sup>35,36,37</sup>.

*La fonction à caractère basique* présente à la surface d'un adsorbant carboné n'a pas encore été définie de façon satisfaisante. Dans le passé, Garten et Weiss<sup>38</sup> postulèrent que les oxydes de surface basiques pouvaient exister sous forme de structures de type chromène. Plus tard, Boehm et Voll<sup>39</sup> proposèrent l'existence de structures de type pyrone. L'existence de cette structure est confirmée par les études de Papirer et al.<sup>40</sup>. La fonction pyrone est constituée par un pyrane et un carbonyle, situés ou non sur un même cycle aromatique et éloignés entre eux par un nombre pair d'atomes de carbone (Figure 1. 11). Des études<sup>40</sup> ont montré que les structures de type pyrone proviennent de la décomposition thermique de groupes acides oxygénés (acide carboxylique, lactone...) qui génèrent principalement des sites actifs capables

de fixer l'oxygène sous la forme d'éther. Il y a alors réarrangement avec les carbonyles existants qui ont résisté à la pyrolyse.

Récemment, Menendez et *al.*<sup>41</sup> en modifiant la surface (par un traitement thermique sous atmosphère inerte) d'un charbon actif, ont montré que sa surface présente des propriétés très basiques mais contient peu de groupements oxygénés. Ils attribuent ces propriétés aux électrons délocalisés situés sur les plans fondamentaux qui se comportent comme des bases de Lewis.

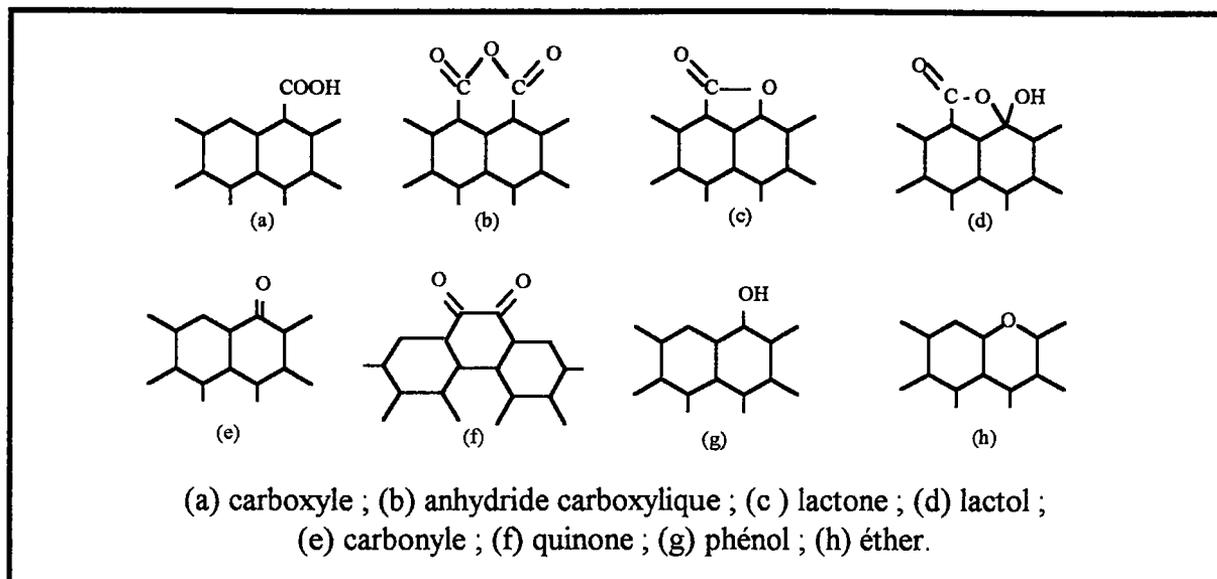


Figure 1. 10 : Groupements oxygénés possibles à la surface d'un adsorbant carboné.

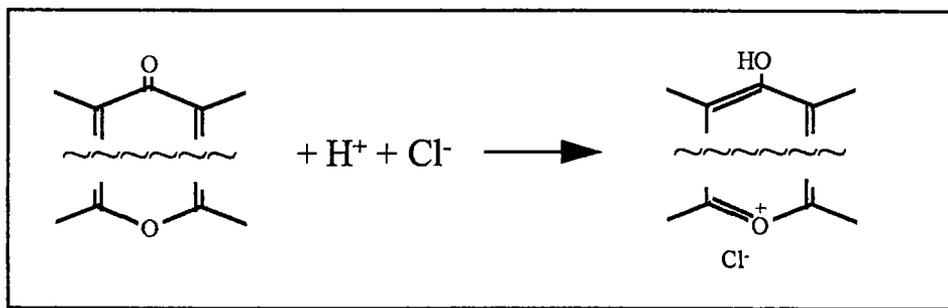


Figure 1. 11 : Structure pyrone.

### 2.3.3. Les hétéroatomes et les cendres

Les hétéroatomes (O, N, S,...) jouent généralement le rôle de sites actifs<sup>42</sup>. La présence d'impuretés dans le matériel initial et la méthode de préparation influencent la formation des structures cycliques dans les bords des plans et le rendement des valences libres qui sont très réactives. La composition chimique intervient aussi à travers la teneur et la nature des cendres issues des impuretés minérales du précurseur organique : le lignite<sup>43,44</sup>.

## 2.4. Adsorption en phase aqueuse

L'adsorption à la surface des charbons actifs de polluants organiques ou inorganiques présents dans l'eau a fait l'objet de nombreuses études compte tenu de l'importance de ce problème. Il a ainsi été montré que la capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend de plusieurs paramètres :

- *la nature de l'adsorbant* : les groupements fonctionnels présents, la surface spécifique, la distribution de la taille des pores et le contenu en cendres ;
- *la nature de l'adsorbat* : la présence des groupements fonctionnels, la polarité, l'hydrophobicité, le poids moléculaire, la taille de la molécule, la solubilité et le pKa ou pKb des électrolytes ;
- *les conditions du milieu* : le pH, la température, la concentration de l'adsorbat, la présence de solutés en compétition.

### 2.4.1. Adsorption des composés organiques

#### 2.4.1.1. Influence des effets électrostatiques et non électrostatiques

L'adsorption réversible de molécules organiques sur un solide est possible si l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) de la réaction a une valeur négative.  $\Delta G_{\text{ads}}$  présente une expression générale :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{spec}}$$

- $G_{\text{elec}}$  représente la contribution électrique à l'énergie libre d'adsorption et peut contenir les interactions coulombiennes et dipolaires. Les trois contributions majeures à  $\Delta G_{\text{elec}}$  sont :
  - ✓ les interactions électrostatiques surface/composés organiques qui favorisent l'adsorption dans le cas où l'adsorbant est chargé positivement et inversement ;
  - ✓ les répulsions latérales électrostatiques entre les molécules organiques adsorbées. Ce type d'interaction s'oppose à l'adsorption ;
  - ✓ les répulsions entre les molécules organiques adsorbées et celles en solution qui s'opposent également à l'adsorption.

Ces différentes contributions dépendront de la concentration des groupements présents à la surface. A faibles concentrations et en fonction de la charge de la surface, ces interactions peuvent favoriser ou défavoriser l'adsorption. A fortes concentrations, ces contributions s'opposent à l'adsorption<sup>45</sup>.

- $G_{\text{spec}}$  représente toutes les autres interactions comme les interactions hydrophobes, les forces de Van der Waals.... Les différents facteurs qui influencent  $\Delta G_{\text{spec}}$  sont les suivants :
  - ✓ la distribution de la taille des pores de l'adsorbant et la relation entre la taille des pores et celle de l'adsorbat<sup>46,47</sup> ;
  - ✓ les interactions hydrophiles entre la surface carbonée de l'adsorbant et les parties hydrophiles des molécules adsorbées<sup>48</sup> ;
  - ✓ les interactions entre les cycles aromatiques de l'adsorbat et ceux de l'adsorbant<sup>49</sup> ;
  - ✓ les liaisons hydrogènes entre les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant et ceux de l'adsorbat.

Les effets compétitifs des différentes interactions lors de l'adsorption peuvent être étudiés en détail en faisant varier les conditions expérimentales. En effet, les interactions électrostatiques peuvent être minimisées en diminuant le pH jusqu'à une valeur où la charge négative de l'adsorbant est négligeable. Par exemple, Newcombe et *al.*<sup>50</sup> en étudiant l'adsorption de composés aromatiques sur 10 charbons actifs à pH 3 ont trouvé une corrélation directe entre le volume des mésopores (2-50 nm) et la capacité d'adsorption. Les charbons actifs ont été produits à partir de différents précurseurs et activés par diverses méthodes. Ceci montre que les interactions responsables de l'adsorption sont de même nature quelles que soient les propriétés des précurseurs. A pH 7, les interactions électrostatiques sont plus importantes, l'adsorption est plus faible et il n'y a plus de relation apparente avec le volume des pores. Ainsi, les interactions électrostatiques peuvent être modulées en faisant varier la force ionique du milieu.

#### 2.4.1.2. Influence des fonctions présentes à la surface du charbon

Il est connu que l'oxygène se chimisorbe à la surface du charbon actif, formant des groupements fonctionnels carbone-oxygène qui peuvent être acide, neutre ou basique. La présence de ces groupements fonctionnels variés à la surface du charbon actif dépend de la nature du matériau de départ, de la technique d'activation employée et/ou des traitements ultérieurs<sup>51</sup>. Ces groupements fonctionnels influencent les propriétés d'adsorption des charbons actifs. Certains auteurs<sup>52,53</sup> ont montré que les complexes oxygénés acides diminuent la chimisorption des phénols. Coughlin et *al.*<sup>54</sup> suggèrent dans ce cas, que l'adsorption du phénol et du nitrobenzène est défavorisée par l'hydratation de ces groupements, donnant des complexes aqueux qui bloquent les entrées des pores et diminuent la surface nécessaire à l'adsorption. Ils proposent que les groupements fonctionnels oxygénés réduisent les capacités d'adsorption en localisant des électrons libres sur les plans fondamentaux. Cette théorie est confirmée par Mahajan et *al.*<sup>55</sup> qui ont testé l'adsorption du phénol sur du graphite et du graphite dopé avec du bore (diminution des électrons  $\pi$  par rapport au graphite initial). D'autres études<sup>56</sup> montrent que les complexes désorbés sous forme de CO (phénol, carbonyle)

n'affectent pas l'adsorption des phénols, alors que les complexes acides désorbés sous forme de CO<sub>2</sub> qui donnent le caractère polaire et hydrophile de la surface gênent l'adsorption. De plus, Mattson et *al.*<sup>49</sup> ont montré que l'adsorption du paranitrophénol peut être augmentée en présence de groupements carbonyles, qui forment des complexes donneur/accepteur avec le cycle aromatique du nitrophénol.

#### ***2.4.1.3. Importance de l'oxygène moléculaire lors de l'adsorption en phase aqueuse***

*Adsorption des phénols* : l'étude par Vidic et *al.*<sup>57</sup> des propriétés adsorbantes des charbons actifs pour les composés phénoliques montre que l'oxygène dissout favorise de façon significative les capacités d'adsorption d'un adsorbant carboné (elles peuvent être multipliées par trois en présence d'oxygène moléculaire<sup>58</sup>). Cette augmentation de la capacité d'adsorption a été attribuée à la polymérisation en surface du phénol sur des charbons actifs. Grant et King<sup>59</sup> ont montré que les composés phénoliques peuvent subir des réactions oxydantes de couplage à la surface des charbons actifs et ces réactions produisent des oligomères qui sont très difficiles à désorber de la surface du charbon. Il semble que les quantités de dimères ou trimères formés à la surface sont proportionnelles au taux d'oxygène dissout<sup>60</sup>. Vidic et *al.*<sup>57</sup> confirment ce résultat en montrant qu'une quantité appréciable d'oxygène est consommée durant l'adsorption des phénols. Le mécanisme de polymérisation en surface des phénols sur les charbons actifs a été postulé par Nakhla et *al.*<sup>61</sup>. Les radicaux phénolates sont formés par perte soit d'un électron de l'anion phénolate, soit d'un proton et d'un électron du phénol. Les radicaux libres donnent alors des composés polymérisés stables par réaction de couplage. Magne et Walker<sup>52</sup> ont montré que la chimisorption des phénols sur les charbons actifs a lieu quelle que soit la pureté du matériau mais elle est inhibée par la présence de complexes oxygénés. Ils en ont alors conclu que les sites carbonés sont responsables de la chimisorption du phénol.

*Adsorption du paranitrophénol* : dans ce cas, l'oxygène dissout a peu d'influence sur les capacités d'adsorption d'un adsorbant<sup>62</sup>. En effet, l'oxygène n'induit pas la polymérisation de ces composés à la surface du charbon actif. La première étape de la réaction de polymérisation est la formation d'un radical phénoxy qui participe à la formation du polymère par une liaison soit carbone-carbone, soit carbone-oxygène<sup>63</sup>. Mais la présence du groupement nitro, qui est un substituant électro-attracteur, conduit à une diminution du potentiel redox qui va inhiber la première étape et par conséquent la formation de polymère est impossible.

#### ***2.4.1.4. Influence des cendres sur l'adsorption***

L'hétérogénéité chimique des oxydes métalliques à la surface de l'adsorbant se rapporte à l'environnement spécifique autour de chaque groupement hydroxyle. La coordination des groupements hydroxyles avec un ou plusieurs ions métalliques conduit à une variété de sites

ayant différentes propriétés. Ainsi, les sites voisins peuvent être affectés par les liaisons hydrogènes entre eux. Les oxydes métalliques de la forme  $MO_x(OH)_y$  présentent un assortiment de groupements hydroxyles de surface allant des acides de Brønsted (rapport  $x/y$  élevé) aux bases de Brønsted (rapport  $x/y$  faible)<sup>64</sup>.

Actuellement, les auteurs sont en désaccord sur l'influence de la composition des métaux présents à la surface du charbon actif. Diamadopoulos et *al.*<sup>65</sup> concluent qu'une augmentation de la quantité de cendres provoque une diminution linéaire de l'adsorption du phénol.

Par contre, Vidic et *al.*<sup>66</sup> ont montré que les matières minérales présentes à la surface d'un charbon actif n'affectent pas de façon significative l'adsorption du phénol qui a lieu en présence d'oxygène. En effet, ils ont constaté en étudiant 7 charbons actifs différents :

- qu'il n'existe pas de corrélation entre le comportement d'adsorption du phénol et les matières minérales présentes (Al, Ca, Cu, Fe, Mg et Mn) ;
- que la réduction de la quantité de cendres par un traitement acide ne modifie pas les propriétés adsorbantes des charbons actifs. La même conclusion était obtenue par Mahajan et *al.*<sup>55</sup>.

## 2.4.2. Adsorption des composés inorganiques : les métaux lourds

### 2.4.2.1. Influence du milieu

Le *pH* de la solution est une variable importante dans l'adsorption des métaux lourds. En effet, la quantité adsorbée par le solide va augmenter lorsque le *pH* augmente jusqu'à un plateau. La valeur du *pH* pour une adsorption maximale est fonction du *pH* de l'échantillon et de la nature chimique de l'ion métallique adsorbé. Ainsi, à *pH* faible, les répulsions électrostatiques entre les cations et la surface du charbon actif chargée positivement prennent place. Par contre, à *pH* plus élevé, les ions métalliques remplaceront l'hydrogène présent à la surface du charbon et l'adsorption augmentera<sup>67</sup>. Des auteurs<sup>68</sup> ont montré que le *pH* minimal pour obtenir la meilleure adsorption est situé entre 4 et 7.1 selon l'adsorbant étudié.

La présence d'autres ions (anions ou cations) dans la solution en forte concentration peut interférer avec les ions métalliques et diminuer les propriétés adsorbantes du charbon actif.

### 2.4.2.2. Influence de la porosité de l'adsorbant

La quantité des ions métalliques adsorbés sur un charbon actif varie généralement dans cet ordre<sup>67</sup> :  $Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ . Cet ordre est déterminé par de nombreux facteurs mais les plus significatifs sont :

- le rayon ionique ;
- le potentiel ionique  $q/r$  ( $q$  est la charge ionique et  $r$  est le rayon ionique) ;
- les propriétés chimiques.

Les différentes valeurs de quelques propriétés de cations métalliques sont données dans le Tableau 1. 1.

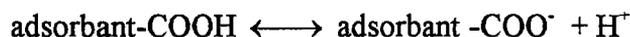
ions	r (nm)	q/r
$Cd^{2+}$	0.426	1.9
$Zn^{2+}$	0.430	2.4
$Cu^{2+}$	0.419	2.8
$Pb^{2+}$	0.401	3.3

Tableau 1. 1 : Quelques caractéristiques des cations métalliques.

Par exemple, les ions de plomb présentant le rayon ionique le plus petit pourront pénétrer dans les pores les plus petits et ainsi avoir la plus grande accessibilité à la surface des charbons actifs.

### 2.4.2.3. Influence des fonctions de surface

La présence de groupements fonctionnels oxygénés acides de surface a une importance significative dans l'adsorption des ions métalliques. En effet, des études IRTF sur le charbon actif<sup>69</sup> avant et après adsorption montre qu'une certaine quantité d'ions adsorbés est due à la formation de carboxylate métallique à la surface du charbon. Nous pouvons ainsi expliquer la relation entre l'adsorbant et le pH de la solution par les réactions suivantes :



où adsorbant -COOH représente les groupements fonctionnels carboxyliques de l'adsorbant qui sont responsables de l'adsorption. En clair, lorsque le pH à l'équilibre de la solution adsorbant / cations métalliques approche ou excède le pKa des fonctions acides carboxyliques présentes à la surface de l'adsorbant, un site qui est capable de former un complexe stable avec le cation métallique en solution est libéré par déprotonisation du groupement fonctionnel carboxylique<sup>70</sup>. De même, Streat et al.<sup>71</sup> ont montré que les charbons oxydés (augmentation des groupements carboxyliques) sont d'excellents adsorbants pour le plomb.

## 2.5. Adsorption en phase gazeuse

Le traitement des gaz par adsorption semble être lié non seulement à certains paramètres physiques comme la surface spécifique ou l'hétérogénéité de surface, mais aussi à la présence et à la structure de certains groupements oxygénés formés à la surface de l'adsorbant. Dans ce paragraphe, nous avons résumé l'influence de ces différents paramètres physiques et chimiques sur l'adsorption de gaz polaires (le dioxyde de soufre étant pris comme référence) et non polaires (l'azote étant pris comme référence).

### 2.5.1. La polarité du gaz et de l'adsorbant

L'adsorption de gaz à la surface des adsorbants dépend principalement des forces dispersives puisque la surface des charbons actifs est majoritairement non polaire. Pour cette raison, les études sur l'adsorption de gaz non polaires sur des charbons actifs sont nombreuses et l'influence de la structure poreuse sur l'adsorption est bien connue<sup>72,73</sup>. Par opposition, l'étude de l'adsorption d'un gaz polaire comme le SO<sub>2</sub> est plus complexe que pour un gaz non polaire car en plus des interactions dues aux forces dispersives, il y a des interactions polaires entre les molécules de la phase gazeuse et celles présentes à la surface de l'adsorbant. Cela est confirmé par Rodriguez-Reinoso et al.<sup>74</sup> qui ont étudié l'influence de la variation de la polarité de la surface sur l'adsorption de gaz comme N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH en utilisant différents traitements chimiques. Ils ont montré que l'adsorption de l'azote est essentiellement fonction de la structure poreuse. Par contre, pour les molécules polaires, l'adsorption est influencée par la nature et la quantité de groupements polaires présents à la surface de l'adsorbant. De même, Molina-Sabio et al.<sup>75</sup> ont comparé l'adsorption de deux gaz CO<sub>2</sub> (non polaire) et SO<sub>2</sub> (polaire) sur le même charbon actif. Dans ce cas, la quantité de SO<sub>2</sub> adsorbée à faibles pressions est moins importante que celle de CO<sub>2</sub>. Cette différence est attribuée à la taille des molécules mais également à la polarité de la molécule de SO<sub>2</sub>. En effet, les interactions polaires (dipôle - dipôle) entre les molécules de SO<sub>2</sub> ( $\mu=1.6D$ ) en phase gaz sont plus grandes que les interactions quadrupolaires entre les molécules de CO<sub>2</sub> et par conséquent, il y a une diminution des interactions adsorbant/adsorbat.

### 2.5.2. La structure poreuse

*Les gaz non polaires* : actuellement, l'adsorption de gaz non polaire a pour intérêt de caractériser la porosité d'un charbon actif accessible à une molécule d'encombrement connu. L'encombrement de celle-ci est fonction de la température et de sa fonction chimique. La méthode couramment utilisée et adaptée à nos types de matériaux est la mesure de la surface spécifique à l'azote à 77 K ou alors au dioxyde de carbone à 195 K lorsque les surfaces sont

très faibles. Ainsi, plus la surface spécifique d'un échantillon sera élevée, plus la structure poreuse sera développée.

*Les gaz polaires* : dans la littérature, différentes hypothèses s'opposent en ce qui concerne l'effet de la surface spécifique sur l'adsorption du SO<sub>2</sub> par un adsorbant carboné. Certains auteurs<sup>76</sup> montrent qu'aucune relation ne peut être établie entre le SO<sub>2</sub> adsorbé et la surface spécifique S<sub>BET</sub> et d'autres<sup>77,78</sup> que la surface spécifique est le paramètre le plus important pour prédire le comportement d'un charbon actif pour l'élimination du SO<sub>2</sub>. En fait, la capacité d'adsorption d'un adsorbant carboné dépend de plusieurs paramètres :

- la surface spécifique ;
- le type et la quantité de groupements fonctionnels présents à la surface du matériau étudié ;
- la nature, la quantité et la dispersion des minéraux (notamment le calcium). Ceci sera discuté plus loin.

### 2.5.3. Les groupements oxygénés de surface

L'adsorption de gaz polaires sur les charbons actifs est influencée par la présence de groupements oxygénés polaires à la surface du charbon. Différentes études<sup>79,80,81</sup> ont montré que l'adsorption du SO<sub>2</sub> est favorisée par la présence de groupements oxygénés basiques formés durant l'oxydation du charbon actif. Ces fonctions basiques comme les carbonyles vont donner du CO lors de la désorption thermique alors que les fonctions acides comme les carboxyles vont donner du CO<sub>2</sub><sup>82</sup>. De même, DeBarr *et al.*<sup>83</sup> ont montré par TPD que l'absence de fonctions oxygénées en surface permet d'obtenir une meilleure capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> et ils ont postulé que l'adsorption du SO<sub>2</sub> a lieu au niveau des sites libres inoccupés et il y a formation d'un complexe C-SO<sub>2</sub>.

### 2.5.4. La présence d'oxygène dans la phase gazeuse

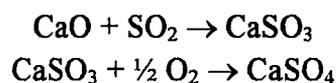
Des études<sup>84,85</sup> ont montré l'effet de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> sur des charbons actifs. En absence d'oxygène et de vapeur d'eau dans la phase gazeuse, l'adsorption de SO<sub>2</sub> est limitée et ne dépend pas de la surface des coques. Dans ce cas, l'activité de l'adsorbant est très faible et la saturation est rapidement atteinte, car la surface de l'adsorbant présente alors des interactions répulsives entre les fonctions oxygénées et le SO<sub>2</sub> adsorbé. La présence d'oxygène et de vapeur d'eau permet d'augmenter de façon significative l'adsorption du SO<sub>2</sub>. En effet, la vapeur d'eau influence les propriétés physico-chimiques de la surface du coke (augmentation de la conversion de SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et l'oxygène modifie la chimie de surface par la formation d'un complexe C(O) (important dans les interactions C-SO<sub>2</sub>)<sup>86</sup>.

### 2.5.5. Influence des matières minérales

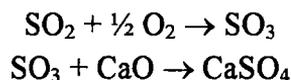
D'autres paramètres peuvent également influencer l'adsorption comme la présence de cendres dans les charbons actifs. Davini<sup>87</sup> a comparé les capacités d'adsorption de différents charbons actifs ayant des taux de cendres variables. Il a ainsi montré que les cendres peuvent conduire à des modifications significatives du comportement des adsorbants lors de l'adsorption et la désorption de SO<sub>2</sub>. En effet, la présence de certains métaux (comme le fer par exemple) semble diminuer les capacités d'adsorption.

Des études ont été faites sur l'adsorption du SO<sub>2</sub> sur différents types de calcaire<sup>88</sup>. Une bonne corrélation a été trouvée entre l'adsorption de SO<sub>2</sub> à 300°C et la surface "active" de CaO déterminée par chimisorption de CO<sub>2</sub>. Ainsi, deux voies ont été proposées :

1<sup>er</sup> cas :



2<sup>ème</sup> cas :



La même conclusion a été obtenue avec des charbons actifs dopés avec du calcium. Dans certains cas, l'addition de calcium peut multiplier par trois la quantité de SO<sub>2</sub> adsorbée<sup>89</sup>.

## 3. Caractérisation des adsorbants

Nous avons montré précédemment l'importance dans les phénomènes d'adsorption (en phases liquide ou gazeuse) des facteurs suivants :

- la surface spécifique ;
- la distribution de la porosité ;
- l'état et la chimie de surface.

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler les principes généraux de la détermination de ces propriétés pour un solide.

### 3.1. Détermination de la porosité des solides

La quantité de gaz adsorbé dans un solide est proportionnelle à la masse  $m$  de l'échantillon et dépend de la température  $T$ , de la pression  $p$  du gaz, de la nature du solide et du gaz. Si  $n$  est la quantité de gaz adsorbé exprimée en moles par gramme de solide,

$$n = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un gaz donné sur un solide particulier maintenu à température constante, nous pouvons simplifier l'équation par :

$$n = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Si la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz, l'équation devient :

$$n = f(p/p_0)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Ces deux dernières équations sont les expressions de l'isotherme d'adsorption. Il faut noter que la quantité de gaz adsorbé peut également être exprimée en volume ou en masse.

Dans la littérature, nous pouvons trouver un grand nombre d'isothermes d'adsorption mesurées sur différents solides. Néanmoins, la majorité de ces isothermes qui résultent de la physisorption peut être regroupée en 5 classes qui ont été proposées par Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT)<sup>90</sup>. Les traits essentiels de ces isothermes sont donnés sur la Figure 1. 12.

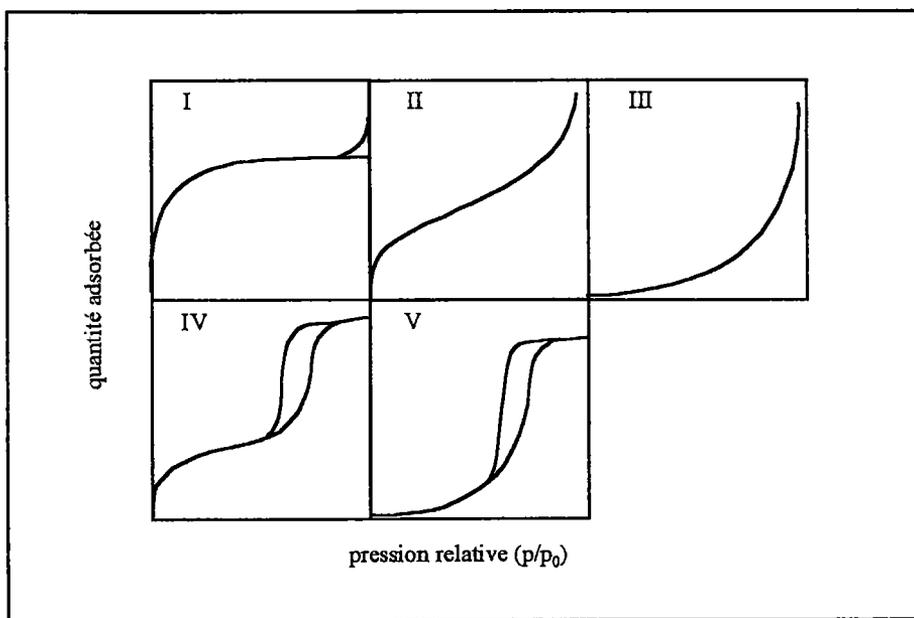


Figure 1. 12 : Les 5 classes d'isothermes d'adsorption selon BDDT.

### 3.1.1. Détermination de la surface spécifique des adsorbants

L'adsorption physique de gaz sur des solides non poreux donne dans la majorité des cas, des isothermes de type II. A partir de ces isothermes pour un gaz donné sur un solide particulier, il est possible, en principe de déterminer la capacité de la monocouche du solide, qui peut être utilisée pour calculer la surface spécifique :

$$A = n_0 a_0 N$$

- A : surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) ;
- n<sub>0</sub> : quantité adsorbée (mol/g) ;
- a<sub>0</sub> : surface moléculaire de l'adsorbat (m<sup>2</sup>) ;
- N : nombre d'Avogadro soit 6,02.10<sup>23</sup>

Pour obtenir la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme, il est nécessaire d'interpréter l'isotherme quantitativement. Un grand nombre de théories a été proposé dans ce but. La plus connue et probablement la plus utilisée pour déterminer la surface spécifique est la relation de Brunauer, Emmett et Teller.

#### 3.1.1.1. Le modèle BET

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET)<sup>91</sup> ont proposé une équation qui permet de décrire les phénomènes d'adsorption sur plusieurs couches en se servant du modèle de Langmuir (cf § 3.1.1.2). Pour cela, ils font trois hypothèses :

- ① dans toutes les couches, exceptées la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation (q<sub>L</sub>). L'énergie de la monocouche E<sub>1</sub> est la plus grande. Normalement, en s'éloignant de la monocouche, l'énergie diminue progressivement jusqu'à la valeur de l'énergie de liquéfaction. Ici, E<sub>2</sub> = E<sub>3</sub> = ... = E<sub>i</sub> = E<sub>L</sub> ;
- ② dans toutes les couches, sauf la première, les conditions d'évaporation et de condensation sont identiques :

$$\frac{v_2}{\alpha_2} = \dots = \frac{v_i}{\alpha_i}$$

- α : coefficient de condensation ;
- v : fréquence d'oscillation de la molécule dans une direction normale sur la surface;

- ③ lorsque p = p<sub>o</sub>, l'adsorbat se condense à la surface du solide tel que le nombre de couches devient infini (p<sub>o</sub> pression de vapeur saturante).

Nous obtenons alors une relation relativement simple :

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1) p}{V_m c p_0}$$

$V$  : volume adsorbé à la pression d'équilibre  $p$  ;

$p_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbant ;

$V_m$  : volume de la monocouche.

Le paramètre  $c$  est donné par la relation :

$$c = e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

d'où  $q_1 - q_L = RT \ln c$  où  $c$  représente la chaleur d'adsorption.

La forme la plus utilisée pour l'exploitation des données expérimentales est la suivante :

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{p}{p_0}$$

Le tracé de  $(p/p_0) / (V(1 - p/p_0))$  ou  $p/V(p_0 - p)$  en fonction de  $p/p_0$  doit être une droite de pente  $a = (c-1)/V_m c$  et d'ordonnée  $b = 1/V_m c$ . La solution de ces deux équations donne  $V_m$  et  $c$  :

$$V_m = \frac{1}{a + b}$$

$$c = \frac{b}{a} + 1$$

Il faut noter que cette équation BET s'applique aux faibles pressions relatives (entre 0,05 et 0,35). La limite haute varie en fonction de l'adsorbant étudié et est souvent plus petite car pour des pressions élevées, nous observons une déviation de la droite vers le haut.

La détermination BET de la surface spécifique des matériaux poreux ou non poreux se fait conventionnellement à l'aide des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K.

### 3.1.1.2. Le modèle de Langmuir

Ce modèle est basé sur le modèle cinétique du procédé d'adsorption déterminé il y a 60 ans par Langmuir, dans lequel, la surface du solide est considérée comme des sites d'adsorption ayant des énergies égales et indépendantes des voisines. Un état d'équilibre dynamique a alors été

postulé par Langmuir. La vitesse de condensation des molécules à la surface du solide est égale à la vitesse d'évaporation des molécules :

$$\alpha_1 K p \theta_0 = Z_m \theta_1 v_1 \exp(-q_1/RT)$$

$\theta_1$  : fraction des sites occupés ;

$\theta_0$  : fraction des sites inoccupés tel que  $\theta_0 + \theta_1 = 1$  ;

$p$  : pression ;

$K$  : constante déterminée par la théorie cinétique des gaz ( $K = \frac{1}{2} N/(MRT)^{1/2}$ ,  $M$  : masse molaire) ;

$\alpha_1$  : coefficient de condensation ;

$q_1$  : chaleur d'adsorption ;

$Z_m$  : nombre de sites par unité de surface (tel que  $Z_m \theta_1$  correspond au nombre de molécules adsorbées) ;

$v_1$  : fréquence d'oscillation de la molécule dans une direction normale sur la surface.

Comme  $\theta_0 = 1 - \theta_1$ , nous obtenons :

$$\theta_1 = \frac{\alpha_1 K p}{\alpha_1 K p + Z_m v_1 e^{-q_1/RT}}$$

Si  $n$  (en moles) est la quantité adsorbée sur 1 gramme d'adsorbant, alors  $\theta_1 = n/n_m$ , où  $n_m$  est la capacité de la monocouche. Nous obtenons alors la relation de Langmuir :

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Bp}{1 + Bp}$$

avec  $B = \frac{\alpha_1 K}{Z_m v_1} e^{q_1/RT}$

$B$  est une constante empirique qui est fonction, entre autre, de la chaleur d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être utilisée lorsque l'adsorption est confinée à la monocouche. Langmuir a proposé un mécanisme d'évaporation - condensation sur plusieurs couches, mais l'équation qui en découle est complexe et peu utilisée.

### 3.1.2. Détermination de la macroporosité

Les macropores jouent un rôle important dans la pénétration des gaz venant s'adsorber dans le solide, parce qu'ils sont souvent le lieu de passage forcé pour atteindre les pores plus fins qui contiennent la plus grande part de la surface adsorbante. Généralement, pour caractériser ces pores, il est nécessaire d'utiliser un porosimètre au mercure. Ce type de mesures est basé sur la

capacité d'un liquide non mouillant, tel le mercure, de pénétrer dans la porosité d'un matériau. Cette capacité augmente avec la pression appliquée au liquide. De ce fait, le volume de liquide ayant pénétré la porosité du matériau permet de calculer le volume poreux de celui-ci. Le calcul du diamètre des pores s'appuie sur l'équation de Washburn :

$$p r = - 2 \sigma \cos\theta$$

- r : diamètre des pores ( $\mu\text{m}$ ) ;
- $\sigma$  : tension superficielle du mercure (N/m) ;
- $\theta$  : angle de contact mercure/paroi du pore (en  $^\circ$ ) ;
- p : pression exercée sur le mercure (MPa).

Sachant que  $\sigma = 480 \text{ mN/m}$ ,  $\theta = 141,3^\circ$  et que les pores sont supposés cylindriques, on peut simplifier l'équation pour obtenir :

$$r = 750/p$$

L'intervalle de taille de pores déterminé par cette technique varie en fonction de l'appareil utilisé et plus particulièrement de la pression maximale que l'on peut imposer au mercure. Généralement, nous pouvons déterminer des rayons de pore de  $35 \text{ \AA}$  (correspondant à une pression maximale de 2000 bars environ) à  $7,5 \mu\text{m}$  (pression atmosphérique). Avec certains appareils, nous pouvons descendre jusqu'à  $1,5 \text{ \AA}$  (correspondant à une pression maximale de 5000 bars environ).

### 3.1.3. Détermination de la mésoporosité

#### 3.1.3.1. Description de l'isotherme

L'étude des solides mésoporeux est liée à l'interprétation des isothermes de type IV (Figure 1. 13). Dans la région des faibles pressions, l'isotherme suit le même chemin que l'isotherme de type II (ABC) mais à partir d'une certaine pression relative, nous observons une déviation vers le haut (CDE) jusqu'aux pressions les plus élevées où la pente de l'isotherme diminue (EFG). A l'approche de la vapeur saturante, la quantité adsorbée peut varier selon FGH ou se finir en GH'. Un trait caractéristique de cette isotherme est la boucle d'hystérésis. La forme exacte de cette boucle varie d'un système à l'autre mais la quantité adsorbée le long de la branche de désorption (FJD) est toujours supérieure quelle que soit la pression relative.

Avec ce type d'isotherme, il est possible d'estimer raisonnablement la surface spécifique de l'adsorbant et d'avoir une approximation sur la distribution de la taille des pores.

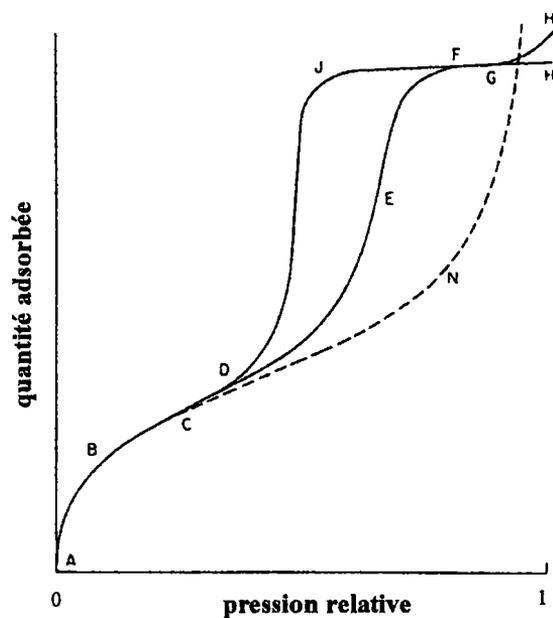


Figure 1. 13 : Isotherme de type IV.

### 3.1.3.2. Equation de Kelvin et condensation capillaire

Pour interpréter ce type d'isothermes, Zsigmondy a utilisé le principe qui a été établi quelques années plus tard par Thomson qui est basé sur des grandeurs thermodynamiques : la pression  $P$  de la vapeur à l'équilibre sur un ménisque concave d'un liquide doit être inférieure à la pression de vapeur saturante  $P_0$ , à la même température. Cela implique que la vapeur se condensera sous forme de liquide dans les pores du solide même lorsque la pression relative est inférieure à l'unité.

L'équation originale de Thomson n'est pas utilisable pour des applications directes sur les données d'adsorption et par conséquent, la forme utilisée par les différents auteurs est l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT r_m}$$

$p/p_0$  : pression relative de la vapeur à l'équilibre avec un ménisque de rayon de courbure  $r_m$  (en m) ;

$\gamma$  : tension superficielle de l'adsorbat à l'état liquide (N/m) ;

$V_L$  : volume molaire du liquide adsorbé ;

$R$  : constante molaire des gaz ( $=8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;

$T$  : température thermodynamique (en K).

Le modèle proposé par Zsigmondy, qui est accepté de nos jours dans ces grandes lignes suppose que le long de la partie initiale de l'isotherme (ABC), l'adsorption se limite à une couche fine sur les parois jusqu'au point D (intersection avec la courbe d'hystérésis) où la condensation capillaire commence dans les pores les plus fins. Comme la pression augmente progressivement, les pores de plus en plus larges se remplissent. A la pression de vapeur saturante, le système est complètement rempli.

En utilisant les hypothèses de Zsigmondy, des auteurs supposent que les pores doivent être cylindriques et que l'angle de contact doit être nul afin que le ménisque soit hémisphérique. Le rayon moyen de courbure  $r_m$  devient ainsi égal au rayon d'un pore moins l'épaisseur du film adsorbé sur les parois. En appliquant l'équation de Kelvin, il est ainsi possible de calculer le rayon minimum des pores dans lesquels la condensation capillaire peut prendre place à partir de la pression relative donnée par le point D (limite la plus basse de la courbe de désorption). Ainsi, il a été montré que ce rayon minimum varie d'un système à l'autre mais qu'il est rarement inférieur à 10 Å. La limite supérieure de l'équation de Kelvin est  $r_m \approx 250$  Å. Par conséquent, la justification pour définir l'intervalle des mésopores par référence aux limites 10 et 250 Å reste ainsi basée sur le fait que les équations classiques de capillarité et particulièrement l'équation de Kelvin, sont applicables dans cet intervalle.

Si la région FGH de l'isotherme représente le remplissage de tous les pores avec l'adsorbé, alors la quantité adsorbée le long du plateau, quand elle est exprimée en volume de liquide (en utilisant la densité normale du liquide) devra être la même pour tous les adsorbés sur un solide poreux donné. Cette prédiction a été généralisée depuis plusieurs années par Gurvitsch et est connue maintenant sous la règle de Gurvitsch. La littérature montre que cette règle est généralement valide (plus ou moins quelques pour-cent) pour des systèmes qui donnent des isothermes de type IV. La conformité de cette règle constitue un support puissant pour les hypothèses de condensation capillaire en relation avec ce type d'isotherme.

### *3.1.3.3. Hystérésis associée à la condensation capillaire*

La présence d'hystérésis, associée à la condensation capillaire montre que pour un volume adsorbé donné, nous avons deux valeurs de pressions relatives. La question est de savoir laquelle est la plus significative. Pour répondre, il faut s'intéresser à l'origine de cette hystérésis. Celle-ci doit être basée sur des modèles actuels de forme de pores car une approche purement thermodynamique ne peut donner deux positions pour un équilibre apparent. La formation de la phase liquide à partir de la vapeur pour des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante ne peut avoir lieu en l'absence de la surface d'un solide qui sert à amorcer le processus. A l'intérieur du pore, le film adsorbé agit comme un noyau sur lequel la condensation peut prendre place lorsque la pression relative atteint la valeur donnée par l'équation de Kelvin. Dans le procédé inverse c'est-à-dire l'évaporation, ce problème d'amorçage ne se présente pas : la phase liquide est déjà présente et l'évaporation peut avoir lieu spontanément à partir du ménisque du liquide lorsque la pression diminue. Ces deux

processus de condensation et d'évaporation n'ont pas toujours lieu comme des inverses exactes l'un de l'autre. Nous obtenons alors une hystérésis.

### 3.1.3.4. Détermination de la distribution de la taille des pores

La possibilité de calculer la distribution de la taille des pores d'un solide poreux à partir de la région où a lieu la condensation capillaire (isotherme de type IV) a été reconnue depuis longtemps. Dans les premiers travaux de Foster<sup>92</sup>, la quantité adsorbée sur les parois du pore était négligée. Ainsi, pour chaque point ( $n_i$ ,  $p_i/p_0$ ) sur l'isotherme, le volume  $V_p$  de tous les pores ayant un rayon  $r_m$  et incluant  $r_{m,i}$  était donné par  $n_i V_L$ . Si on prend un modèle cylindrique,  $r_m = r_p$  (rayon du pore). On obtient alors directement la courbe de distribution en traçant  $V_p = f(r_p)$  ou  $dV_p / dr_p = f(r_p)$ .

Mais, il a été montré que le film adsorbé avait une influence sur les résultats obtenus. Cependant, quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul de la distribution de la taille des pores, il a fallu choisir une limite supérieure pour l'intervalle étudié. En effet, il y a différents cas pour déterminer le point G où l'on suppose que tous les mésopores sont remplis (Figure 1.13) :

- si l'isotherme se poursuit en GH (plateau), il n'y a pas de problème ;
- si l'isotherme se poursuit en GH', il sera difficile d'utiliser l'approche Kelvin.

Le choix de la valeur de la pression relative pour cette limite supérieure sera donc arbitraire :

- 0,95 (le plus souvent utilisé), correspondant à un rayon de pores de 200 Å (pores cylindriques) ;
- 0,90 (dans certains cas), correspond à un rayon de 100 Å.

Cette différence entre les deux limites est moins significative qu'elle y paraît, car dans beaucoup de systèmes, le volume des pores ayant un rayon supérieur à 100 Å est relativement petit. Dans tous les cas, la méthode de Kelvin perd en exactitude dans cet intervalle et on utilise généralement un porosimètre au mercure.

La distribution de la taille des pores dans la région où a lieu la condensation capillaire (= mésopores) peut être calculée à l'aide de l'équation de Kelvin sur la branche de désorption du benzène. Le procédé doit être divisé en deux parties :

- évaporation du liquide de condensation capillaire à l'intérieur du pore ayant un rayon  $r_k$ . Ce rayon (déterminé par l'équation de Kelvin) varie de  $r_{k,1}$  à  $r_{k,2}$ , aux pressions  $p_1/p_0$  et  $p_2/p_0$  respectivement ;
- diminution de  $t_1$  à  $t_2$  de l'épaisseur de la couche adsorbée sur les parois. Les épaisseurs  $t_1$  et  $t_2$  peuvent être estimées à partir de l'isotherme d'un adsorbant de référence.

Le rayon du pore sera alors  $r_{k,1} + t_1$ . Il semble évident que cette deuxième partie est difficile à calculer. Dans tous les cas, il est nécessaire de faire une supposition sur la forme des pores.

Nous pouvons ainsi déterminer la distribution de la taille des pores. La somme de tous les intervalles nous donnera le volume mésoporeux total.

### 3.1.4. Détermination de la microporosité

#### 3.1.4.1. Description de l'isotherme

Une isotherme de type I est donnée sur la Figure 1. 14. A très faibles pressions relatives, la chaleur d'adsorption est grande et par conséquent le remplissage des pores est rapide. A ce niveau, l'attraction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant est largement supérieure à l'attraction entre les molécules de l'adsorbat. Lorsque les pores sont complètement remplis, il n'y a plus d'adsorption d'où la présence du plateau. Cette limite existe car les pores sont tellement resserrés qu'ils ne peuvent pas recevoir plus d'une seule couche moléculaire dans leurs trous ; le plateau correspond ainsi au remplissage de la monocouche. A pression relative proche de l'unité, nous pouvons observer dans certains cas une augmentation de la quantité adsorbée. Cela correspond au remplissage de la surface externe ou des mésopores présents dans le solide. L'allure de cette isotherme se rapproche de celle obtenue lors de l'étude de la chimisorption où la formation de multicouches est impossible. Par conséquent, le type I ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux (charbons actifs, tamis moléculaires) où l'adsorption est limitée par effet d'encombrement stérique à une ou deux couches de molécules.

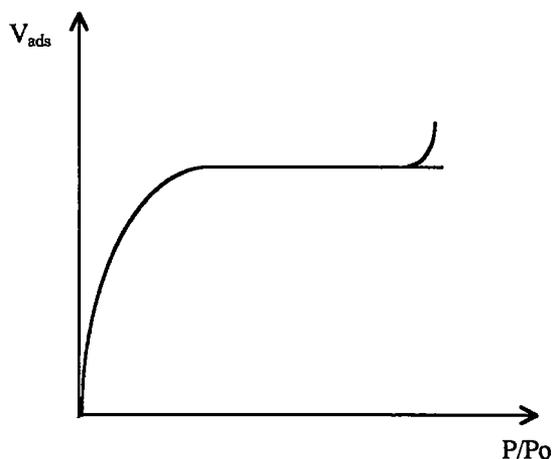


Figure 1. 14 : isotherme de type I.

#### 3.1.4.2. Equation de Dubinin-Raduschkevitch

Dans le cas des charbons actifs, certaines incertitudes inhérentes à la méthode (surface microporeuse sous-estimée) font qu'il est préférable de travailler à des températures plus élevées. En utilisant des gaz différents tel que le dioxyde de carbone, des corrections ont pu être apportées au niveau de la microporosité. Dans le cas d'adsorption de  $\text{CO}_2$ , l'équation de

Dubinin-Raduschkevitch (DR) est utilisée pour mesurer le volume microporeux des charbons actifs<sup>93,94</sup>. Celle-ci est exprimée sous la forme :

$$V = V_o \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_o} \right)^2 \right]$$

$V$  : volume adsorbé à la pression relative  $p/p_o$  par unité de masse de solide ;

$V_o$  : volume total des micropores ;

$A$  : travail molaire différentiel de l'adsorption [ $A = RT \ln(P_o/P) = -\Delta G$  (énergie libre)] ;

$E_o$  : énergie caractéristique de l'adsorption pour une vapeur standard (souvent le benzène) (Figure 1. 15) ;

$\beta$  : coefficient d'affinité représentant la relation entre les interactions de dispersion de deux vapeurs différentes (l'une est généralement le benzène, considéré comme standard) sur la même surface de solide. En accord avec la théorie des interactions de dispersion,  $\beta$  est approximativement égal à :

$$\beta = E / E_o = \alpha / \alpha_{st} = V_{mol} / V_{mol\ st}$$

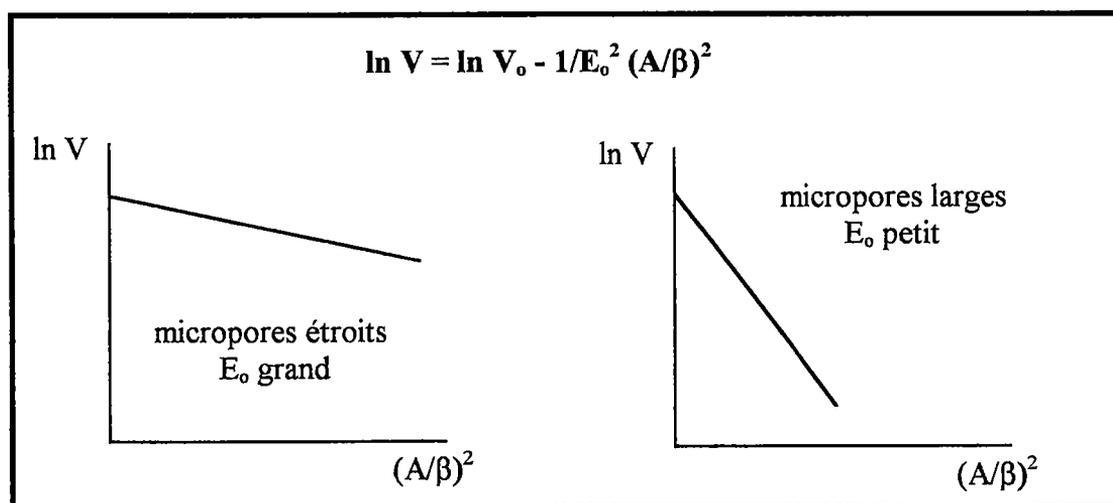


Figure 1. 15 : Evolution de  $E_o$  en fonction de la taille des micropores.

Un solide est une structure définie. Sur ce solide il y a des forces qui vont agir avec les forces que l'on trouve dans le gaz qui va s'adsorber. Si les interactions dans le gaz étudié sont plus grandes que dans le gaz de référence, la pente va alors diminuer car l'adsorption se fera plus rapidement aux faibles pressions.  $\beta$  permet alors de superposer les courbes caractéristiques, pour différentes vapeurs adsorbées sur le même solide microporeux. Par conséquent,  $\beta$  est une caractéristique de l'adsorbant.

### 3.1.4.3. Importance de la géométrie des pores

L'adsorption est invariablement un procédé exothermique. A l'équilibre, la quantité adsorbée à une pression relative donnée doit diminuer lorsque la température augmente. Il n'est pas improbable cependant, que l'isotherme à une température donnée  $T_2$  soit au-dessus de l'isotherme obtenue à une température  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ). Ce procédé activé est la diffusion des molécules adsorbées à travers les très faibles rétrécissements dans les cavités voisines. Lorsque la largeur du rétrécissement est très proche du diamètre des molécules adsorbées (Figure 1. 16), les molécules rencontreront une barrière énergétique sur leur passage. Le nombre de molécules entrées dans la cavité durant la période de mesure, c'est-à-dire la quantité adsorbée, augmentera lorsque la température augmente. A hautes températures, la vitesse devient suffisante pour atteindre l'équilibre pendant le temps de la mesure et les quantités adsorbées diminueront lorsque la température augmentera (Figure 1. 17)<sup>95</sup>.

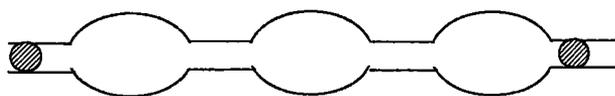


Figure 1. 16 : Influence de la taille des pores sur l'adsorption.

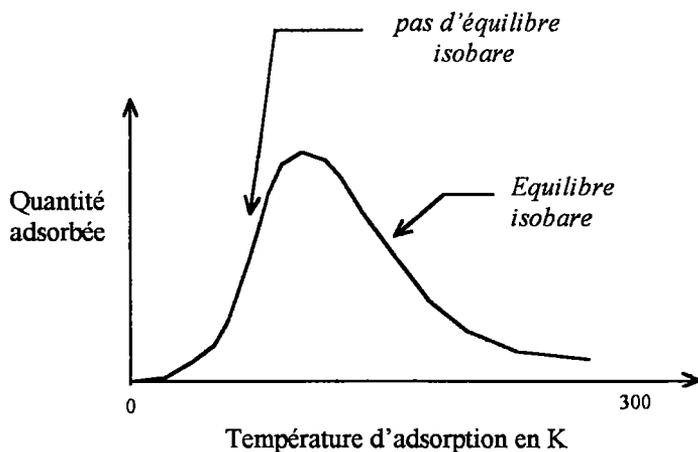


Figure 1. 17 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température à pression constante pour illustrer les effets de la diffusion activée.

### 3.1.4.4. Hystérésis aux basses pressions

Il faut noter que certaines isothermes de type I présentent des hystérésis qui persistent aux pressions les plus faibles, certains adsorbats sont retenus même après un temps prolongé sous vide ( $10^{-4}$  torr) à la température de détermination des isothermes. Pour " sortir " ces adsorbats des pores, il est nécessaire d'augmenter la température.

Aux faibles pressions, Arnell et Dermott<sup>96</sup> ont expliqué ce phénomène en terme de gonflement des particules lors de l'adsorption. Le gonflement provoque une distorsion de la structure de l'adsorbant en détruisant par exemple certaines parois des pores et ouvrant ainsi certaines cavités qui étaient inaccessibles à la molécule. Comme la distorsion n'est pas parfaitement élastique, certaines molécules sont emprisonnées et ne peuvent pas sortir ou alors très lentement pendant la désorption (sauf en augmentant la température). En faisant des suppositions raisonnables, McEnaney<sup>97</sup> montre que la tension induite par le gonflement d'adsorption pourrait être suffisante pour fracturer le charbon actif sur de courtes distances et expliquerait la présence d'une hystérésis à faibles pressions. Le degré d'expansion du solide dépendrait donc de la rigidité de l'échantillon. Par exemple, avec un échantillon aggloméré où la rigidité est grande, le gonflement sera relativement peu important et la principale cause de l'hystérésis à faibles pressions sera alors le passage activé des molécules à travers des rétrécissements préexistants dans des cavités larges.

## 3.2. Quelques caractéristiques usuelles des solides

### 3.2.1. Analyses élémentaires

Ce type d'analyse permet de déterminer les constituants élémentaires du matériau carboné à savoir : le carbone, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le soufre... . L'étude qui sera effectuée ici se limitera au cas du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ces derniers éléments sont des indices de rang très importants car leur proportion relative dans un adsorbant carboné est proportionnelle au degré de houillification de ce dernier.

### 3.2.2. Humidité

Dans un matériau carboné, l'eau peut se présenter sous différentes formes :

- sous forme d'humidité interne adsorbée dans la porosité du matériau étudié ;
- sous forme d'eau de constitution, liée généralement aux composés minéraux. Son élimination nécessite des températures plus élevées que lors de la détermination classique de l'humidité.

En fait, lors de la détermination de l'humidité, on ne tient pas compte de ces différentes terminologies. Il s'agit plutôt d'une détermination indirecte par évaluation de la perte en masse,

assimilée à une perte en eau, de l'échantillon chauffé à 105-110°C. Cela n'inclut donc pas l'eau provenant de la décomposition des groupements fonctionnels ou de l'eau adsorbée chimiquement.

### **3.2.3. Taux de cendres**

La détermination du taux de cendres se fait par incinération à l'air à 900°C. Cette température est maintenue jusqu'à poids de résidu constant. Il faut noter que la combustion sous atmosphère oxydante d'un matériau carboné, laisse un résidu constitué de cendres qui ne sont pas représentatives de la matière minérale présente initialement. En effet, pendant l'incinération, divers processus chimiques entrent en jeu comme la conversion par oxydation des pyrites de fer en oxydes de fer, la perte d'anhydride carbonique des carbonates,...

### **3.2.4. Matières volatiles**

Le terme de "matières volatiles" d'un composé regroupe les produits dégagés lors de la pyrolyse ou la distillation de ce dernier.

Par définition, l'indice de matières volatiles désigne le pourcentage en masse perdu par l'échantillon. Pour cela, l'échantillon est chauffé à 900°C pendant 7 minutes sous atmosphère inerte. Les résultats sont alors exprimés en pourcentages massiques à partir de la perte en masse de l'échantillon en retranchant la fraction due à la perte en eau (% sur sec) et éventuellement la fraction de cendres (% sur pur).

### **3.2.5. Indices d'iode et de bleu de méthylène**

Les indices d'iode et de méthylène donnent une idée sur les capacités d'adsorption d'un charbon actif. L'échantillon est immergé dans une quantité connue de solution contenant l'adsorbat à une concentration donnée. La différence entre les concentrations initiale et finale est représentative de la quantité adsorbée. Généralement pour un charbon actif commercial, les valeurs de l'indice d'iode sont comprises entre 600 et 1450 mg I<sub>2</sub> / g C. Il faut noter que la molécule d'iode I<sub>2</sub> a une surface de 22 Å<sup>2</sup>. Pour le bleu de méthylène, les valeurs seront plus faibles car le micelle élémentaire recouvre une surface de 120 Å<sup>2</sup>.

### **3.2.6. Mesures industrielles de l'adsorption : les courbes de percée**

Les adsorbants carbonés, de par leur structure poreuse propice à l'adsorption, ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine de l'environnement et en particulier dans le traitement d'effluents gazeux et aqueux. Dans ce cas, l'échantillon est mis en oeuvre sous la forme d'un

filtre à travers lequel le polluant va circuler. Pour des filtrations industrielles, il s'agit d'assurer des temps de contact polluant/adsorbant très courts (de l'ordre de la seconde) et des vitesses de quelques dizaines de  $\text{cm/s}$ <sup>98</sup>. Dans ce cas, le phénomène suivant peut être observé : à l'entrée de la colonne, la concentration dans l'atmosphère gazeuse correspond à la concentration de l'alimentation, puis si on s'éloigne dans le filtre, dans le cas où l'adsorption n'est pas instantanée mais ralentie par des phénomènes de transfert, la concentration de l'atmosphère gazeuse diminue progressivement. Au bout d'un certain temps, la colonne peut être séparée en trois zones :

- une zone saturée en polluant ;
- une zone de transfert partiellement saturée correspondant à la zone de transfert de masse (ZTM) ;
- une zone vierge.

La ZTM traverse le lit et se retrouve en sortie. La colonne est saturée progressivement. Le filtre "perce". On obtient alors un profil de concentration de l'effluent en fonction du temps, appelé courbe de percée. Le temps de percée est défini comme le temps pour lequel la concentration en sortie atteint la limite admissible, c'est-à-dire la concentration de percée  $C_p$  (5 à 10% de la concentration d'entrée). On admet généralement qu'un filtre est saturé lorsqu'il laisse passer la moitié de la concentration initiale d'un composé. Le schéma correspondant à la description de ce phénomène est représenté sur la Figure 1. 18.

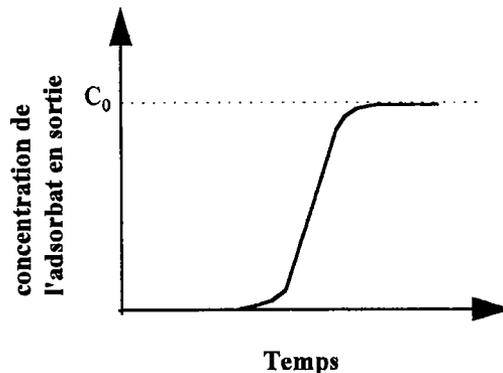


Figure 1. 18 : Courbe de percée d'un filtre<sup>99</sup>.

Plus la cinétique est rapide, plus la ZTM est étroite et plus le filtre est performant. Dans le cas idéal où il n'y a pas de résistance au transfert de masse (= équilibre d'adsorption atteint instantanément), la ZTM est nulle. Pratiquement, l'adsorption dynamique est contrôlée par :

- la température : l'augmentation de la température abaisse l'efficacité ;
- la concentration initiale du soluté : une baisse de la pression partielle ralentit l'adsorption ;
- la granulométrie de l'échantillon : une augmentation de la taille ne modifie pas l'efficacité avant le point de rupture mais diminue le taux de chargement en ce point ;
- l'épaisseur du lit : un lit plus épais accroît la capacité du point de rupture ;
- la vitesse du fluide : une augmentation du débit conduit à une rupture plus rapide.

Ces trois derniers paramètres sont liés à la perte de charge de la colonne.

### **3.3. Détermination des groupements fonctionnels de surface**

Nous avons montré précédemment que les propriétés de surface des adsorbants sont influencées en grande partie par la chimie de surface et en particulier par les groupes oxygénés. En effet, ceux-ci affectent le comportement des adsorbants dans de nombreuses applications. Nous allons donner ici quelques méthodes utilisées pour l'identification des différentes fonctions présentes à la surface d'un adsorbant.

#### **3.3.1. Dosage acidobasique des fonctions de surface**

##### ***3.3.1.1. Protocole de Boehm***

Les différents groupements fonctionnels de surface pris individuellement comme les carboxyles par exemple, présenteront une gamme variable de constante de dissociation, dépendant des groupements voisins, de la taille des couches... . Ainsi, les constantes d'acidité des groupements carbonyles, lactones ou phénols vont varier de façon significative<sup>64</sup> et il a donc été établi que les groupements fonctionnels peuvent être différenciés par leur comportement lors de la neutralisation. Pour déterminer la concentration des groupements carboxyles par exemple, Boehm<sup>100</sup> a montré qu'il suffisait de neutraliser ces fonctions avec une solution de  $\text{NaHCO}_3$  à pH donné, puis de séparer la solution du solide et de titrer les ions  $\text{Na}^+$  restants dans la solution. Le même protocole sera appliqué pour les autres fonctions acides (lactones, phénols et carbonyles) présentes à la surface de l'adsorbant en utilisant des bases de force croissante ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ).

Les fonctions mais également les sites basiques (électrons  $\pi$  aromatiques) sont dosés selon le même principe que les fonctions acides mais cette fois avec de l'acide chlorhydrique.

##### ***3.3.1.2. Protocole de Davini***

En présence de fortes proportions de matières minérales, il est préférable de redoser les fonctions basiques de surface sur la base des travaux de Davini<sup>79</sup>. En effet, en utilisant l'acide chlorhydrique pour déterminer les fonctions basiques (méthode de Boehm), nous détruisons également une partie des matières minérales présentes. Par exemple, le calcium peut se présenter dans les minéraux sous la forme de calcite ou de gypse qui sont solubles dans une solution d'acide chlorhydrique. Ainsi, le traitement acide a un effet significatif sur la composition chimique des matières inorganiques. La concentration des fonctions basiques a donc été déterminée en utilisant l'acide benzoïque à la place de l'acide chlorhydrique.

### 3.3.2. Caractérisation des fonctions par spectroscopie

#### 3.3.2.1. La spectroscopie infrarouge

Seule la spectroscopie infrarouge sera décrite car les autres techniques (XPS par exemple) n'ont pas été utilisées.

Dans l'étude des matériaux carbonés, la spectroscopie infrarouge, combinée à des techniques chromatographiques ou thermiques, peut être utilisée dans le domaine d'étude des mécanismes de la pyrolyse<sup>101</sup>, d'adsorption...

Lorsque les radiations infrarouges arrivent à la surface de l'échantillon, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu<sup>102</sup> :

- absorption ;
- réflexion à la surface de l'échantillon (réflexion spéculaire) ;
- pénétration dans l'échantillon avant d'être dispersée (réflexion diffuse).

Ce dernier mode d'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), basé sur des mesures de réflexion diffuse, se montre bien adapté à l'analyse de solides tels que les charbons actifs et les cokes. Ce mode se définit sous le terme de DRIFT<sup>103,104</sup>. La Figure 1. 19 donne le diagramme optique du spectromètre.

Une théorie générale pour l'analyse quantitative, appliquée à la réflexion diffuse en milieu pulvérulent, a été développée par Kubelka et Munk<sup>105,106</sup>. Pour une couche " d'épaisseur infinie ", l'intensité du processus radiatif représenté par la fonction de Kubelka-Munk  $f(R_\infty)$  est définie par :

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (a)$$

où  $R_\infty$  est la réflectance absolue de la couche,  $s$  est un coefficient de diffusion et  $k$  est le coefficient d'absorption molaire.  $f(R_\infty)$  est approximativement proportionnelle à la concentration de l'échantillon, ainsi, les spectres en Kubelka-Munk sont équivalents aux spectres d'absorption tracés en absorbance.

En pratique un échantillon standard n'a pu être trouvé et  $R_\infty$  dans l'équation (a) a été remplacé par  $R_\infty'$ , où :

$$R_\infty' = \frac{R_\infty' (\text{échantillon})}{R_\infty' (\text{standard})}$$

$R_\infty'$  (échantillon) représente le spectre en réflexion diffuse de l'échantillon et  $R_\infty'$  (standard) est le spectre en réflexion d'un composé non adsorbant en infrarouge, tel KBr, utilisé comme référence.

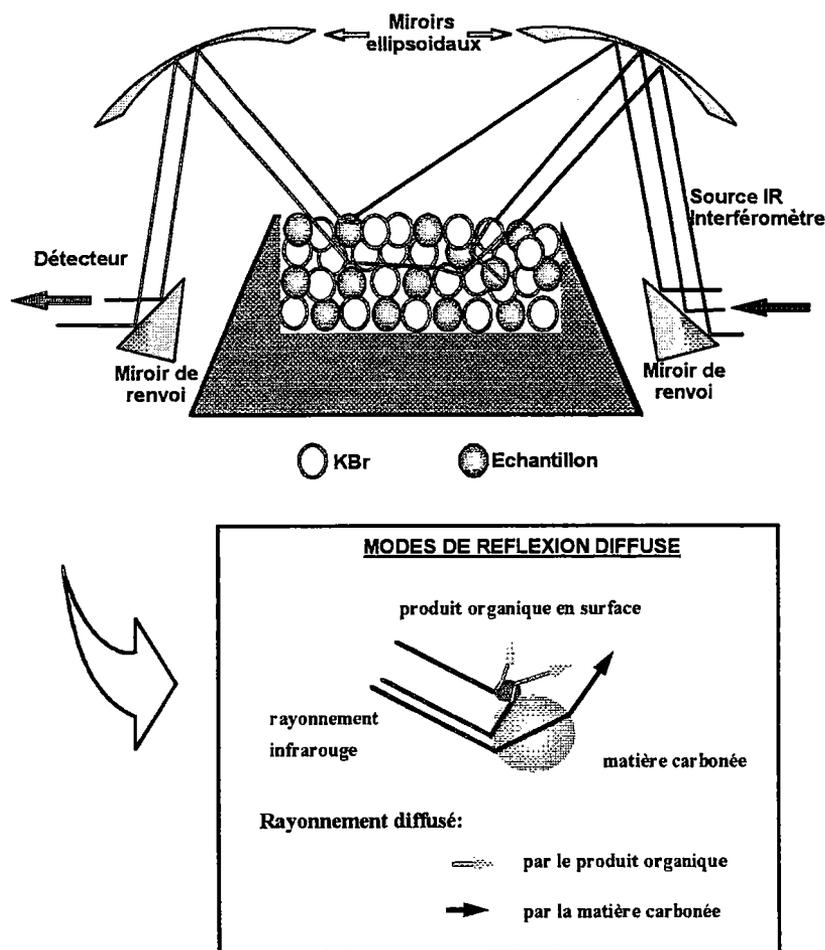


Figure 1. 19 : Diagramme optique d'un spectromètre en Réflexion Diffuse.

### 3.3.2.2. *Thermodésorption : spectroscopie IR couplée à l'analyse thermique*

Il a été établi que la chimisorption de l'oxygène est fortement dépendante de la nature de l'adsorbant. Cela signifie que sous les mêmes conditions, les adsorbants bien ordonnés contenant peu de sites actifs sur les bords chimisorberont moins d'oxygène que les adsorbants plus amorphes comme les charbons actifs. Lorsque cet oxygène est chimisorbé, il peut seulement être régénéré sous la forme d'un oxyde de carbone (CO ou CO<sub>2</sub>) à des températures supérieures à 250°C environ. En effet, des études<sup>107</sup> ont montré que les groupements fonctionnels peuvent être désorbés de la surface des charbons actifs par traitement thermique. Ainsi, les groupements carboxyles et lactols évolueront sous forme de dioxyde de carbone à des températures comprises entre 250 et 600°C. Par contre, les groupements hydroxyles et carbonyles qui sont plus stables thermiquement évolueront sous forme de monoxyde de carbone à des températures comprises entre 500 et 1000°C<sup>108</sup>. Ainsi, la régénération complète de l'oxygène chimisorbé nécessite des températures de l'ordre de 1000°C.

Pour caractériser les fonctions carbone-oxygène de nos échantillons, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique pour suivre la perte en masse de l'échantillon et l'évolution des gaz est suivie simultanément par IRTF.

### 3.4. Détermination de l'énergie de surface

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui donne des informations sur l'état chimique et thermodynamique de la surface d'un solide. La chromatographie gazeuse inverse (CGI) est utilisée dans ce contexte. Elle permet d'évaluer les énergies de surface et de caractériser les différentes interactions adsorbant / adsorbat. Les mesures d'adsorption sont faites à très faibles concentrations en gaz, correspondant à un recouvrement nul de la surface par le soluté. Ainsi, seules les interactions adsorbant / adsorbat interviendront dans les phénomènes d'adsorption<sup>109</sup>. Nous parlerons alors de *chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie*.

Si on introduit en tête de colonne un soluté en phase vapeur, il est entraîné dans la colonne chromatographique par le gaz vecteur (hélium) et il s'établit en chaque point de la colonne un équilibre entre la fraction de soluté retenue par la phase stationnaire, le solide étudié et celle qui subsiste dans la phase mobile. Le volume de rétention  $V_n$ , quantité de gaz nécessaire pour pousser le soluté au travers de la colonne, est relié à la constante de partage  $K$  de la sonde entre la surface de solide et la phase gazeuse et à l'aire d'adsorption  $A$  accessible à la sonde, par l'équation :

$$V_n = K * A$$

Plus ce volume est grand, plus l'affinité de la sonde pour la surface est importante. La variation de l'énergie libre standard  $\Delta G_a^0$  est reliée à la constante de partage et donc au volume de rétention par l'équation :

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln V_n + C$$

$C$  : constante qui dépend de l'aire du solide  $A$  contenu dans la colonne et de l'état de référence bidimensionnel choisi pour le soluté adsorbé.

- Dans le cas de sondes alcanes qui ne peuvent échanger avec la surface que des interactions non spécifiques (forces de London), on peut relier l'énergie libre d'adsorption  $\Delta G_a^0$  à l'énergie d'adhésion  $W_a$ , en accord avec l'approche de Fowkes<sup>110</sup> par l'équation :

$$- \Delta G_a^0 = RT \ln V_n + C = 2 N a \sqrt{(\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d)} + C'$$

où  $\gamma_s^d$  et  $\gamma_1^d$  sont des composantes dispersives respectives de la surface solide et de la sonde ;  $N$  la constante d'Avogadro ;  $a$  est l'aire de la molécule sonde adsorbée.

Pour éliminer la constante  $C$ , Gray<sup>111</sup> a proposé une approche, basée sur le fait que l'énergie libre d'adsorption des alcanes varie linéairement avec leur nombre d'atomes de carbone. Il est

alors possible de définir un incrément d'énergie libre par groupe méthylène  $\Delta G_a^{CH_2}$  qui ne dépend plus d'un état de référence arbitrairement choisi :

$$G_a^{CH_2} = R T \ln \frac{V_n}{V_{n+1}}$$

$V_n$  et  $V_{n+1}$  sont volumes de rétention des n-alcanes ayant respectivement n et n+1 atomes de carbones. De plus,  $\Delta G_a^{CH_2}$  et  $\Delta H_a$  sont directement proportionnelles dans le cas de l'adsorption d'alcanes<sup>112</sup>. En combinant les deux équations :

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left[ \frac{\Delta G_a^{CH_2}}{N a_{CH_2}} \right]^2$$

$\gamma^{CH_2}$  : énergie superficielle d'un solide formé de groupe méthylène (polyéthylène) ;  
 $a_{CH_2}$  : aire d'un groupe méthylène.

• Dans le cas de sondes polaires, nous pouvons déterminer les interactions spécifiques qui ont lieu lors de l'adsorption. Sur la Figure 1. 20 nous donnons un exemple d'évaluation par CGI des interactions ayant lieu à la surface d'un polymère.

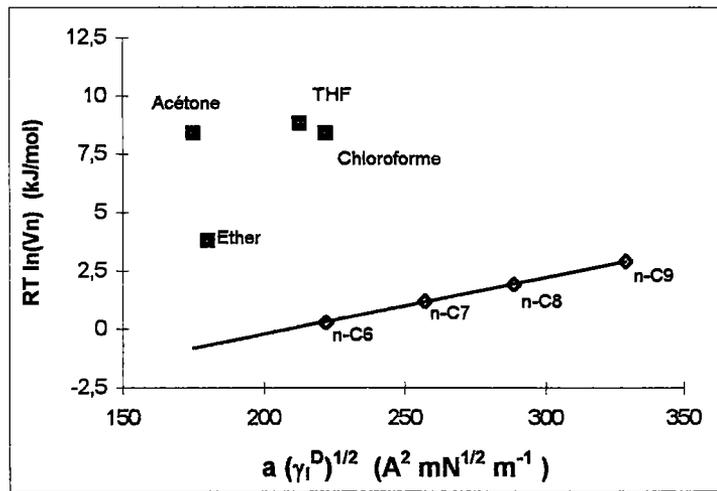


Figure 1. 20 : Détermination des contributions spécifiques par CGI<sup>113</sup>

La différence entre les volumes de rétention mesurés des sondes polaires et la droite de référence, donnée par les n-alcanes (non polaires) est utilisée pour définir la contribution des interactions spécifiques à l'énergie libre d'adsorption.

Connaissant ainsi, la part des différentes interactions ayant lieu lors de la l'adsorption, nous pouvons en déduire certaines caractéristiques (rugosité, morphologie à l'échelle moléculaire par exemple) de la surface de l'échantillon étudié.

## 4. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> The economist of activated carbons, V édition, Roskill, Information Service (1994)
- <sup>2</sup> M.W. Haenel, "Recent progress in coal structure research", *Fuel*, **71**, p.1211-1223 (1992)
- <sup>3</sup> F.T.C. Ting, "Coal Macerals", *Coal Structure*, R.A. Meyers, Academic Press, New York, p.9-49 (1982)
- <sup>4</sup> D. Bodzec, A. Marzec, "Molecular compounds of coal and coal structure", *Fuel*, **60**, p.47 (1981)
- <sup>5</sup> R. Hayatsu, R.E. Winans, R.G. Scott, L.P. Moore, M.H. Studier, "Trapped organic compounds and aromatic units in coals", *Fuel*, **57**, p.541 (1978)
- <sup>6</sup> R.E. Winans, R. Hayatsu, R.L. Mac Beth, R.G. Scott, R.E. Botto, "Aromatic structures in whole coal and coal macerals", *A.C.S. Division Fuel Chemistry Preprint*, **33**, p.407 (1988)
- <sup>7</sup> H. Grigoriew, "Diffraction studies of coal structure", *Fuel*, **69**, p.840 (1990)
- <sup>8</sup> D. Joseph, A. Oberlin, "Oxidation of carbonaceous matter. II : X-ray diffraction and transmission electron microscopy", *Carbon*, **21** (6), p.565-571 (1983)
- <sup>9</sup> D. Brenner, "The macromolecular nature of bituminous coal", *Fuel*, **64**(2), p.167-173 (1985)
- <sup>10</sup> M. Nishioka, "The associated molecular nature of bituminous coal", *Fuel*, **71**(8), p. 941-948 (1992)
- <sup>11</sup> M. Nishioka, "The associative nature of lower rank coal", *Fuel*, **72**(12), p. 1725-1731 (1993)
- <sup>12</sup> A. Grint, S. Mehani, M. Trehwella, M.J. Crook, "Role and composition of the mobile phase in coal", *Fuel*, **64** (10), p. 1355-1361 (1985)
- <sup>13</sup> J.N. Rouzaud, A. Oberlin, "The characterization of coals and cokes by transmission electron microscopy", *Coal Science and Technology*, ed. H. Charcosset, Chapitre 17, Advanced Methodologies in coal characterization, Elsevier, Amsterdam (1990)
- <sup>14</sup> H. Jüntgen, "Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal", *Fuel*, **63**(6), p. 731-737 (1984)
- <sup>15</sup> K.E. Noll, V. Gouranis, W. Hou, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992)
- <sup>16</sup> IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pure Applied Chemistry, **31**, p.578 (1972)
- <sup>17</sup> B. Duval, "Relation entre la microtexture et la réactivité des cokes", thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (1989)

- <sup>18</sup> A.T. Knight, G.D. Sergeant, "Reactivity of Australian Coal derived Chars with dioxide" *Fuel*, **61**, p.145-149 (1982)
- <sup>19</sup> P.L. Walker, "Carbon : an old but new material revisited", *Carbon*, **28**, p.261-279 (1990)
- <sup>20</sup> G.F.E.C., "Les Carbones", Tome II, Masson, Paris, p.304 (1965)
- <sup>21</sup> J. Lahaye, P. Ehrburger, "Surface chemistry of carbon : an atomistic approach", *Pure and Applied Chemistry*, **61** (11), p.1853-1858 (1989)
- <sup>22</sup> J.R. Walker, *Chemistry and Physics of Carbon*, **6**, M. Dekker, New York, p.192 (1970)
- <sup>23</sup> M.L. Studebaker, *Rubber Chem. Technology*, **30**, p. 1400 (1957)
- <sup>24</sup> J. Lahaye, "The chemistry of carbon surfaces", *Fuel*, **77** (6), p. 543-547 (1998)
- <sup>25</sup> H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, "Oberflächenoxyde des Kohlenstoffs", *Angewandte Chemie*, **76**, p.742-751, (1964)
- <sup>26</sup> H.P. Boehm, "Structure and reactivity of surfaces", *Proceedings of a European Conference*, 13-16 Septembre (1988)
- <sup>27</sup> H.P. Boehm, "Functional groups on the surfaces of solids", *Angewandte Chemie*, **5**, p.533-544 (1966)
- <sup>28</sup> J.B. Donnet, "The chemical reactivity of carbons", *Carbon*, **6**, p.161-176 (1968)
- <sup>29</sup> H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, "Identification of functional groups in surface oxides of carbon", *2nd London Industrial Carbon and Graphite Conference*, p.369-379 (1965)
- <sup>30</sup> C.A. Leon Y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon*, **30**, p. 797-811 (1992)
- <sup>31</sup> E. Papirer, E. Guyon, N. Perol, "Contribution to the study of the surface groups on carbons. I. Acidimetric methods and formation of derivatives", *Carbon*, **16**, p.127-131 (1978)
- <sup>32</sup> C. Ishizaki, I. Marti, "Surface oxide structures on a commercial activated carbon", *Carbon*, **19** (6), p.409-412 (1981)
- <sup>33</sup> J. Zawadzki, "IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon", *Carbon*, **16**, p.491-497 (1978)
- <sup>34</sup> B.J. Meldrum, C.H. Rochester, "Infrared spectra of carbonaceous chars under carbonization and oxidation conditions", *Fuel*, **70**, p.57-63 (1991)
- <sup>35</sup> T. Grzybek, "The determination of oxygen-containing groups on the surface of carbonaceous materials by XPS and H<sub>2</sub>O adsorption methods", *Polish Journal of Chemistry*, **68**, p.1649-1657 (1994)

- <sup>36</sup> E. Papirer, S. Li, A. Vidal, "Formation of carbon black-sulfur surface derivatives by reaction with  $P_2S_5$ ", *Carbon*, **29**(7), p.963-968 (1991)
- <sup>37</sup> A.R. Gonzalez-Elipse, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, "XPS characterization of coal surfaces : study of aerial oxidation of brown coals", *Surface and Interface Analysis*, **12**, p.565-571 (1988)
- <sup>38</sup> V.A. Garten, D.E. Weiss, "The chromene-carbonium ion couple in carbon", *Australian Journal of Chemistry*, **10**, p.309-28 (1957)
- <sup>39</sup> H.P. Boehm, M. Voll, "Basische oberflächenoxide auf kohlenstoff. I. Adsorption von säuren", *Carbon*, **8**, p.227-240 (1970)
- <sup>40</sup> E. Papirer, S. Li, J. Donnet, "Contribution to the study of basic surface groups on carbons", *Carbon*, **25**, p.243-247 (1987)
- <sup>41</sup> J.A. Menendez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, "On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon : in the search of carbons with stable basic properties", *Langmuir*, **12**, p.4404-10 (1996)
- <sup>42</sup> L.R. Radovic, P.L. Walker Jr., R.G. Jenkins, "Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars", *Fuel*, **62** (7), p.849-856 (1983)
- <sup>43</sup> F. Kapteijn, G. Abbel, J.A. Moulijn, "CO<sub>2</sub> gasification of carbon catalysed by alkali metals, reactivity and mechanism", *Fuel*, **63**, p.1036-42 (1984)
- <sup>44</sup> A.A. Adjorlola, Y.K. Rad, "Effect of potassium and sodium carbonate catalysts on the rate of gasification of metal coke", *Carbon*, **22**, p.173-6 (1984)
- <sup>45</sup> G. Muller, C.J. Radke, J.M. Prausnitz, *Journal of Colloid Interface Sciences*, **103**, p.466 (1985)
- <sup>46</sup> C. Donnati, M. Drikas, R. Hayes, G. Newcombe, "Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon", *Water Research*, **28**(8), p.1735-1742 (1994)
- <sup>47</sup> R.S. Summer, P.V. Robert, *Journal of Colloid Interface Science*, **122**, p.382 (1988)
- <sup>48</sup> R. Cini, F. Pantani, G. Sorace, dans *Activated Carbon Adsorption of Organics from Aqueous Phase*, Vol 1, ed. I.H. Suffet et M.J. McGuire, Ann Arbor Science, Michigan, p.425-446 (1980)
- <sup>49</sup> J.S. Mattson, H.B. Mark Jr, M.D. Malbin, W.J. Weber Jr, J.C. Crittenden, "Surface chemistry of active carbon : specific adsorption of phenols", *Journal of Colloid and Interface Science*, **31** (1), p.116-130 (1969)
- <sup>50</sup> G. Newcombe, C. Donati, M. Drikas, R. Hayes, *Water Supply*, **14**, p.129 (1994)

- <sup>51</sup> B.R. Puri, dans *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York, **6**, p.191-282 (1970)
- <sup>52</sup> P. Magne, Jr.P.L. Walker, "Phenol adsorption on activated carbon : application to the regeneration of activated carbon polluted with phenol", *Carbon*, **24**(2), p.101-107 (1986)
- <sup>53</sup> C.C. Leng, N.G. Pinto, "Effects of surface properties of activated carbons on adsorption behavior of selected aromatics", *Carbon*, **35**, p.1375-1385 (1997)
- <sup>54</sup> R.W. Coughlin, F.S. Erza, " Role of surface acidity in the adsorption of organics pollutants on the surface of carbon", *Environmental Science and Technology*, **2**(4), p.291-297 (1968)
- <sup>55</sup> O.P. Mahajan, C. Moreno-Castilla, P.L.Jr Walker, "Surface-treated activated carbon for removal of phenol from water", *Sep. Science Technology*, **15**(10), p.1733 (1980)
- <sup>56</sup> C.H. Tessmer, R.D. Vidic, L.J. Uranowski, "Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols", *Environmental Science and Technology*, **31**, p.1872-1878 (1997)
- <sup>57</sup> R.D. Vidic, M.T. Suidan, R.C. Brenner, *Environmental Science and Technology*, **27**(10), p.2079-2085 (1993)
- <sup>58</sup> R.D. Vidic, M.T. Suidan, U.K. Traegner, G.F. Nakhla, "Adsorption isotherms : illusive capacity and role of oxygen", *Water Research*, **24**(10), p.1187-1195 (1990)
- <sup>59</sup> T.M. Grant, C.J. King, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, p.264 (1990)
- <sup>60</sup> N.S. Abuzald, G.F. Nakhla, "Dissolved oxygen effects on equilibrium and kinetics of phenolics adsorption by activated carbon", *Environmental Science and Technology*, **28**(2), p.216-221 (1994)
- <sup>61</sup> G. Nakhla, N. Abu-zaid, S. Farooq, *Water Environmental Research*, **66**, p.842-850 (1994)
- <sup>62</sup> N.S. Abuzald, G.F. Nakhla, "Dissolved oxygen effects on equilibrium and kinetics of phenolics adsorption by activated carbon", *Environmental Science and Technology*, **28**(2), p.216-221 (1994)
- <sup>63</sup> H. Musso, "Phenol coupling", dans *Oxidative Coupling of Phenols*, Editions W.I. Taylor et A.R. Battersby, Marcel Dekker, New York (1967)
- <sup>64</sup> C.A Leon y Leon, L.R. Radovic, dans *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York, **24**, p.213-310 (1992)
- <sup>65</sup> E. Diamadopoulos, P. Samaras, G.P. Sakellropoulos, *Wat. Sci. Tech.*, **1**, p. 153-160 (1992)
- <sup>66</sup> R.D. Vidic, C.H. Tessmer, L.J. Uranowski, "Impact of surface properties of activated carbons on oxidative coupling of phenolic compounds", *Carbon*, **35**(9), p.1349-1359 (1997)

- <sup>67</sup> T.K. Budinova, K.M. Gergova, N.V. Petrov, V.N. Minkova, "Removal of metal ions aqueous solution by activated carbons obtained from different raw materials", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **60**, p.177-182 (1994)
- <sup>68</sup> S. Ardizzone, L.L. Formaro, "Adsorption from mixtures containing mono- and bivalent cations on insoluble oxides and a revision of the interpretation of points of zero charge obtained by titration", *J. Electroanal. Chem*, **133**, p.147 (1982)
- <sup>69</sup> C.J. Lafferty, J.D. Roberston, J.C. Hower, T.V. Verheyen, *Prep. Pap - Am. Chem. Soc. , Div. Fuel Chem.*, **38**(2), p.468-74 (1993)
- <sup>70</sup> J.H. Kuhr, J.D. Robertson, C.J. Lafferty, A.S. Wong, N.D. Stalnaker, "Ion exchange properties of a western Kentucky low-rank coal", *Energy and Fuels*, **11**, p.323-326 (1997)
- <sup>71</sup> M. Streat, V. Strelko, "Selective adsorption of lead by oxidised activated carbons : a comparative study", *The European Carbon Conference*, Newcastle, p. 260-261 (1996)
- <sup>72</sup> S.J. Gregg, K.S.W. Sing, dans *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd édition, Academic Press, Londres, p. 94-100 (1982)
- <sup>73</sup> R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoekli, dans *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, p. 266-269 (1988)
- <sup>74</sup> F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.A. Munecas, *Journal Phys. Chem.*, **96**, p. 2707 (1992)
- <sup>75</sup> M. Morino-Sabio, M.A. Munecas, F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, "Adsorption of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbons with a wide range of micropore size distribution", *Carbon*, **33** (12), p.1777-1782 (1995)
- <sup>76</sup> P. Davini, "Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon", *Fuel*, **68**, p. 145-148 (1989)
- <sup>77</sup> B.Rubio, M.T. Izquierdo, M.T. Mastral, C. Mayoral, "Use of low-rank coal chars in the abatement of SO<sub>2</sub> from flue gases", *International Conference on Carbon*, Granada, p.402 (1994)
- <sup>78</sup> M. Molina-Sabio, M.A. Munecas, F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, "Adsorption of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbon with a wide range of micropore size distribution", *Carbon*, **33**, p.1777-1782 (1995)
- <sup>79</sup> P. Davini, " Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on active carbon : The effect of surface basic groups", *Carbon*, **28**, p.565-571 (1990)
- <sup>80</sup> C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla, " Activated carbons as adsorbents of SO(2) in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity", *Langmuir*, **9**, p.1378-1383 (1993)

- <sup>81</sup> J.W. Leatherdale, *Carbon Adsorption Handbook*, Cheremisinoff N. And Ellerbuch F. Ed. Ann Arbor Science, p. 371-387 (1978)
- <sup>82</sup> B.R. Puri, *Carbon*, **4**, p. 391 (1966)
- <sup>83</sup> J.A. DeBarr, A.A. Lizzio, "Production of activated char from Illinois coal for combined SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> removal", *Proceedings of International Conference on Carbon*, Granada, p. 268-269 (1994)
- <sup>84</sup> A. A. Lizzio, J. A. DeBarr, " Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated char", *Fuel*, **75** (13), p.1515-1522 (1996)
- <sup>85</sup> J.J Rodriguez, J. Rodriguez-Mirasol, T. Cordero, L.R. Radovic, "Influence of SO<sub>2</sub> on the carbon-oxygen reaction", *The European Carbon Conference*, Newcastle, p.220-221 (1996)
- <sup>86</sup> B. Rubio, M.T. Izquierdo, "Low cost adsorbents for low temperature flue gases cleaning", *Fuel*, **77**(6), p.631-639 (1998)
- <sup>87</sup> P. Davini, "Adsorption and desorption of sulphur dioxide from simulated flue gas on active carbon : the effect of the ash content", *Carbon*, **31**, p.47-51 (1993)
- <sup>88</sup> J. Talukdar, P. Basu, J.H. Greenblatt, "Reduction of calcium sulfate in a coal-fired circulating fluidized bed furnace", *Fuel*, **75**, p.1115-1123 (1996)
- <sup>89</sup> A. Pacheco-Esclapés, J.A. Poveda-Larrosa, M.C. Macias-Pérez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, "Activated carbons as supports for SO<sub>2</sub> sorbents", *The European Carbon Conference*, Newcastle, p.572-573 (1996)
- <sup>90</sup> S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **62**, p.1723 (1940)
- <sup>91</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **60**, p.309 (1938)
- <sup>92</sup> A.G. Foster, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, p.645 (1932)
- <sup>93</sup> M.M. Dubinin, "Characterisation of adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents", *Characterization of Porous Solids*, K.K Unger et al. Editors, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, p.127-137 (1988)
- <sup>94</sup> B. McEnaney, "Estimation of the dimensions of micropores in active carbons using the Dubinin-Radushkevich equation", *Carbon*, **25**, p.69-75 (1987)
- <sup>95</sup> H. Marsh, " Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons : a critique", *Carbon*, **25** (1), p.49-58 (1987)
- <sup>96</sup> J. C. Arnell, H. L. Mc Dermott, *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, **II**, p. 113, Butterworths, London (1957)

- <sup>97</sup> McEnaney, *Journal of Chemical Society Faraday Transaction I*, **70**, 84 (1974)
- <sup>98</sup> M. Sahel, O. Ferrandon-Dusart, "Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif", *Revue des Sciences de l'eau*, **6**, p.63-80 (1993)
- <sup>99</sup> K.E. Noll, V. Gouranis, W. Hou, *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers Edition, INC, USA (1992)
- <sup>100</sup> H. P. Boehm, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons", *Carbon*, **32**(5),p.759-769 (1994)
- <sup>101</sup> P.R. Solomon, D.G. Hamblen, R.M. Carangelo, ed. Fuller E. J. Jr., " Applications of FTIR spectroscopy in fuel science", ACS Symposium Series 205, Washington D.C., p.77 (1982)
- <sup>102</sup> SH. Wang ; P.R. Griffiths : " Resolution enhancement of Diffuse Reflectance I.R spectra of coals by Fourier self-deconvolution", *Fuel*, **64** (2), p.229-36 (1985)
- <sup>103</sup> M.P. Fuller, I.M. Hamadeh, P.R. Griffiths, D.E. Lowenhaupt, " Diffuse reflectance infrared spectrometry of powdered coals", *Fuel*, **61** (6) ; p.529-36 (1982)
- <sup>104</sup> M.P. Fuller, P.R. Griffiths, " Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry", *Analytical Chemistry*, **50** (13) ; p.1906-10 (1978)
- <sup>105</sup> P. Kubelka, F. Munk, " Ein Beitrag zur Optik der Farbanstiche", *Zeitschrift für Technische Physik*, **12**, p.593-601 (1931)
- <sup>106</sup> P. Kubelka, " New contributions to the optics of intensely light-scattering materials", *Journal of the Optical Society of America*, **38**, p.448-457 (1948)
- <sup>107</sup> Y. Otake, R.G. Jenkins, "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment", *Carbon*, **31**, p.109-121 (1993)
- <sup>108</sup> B.R. Puri, R.C. Bansal, "Studies in surface chemistry of carbon blacks. Part I: High temperature evacuations", *Carbon*, **1**, p.451-455 (1964)
- <sup>109</sup> H. Balard, E. Papirer, "Characterization and modification of fillers for paints and coatings", *Progress in Organic Coatings*, **22**, 1-17 (1993)
- <sup>110</sup> F.M. Fowkes, *Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **56**, 40 (1967)
- <sup>111</sup> G.M. Dorris, D. G. Gray, *J. Colloid Interface Science*, **71**, 93 (1979)
- <sup>112</sup> J.A. Barrer ; D. H. Everett, *Transaction Faraday Society*, **68**, 1608 (1962)
- <sup>113</sup> U. Panzer, H.P. Schreiber, "On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography", *Macromolecules*, **25**, 3633-3637 (1992)

## **CHAPITRE 2**

*Production et caractérisation  
des matériaux utilisés*

---

## 1. Introduction

Les cokes de lignites sont actuellement de plus en plus utilisés pour la purification des liquides<sup>1,2</sup> et des gaz<sup>3,4</sup>. Les lignites ne passent pas, dans des conditions de pyrolyse classiques, par une phase plastique. Ceci autorise l'utilisation des fours tournants ou à soles où une activation ménagée peut être réalisée dans le procédé. Ceci conduit à des cokes à surface spécifique non négligeable (400 m<sup>2</sup>/g) en une seule étape, avec une consommation limitée de carbone.

Ce chapitre décrit la préparation et la caractérisation des cokes actifs utilisés dans la suite de notre étude. Notre travail a principalement été consacré à la pyrolyse de lignites, mais nous avons aussi étudié des poussières de cokes avec nos partenaires polonais. C'est pourquoi, nous décrirons rapidement ces produits.

## 2. Les lignites de départ

Le choix du lignite de départ est réalisé à partir :

- des critères "qualité coke" visés tels que : réactivité, friabilité, minéralogie, texture poreuse, pouvoir adsorbant... ;
- des disponibilités et du coût des charbons.

Pour être compatibles avec la pyrolyse en Four Tournant, les charbons doivent être peu agglutinants car ils peuvent provoquer des bouchages du réacteur de pyrolyse. On retrouve donc des charbons de type flambant ou lignite dont la teneur en matières volatiles est comprise entre 35 et 49%. Selon la classification internationale, ce sont des charbons du groupe 1, faiblement cokéfiant avec un faible indice de gonflement (<2). Dans cette optique, trois lignites provenant de différents pays ont été sélectionnés pour cette étude et la nomenclature utilisée est donnée sur la Figure 2. 1.

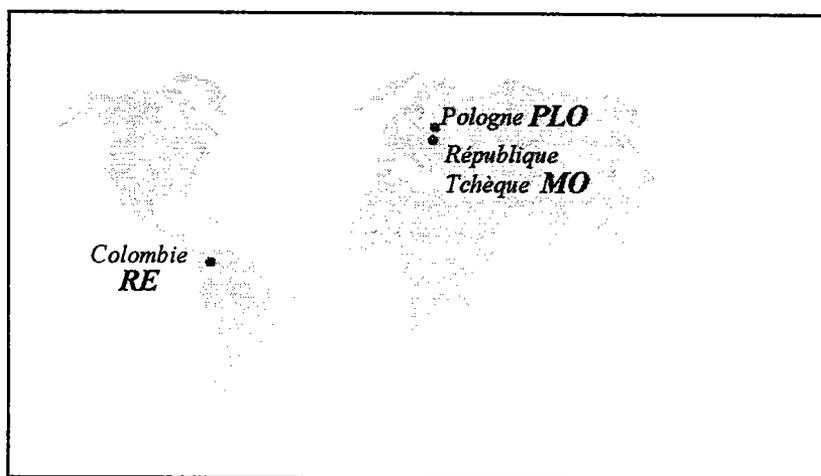


Figure 2. 1 : Origines géographiques des lignites étudiés.

Les lignites étudiés (Tableau 2. 1) présentent des pourcentages en matières volatiles élevées (environ 45%) en corrélation avec le rang du charbon. Par contre, une grande variabilité des teneurs en cendres et en humidité est observée.

	RE	MO	PLO
Taux de cendres (%/sec)	2,1	8,2	10,9
Matières Volatiles (%/sec)	42	48,9	49,5
Humidité (%)	4,7	26,6	50,8
Pouvoir Réflecteur de la Vitrinite (PRV)	0,56	0,29	0,36

Tableau 2. 1 : Quelques caractéristiques des lignites étudiés.

### 3. La pyrolyse en Four Tournant

Le charbon broyé (granulométrie : 5-20 mm) est introduit par l'extrémité supérieure du four et progresse sous l'action combinée de la pente et de la rotation du four. A la sortie du four (côté coke), l'air nécessaire à la combustion des matières volatiles est introduit. Ce procédé fonctionne en continu, les réactions de combustion fournissant l'énergie nécessaire à la pyrolyse du charbon. Les gaz résiduels sont dirigés vers la chambre de post-combustion. A la sortie du four, le refroidissement du coke est réalisé par arrosage d'eau (extinction humide).

#### 3.1. Principales caractéristiques des cokes actifs

##### 3.1.1. Détermination de la température optimale de pyrolyse

Le principal problème à résoudre lors de ces essais est la détermination du point optimal de fonctionnement (température) lors de la pyrolyse. Le critère principal qui a été retenu pour cette étude est la mesure BET de la surface spécifique qui devra être la plus grande possible. Pour cela, plusieurs pyrolyses ont été réalisées à différentes températures, variant de 600 à 900°C. La nomenclature utilisée pour les cokes associe deux lettres liées à l'origine du charbon et un nombre représentant la température de pyrolyse du charbon (Tableau 2. 2). La Figure 2. 2 montre la relation qui existe entre la température de pyrolyse et le pourcentage en matières volatiles du coke. Logiquement, en augmentant la température, le pourcentage de matières volatiles diminue quel que soit le lignite étudié.

La forte teneur en matières volatiles des trois lignites (proche de 50%) conduira à des cokes possédant peu d'organisation des plans carbonés. Les orientations moléculaires observées par microscopie électronique sont issues de la condensation des unités carbonées initialement présentes dans les lignites. Les textures ainsi obtenues présentent un faible degré d'organisation

induisant un nombre important de carbone de bord dont la forte réactivité sera discutée plus loin, notamment lors du traitement de post oxydation.

Nom	Matières Volatiles (%)	Cendres (%)	S <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> ) m <sup>2</sup> /g
PLO680	11,2	22,7	204
PLO715	10,3	23,7	231
<b>PLO790</b>	<b>10,2</b>	<b>23,6</b>	<b>372</b>
PLO900	9,4	26,9	348
MO620	14,2	15,4	64
MO650	10,0	18,0	188
MO700	8,5	15,5	212
<b>MO850</b>	<b>5,6</b>	<b>18,0</b>	<b>247</b>
MO900	2,4	n.d.	134
<b>RE700</b>	<b>11,0</b>	<b>2,9</b>	<b>143</b>
RE900	2,0	2,9	21

Tableau 2. 2 : Caractéristiques des différents échantillons provenant de la pyrolyse en four tournant.

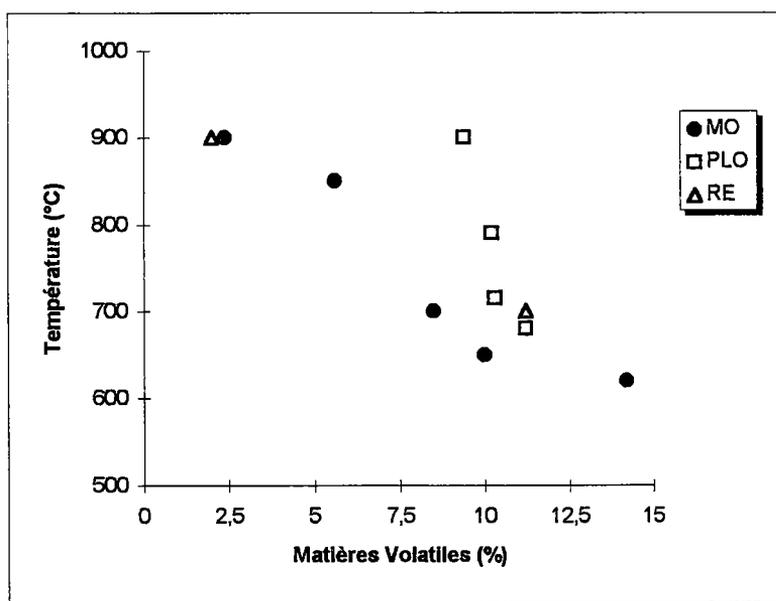


Figure 2. 2 : Evolution des matières volatiles des cokes en fonction de la température de pyrolyse.

La Figure 2. 3 montre l'évolution du pourcentage de matières volatiles résiduelles, liées à la loi de chauffe du four, en fonction de la surface spécifique du coke mesurée par adsorption de l'azote à 77 K (modèle BET). Lors de la pyrolyse, le lignite ne passe pas par une phase plastique et par conséquent, la porosité du coke sera liée à la porosité du lignite de départ. En augmentant la température, cette porosité se développe par la dévolatilisation importante des matières volatiles induisant également un léger gonflement du charbon favorable à une augmentation de la surface spécifique. Par contre, une élévation trop importante a pour effet de refermer la porosité en contractant la matière carbonée du solide. Ceci explique la présence d'un optimum de température pour conserver le maximum de surface spécifique. Dans le cas du coke MO, cet optimum se situe aux environs de 5,5% de matières volatiles, obtenu pour une température de 850°C. Pour les cokes PLO, cet optimum se situe vers 8% de matières volatiles, correspondant à une température plus élevée de l'ordre de 900°C. Enfin, pour le coke RE, seulement deux températures ont été testées : 700 et 900°C. Il apparaît qu'à 900°C, il reste très peu de matières volatiles. Nous pouvons conclure que l'optimum de température est d'autant plus élevé que le rang du charbon est bas (% en matières volatiles plus élevé dans le lignite de départ).

Il faut également noter que les trois lignites, bien que de rang voisin, ont des comportements différents lors de la pyrolyse. En effet, le charbon PLO permet d'obtenir à la température optimale, des surfaces spécifiques de l'ordre de 370 m<sup>2</sup>/g alors que pour le coke MO, la surface maximale est de l'ordre de 250 m<sup>2</sup>/g et 150 m<sup>2</sup>/g pour le coke RE.

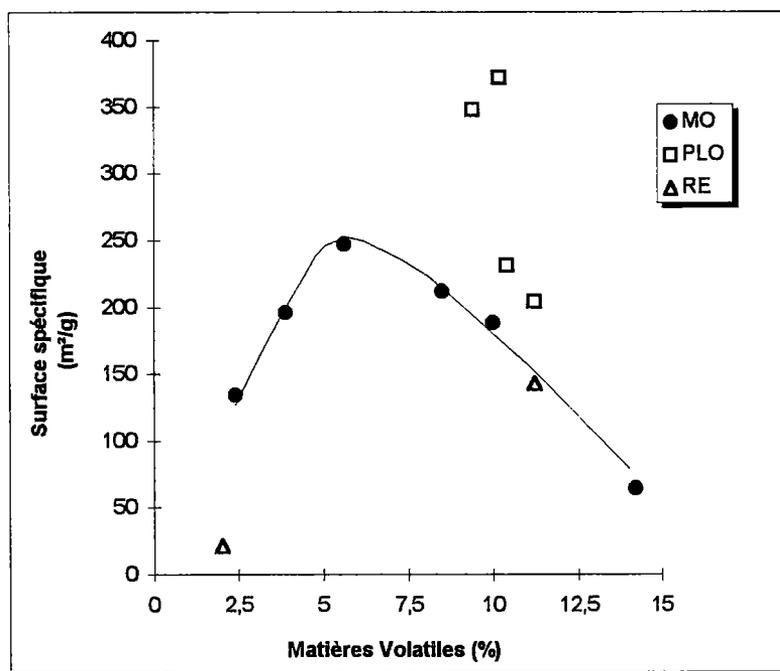


Figure 2. 3 : Evolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage en matières volatiles<sup>5</sup>.

### 3.1.2. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un coke provenant de la pyrolyse de chaque lignite. Le Tableau 2. 3 donne les résultats obtenus pour les principaux éléments. Nous pouvons noter que les cokes contiennent entre 70 et 80% de carbone et environ 10% d'oxygène. Il est difficile de comparer les cokes entre eux car le total est inférieur à 100%. Cette différence s'explique par :

- l'hétérogénéité de l'échantillon lors de l'analyse ;
- la présence de cendres. En effet les cokes MO700 et PLO790 ont environ 20% de cendres.

Cokes	Carbone (%)	Hydrogène (%)	Oxygène (%)	Azote (%)	Soufre (%)	Total (%)
RE700	80,0	2,9	10,6	2,1	0,3	95,9
MO700	73,8	3,0	8,1	1,2	0,9	87,0
PLO790	74,0	1,2	13,0	0,8	1,0	90,0

Tableau 2. 3 : Analyses élémentaires des cokes actifs.

### 3.1.3. Essai de reproductibilité de la pyrolyse

Nous venons de montrer que le coke de lignite polonais, pyrolysé à 800°C en four tournant présentait une surface spécifique de l'ordre de 370m<sup>2</sup>/g. Des essais de reproductibilité ont été effectués pour vérifier si le coke présentait toujours les mêmes propriétés structurales (porosité, surface) et les mêmes capacités d'adsorption. Le Tableau 2. 4 rassemble les résultats obtenus. L'ensemble des échantillons produits possède des caractéristiques proches en terme de matières volatiles, surface spécifique et en cendres, ce qui met en évidence la maîtrise du procédé de pyrolyse pour des conditions opératoires fixées.

essai	Nom	Matières Volatiles (%)	Cendres (%)	S <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> ) m <sup>2</sup> /g
1	PLO790	10,2	23,6	372
2	PLO800	8,0	21,0	363
3	PLO800 rep	8,0	25,0	372

Tableau 2. 4 : Quelques caractéristiques des différents cokes PLO pyrolysés à 800°C.

Dans la suite de notre étude, nous nous limiterons à l'étude des échantillons provenant des essais 1 et 3. L'échantillon 3 est appelé *PLO800 rep* pour signaler l'essai de reproductibilité de l'échantillon *PLO790*.

### 3.1.4. Détermination de l'influence de l'eau lors de la pyrolyse

Le lignite polonais étudié présente un taux d'humidité très élevé ( $\approx 50\%$ ). Nous avons donc analysé l'influence de cette eau sur les propriétés des coques résultants. Pour cela, le lignite de départ a été séché à l'étuve à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures pour ramener son taux d'humidité à 5% environ. Deux essais en four tournant pilote ont été réalisés. Les caractéristiques des coques obtenus sont résumées dans le Tableau 2. 5. Il faut noter une légère variation de la teneur en cendres des échantillons obtenus à partir du lignite préalablement séché à l'étuve. Cette différence peut s'expliquer :

- par l'hétérogénéité de la distribution des cendres et notamment en terme de taille de particule (voir plus loin) ;
- par une consommation moindre de carbone durant la pyrolyse pour une concentration initiale en cendres identique, induisant logiquement une diminution de leur pourcentage.

Nous pouvons aussi remarquer que les surfaces spécifiques  $S_{\text{BET}}$  sont quasi équivalentes pour les deux essais (341 et 348  $\text{m}^2/\text{g}$ ) et proches de celle obtenue avec le coke de référence (*PLO790*). Par conséquent, la présence d'eau n'a que peu d'influence sur le développement de la porosité lors d'un traitement thermique en four tournant.

essai	Nom	Matières Volatiles (%)	Cendres (%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{N}_2$ ) $\text{m}^2/\text{g}$
ref	PLO790	10,2	23,6	372
1	PLO800	5,6	17,2	341
2	PLO800 sec	9,2	16,2	348

Tableau 2. 5 : Quelques caractéristiques des coques de four tournant provenant de la pyrolyse du lignite PLO séché.

Pour limiter le nombre d'échantillons à analyser, nous avons testé le coke provenant de l'essai 2, car son pourcentage en matières volatiles se rapproche le plus du coke de référence. Nous lui avons attribué le nom *PLO800 sec*.

### 3.2. Evolution de la distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse

L'étude de la porosité des différents échantillons a été réalisée à l'institut de chimie et technologie du pétrole et du charbon à Wrocław en collaboration avec le Professeur Siemieniowska.

L'adsorption de gaz (due aux forces attractives entre les molécules de gaz prises individuellement et les atomes ou ions composant le solide) permet de mesurer des surfaces spécifiques, des volumes microporeux et dans le cadre de divers modèles et hypothèses, de déterminer des tailles de pores. Dans notre étude, deux gaz ont été utilisés pour déterminer la porosité de nos échantillons :

- le dioxyde de carbone ;
- le benzène.

L'adsorption de ces deux gaz a été mesurée sur les différents cokes ainsi que sur le lignite polonais. Les volumes adsorbés ont été déterminés à 298 K en augmentant progressivement la pression dans l'intervalle 0-700 Torr pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> et 0-94 Torr environ pour le benzène. La masse de l'échantillon est d'environ 0,3 g.

#### 3.2.1. Les isothermes du CO<sub>2</sub>

Les isothermes du dioxyde de carbone conduisent à la détermination du volume microporeux total (< 2 nm) des cokes actifs.

Ce volume microporeux est calculé à l'aide de l'équation de Dubinin-Radushkevich<sup>6</sup> (DR) :

$$V = V_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E} \right)^2 \right]$$

V : volume adsorbé à la pression relative  $p/p_0$  ;

$V_0$  : volume des micropores ;

A : potentiel d'adsorption ( $A = R T \ln (p_0/p)$ ) ;

$\beta$  : coefficient d'affinité ;

E : constante d'énergie.

En passant aux logarithmes, nous obtenons une droite dont l'ordonnée à l'origine donnera le volume microporeux ( $V_0 = V_{\text{microtot}}$ ) (Figure 2. 4).

Pour transformer le volume microporeux en surface  $S_{\text{CO}_2}$ , la surface de la molécule de dioxyde de carbone est prise comme étant égale à 0,185 nm<sup>2</sup>/molécule.

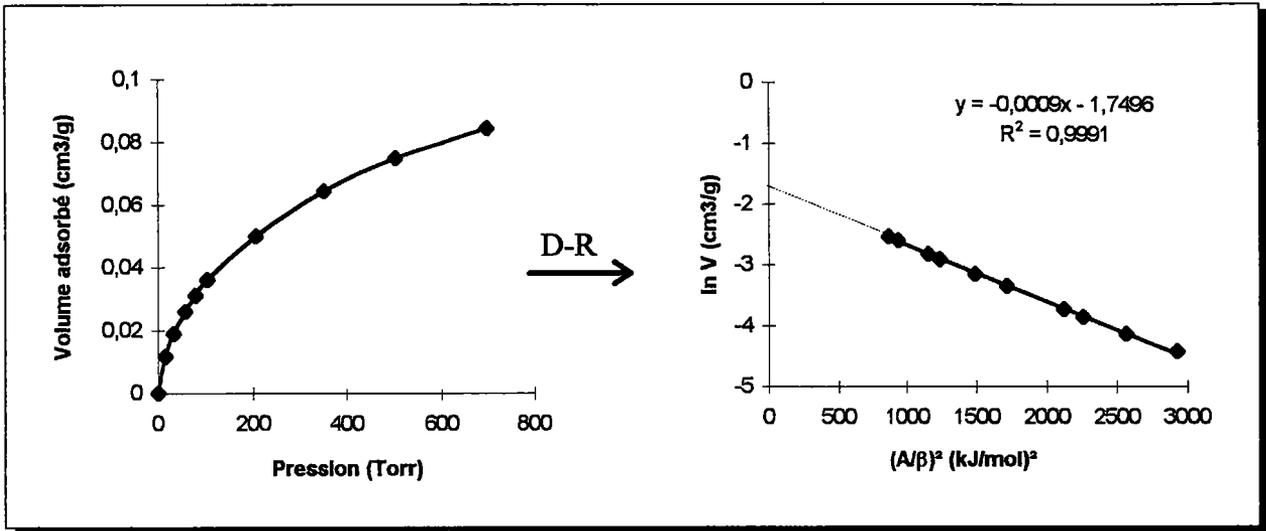


Figure 2. 4 : Isotherme du CO<sub>2</sub> obtenue avec le coke PLO790.

### 3.2.2. Les isothermes du benzène

Avec le benzène, nous étudions les phénomènes d'adsorption et de désorption. Toutes les isothermes d'adsorption de nos échantillons (un exemple est donné sur la Figure 2. 5) sont du type I de la classification BDDT<sup>7</sup>, démontrant une correspondance avec des matériaux microporeux. Il faut noter que toutes les isothermes présentent une hystérésis. Ce phénomène met en évidence la présence d'une porosité irrégulière. Lors de la désorption, des molécules de benzène restent bloquées dans les pores les plus petits.

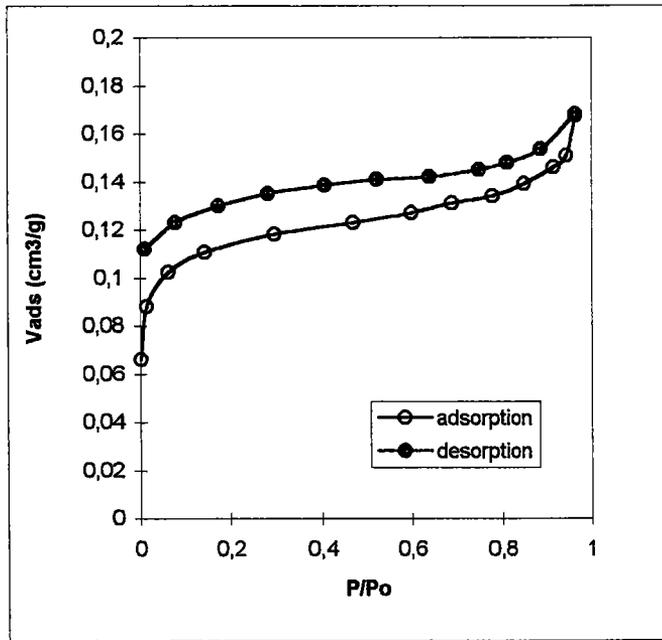


Figure 2. 5 : Isotherme du benzène (adsorption et désorption) obtenue avec le coke PLO790.

① Détermination du volume de la monocouche  $V_m$  :

En appliquant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET) sur la branche d'adsorption du benzène, nous pouvons déterminer le volume de la monocouche  $V_m$  du solide étudié en traçant :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

Pour transformer ce volume en surface  $S_{\text{BET}}$ , la surface de la molécule de benzène est prise comme étant égale à  $0,41 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ .

② Détermination du volume des mésopores  $V_{\text{mes}}$  :

La distribution de la taille des mésopores est calculée à l'aide de l'équation de Kelvin sur la branche de désorption du benzène. Le principe du calcul est résumé dans le premier chapitre.

③ Détermination du volume microporeux  $V_{\text{mic}} (0,4-2 \text{ nm})$  :

A partir de la branche de désorption de l'isotherme du benzène, nous pouvons calculer le volume microporeux :

$$V_{\text{mic}} = V_S - V_{\text{mes}}$$

$V_S$  est le volume de Gurvitsch. Il correspond au volume de benzène adsorbé à la pression relative de 0,96. A cette pression, nous supposons que tous les micropores et tous les mésopores sont complètement remplis.

④ Détermination du volume microporeux  $V_{\text{ultramicro}} (<0,4 \text{ nm})$  :

La taille de la molécule de benzène étant supérieure à la taille des ultramicropores ( $<0,4 \text{ nm}$ ), nous pouvons déterminer le volume des ultramicropores  $V_{\text{ultramicro}}$  par différence :

$$V_{\text{ultramicro}} = V_{\text{mictotal}} - V_{\text{mic}} = V_{\text{CO}_2} - V_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

### 3.2.3. Evolution de la porosité des cokes PLO

La Figure 2. 6 donne l'évolution de la distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse et le Tableau 2. 6 donne les mêmes résultats mais en terme de surface. En augmentant la température de pyrolyse, nous observons une diminution de l'ultramicroporosité. En effet à  $900^\circ\text{C}$ , la surface des ultramicropores est pratiquement nulle ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Par contre, la microporosité augmente avec la température. Nous passons de  $280 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $680^\circ\text{C}$  à  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $900^\circ\text{C}$ , soit un facteur de 1,5 environ. La même remarque peut être faite avec l'évolution de la mésoporosité, mais les cokes sont plutôt microporeux et par

conséquent les surfaces sont faibles ( $<25 \text{ m}^2/\text{g}$ ). L'augmentation de la température entraîne donc une ouverture de la porosité du coke : une diminution de l'ultramicroporosité est observée au profit de la microporosité et de la mésoporosité la plus petite (2-3 nm).

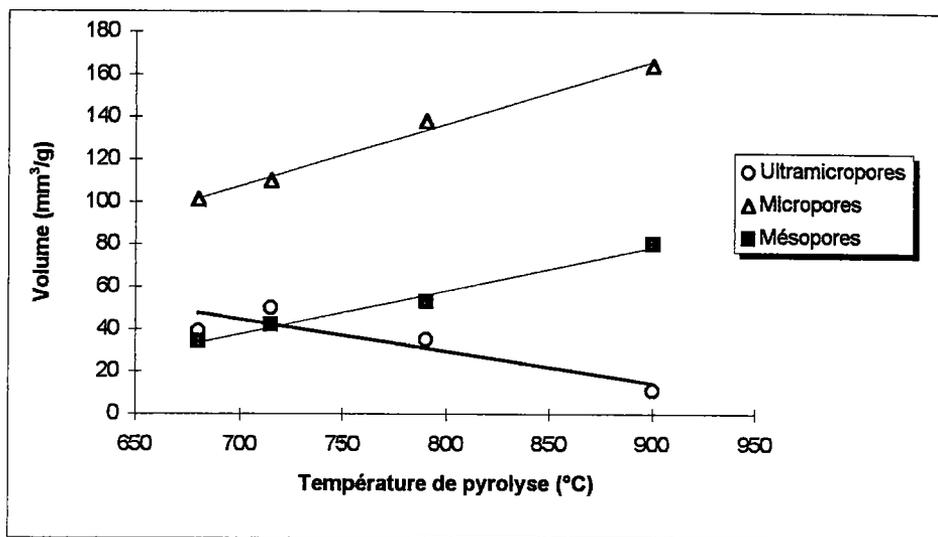


Figure 2. 6 : Distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse pour les cokes PLO.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )	$S_{\text{ultramic}}$ ( $<0,4 \text{ nm}$ )	$S_{\text{mic}}$ ( $0,4-2 \text{ nm}$ )	$S_{\text{mes}}$ ( $2-50 \text{ nm}$ )	$S_{2-3}$ ( $2-3 \text{ nm}$ )	$S_{3-5}$ ( $3-5 \text{ nm}$ )	$S_{5-10}$ ( $5-10 \text{ nm}$ )	$S_{10-50}$ ( $10-50 \text{ nm}$ )
$\text{m}^2/\text{g}$								
PLO680	182	105	280	14,3	9,4	2,5	1,3	1,1
PLO715	180	129	305	14,2	8,7	2,5	1,2	1,8
PLO790	283	70	379	21,3	13,1	2,8	2,2	3,2
PLO800rep	261	78	342	14,7	9,6	2,6	1,3	1,1
PLO900	355	8	452	25,0	16,7	2,4	2,2	3,7
PLO800sec	221	160	345	13,8	8,3	2,0	1,1	2,4

Tableau 2. 6 : Paramètres caractérisant la porosité des cokes PLO en fonction de la température de pyrolyse.

Les résultats obtenus avec le lignite séché (PLO800sec) sont résumés sur la Figure 2. 7 et le Tableau 2. 6. Les valeurs obtenues sont pratiquement identiques à celles du coke non séché. La seule différence se situe au niveau de l'ultramicroporosité. En effet, la surface des ultramicropores du coke séché est deux fois plus importante que celle du coke non séché.

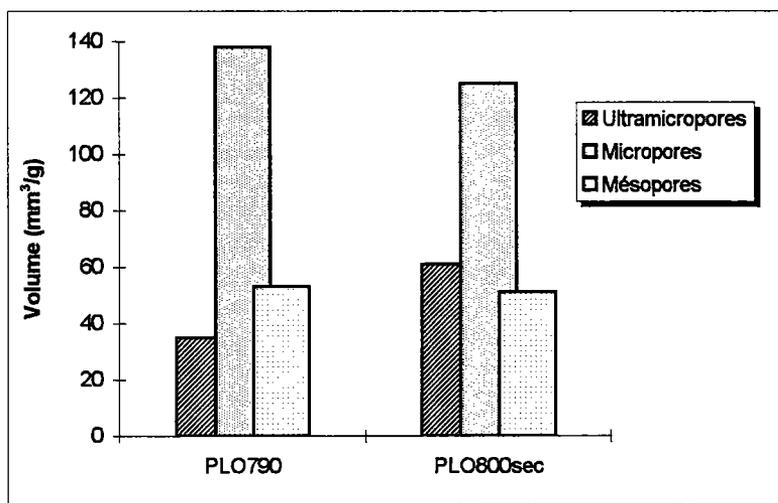


Figure 2. 7 : Distribution de la taille des pores pour le coke provenant du lignite séché.

### 3.2.4. Evolution de la porosité des cokes RE et MO

Contrairement aux cokes PLO, les différences observées dans la distribution de la taille des pores en augmentant la température sont très faibles avec les cokes MO (Figure 2. 8). Mais, il faut noter, sur la Figure 2. 3, que l'optimum de température est un plateau. Entre 4 et 9% de matières volatiles, la surface spécifique varie peu (210-250 m<sup>2</sup>/g). Cet intervalle correspond à des températures comprises entre 650 et 850°C, températures des échantillons étudiés.

Le coke RE présente un volume microporeux (pores < 2 nm) proche de celui des cokes MO. Par contre, les pores les plus grands (mésopores) sont inexistant chez le coke RE (Tableau 2. 7).

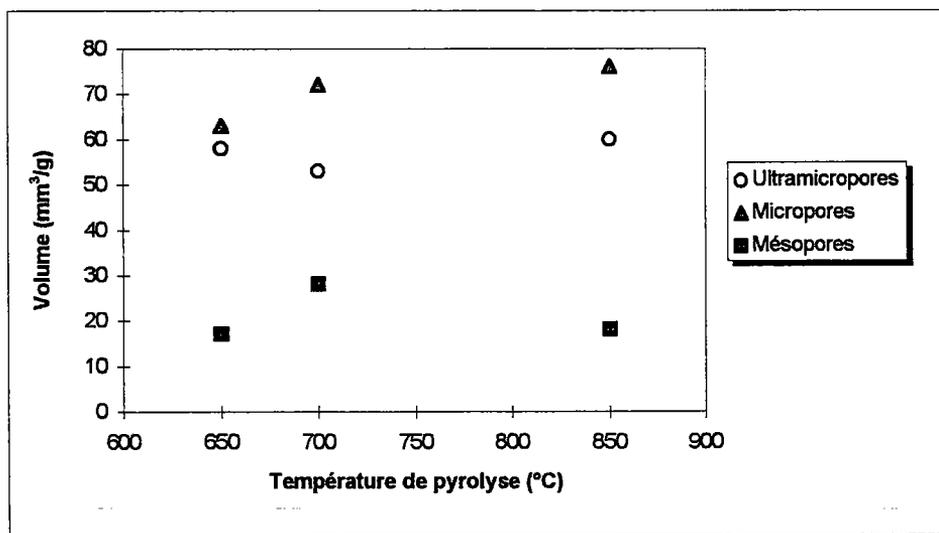


Figure 2. 8 : Evolution de la distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse pour les cokes MO.

	$S_{BET}$ ( $C_6H_6$ )	$S_{ultramic}$ ( $<0,4$ nm)	$S_{mic}$ ( $0,4-2$ nm)	$S_{mes}$ ( $2-50$ nm)	$S_{2-3}$ ( $2-3$ nm)	$S_{3-5}$ ( $3-5$ nm)	$S_{5-10}$ ( $5-10$ nm)	$S_{10-50}$ ( $10-50$ nm)
$m^2/g$								
RE700	40	171	160	1	1	0	0	0
MO650	67	151	175	7,5	5,0	1,4	0,6	7,5
MO700	74	140	198	9	5,3	1,8	1,1	1
MO850	98	157	211	6	3,4	1,1	0,4	0,9

Tableau 2. 7 : Paramètres caractérisant la porosité des coques MO et RE en fonction de la température de pyrolyse.

### 3.3. Evolution des groupements fonctionnels de surface

La présence de groupements fonctionnels oxygénés évoquée en chimisorption peut contribuer également aux propriétés adsorbantes des coques. Une approche visant à caractériser et quantifier les groupements fonctionnels de surface est développée dans cette partie. Dans la plupart des matériaux carbonés, les atomes de carbone sont arrangés en cycle aromatique qui forment des lamelles (plans fondamentaux) de taille et de hauteur d'empilement différentes. Les couches aromatiques ne sont pas toujours structurées de façon régulière et plusieurs types de défauts peuvent apparaître : fautes d'empilement, vacance de un ou plusieurs atomes, dissociation... Nous avons vu précédemment que les coques de lignite présentaient un faible degré d'organisation texturale. A la surface des coques, ces types de défaut conduisent à des sites vacants à l'extérieur des plans fondamentaux et aussi dans les angles des lamelles. La réactivité chimique des atomes de carbone localisés au niveau de ces défauts est plus grande que celle des plans fondamentaux. En particulier, lors de la chimisorption de gaz variés ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $X_2$  par exemple), il peut s'y développer des groupements ou des complexes de surface. La chimie des surfaces consiste en la détermination de ces groupements ou complexes avec la caractérisation du type de liaison avec les atomes de carbone. L'oxygène, l'élément le plus couramment présent sur le coke est un groupement fonctionnel qui influence un grand nombre de propriétés de surface. Par exemple, le caractère hydrophile du coke peut être augmenté par la présence de groupements oxygénés acides.

#### 3.3.1. Mesures du pH des coques

Le pH des coques actifs est important dans l'adsorption des composés organiques et des métaux lourds. En effet, la quantité adsorbée par le solide est fonction des répulsions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le pH de la surface du coke est déterminé en plaçant 0,5 g de coke dans 50 ml d'eau distillée. La solution est agitée pendant 24h. Il faut noter que le pH de l'eau distillée était de 5,9 environ. Les résultats sont résumés sur la Figure 2. 9.

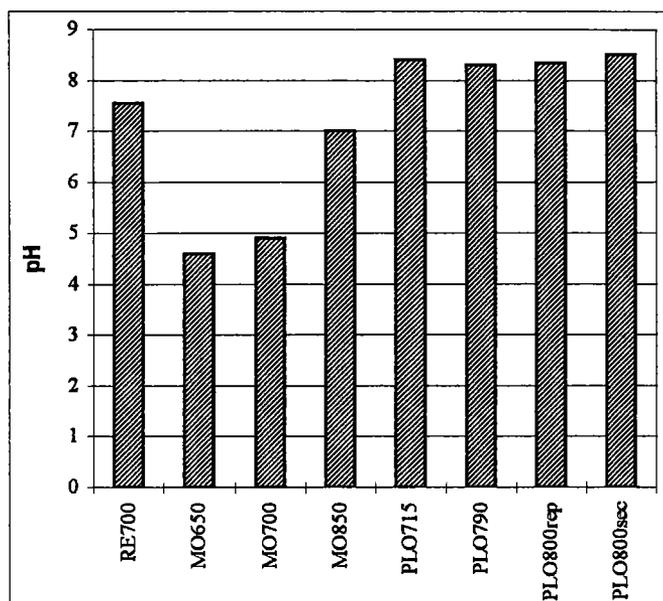


Figure 2. 9 : Mesures du pH des différents coques dans l'eau distillée.

Nous constatons que le pH varie de façon significative d'un coke à l'autre (de 4,5 pour le coke MO650 à 8,5 pour le coke PLO800 sec). La surface des coques MO est essentiellement acide alors que les coques PLO sont plutôt basiques comme le coke RE. Nous pouvons donc classer les coques selon leur pH en solution aqueuse (pH croissant) :

$$MO650 < MO700 < MO850 < RE700 < PLO790 \approx PLO715 \approx PLO800rep \approx PLO800sec$$

Pour le coke PLO, le pH ne varie pas en fonction de la température de pyrolyse. Ce n'est pas le cas des coques MO, où le pH augmente avec la température. Nous pouvons noter que le séchage du lignite avant pyrolyse n'influence pas le pH du coke obtenu.

### 3.3.2. Détermination des fonctions acides

Le dosage chimique des fonctions oxygénées peut être réalisé en utilisant la méthode de Boehm<sup>8</sup> dont le principe est rappelé rapidement. Quatre bases de force croissante ont été utilisées pour identifier les fonctions acides se trouvant à la surface du coke. Nous obtenons ainsi quatre groupes de fonctions acides (Figure 2. 10).

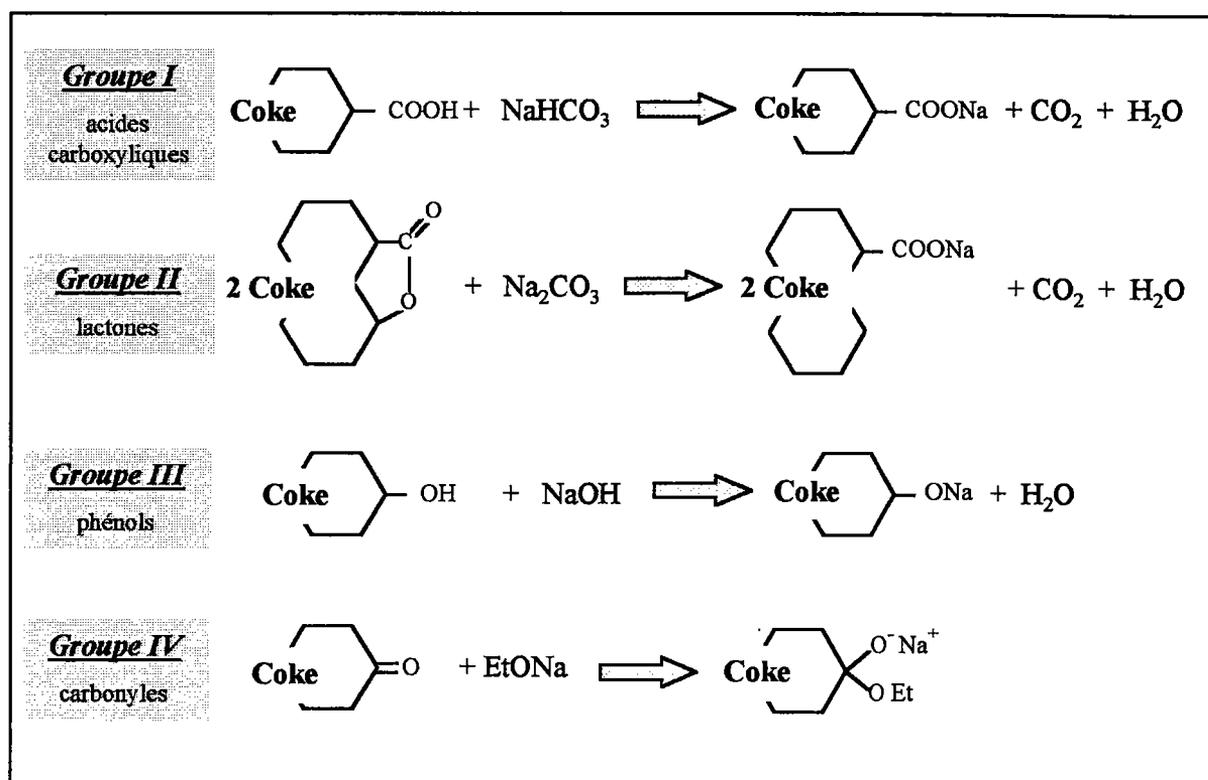


Figure 2. 10 : Les quatre groupes de fonction acide déterminés par des dosages acido-basiques.

En pratique, on place 50 ml de la solution basique (0,05 N) dans un flacon contenant 1 g de charbon actif ; les flacons sont mis sous agitation pendant 72 heures. La suspension est ensuite filtrée sur membrane (filtre Millipore 0,45  $\mu\text{m}$ ) puis l'excès de la solution basique est dosé en retour par HCl (0,05 N). Les fonctions chimiques sont évaluées par différence des volumes de chacune des bases.

Les résultats obtenus par cette méthode avec les différents coques sont reportés dans le Tableau 2. 8.

	RE700	MO700	PLO715	PLO790
acides carboxyliques	0,0	0,0	0,1	0,21
lactones	0,11	0,12	0,11	0,05
phénols	0,04	0,3	0,09	0,04
carbonyles	0,0	0,07	0,37	0,35

Tableau 2. 8 : Concentration des fonctions acides de surface en  $\text{meq.g}^{-1}$  de coke.

Le type de groupements acides varie en fonction du lignite de départ. Le classement est donné sur la Figure 2. 11. Par exemple, les phénols sont minoritaires à la surface des coques RE (0,04  $\text{meq/g}$ ) et PLO (0,07  $\text{meq/g}$  en moyenne) et majoritaires pour les coques MO (0,3  $\text{meq/g}$ ).

Par contre, les carbonyles sont inexistants à la surface du coke RE, en faible quantité pour les cokes MO (0,07 meq/g) et majoritaires pour les cokes PLO (0,36 meq/g). Il faut également noter que la quantité de groupements acides à la surface des cokes PLO (0,65 meq/g) est nettement supérieure à celle des cokes RE (0,15 meq/g).

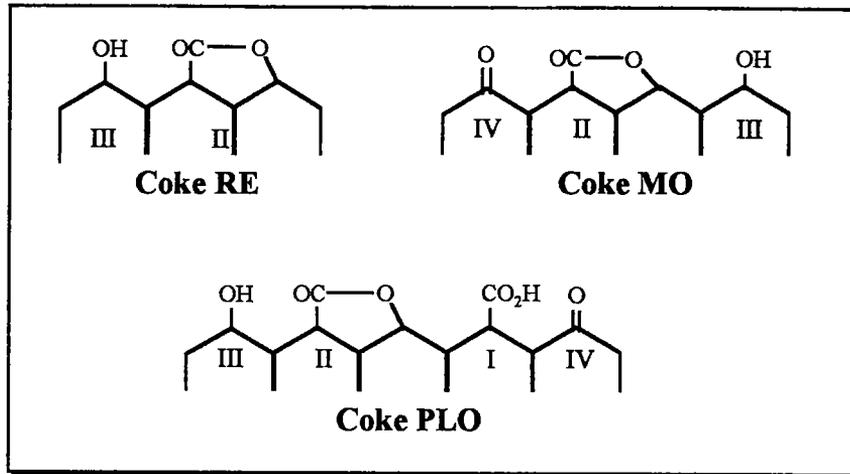


Figure 2. 11 : Groupements fonctionnels acides de surface classés par ordre croissant au sein d'un coke.

### 3.3.3. Détermination des fonctions basiques

Pour la détermination des groupements basiques (pyrones), deux méthodes ont été testées :

- la méthode de Boehm<sup>9</sup> : le protocole utilisé pour la détermination des groupements acides est appliqué en remplaçant les bases par de l'acide chlorhydrique (0,05 N). Le dosage est alors effectué après filtration avec NaOH (0,05 N) ;
- la méthode de Davini<sup>10</sup> : vu la quantité importante de cendres présentes dans les cokes MO et PLO, il est probable qu'elles soient également dosées en utilisant un acide fort comme l'acide chlorhydrique. L'acide est donc remplacé par un acide moins fort, l'acide benzoïque. Pour cela, 0,5 g de coke est mélangé à 50 ml de la solution de concentration 0,01 N et mise sous agitation pendant 24 h. L'excès d'acide est dosé en retour par NaOH (0,01 N).

Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont résumés sur la Figure 2. 12.

Sur la Figure 2. 12, nous pouvons comparer les résultats obtenus pour certains cokes en utilisant les deux méthodes testées. Les résultats obtenus évoluent de la même façon. Par contre, les valeurs numériques diffèrent d'un facteur 10 environ. Cette différence s'explique par le dosage des fonctions basiques et une partie des cendres en utilisant la méthode de Boehm.

Les cokes MO et RE possèdent peu de fonctions basiques en surface contrairement aux cokes PLO. Ces derniers montrent une augmentation de ces fonctions avec la température de

pyrolyse. De plus, le fait de sécher le lignite avant la pyrolyse provoque une réduction non négligeable des fonctions basiques.

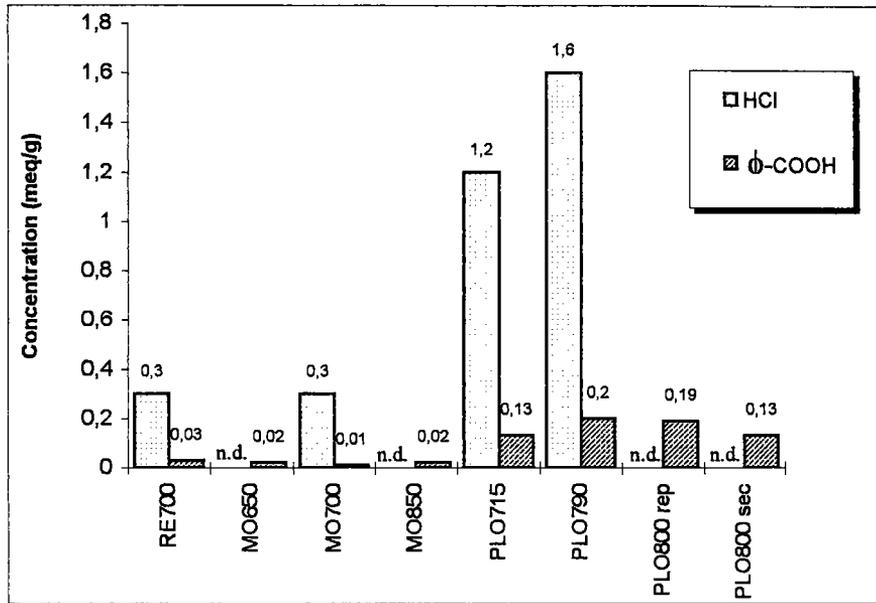


Figure 2. 12 : Détermination de la concentration des fonctions basiques présentes à la surface des cokes (n.d.: non déterminé).

### 3.4. Caractérisation des cendres

#### 3.4.1. Composition des minéraux dans les différents lignites

La composition des cendres de chaque lignite est donnée dans le Tableau 2. 9.

Composition des cendres (%)	Lignite MO	Lignite RE	Lignite PLO
SiO <sub>2</sub>	39,5	33,5	23,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,2	26,9	10,6
CaO	5	7,1	26,3
MgO	2	2,2	2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,1	n.d.	11,3
K <sub>2</sub> O	1,1	n.d.	0,89
Na <sub>2</sub> O	0,7	n.d.	0,19
BI	0,11	0,15	0,84

Tableau 2. 9 : Composition des cendres des trois lignites étudiés.

Les principaux oxydes présents dans les cendres sont la silice, l'alumine, les oxydes de fer et de calcium. La grande différence se situe au niveau de l'oxyde de calcium. En effet le lignite polonais en contient environ 25% comparé au 5% pour les deux autres lignites. Par opposition, ce lignite contient beaucoup moins d'alumine et de silice. Nous avons alors calculé la valeur de l'indice mettant en évidence le caractère basique des minéraux. Ce dernier est déterminé par la relation suivante<sup>11</sup> :

$$BI = \frac{MgO + CaO}{SiO_2 + Al_2O_3}$$

Nous constatons une nette différence entre le lignite PLO et les deux autres lignites. En effet, les cendres de ce lignite sont essentiellement basiques alors que les deux autres sont acides.

### 3.4.2. Distribution des cendres

L'analyse des cendres a été faite par Microscopie Electronique à Balayage. Il faut souligner que les échantillons n'ont pas été mis sous résine et par conséquent nous n'observons pas une surface plane mais des grains. Deux échantillons ont été analysés : le lignite de départ PLO et le coke PLO790. La Figure 2. 13 donne l'image morphologique du coke PLO790. Nous constatons que la répartition des minéraux n'est pas homogène (grains clairs et sombres). Nous avons donc déterminé les spectres de fluorescence X pour quelques grains présentant des aspects différents (Figure 2. 13). Les cinq éléments chimiques les plus abondants dans le lignite de départ (aluminium (10,6%), calcium (26,3%), fer (11,3%), soufre (24%) et silice (23,7%)) sont présents à différentes concentrations dans les grains. Nous constatons ainsi que certains minéraux sont probablement liés entre eux :

- l'aluminium et la silice ;
- le soufre et le calcium ;
- le soufre et le fer (seulement quelques grains contiennent du fer).

Seuls les résultats obtenus avec le coke PLO790 sont donnés sur la Figure 2. 13. Avec le lignite, nous pouvons faire les mêmes remarques car aucune différence significative n'est observée entre les 2 échantillons. Par conséquent, la pyrolyse n'influence pas la distribution des minéraux mais nous observerons ultérieurement que la distribution des minéraux influence la réactivité du charbon durant la pyrolyse.

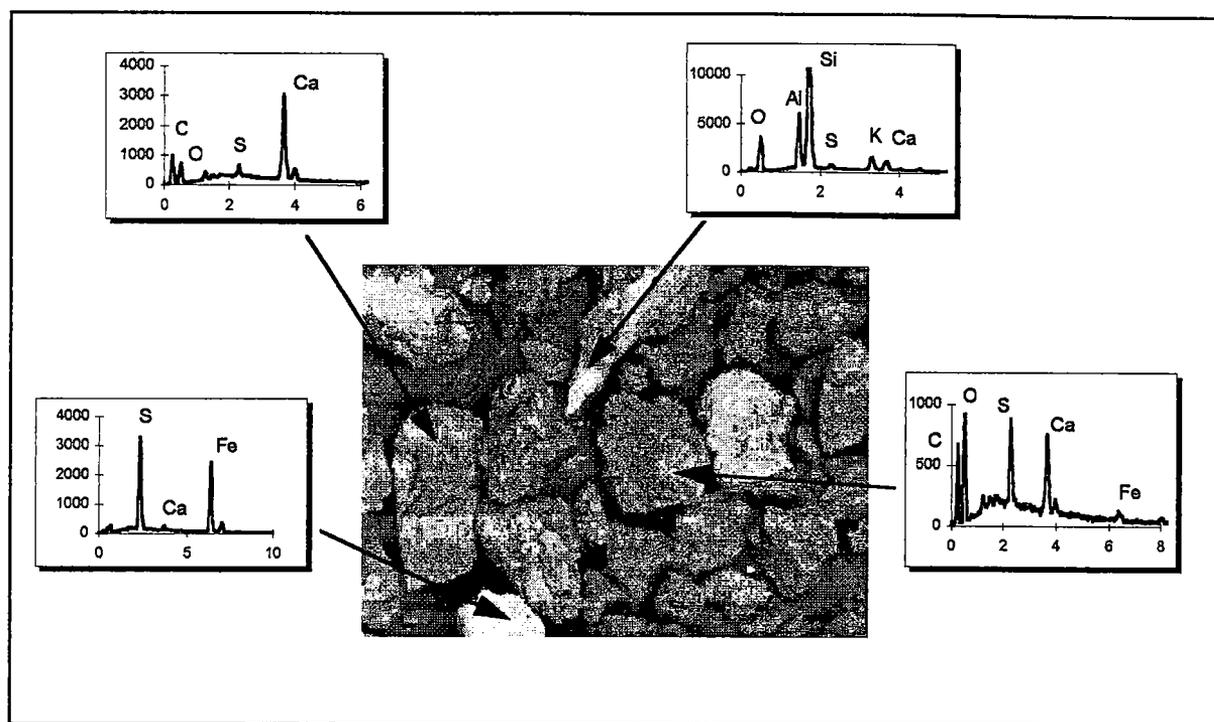


Figure 2. 13 : Répartition des principaux minéraux présents dans le coke PLO790.

#### 4. La pyrolyse en Cornue Jenkner

La pyrolyse en four tournant étant une procédure lourde et coûteuse, nous avons décidé de suivre l'évolution des fonctions de surface, de la porosité et de la distribution des cendres par pyrolyse en réacteur fermé à l'échelle du laboratoire sur 1 kg de lignite. Ces essais ont été effectués au CPM sur la Cornue Jenkner à 3 températures différentes (250°C, 650°C et 800°C). La nomenclature utilisée pour ces trois coques associe deux lettres CJ (Cornue Jenkner) liées à la température de pyrolyse. Il faut souligner que les conditions de pyrolyse sont très différentes de celles de la pyrolyse en four tournant. Les différences les plus évidentes sont :

- la masse de l'échantillon (charge de la Cornue Jenkner : 1 kg/h ; four tournant : 400 kg/h) ;
- le procédé de pyrolyse (lit fixe ou lit mobile) ;
- l'injection d'air dans le tube du four tournant pour brûler en partie, "in situ" les gaz de la pyrolyse.

##### 4.1. Caractérisation de la porosité des coques

La Figure 2. 14 et le Tableau 2. 10 permettent de suivre l'évolution de la porosité en fonction de la température de pyrolyse. Nous constatons que la température a surtout une influence sur la microporosité du coke.

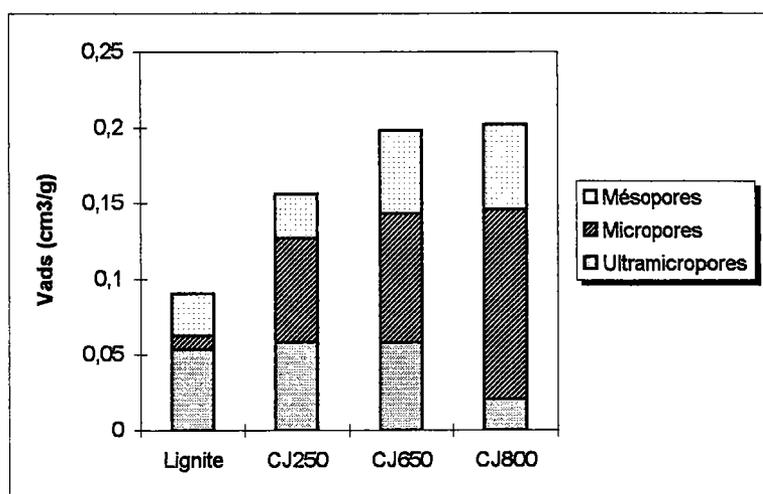


Figure 2. 14 : Comparaison des volumes micro et mésoporeux obtenus à différentes températures de pyrolyse.

L'augmentation de  $S_{mic}$  montre que la microporosité des coques se développe avec la température de pyrolyse c'est-à-dire avec le degré de carbonisation. Le développement de cette porosité se fait en deux étapes :

- à faible température (<650°C), il y a une augmentation préférentielle de la microporosité. L'ultramicroporosité existante dans le lignite n'évolue pas ;
- en augmentant la température, de plus en plus de pores très fins sont convertis en pores plus larges c'est-à-dire ouverture de l'ultramicroporosité au profit de la microporosité et légère augmentation de la mésoporosité la plus petite (2-3 nm). Il faut noter que les mésopores représente une faible surface du coke (<20 m<sup>2</sup>/g - Tableau 2. 10).

En comparant les surfaces de ces pores (Tableau 2. 10), nous constatons une nette différence entre la surface spécifique déterminée sur la branche d'adsorption du benzène ( $S_{BET}$ ) et celle déterminée sur la branche de désorption ( $S_{mic}$ ). Cette variation s'explique par la présence d'une hystérésis.

	$S_{BET}$ (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	$S_{ultramicro}$ (<0,4nm)	$S_{mic}$ (0,4-2 nm)	$S_{mes}$ (2-50nm)	$S_{2-3\text{ nm}}$	$S_{3-5\text{ nm}}$	$S_{5-10\text{ nm}}$	$S_{10-50\text{ nm}}$
	m <sup>2</sup> /g							
Lignite	19	141	25	9	4,8	2,3	1,2	0,9
CJ 250	68	153	190	9	5,3	1,6	0,5	1,2
CJ 650	103	153	235	12	6,2	2,2	0,5	2,7
CJ 800	190	53	347	12	7,1	1,9	0,2	2,9

Tableau 2. 10 : Paramètres caractérisant la porosité des coques de Cornue Jenkner.

## 4.2. Détermination des groupements fonctionnels de surface par Infrarouge

En analyse infrarouge, les bandes spectrales les plus caractéristiques dans le cas des charbons sont répertoriées comme suit<sup>12,13,14,15</sup> :

- région 3600-3100  $\text{cm}^{-1}$  : cette zone englobe les bandes de vibration de valence  $\nu_{\text{OH}}$  des fonctions alcool, phénol et de l'eau.

- région 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  : il s'agit de la zone des vibrations de valence  $\nu_{\text{C-H}}$  aromatiques (et éthyléniques).

- région 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  : on y trouve les vibrations de valence C-H des groupements alkyles ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , CH). Son étude quantitative est des plus utiles pour évaluer les variations liées au rang du charbon.

- région 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$  : cette région englobe les vibrations de valence des groupements carbonylés (1760-1640  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que les bandes de vibration dans le plan des liaisons C=C aromatiques et conjuguées (1640-1540  $\text{cm}^{-1}$ ). Une très forte bande est toujours observée vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Son attribution a longtemps été controversée. Il semble maintenant qu'il convienne de la rattacher principalement à des vibrations  $\nu_{\text{C=C}}$  des cycles aromatiques.

- région 1500-900  $\text{cm}^{-1}$  : c'est une région très complexe. On y distingue tout d'abord une bande forte vers 1445  $\text{cm}^{-1}$ , due principalement à des vibrations de déformation dans le plan des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Vers 1380  $\text{cm}^{-1}$ , une bande spécifique des groupements  $\text{CH}_3$  peut être attribuée à des vibrations  $\delta_{\text{CH}_3}$ . Seules des interférences dues à des vibrations de groupements  $\text{CH}_2$  adjacents à des atomes d'oxygène peuvent également se manifester à cette longueur d'onde. Entre 1350 et 900  $\text{cm}^{-1}$ , un massif mal résolu englobe un grand nombre de bandes de vibration :  $\nu_{\text{C=C}}$  aromatique,  $\nu_{\text{C-C}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  et  $\gamma_{\text{OH}}$  des phénols et alcools,  $\nu_{\text{C-O}}$  des éthers etc.

- région 900-690  $\text{cm}^{-1}$  : Absorption des vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H aromatiques ( $\gamma_{\text{CH}}$ ). Cette zone permet de rendre compte des substitutions sur les cycles benzéniques et d'évaluer le degré de condensation des noyaux aromatiques. On peut diviser cette zone en cinq domaines caractérisant chacun un degré de substitution ou de condensation des cycles aromatiques :

900-860  $\text{cm}^{-1}$  : 1 H isolé

860-800  $\text{cm}^{-1}$  : 2 H adjacents

810-750  $\text{cm}^{-1}$  : 3 H adjacents

770-735  $\text{cm}^{-1}$  : 4 H adjacents

770-730 et 710-690  $\text{cm}^{-1}$  : 5 H adjacents

Le spectre infrarouge du lignite brut (Figure 2. 15) est dominé par des bandes d'absorption caractéristiques de l'oxygène contenant des structures comme -COOH et -OH. La large bande à 3380  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des groupements hydroxyles et l'absorption près de 1700  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de groupements carbonyles.

Le spectre présente des intensités d'absorption moyennes à  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes indiquent la présence de structures méthyléniques et aliphatiques. Le lignite produit une bande intense centrée à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations C=C des cycles aromatiques<sup>16</sup>. Cette bande diminue en intensité en augmentant le rang du charbon<sup>17</sup>.

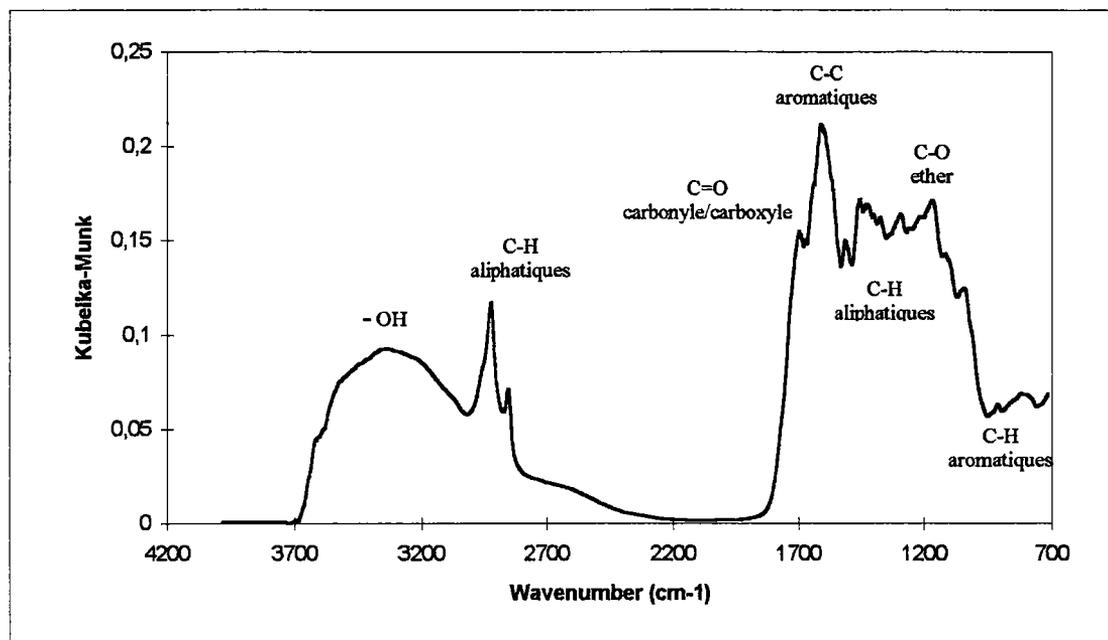


Figure 2. 15 : Spectre infrarouge (en mode DRIFT) du lignite polonais.

L'augmentation de la température provoque une diminution de plusieurs bandes d'absorption (Figure 2. 16) :

- la bande large des groupements hydroxyles ;
- les bandes correspondantes aux C-H aliphatiques ( $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) ;
- bandes des éthers pour des températures supérieures à  $250^{\circ}\text{C}$  (vers  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) ;
- bandes des groupements carbonyles ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) ;

Par contre, une augmentation des bandes de substitution aromatique, essentiellement dans la région  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  est observée. Par conséquent, les groupements C=O et C-O disparaissent progressivement lorsque la température augmente.

Il faut tout de même noter que le spectre du coke CJ800 ne présente aucune fonction dans la zone  $3500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . La détection des groupements fonctionnels par IR à la surface d'un charbon est dépendante du degré de carbonisation du matériel de départ.

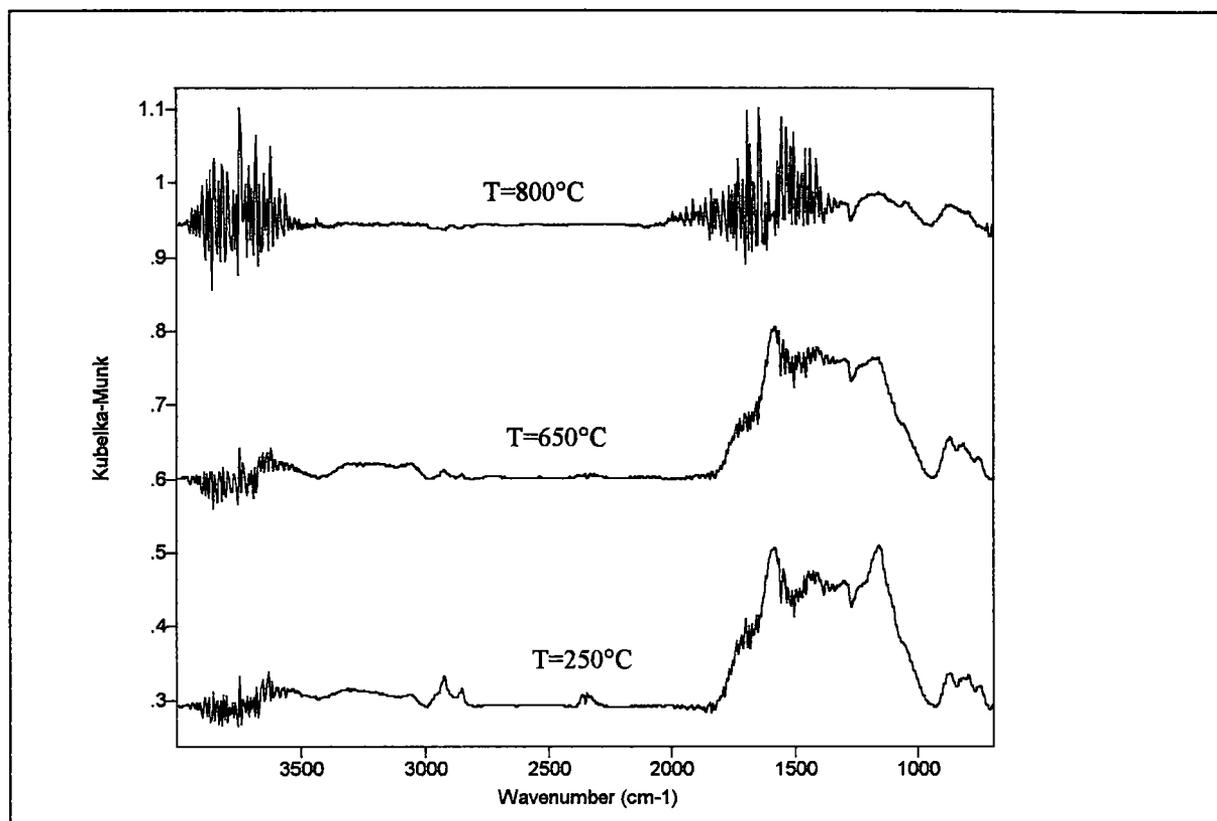


Figure 2. 16 : Spectres infrarouge en mode DRIFT des cokes à différentes températures de pyrolyse.

#### 4.3. Comparaison cokes de Cornue Jenkner - cokes de four tournant

Rappelons que les expériences en Cornue Jenkner ont pour objectif de suivre l'évolution de la porosité, pour éventuellement optimiser les propriétés des cokes en four tournant. Le coke actif obtenu en four tournant présente une distribution poreuse très proche de celle obtenue avec le coke de cornue Jenkner, bien que les deux procédés de pyrolyse soient très différents (Figure 2. 17). En effet une légère augmentation de la porosité la plus fine (pores < 2 nm) est observée avec le coke de four tournant : + 25 mm<sup>3</sup>/g.

Par conséquent, la pyrolyse en Cornue Jenkner sur de faibles masses ( $\approx 1$  kg) semble être une technique appropriée pour prédire la porosité des cokes de four tournant ( $\approx 400$  kg). Ainsi, le nombre d'expériences en four tournant nécessaire pour optimiser les propriétés d'un coke (détermination de la température optimale qui varie avec le précurseur utilisé) pourra être diminué.

Il faut noter que la caractérisation des fonctions de surface des échantillons pyrolysés à 800°C est impossible par spectroscopie infrarouge. Par conséquent, il est difficile de comparer les deux cokes CJ800 et PLO790 par cette technique.

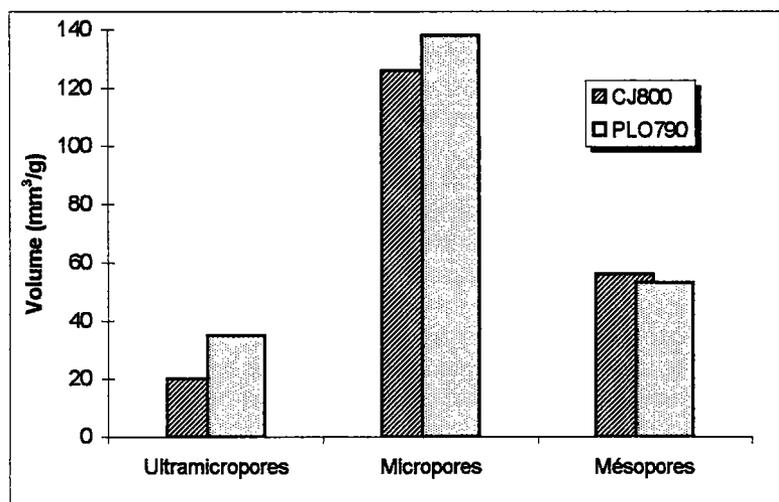


Figure 2. 17 : Distribution poreuse d'un coke de Cornue Jenkner et d'un coke de four tournant pyrolysés à la même température (800°C).

## 5. Caractérisation d'un coke actif commercial : le Carbonit

L'ensemble de ce travail de thèse est basé sur la production et la caractérisation de cokes actifs obtenus par pyrolyse de lignites en four tournant. Pour évaluer plus efficacement les propriétés adsorbantes de nos échantillons ainsi que l'influence de certains paramètres comme la porosité, nous avons choisi d'étudier un coke actif commercial et de comparer les différents résultats avec nos échantillons. Ce produit commercial de la Rheinbraun appelé Carbonit est également produit à partir de lignite. Il est utilisé pour de nombreuses applications : graphitisation des électrodes, additifs en électrometallurgie, adsorption... . Actuellement, pour cette dernière application le marché est de l'ordre de 100 000 t/an et le prix du coke varie entre 1 000 et 2 000 francs/tonne. Ce prix est à comparer au prix moyen d'un charbon actif qui se situe aux environs de 10 000 francs/tonne.

La surface spécifique de ce coke actif est de l'ordre de 300 m<sup>2</sup>/g et son taux de cendres est d'environ 10%. De plus, avant pyrolyse, le lignite de départ contient environ 18% d'humidité. La porosité de ce coke commercial est décrite sur la Figure 2. 18. Le Carbonit ne possède pas de pores très fins (ultramicropores) et le volume de ses mésopores est plus important, par comparaison avec nos cokes (x 2). Le volume des micropores est pratiquement identique. Le Tableau 2. 11 montre que la surface des micropores ( $S_{BET}$  et  $S_{mic}$ ) est proche de celle du coke PLO790. Par contre la surface des mésopores, et principalement des mésopores les plus fins (2-3 nm) est plus importante (x 3).

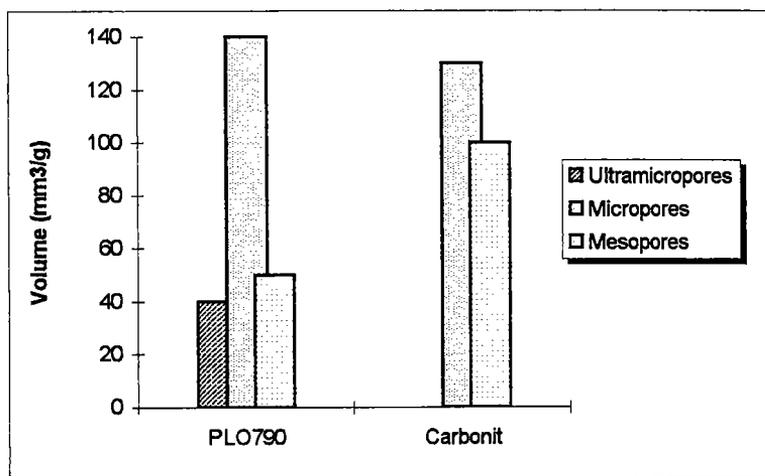


Figure 2. 18 : Caractérisation de la porosité du coke commercial.

	$S_{BET}$ ( $C_6H_6$ )	$S_{ultramic}$ ( $<0,4nm$ )	$S_{mic}$ ( $0,4-2 nm$ )	$S_{mes}$ ( $2-50nm$ )	$S_{2-3}$ ( $2-3nm$ )	$S_{3-5}$ ( $3-5nm$ )	$S_{5-10}$ ( $5-10nm$ )	$S_{10-50}$ ( $10-50nm$ )
	$m^2/g$							
PLO790	283	70	379	21,3	13,1	2,8	2,2	3,2
Carbonit	293	0	350	50	38	6,5	3,6	2,4

Tableau 2. 11 : Paramètres caractérisant la porosité du coke actif commercial.

## 6. Les poussières de cokes

### 6.1. Principales caractéristiques

Les poussières de coke proviennent de la cokerie de PRZYJAN (Pologne) qui utilise un système d'extinction à sec du coke après défournement des batteries de cokéfaction. Les poussières produites (environ 2% en masse) sont collectées par un électrofiltre et un cyclone puis stockées en silo. Deux types de poussière de coke ont été étudiés, l'un provenant de l'électrofiltre (CDE) et l'autre étant un échantillon moyen du silo de stockage (CDS). Ce sous-produit de la cokéfaction présente actuellement des propriétés adsorbantes intéressantes pour un coût de revient faible<sup>18</sup>. Pour compléter notre étude, des poussières de coke (PSE) provenant de la cokerie de Sérémange (France) ont également été testées. Les caractéristiques des différentes poussières sont résumées dans le Tableau 2. 12. Nous pouvons noter que les principales caractéristiques des poussières françaises sont très proches de celles des poussières de coke polonaises. Mais, contrairement aux cokes actifs cités précédemment (sauf RE900), les poussières de coke ont généralement des surfaces spécifiques très faibles ( $< 25 m^2/g$ ) et très peu de matières volatiles.

Nom	Matières Volatiles (%)	Cendres (%)	Surface BET (N <sub>2</sub> )
CDE	1,4	14	23,4
CDS	1,6	12,3	22
PSE	1,0	8,5	20

Tableau 2. 12 : Quelques caractéristiques des poussières de coke polonaises.

## 6.2. Détermination de la distribution des pores

Le Tableau 2. 13 donne la répartition des micropores et des mésopores dans ces poussières. Les volumes sont très faibles (surface spécifique des poussières de cokes est très faible (< 20 m<sup>2</sup>/g)). Le volume des micropores est pratiquement négligeable en comparaison avec le coke PLO790 ( $\approx 1/20$ ). La différence entre le coke de Four Tournant et ces poussières est moins importante pour le volume des mésopores ( $\approx 1/5$ ), mais initialement ce volume est déjà faible dans les cokes actifs (< 50 mm<sup>3</sup>/g).

	V <sub>mic</sub> (< 2 nm)	V <sub>mes</sub> (2-50 nm)
	mm <sup>3</sup> /g	
CDE	6,3	11,4
CDS	6,9	10,3
PLO790	140	49

Tableau 2. 13 : Distribution des pores des poussières de coke.

## 7. Discussion - Conclusion

La pyrolyse de lignite en four tournant conduit à des cokes dont la surface spécifique évolue essentiellement en fonction de l'origine du lignite. En clair, cela signifie qu'un lignite peut conduire après pyrolyse en four tournant et dans les conditions optimales, à un coke de surface spécifique proche de 400 m<sup>2</sup>/g. Nous obtenons par exemple de façon reproductible, 370 m<sup>2</sup>/g pour le coke PLO obtenu à 800°C. La détermination de cette température optimale nécessite une procédure chère et fastidieuse. C'est pourquoi, nous nous sommes placés à l'échelle du laboratoire sur environ 1 kg de lignite introduit dans un réacteur fermé (Cornue Jenkner). Nous observons que la surface spécifique et la distribution poreuse des cokes obtenus en Four Tournant et en Cornue Jenkner évoluent de la même façon en fonction de la température de pyrolyse. Ainsi, cette technique simple et rapide peut être utilisée pour prévoir la surface spécifique maximale liée à la température finale de pyrolyse qui varie d'un coke à l'autre. Ces températures pour les cokes RE, MO et PLO sont respectivement de 700°C, 850°C et 800°C. De plus, des essais de reproductibilité ont mis en évidence la maîtrise du procédé de pyrolyse

pour des conditions opératoires définies. En effet, les cokes produits en four tournant, à une température de pyrolyse donnée, possèdent des caractéristiques proches en terme de matières volatiles, surface spécifique et en cendres.

Lors de la pyrolyse d'un lignite, différents mécanismes se produisent successivement ou séquentiellement en fonction de la température<sup>19,20</sup> :

- création et déblocage des pores existants lors de la dévolatilisation qui a lieu en augmentant la température (accroissement du volume microporeux mis en évidence avec les échantillons de Cornue pour des températures inférieures à 650°C) ;
- destruction des parois de pores adjacents les plus fins et suppression des rétrécissements des pores provoquant un élargissement des pores et une augmentation de leur accessibilité. Cela est montré par le changement de la distribution de la taille des pores qui est favorable aux pores larges (diminution de l'ultra au profit de la microporosité) ;
- formation de fonctions carbone - oxygène qui pourraient bloquer certains micropores<sup>21</sup>.

Mais différents paramètres peuvent influencer les propriétés des cokes lors de la pyrolyse :

*i) les matières minérales :*

Il semblerait que les constituants inorganiques, présents dans le lignite de départ ont une action catalytique durant la pyrolyse conduisant à un élargissement des pores. Cette activité catalytique des cendres dépend de leur composition, de leur concentration et de leur dispersion dans la matrice carbonée. Dans notre étude, ces facteurs semblent être un paramètre clé pour les propriétés adsorbantes des cokes. En effet, la distribution poreuse (micro et mésoporosité) des différents cokes étudiés à une température donnée (700°C) varie en fonction de la nature et de la quantité de cendres présentes dans le lignite de départ. Par exemple, les cokes MO700 et PLO715 contenant respectivement 17 et 24% de cendres ont des volumes poreux (micro plus mésopores) très différents, en faveur du coke PLO715. Dans ce cas, la principale différence se situe au niveau du pourcentage en oxyde de calcium que l'on trouve dans le produit de départ : 5% pour le lignite MO et 24% pour le lignite PLO. Une étude MEB a montré que la distribution de cet oxyde de calcium est homogène dans la matrice carbonée. La présence de cet oxyde augmente la réactivité du coke et développe la porosité (ouverture d'une partie de la microporosité au profit de la mésoporosité). Logiquement, nous observons des surfaces spécifiques plus grandes pour les cokes PLO. Ce pourcentage de cendres élevé est probablement le facteur limitant dans l'obtention de surfaces spécifiques plus grandes en four tournant. En considérant la vitesse de chauffe et la température finale de pyrolyse, le développement du système poreux est probablement en compétition avec les réactions catalytiques secondaires dues à la présence de cendres conduisant à un élargissement des pores.

*ii) la température de pyrolyse :*

Lors de la pyrolyse du lignite en four tournant, nous passons par un optimum qui présente la surface spécifique la plus élevée et un pourcentage en matières volatiles suffisant ( $\approx 10\%$ ). Le

développement de la porosité des cokes en fonction de la température de pyrolyse a été mis en évidence sur les cokes MO. A 650°C, le volume des ultramicropores dû à la dévolatilisation est fixe et reste constant jusqu'à 850°C (0,055 cm<sup>3</sup>/g). Nous montrons ainsi que dans nos conditions, la réactivité (induite partiellement par les matières minérales) n'est pas localisée dans ce type de pores. Par opposition, la distribution des micropores et des mésopores varie dans cet intervalle de température, mettant en évidence un élargissement des pores et une augmentation de leur accessibilité.

iii) *l'effet de l'eau présente dans le lignite :*

Le lignite polonais PLO contient initialement environ 50% d'eau. En considérant le prix du transport du précurseur, nous avons séché le lignite à 110°C afin d'évaporer l'eau adsorbée à la surface et de déterminer son rôle sur les propriétés des cokes. A cette température, il est difficile de supprimer également la totalité de l'eau de constitution. Le coke PLO800sec obtenu présente une distribution poreuse et une surface spécifique proche de celle du coke PLO800 non séché. La forte teneur en eau du lignite, dont l'importance sera mise en évidence avec l'étude des propriétés d'adsorption du coke résultant, ne semble pas induire un processus classique de vapoactivation qui permettrait de développer la microporosité. En effet, en considérant les conditions expérimentales de la pyrolyse en four tournant (loi de chauffe, rotation, composition gazeuse...), nous pouvons exclure la possibilité d'une réaction chimique entre la vapeur d'eau et le solide car le temps de contact n'excède pas 3 minutes à faible température.

Dans la suite de notre étude, seuls les cokes présentés dans le Tableau 2. 14 ont été étudiés. Les propriétés adsorbantes de ces différents cokes ont été déterminées en phase aqueuse et gazeuse. Un post traitement d'oxydation a également été proposé afin de modifier les propriétés de ces cokes.

Nom (origine)	Température de pyrolyse (°C)	Matières Volatiles (%/sec)	Cendres (%)	S <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> ) (m <sup>2</sup> /g)
RE (Colombie)	700	11,9	2,9	122
	900	2	2,9	43
MO (Rép. Tchèque)	650	10	18	188
	700	8,5	17,5	212
	850	5,6	18,0	247
PLO (Pologne)	715	10,3	23,7	231
	790	10,2	23,6	372
	800rep	8,0	25,0	372
	800sec	9,2	16,2	348

Tableau 2. 14 : Récapitulatif des différents cokes étudiés dans la suite.

## 8. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> S.J. Allen, V. Balasundaram, P.M. Armenante, L. Thom, D. Kafkewitz, "Contrasting adsorption exhibited by lignite-based activated carbons", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **64**(3), p.261-268 (1995)
- <sup>2</sup> G.A. Sorial, M.T. Suidan, R.D. Vidic, R.C. Brenner, "Effect of GAC characteristics on adsorption of organic pollutants", *Water Environment Research*, **65**(1), p.53-57 (1993)
- <sup>3</sup> B. Rubio ; M.T. Izquierdo, "Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases.1. non-activated chars", *Carbon*, **35**(7), p.1005-1011 (1997)
- <sup>4</sup> A.A. Izzio ; J.A. DeBarr, C.W. Kruse, "Production of activated char from Illinois coal for flue gas cleanup", *Energy and Fuel*, **11**, p.250-59 (1997)
- <sup>5</sup> Rapport européen, "Transformation des charbons jeunes en cokes réactifs en four tournant", N° 7220-EC/019 (1995)
- <sup>6</sup> M.M Dubinin, "Characterisation of adsorption properties and microporous structures of carbonaceous adsorbents", *Characterization of porous solids*, Ed. K.K Unger, p. 127-137 (1988)
- <sup>7</sup> S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, p. 1723 (1940)
- <sup>8</sup> H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, "Identification of functional groups in surface oxides of carbon", *2nd London Industrial Carbon and Graphite Conference*, (1965)
- <sup>9</sup> H.P. Boehm, "Functional groups on the surfaces of solids", *Angewandte Chemie*, **5**(6), p.533-544 (1966)
- <sup>10</sup> P. Davini, "Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on active carbon : the effect of surface basic groups", *Carbon*, **28**, p.565-571 (1990)
- <sup>11</sup> "Transformation des charbons jeunes en cokes réactifs en four tournant", *European Report number 7220-EC/019* (1995)
- <sup>12</sup> M. Guiliano, G. Mille, J. Kister, J.M. Dou, "Etudes spectroscopiques de charbons (Analyses quantitatives IR et Raman)", *Analysis*, **12**(4), p.201-204 (1984)
- <sup>13</sup> J. Zawadzki, "IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon", *Carbon*, **16**, p.491-497 (1978)
- <sup>14</sup> J. Zawadzki, "Infrared studies of aromatics compounds adsorbed on the surface of carbon films", *Carbon*, **26**(5), p.603-611 (1988)
- <sup>15</sup> P.E. Fanning, M.A. Vannice, "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation", *Carbon*, **31**(5), p.721-730 (1993)

- <sup>16</sup> P.C. Painter, M. Starsinic, E. Squires, A.A. Davis, "Short communication concerning the 1600  $\text{cm}^{-1}$  region in the I.R. spectrum of coal, *Fuel*, **62**, p.742-744 (1983)
- <sup>17</sup> T. V. Verheyen, G. J. Perry, *The Science of Victorian Brown Coal* ; Ed. Dr R. A. Durie, Butterworth-Heinemann Ltd, p.282 (1991)
- <sup>18</sup> A. Karcz ; P. Burmistrz, " The treatment of coke plant waste waters with coke dust from a dry-quenching installation", *Coke Making International*, **7(1)**, p. 49-53 (1995)
- <sup>19</sup> J.B. Parra, J.J. Pis, J.C. De Sousa, J.A. Pajares, R.C. Bansal, "Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons", *Carbon*, **34(6)**, p.783-787 (1996)
- <sup>20</sup> J.B. Parra, J.C. De Sousa, J.J. Pis, , J.A. Pajares, R.C. Bansal, "effect of gasification on the porous characteristics of activated carbons from a semianthracite", *Carbon*, **33(6)**, p.801-807 (1995)
- <sup>21</sup> V.C. Menon, C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, *Extended Abstracts 21st Biennial Conference on Carbon*, Buffalo, 13-18 June, p. 382 (1993)

## **CHAPITRE 3**

*Activation des cokes par un  
post traitement d'oxydation*

---

---

## 1. Introduction

Les coques actifs de four tournant présentent des surfaces spécifiques modestes vis à vis des charbons actifs commerciaux ( $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  vis à vis de valeurs supérieures à  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Une étape d'activation est généralement nécessaire pour augmenter la surface spécifique et/ou modifier l'état de surface notamment par sa fonctionnalisation. L'introduction de groupements oxygénés de surface est alors la méthode la plus simple, dans cette optique. De nombreux réactifs sont décrits pour l'oxydation de surface des solides carbonés.  $\text{HNO}_3$  augmente sensiblement les groupements carboxyliques et phénoliques alors que les groupements carbonyles et basiques diminuent<sup>1,2,3</sup>. Un simple traitement oxydant à l'air<sup>4,5</sup> permet également l'introduction de groupes oxygénés, sans chimiosélectivité cependant.

Pour des raisons de simplicité et d'adaptation au procédé de refroidissement du four tournant, nous avons choisi d'optimiser l'oxydation en phase gaz à l'air.

Dans ce cas, les propriétés de l'oxydant étant fixées, nous pouvons jouer sur deux facteurs pour modifier la surface des coques actifs :

- la température : ce paramètre va jouer d'une part sur la vitesse des réactions d'oxydation, faible en dessous de  $280^\circ\text{C}$  et conduisant au dessus de  $350^\circ\text{C}$  à la gazéification ou à la combustion du coke. D'autre part, au dessus de  $350^\circ\text{C}$ , les fonctions oxygénées évoluent, par exemple par déshydratation (acides carboxyliques adjacents-anhydrides, ou décarboxylation) ;
- le temps : ce paramètre peut induire une sélectivité chimique en favorisant les fonctions thermodynamiquement stables.

Ces deux paramètres sont évidemment liés entre eux. Dans ce chapitre, nous examinerons successivement :

- les méthodes d'analyse des fonctions de surface ;
- l'optimisation de la température ;
- l'optimisation du temps.

## 2. Méthode d'analyse des fonctions de surface par DRIFT

### 2.1. Obtention des spectres infrarouge

#### 2.1.1. Protocole expérimental

Les mesures spectroscopiques ont été réalisées sur un spectromètre Bio Rad FTS 185 équipé d'un détecteur MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) haute sensibilité. Les échantillons sont analysés en réflexion diffuse (DRIFT). Les spectres sont obtenus avec 750 scans, dans la région  $4000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  et avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . La chambre d'analyse est purgée continuellement avec de l'air séché et l'acquisition débute seulement 10 minutes après l'insertion de l'échantillon. Le bromure de potassium est utilisé comme matériel de référence.

Pour l'analyse, l'échantillon est broyé puis mélangé au KBr dans les proportions 5/95 (% en poids) respectivement. Pour la relation de linéarisation entre concentration et réponse spectrale, la fonction de Kubelka-Munk  $f(R_\infty)$  est appliquée aux données spectrales :

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 \cdot R_\infty} = \frac{2,303 \cdot \epsilon \cdot c}{s}$$

$R_\infty$  : rapport du spectre en réflexion diffuse de l'échantillon sur le spectre obtenu dans les mêmes conditions d'un composé non-absorbant en infrarouge, tel le KBr utilisé comme référence ;

$\epsilon$  : adsorption molaire ;

$c$  : concentration de l'échantillon ;

$s$  : coefficient de diffusion.

La fonction de Kubelka-Munk s'applique seulement dans les cas où le coefficient de diffusion reste constant. Cela implique que certains paramètres comme la taille des particules, la densité de charge doivent rester constants<sup>6,7,8</sup>. Par conséquent, une attention toute particulière a été portée à la préparation des échantillons à analyser.

### 2.1.2. Influence de l'eau atmosphérique sur les spectres

Les matériaux carbonés comme les coques donnent des signaux de faibles intensités en absorbance et par conséquent, il est nécessaire d'éviter la présence des bandes dues à l'eau atmosphérique. Quelques bandes sont toujours visibles même à très faible concentration. Ces bandes peuvent induire des erreurs dans l'interprétation des spectres, spécialement dans le domaine 1850-1620  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3. 1). Nos spectres ont donc été enregistrés en "single beam" à différents temps d'attente. Il est alors possible de sélectionner le spectre dont les bandes rotationnelles et vibrationnelles de la vapeur d'eau sont les plus faibles. Pour finir, un traitement de lissage permet de réduire ces bandes. Un exemple de spectre avant et après lissage est donné sur la Figure 3. 1.

## 2.2. Interprétation des spectres

### 2.2.1. Domaine étudié : 1890-1505 $\text{cm}^{-1}$

Pour suivre l'évolution de l'oxydation, nous nous sommes intéressés aux bandes d'adsorption spécifique des liaisons carbone-oxygène. Mais, la partie du spectre correspondant aux vibrations C-O des éthers ne peut être utilisée car la résolution y est faible et cette région

correspond aux bandes dues aux matières minérales qui peuvent interférer. Sur la Figure 3. 2 nous donnons le spectre des cendres du coke RE700.

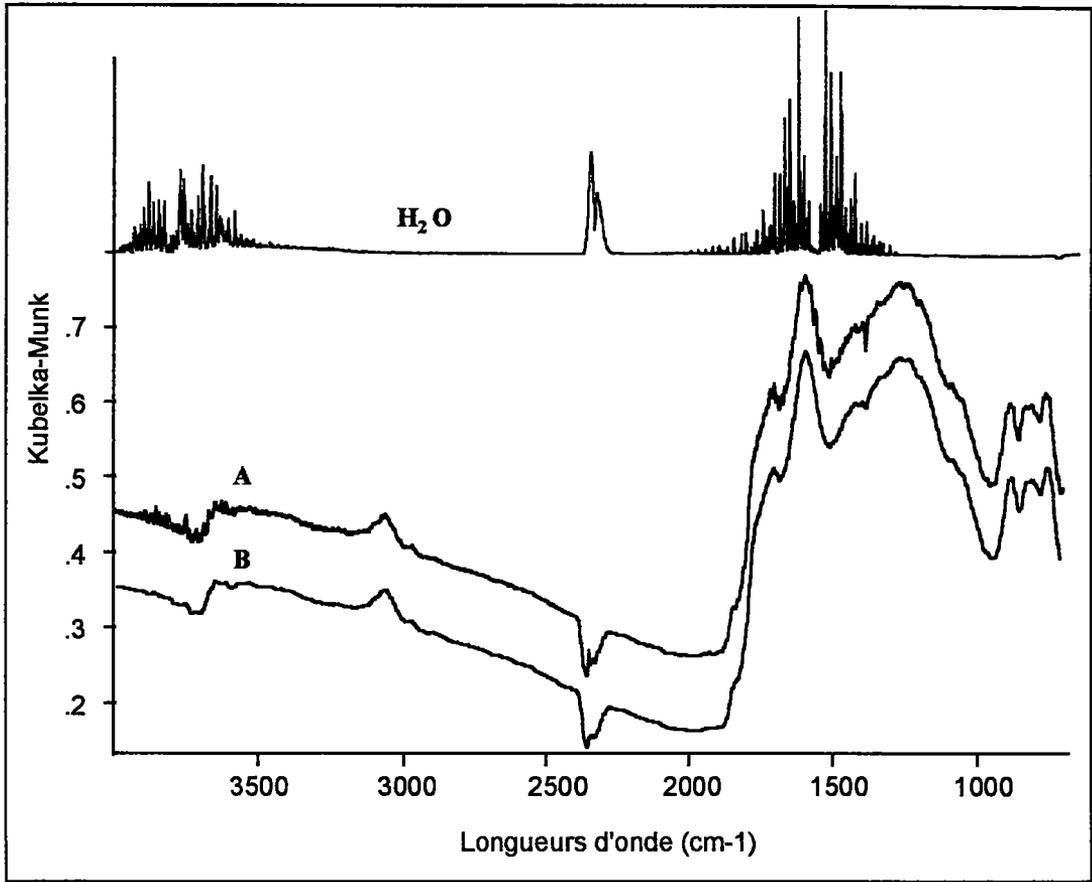


Figure 3. 1 : Spectres DRIFT de l'eau atmosphérique et du coke RE700 oxydé.

A- spectre initial

B- spectre après un traitement de lissage

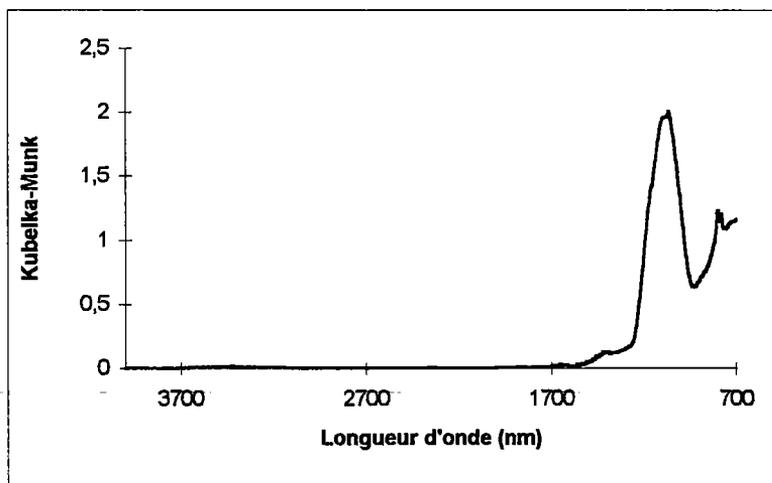


Figure 3. 2 : Spectre DRIFT des cendres du coke.

Ainsi, le domaine  $1850-1620\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence C=O des carbonyles a été choisi. La désomation est réalisée dans la région  $1890-1505\text{ cm}^{-1}$ . Cette zone est extraite du spectre global et soumise à une correction de la ligne de base qui sera répétée sur chaque échantillon en utilisant les mêmes points. Pour déterminer le nombre de bandes présentes dans cette région et évaluer la largeur à mi-hauteur, la dérivée seconde du spectre est utilisée<sup>9</sup>. Dans la littérature<sup>10,11,12,13</sup>, le même protocole est appliqué pour l'identification des différentes vibrations. Les paramètres obtenus par moyenne des huit échantillons et représentant différentes étapes de l'oxydation sont utilisés : le nombre, la position et la largeur à mi-hauteur des bandes sont fixés.

### 2.2.2. Normalisation des spectres

Pour faciliter la comparaison des différents résultats, une normalisation des spectres dans la région  $1890-1505\text{ cm}^{-1}$  est appliquée. Pour cela, l'intensité de chaque point (calculée par la relation de Kubelka Munk) est divisée par l'aire de la bande<sup>14</sup> située dans la zone  $1601-1608\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée aux vibrations de valence des cycles aromatiques<sup>10,15,16</sup>. Le choix de cette référence peut se justifier en se référant à la structure de nos échantillons. Les coques issus de la pyrolyse à  $700-800^\circ\text{C}$  sont constitués essentiellement de couches polyaromatiques larges. Ainsi, les vibrations de valence des cycles s'observent seulement sur les bords ou au niveau des défauts dus à la présence d'hétéroatomes ou de ponts aliphatiques. En outre, les sites réactifs de ces structures sont situés sur les bords des couches. Par conséquent, nous pouvons supposer que les vibrations de valence des cycles aromatiques peuvent être liées au nombre de sites actifs pouvant être oxydés. Après la normalisation, il sera donc possible de suivre l'évolution des groupements carbonyles dans la région  $1890-1580\text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.3. Attribution des bandes

Sur la Figure 3. 3 (spectre du coke RE700 oxydé à  $260^\circ\text{C}$  pendant 140 minutes), douze bandes ont été identifiées à l'aide de la courbe de la dérivée seconde dans la zone  $1890-1505\text{ cm}^{-1}$ . Sur cet exemple, la position de la bande à  $1748\text{ cm}^{-1}$  a été déterminée sur un autre spectre et les bandes  $1846$  et  $1809\text{ cm}^{-1}$  sont absentes sur les coques non oxydés. Pour obtenir cette division, les bandes les plus représentatives, qui se retrouvent sur tous les spectres, ont été sélectionnées. Elles ont été choisies en tenant compte du fait que certains pics observés sur la courbe de la dérivée seconde proviennent des bandes de l'eau restante. Il faut noter que l'ajout de bandes supplémentaires pourrait conduire à de multiples solutions lors de la désomation en terme de hauteur de bandes ou de largeur entre deux bandes adjacentes sur un même spectre.

Pour la détermination du modèle de désomation, la position et la largeur à mi-hauteur de chaque bande ne peuvent varier que dans un intervalle restreint, qui a été déterminé par analyse des différentes courbes de dérivée seconde. Le Tableau 3. 2 donne les différents intervalles

utilisés. La forme des bandes obtenues est de type gaussien ou un mélange lorentzien et gaussien. Par conséquent, seule la hauteur des bandes pourra varier librement.

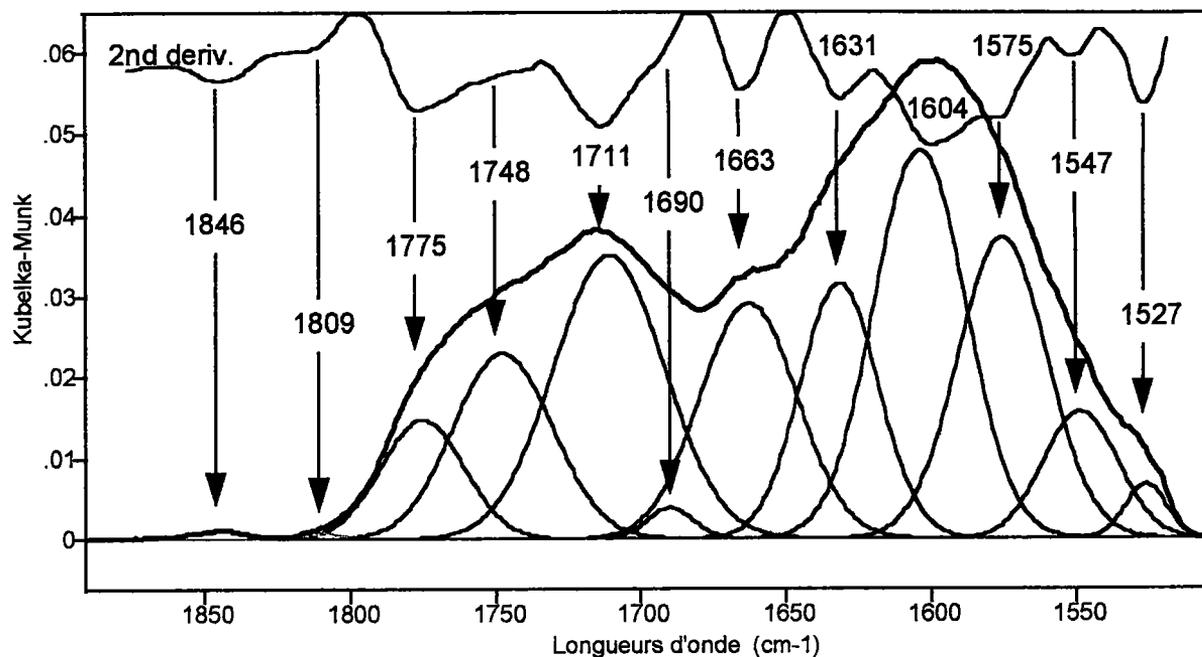


Figure 3. 3 : Détermination des différentes bandes dans la région 1890-1505  $\text{cm}^{-1}$  (désommation).

Intervalle de longueurs d'onde au sommet du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur maximale à mi-hauteur du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )
1842-1848	26
1809-1816	33
1773-1781	37
1742-1750	40
1708-1716	45
1682-1690	32
1655-1663	41
1629-1636	35
1601-1608	47
1572-1580	40
1545-1552	35
1526-1530	22

Tableau 3. 1 : Intervalles imposés pour la position et la largeur à mi-hauteur des différentes bandes.

Les différentes bandes résultant de la désomation dans la zone  $1890-1505\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence spécifiques comme suit (Figure 3. 3)<sup>10,11,17,18</sup> :

- $1860-1750\text{ cm}^{-1}$  : 4 bandes attribuées aux lactones et aux anhydrides ;
- $1750-1680\text{ cm}^{-1}$  : 2 bandes dues aux cétones, carboxyles et esters ;
- $1680-1620\text{ cm}^{-1}$  : 2 bandes dues aux cétones conjuguées et aux quinones ;
- $1620-1510\text{ cm}^{-1}$  : 4 bandes attribuées aux vibrations de valence des cycles aromatiques.

### 3. Optimisation de la température

#### 3.1. Protocole expérimental d'oxydation

*Remarque* : l'optimisation des conditions expérimentales a été effectuée sur le coke RE700.

Pour ce traitement d'oxydation, les cokes sont introduits dans une colonne en verre, placée dans un four tubulaire. La colonne en verre (diamètre 35 mm, longueur 500 mm) permet à l'échantillon d'être traversé par un gaz lors du traitement (Figure 3. 4). Un thermocouple est placé à l'intérieur de la colonne afin de déterminer la température de l'échantillon. Une différence de  $7^{\circ}\text{C}$  est observée entre la température de programmation du four et la température réelle du coke.

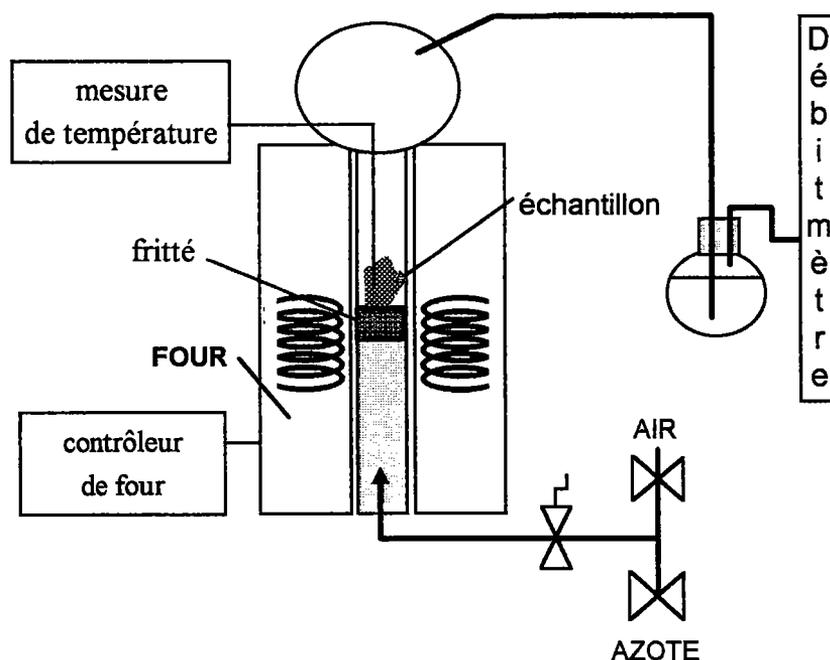


Figure 3. 4 : Montage d'oxydation.

Le traitement thermique peut être décomposé en trois étapes :

- 1<sup>ère</sup> étape : augmentation de la température sur quatre rampes jusqu'à la température désirée. Au cours de cette étape, l'échantillon est placé sous un courant d'azote. Quatre rampes avec des vitesses de chauffe décroissantes sont utilisées pour éviter de dépasser la température de traitement ;

- 2<sup>ème</sup> étape : lorsque la température d'oxydation est atteinte, l'azote est remplacé par l'air. Pendant cette étape, la température reste constante. La durée de l'oxydation dépend de la procédure expérimentale ;

- 3<sup>ème</sup> étape : le four est arrêté et l'air est remplacé par l'azote. L'échantillon reste dans la colonne jusqu'à température ambiante.

Pour les trois étapes et quel que soit le gaz utilisé, le débit est réglé à 150 ml/min. Un débit plus important pourrait provoquer une combustion partielle de l'échantillon lors du traitement à l'air. Les paramètres température et durée de la deuxième étape (oxydation) ont été optimisés pour ce traitement d'oxydation. La température de traitement est un point très important pour cet objectif. En effet, au-dessus de 350°C, certaines fonctions oxygénées sont thermiquement instables<sup>19</sup> et en dessous de 250°C les cinétiques de formation sont faibles.

Dans un premier temps, huit tests à différentes températures d'oxydation sont réalisés : tous les 10°C entre 260° et 330°C. La Figure 3. 5 donne la programmation du four pour une température d'oxydation de 320°C. Le temps d'oxydation est fixé à 140 minutes. Dans un deuxième temps, l'optimisation de la durée de l'oxydation sera déterminée par analyse thermogravimétrique.

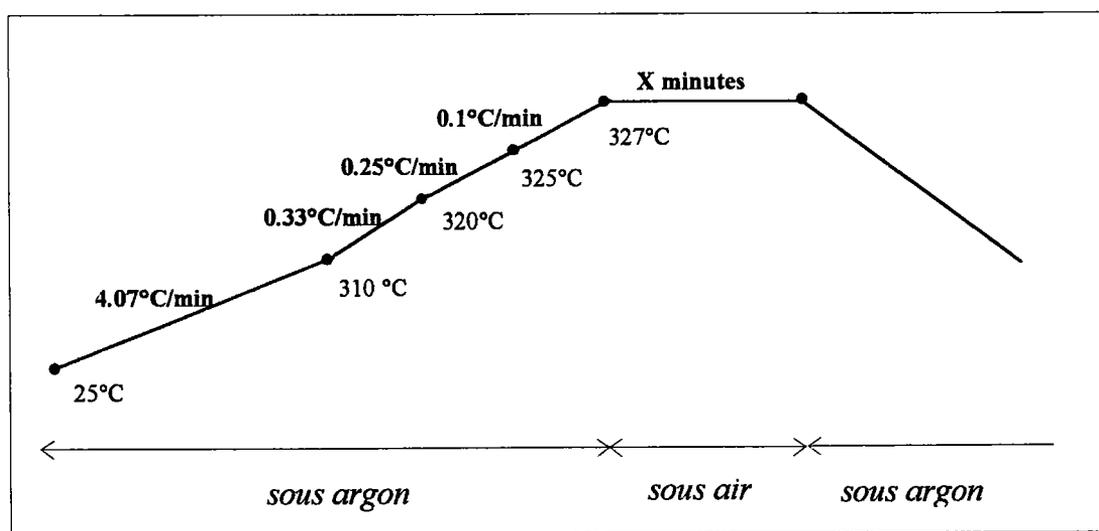


Figure 3. 5 : Programme de montée en température lors de l'oxydation.

### 3.2. Résultats

La Figure 3. 6 donne les spectres obtenus à différentes températures d'oxydation dans la région 1890-1505  $\text{cm}^{-1}$ . Nous pouvons noter une augmentation de la région 1890-1680  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux groupements carbonyles. Pour évaluer le changement de chaque groupement fonctionnel avec la température, une méthode de désomation, dont le principe a été rappelé précédemment est appliquée dans la région 1890-1505  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats sont résumés sur la Figure 3. 7. Sur cette figure, l'axe des ordonnées donne une aire relative (rapport entre l'aire de la région considérée et l'aire obtenue dans la région des C=C aromatiques).

Nous observons une augmentation de l'aire des lactones, des anhydrides mais également des cétones, des carboxyles et des esters en fonction de la température d'oxydation jusqu'à 320°C. En effet, à 330°C, une diminution ou une stabilisation des fonctions oxygénées est observée.

L'intervalle 320-330 semble être le plus approprié pour créer un maximum de fonctions oxygénées en surface du coke RE700, pris comme échantillon de référence. Cependant, ce domaine étant proche des températures de dégradation de certaines fonctions (acides carboxyliques par exemple), nous avons choisi pour l'ensemble des échantillons de se placer à 320°C. La température de travail étant fixée, la durée optimale de l'oxydation a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG).

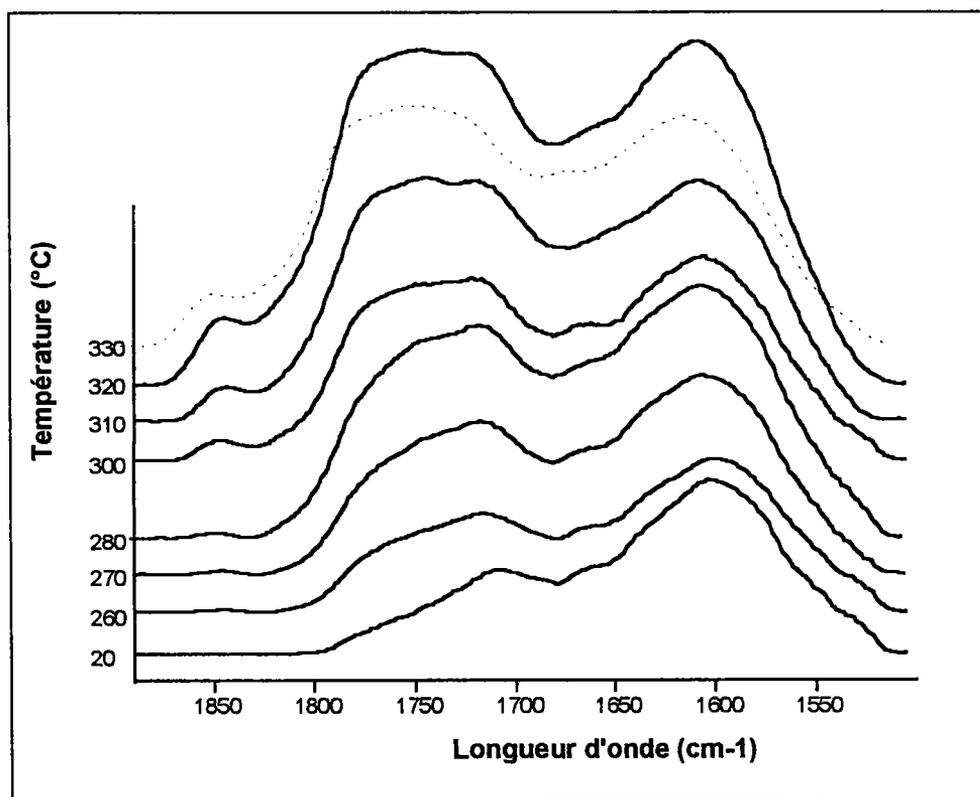


Figure 3. 6 : Spectres DRIFT dans la région 1890-1505  $\text{cm}^{-1}$  obtenus à différentes températures d'oxydation.

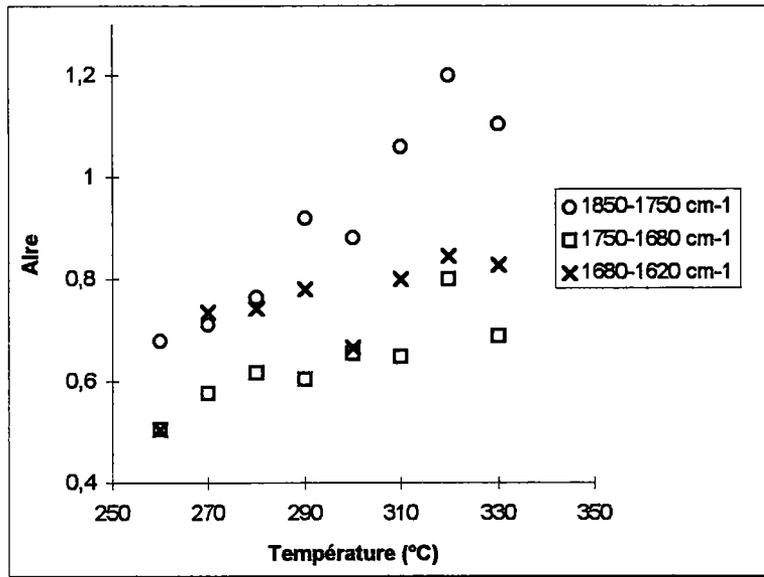


Figure 3. 7 : Evolution des aires de différents domaines en fonction de la température d'oxydation.

## 4. Optimisation du temps

Les différents échantillons sont analysés par analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'étudier le comportement des cokes lors de l'oxydation à l'air et de déterminer la durée du traitement d'oxydation. Le programme de montée en température est semblable à celui utilisé dans le four tubulaire (Figure 3. 5).

### 4.1. Détermination de la durée de l'oxydation

La durée de l'oxydation a été fixée pour l'ensemble des échantillons à 40 minutes. Pour cela, nous nous sommes basés sur des travaux récents, développés au laboratoire et concernant l'oxydation de matériaux carbonés type microbilles de carbone<sup>20</sup>. Ce temps d'oxydation faible permet également d'envisager son adaptation au niveau pilote. Par la suite, nous allons donc oxyder tous nos cokes à 320°C pendant 40 minutes. Les essais ont été effectués sur le coke RE700 oxydé à 320°C. Le thermogramme ATG de ce coke (Figure 3. 8) montre une prise de masse de 0,6%. Nous constatons que rapidement la prise de masse est stabilisée.

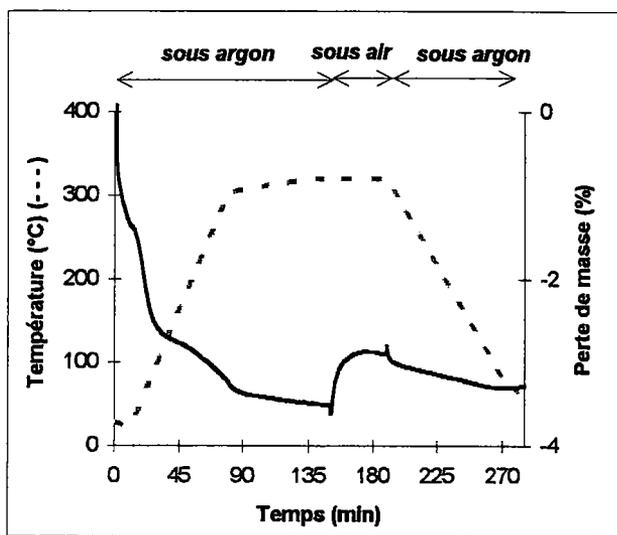


Figure 3. 8 : Thermogramme ATG du coke RE700 obtenu par oxydation à 320°C.

#### 4.2. Oxydation des différents cokes par ATG

La Figure 3. 9 et la Figure 3. 10 donnent respectivement les thermogrammes des cokes PLO790 et MO700 obtenus par oxydation sous air pendant 40 minutes (la montée en température et le refroidissement du coke se font sous atmosphère inerte). Les évolutions des pertes de masse des échantillons lors de l'oxydation par ATG et dans le four tubulaire sont résumées sur la Figure 3. 11 (résultats ATG) et la Figure 3. 12 (four tubulaire). La consommation de carbone pendant l'oxydation dans cet intervalle de température est pratiquement nulle et la faible perte est due d'une part au départ de l'eau et d'autre de part à la dégradation de certains groupements oxygénés sous forme de CO<sub>2</sub>.

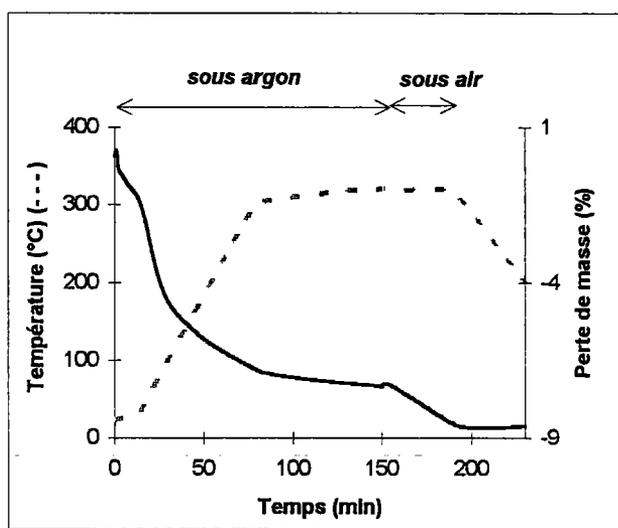


Figure 3. 9 : Thermogramme ATG du coke PLO790 obtenu par oxydation à 320°C.

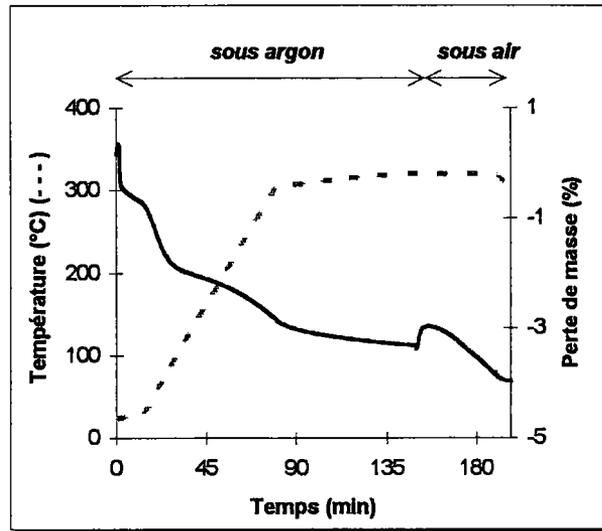


Figure 3. 10 : Thermogramme ATG du coke MO700 obtenu par oxydation à 320°C.

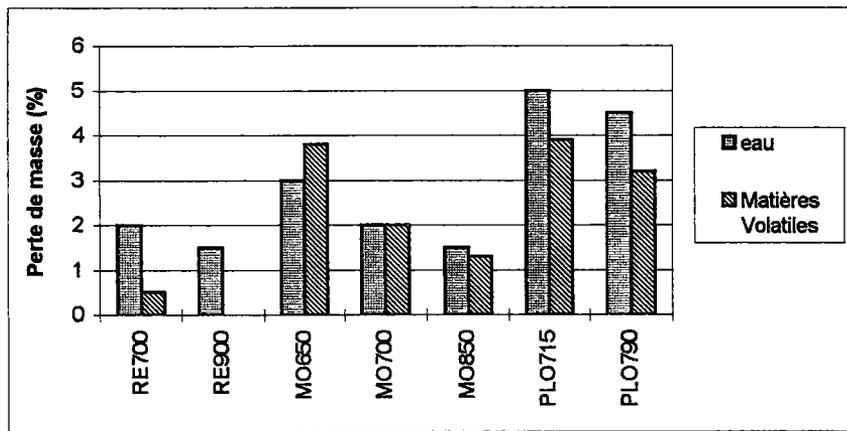


Figure 3. 11 : Bilan matières (mesuré par ATG) lors de l'oxydation des coques .

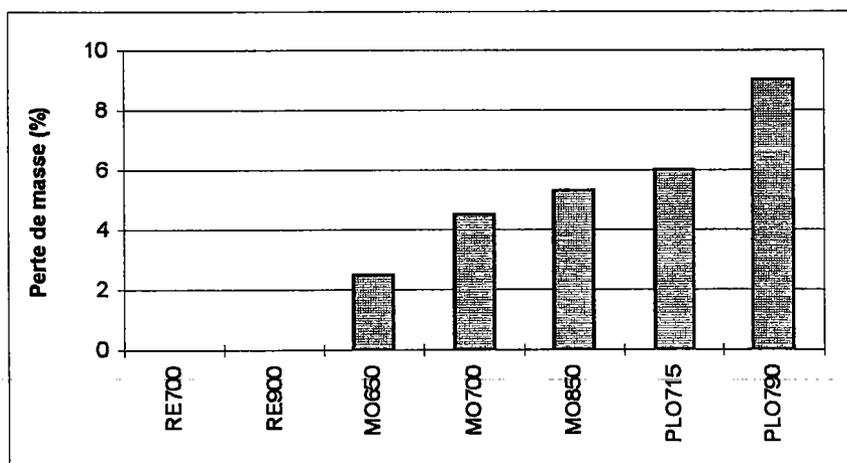


Figure 3. 12 : Bilan matières lors de l'oxydation des coques dans le four tubulaire.

Les thermogrammes obtenus avec les différents cokes peuvent être décomposés en trois parties, correspondant à des variations de masse de différentes magnitudes :

- pour des températures inférieures à 200°C : perte d'eau ;
- entre 200 et 300°C : perte d'une partie des matières volatiles présentes dans le coke. Le pourcentage varie en fonction de la température finale de pyrolyse du coke. Plus la température est élevée, plus ce pourcentage sera faible, voire nul avec le coke RE900 ;
- à 320°C, température d'oxydation : lors du changement d'atmosphère (l'argon est remplacé par de l'air), le comportement du coke varie. Il faut noter que si l'atmosphère reste inchangée à 320°C, aucune prise ou perte de masse n'a été observée. Par contre, avec le coke RE700, une variation positive de la masse est observée (+0,6%). Le phénomène inverse a lieu avec les cokes PLO790 et MO700 (par exemple, -2,5% pour le coke PLO790).

L'oxydation à 320°C conduit à une consommation plus ou moins importante de carbone pour tous les cokes sauf pour le RE700 où une prise de masse est observée en ATG (+0,6%) (Figure 3. 8). Les pertes de masse exprimées tiennent compte de la déshydratation des échantillons qui varie en fonction du coke de 1,5 à 5% (Figure 3. 11). Notons que le coke PLO libère encore une quantité importante d'eau de constitution durant cette phase d'oxydation. Les différences obtenues par les deux techniques d'oxydation sont probablement liées aux conditions expérimentales sensiblement différentes mais également à l'hétérogénéité des prises d'échantillons (30 mg pour l'ATG et 5 g pour le four tubulaire) dont certains contiennent jusqu'à 25% de minéraux. Il faut noter le cas particulier du coke RE900 dont la variation de masse est quasi nulle. Ceci s'explique par la faible proportion en matières volatiles et une texture figée à cette température.

## 5. Essai d'oxydation à l'échelle du pilote

Nous venons de déterminer les conditions expérimentales permettant l'apparition de groupements fonctionnels oxygénés sans consommation notable de carbone. Les paramètres ont également été retenus pour leur facilité de mise en oeuvre à l'échelle du laboratoire et la possibilité d'une adaptation au four tournant. Nous avons choisi de réaliser cette oxydation au four tournant pendant la phase de refroidissement du coke dans le tube d'extinction par injection d'air chaud. L'extinction était réalisée auparavant par arrosage d'eau. Le temps de séjour du coke est d'environ quinze minutes en passant de 800°C à 70°C (Figure 3. 13).

Quelques caractéristiques du coke sont résumées dans le Tableau 3. 2. Par comparaison avec le coke PLO790, nous constatons que la plus grande différence se situe au niveau du pourcentage en cendres. De plus, la surface spécifique ne semble pas évoluer favorablement car après oxydation nous avons une diminution d'environ 10%. Ceci est probablement lié aux difficultés techniques de gestion des paramètres du four tournant tels que le débit et surtout la température de l'air chaud.

Nom	Température de pyrolyse (°C)	Matières volatiles (%)	Cendres (%)	S <sub>BET</sub> (N <sub>2</sub> ) m <sup>2</sup> /g
PLO790	790	10,2	23,6	372
PLO800 ox CPM	800	8,5	16,4	340

Tableau 3. 2 : Quelques caractéristiques des coques de four tournant (CPM).

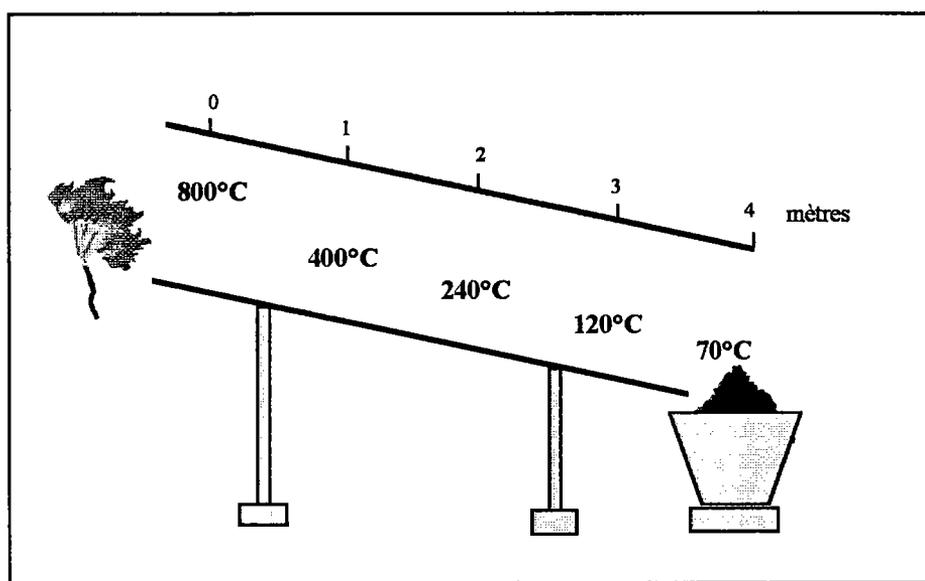


Figure 3. 13 : Evolution de la température dans le tube d'extinction.

## 6. Résultats

### 6.1. La porosité

#### 6.1.1. Evolution de la surface spécifique BET

La détermination BET de la surface spécifique des matériaux poreux et non poreux se fait conventionnellement à l'aide des isothermes d'adsorption à 77 K de l'azote (température d'ébullition de l'azote). Avant chaque mesure, les coques sont broyés et tamisés à une granulométrie comprise entre 3,15 et 5 mm. Ils sont ensuite oxydés dans le four tubulaire à 320°C. Les surfaces spécifiques des différents coques ont été mesurées au CPM. Les volumes d'azote adsorbés ont été déterminés à 77 K en augmentant progressivement la pression dans l'intervalle 0-730 Torr. La masse de l'échantillon est d'environ 1 g. Les courbes  $V_{ads}$  (volume adsorbé) en fonction de la pression relative sont données sur la Figure 3. 14. Ce sont des isothermes de type I, correspondant à des matériaux microporeux. Après oxydation, l'examen des courbes isothermes semble indiquer une évolution très sensible des volumes adsorbés pour

des pressions relatives  $P/P_0$  inférieures à 0,2 c'est-à-dire dans le domaine de la microporosité généralement invoquée pour expliquer l'adsorption (possibilité d'interactions multiples sur l'adsorbant par chevauchement des potentiels d'adsorption des parois opposées). Cette augmentation non négligeable n'est pas observée avec le coke PLO790. Dans ce cas les isothermes du coke initial et du coke oxydé se superposent.

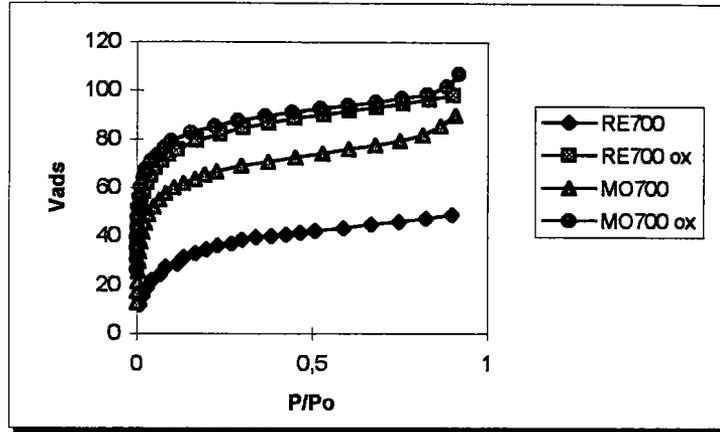


Figure 3. 14a : Evolution de la porosité pour les coques RE700 et MO700.

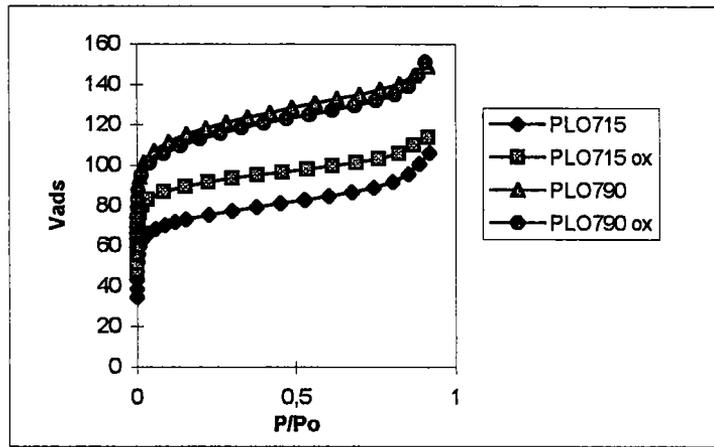


Figure 3. 14b : Evolution de la porosité pour les coques PLO.

L'équation BET dont le développement est donné dans le premier chapitre est appliquée à ces isothermes afin de déterminer la surface spécifique des différents échantillons. La Figure 3. 15 résume les résultats obtenus avec les coques.

Généralement, la surface spécifique augmente après le traitement d'oxydation. Cette augmentation est très importante dans le cas du coke RE700 (+ 134 m<sup>2</sup>/g), et plus faible pour les autres coques (+ 57 m<sup>2</sup>/g pour le coke MO700 par exemple). Par contre la surface spécifique du coke PLO790 n'augmente pas après oxydation, nous pouvons même observer une légère baisse (- 15 m<sup>2</sup>/g). Nous constatons ainsi que plus la perte de masse est grande à l'oxydation, plus l'augmentation de la surface spécifique est faible jusqu'à diminuer pour le coke PLO790.

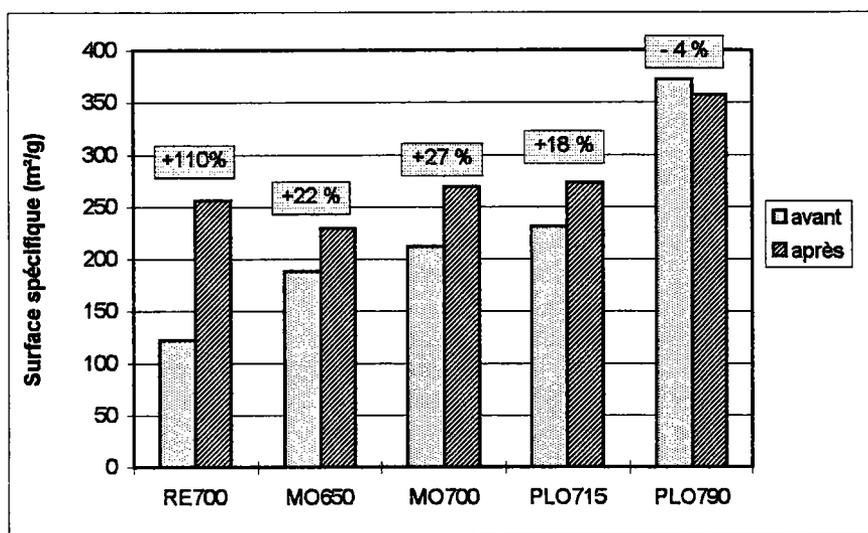


Figure 3. 15 : Evolution de la surface spécifique après le traitement d'oxydation.

### 6.1.2. Evolution de la distribution des pores des coques tchègue et colombien

Les isothermes obtenus au benzène et au dioxyde de carbone permettent de déterminer la distribution des pores de chaque échantillon. La Figure 3. 16 et la Figure 3. 17 résument les volumes poreux des coques avant et après oxydation.

Les deux types de coke présentent des volumes microporeux (pores < 2 nm) pratiquement identiques. Il faut noter tout de même avec les coques MO, une légère augmentation de ce volume en augmentant la température de pyrolyse.

L'oxydation du coke à l'air à basse température en laboratoire conduit à une diminution des ultramicropores au profit des micropores. Pour les coques RE700 et MO650, aucune variation entre les volumes adsorbés avant et après oxydation n'est observée. Ce n'est pas le cas des coques MO700 et MO850. L'augmentation de  $V_{ads}$  après le traitement thermique est probablement due à l'ouverture de la porosité qui était inaccessible précédemment.

Dans tous les cas, la surface spécifique  $S_{BET}$  déterminée au benzène augmente après oxydation (Tableau 3. 3). Cette augmentation est de 2,75 fois pour le coke RE700 et 2,01, 2,38, 2,22 fois pour les coques MO650, MO700 et MO850 respectivement. Par conséquent, dans tous les cas, la surface spécifique est au moins doublée après oxydation. La surface des mésopores augmente également (surtout les plus fins 2-3 nm) mais reste toujours très inférieure à celle des micropores.

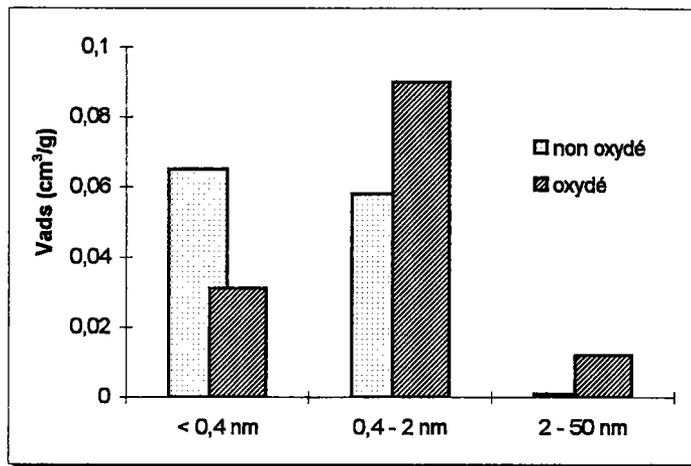


Figure 3. 16 : Distribution des pores du coke RE700

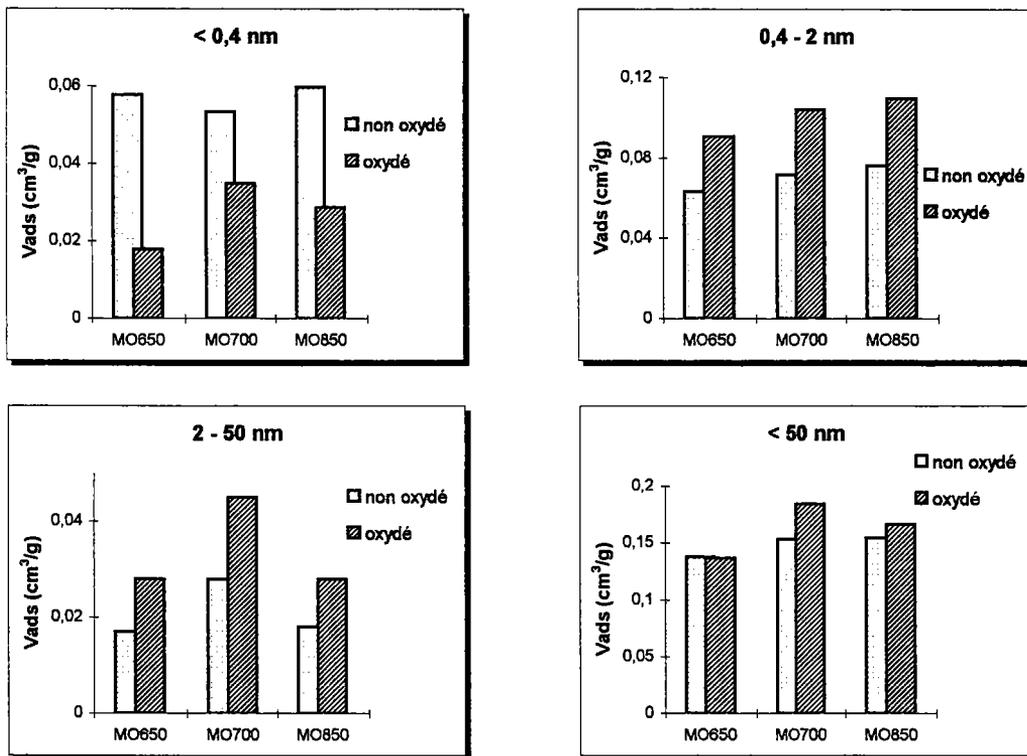


Figure 3. 17 : Comparaison des volumes poreux pour les différents coques provenant du lignite tchèque.

	S <sub>BET</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	S <sub>ultramic</sub> (<0,4 nm)	S <sub>mic</sub> (0,4-2 nm)	S <sub>mes</sub> (2-50 nm)	S <sub>2-3 nm</sub>	S <sub>3-5 nm</sub>	S <sub>5-10 nm</sub>	S <sub>10-50 nm</sub>
m <sup>2</sup> /g								
RE700	<b>40</b>	<b>171</b>	<b>160</b>	1	1	0	0	0
RE700 ox	<b>110</b>	<b>81</b>	<b>249</b>	7	5,1	1,4	0,4	0,1
MO650	<b>67</b>	<b>151</b>	<b>175</b>	7,5	5,0	1,4	0,6	7,5
MO650 ox	<b>135</b>	<b>47</b>	<b>250</b>	13	8,8	2,0	1,2	0,8
MO700	<b>74</b>	<b>140</b>	<b>198</b>	9	5,3	1,8	1,1	1
MO700 ox	<b>176</b>	<b>92</b>	<b>287</b>	16	10,0	3,0	1,5	1,5
MO850	<b>98</b>	<b>157</b>	<b>211</b>	6	3,4	1,1	0,4	0,9
MO850 ox	<b>218</b>	<b>75</b>	<b>302</b>	12	8,0	2,3	0,6	1,0

Tableau 3. 3 : Paramètres caractérisant la porosité des coques non oxydés et oxydés à l'échelle du laboratoire.

### 6.1.3. Evolution de la distribution des pores des coques polonais PLO

Le coke PLO790 montre bien une augmentation du volume microporeux qui s'accompagne d'une diminution du volume des ultramicropores (Figure 3. 18). D'autre part, les observations faites sur l'oxydation des coques RE et MO à l'échelle laboratoire restent valables pour le coke PLO (§ 6.1.2). Il faut noter que le volume microporeux du coke PLO790 est plus important (+ 35%) que celui du coke RE700 par exemple.

En ce qui concerne l'oxydation à l'échelle pilote, peu de différences (par rapport au coke PLO790) au niveau de la porosité sont observées (Figure 3. 18, Tableau 3. 4). Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène :

- la granulométrie du coke est différente. L'oxydation ne se fait qu'à la surface du coke car le temps de contact des gaz avec la surface du coke est trop faible ;
- la température est trop élevée, les liaisons aliphatiques restantes mais également une partie de la structure aromatique vont s'oxyder davantage pour produire des groupements oxygénés, qui pourrait avoir tendance à bloquer les pores <sup>21</sup>.

La Figure 3. 19 et le Tableau 3. 4 donnent l'évolution de la porosité dans le cas du coke PLO800 sec. Les observations faites sur l'oxydation des autres coques restent valables : diminution des ultramicropores au profit des micropores et légère augmentation des mésopores.

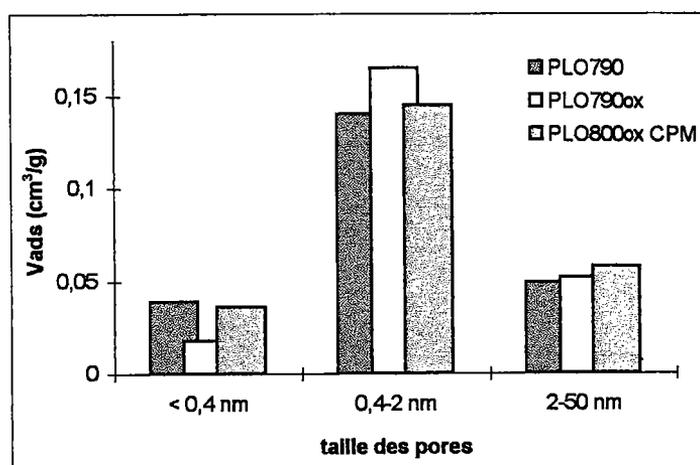


Figure 3. 18 : Distribution poreuse des coques PLO.

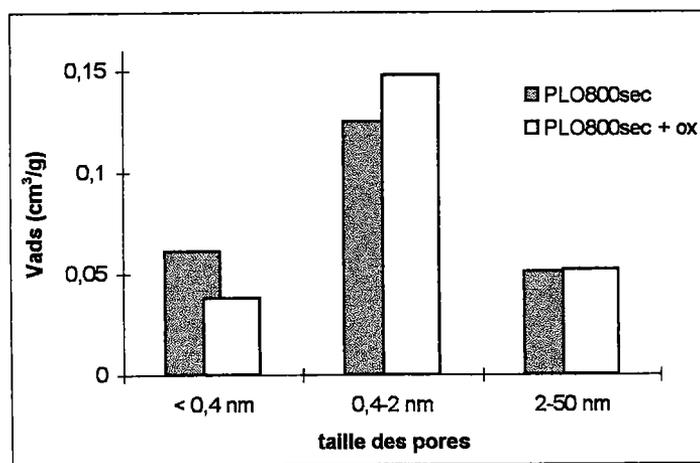


Figure 3. 19 : Distribution des pores du coke PLO800 sec avant et après oxydation.

	S <sub>BET</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	S <sub>ultramic</sub> (<0,4 nm)	S <sub>mic</sub> (0,4-2 nm)	S <sub>mes</sub> (2-50 nm)	S <sub>2-3 nm</sub>	S <sub>3-5 nm</sub>	S <sub>5-10 nm</sub>	S <sub>10-50 nm</sub>
	m <sup>2</sup> /g							
PLO790	290	<b>102</b>	<b>387</b>	18	<b>11,3</b>	3,2	1,6	1,6
PLO790 ox (laboratoire)	400	<b>47</b>	<b>456</b>	20	<b>12,6</b>	3,2	2,2	1,6
PLO800 ox CPM (pilote)	317	<b>95</b>	<b>400</b>	21	<b>13,9</b>	3,1	1,6	2,2
PLO800 sec	221	<b>160</b>	<b>345</b>	14	<b>8,3</b>	2,6	1,2	2,0
PLO800 sec + ox	314	<b>100</b>	<b>410</b>	17	<b>10,7</b>	3,1	1,6	2,0

Tableau 3. 4 : Paramètres caractérisant la porosité des coques oxydés à l'échelle du laboratoire et du pilote.

## 6.2. Détermination des fonctions oxygénées de surface

### 6.2.1. Mesure du pH

Le pH de la surface des coques est déterminé en utilisant le protocole expérimental décrit dans le chapitre précédent. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3. 5 et sur la Figure 3. 20.

Cokes	pH
RE700 ox	7,31
MO650 ox	4,42
MO700 ox	6,55
MO850 ox	5,00
PLO715 ox	8,37
PLO790 ox	8,30
PLO800 rep + ox	8,31
PLO800 sec + ox	8,49

Tableau 3. 5 : Mesures du pH des coques oxydés.

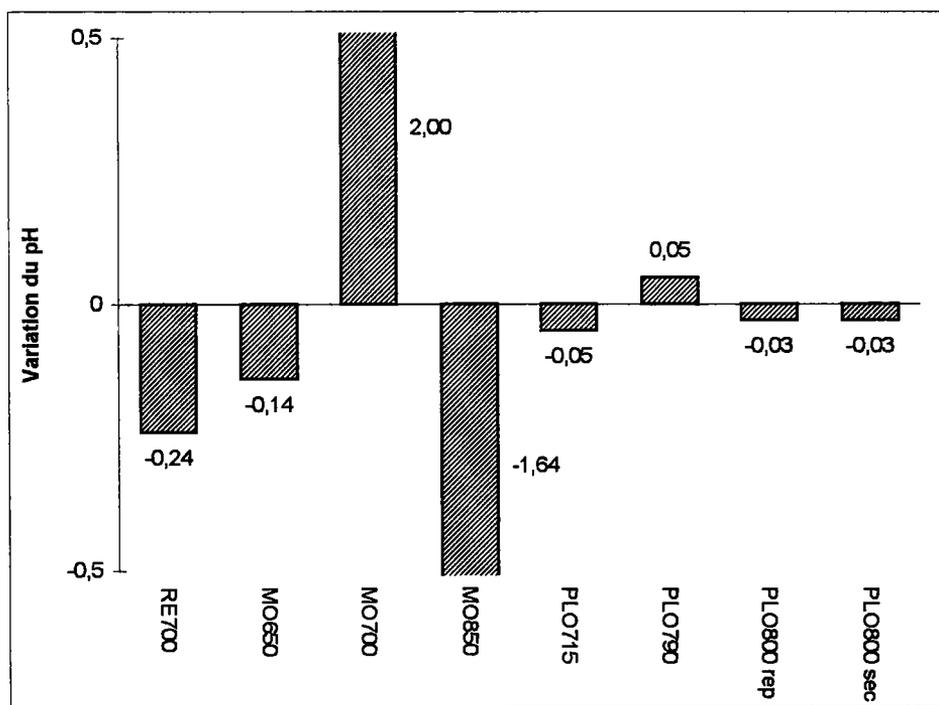


Figure 3. 20 : Variation du pH après un traitement d'oxydation (non oxydé - oxydé).

L'influence de l'oxydation sur le pH d'un coke varie en fonction de l'origine de ce coke :

- pour le coke RE700, une diminution de 0,24 est observée, mais le pH reste toujours basique (pH de l'eau distillée = 5,9) ;
- pour les coques MO, il est difficile de prévoir le pH. En effet une forte variation positive ou négative est observée. Ainsi, après oxydation, le coke MO850 s'est acidifié (pH = 5) alors que le coke MO700 se rapproche de la neutralité (pH = 6,55) ;
- pour les coques PLO, les variations de l'ordre de 0,05 peuvent être attribuées aux erreurs expérimentales. Le pH basique du coke oxydé ne diffère pas du coke initial (pH = 8,4).

### 6.2.2. Mesure des fonctions basiques

Les résultats obtenus selon les deux méthodes (Davini<sup>22</sup> et Boehm<sup>23</sup>) sont donnés dans le Tableau 3. 6 et la Figure 3. 21. Dans tous les cas, nous pouvons constater que le traitement d'oxydation augmente la quantité de fonctions basiques présentes à la surface du coke. Cette variation est comprise entre 0,02 et 0,05 meq/g pour le dosage selon Davini et entre 0,3 et 0,5 meq/g pour le dosage selon Boehm. Un facteur dix est observé entre les deux méthodes.

Nous pouvons noter que l'évolution des fonctions basiques à la surface des coques est du même ordre de grandeur pour tous les échantillons étudiés.

Cokes	Concentration (méq/g) selon Davini	Concentration (méq/g) selon Boehm
RE700 ox	0,04	0,58
MO650 ox	0,04	n.d.
MO700 ox	0,06	0,6
MO850 ox	0,04	n.d.
PLO715 ox	0,19	1,7
PLO790 ox	0,22	1,94
PLO800 rep + ox	0,23	n.d.
PLO800 sec + ox	0,19	n.d.

(n.d. : non déterminé)

Tableau 3. 6 : Concentrations des fonctions basiques présentes à la surface des coques oxydés.

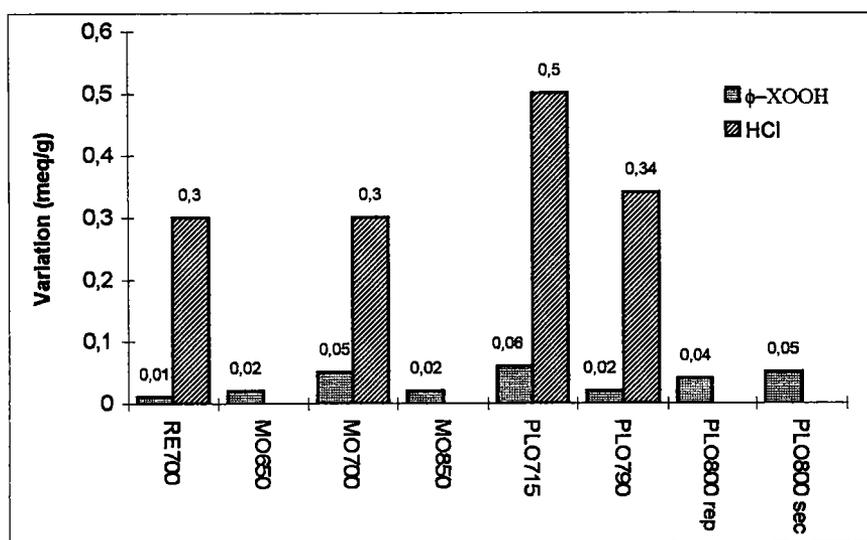


Figure 3. 21 : Evolution des fonctions basiques après le traitement d'oxydation.

### 6.2.3. Mesure des fonctions acides

Les résultats obtenus par la méthode de Boehm avec les différents coques sont reportés dans le Tableau 3. 7 et la Figure 3. 22.

Dans tous les cas, l'oxydation provoque une augmentation de la quantité des groupements oxygénés de type acide en surface. Nous pouvons constater (avec une précision relative) que dans nos conditions, l'augmentation des groupements carboxyliques (+ 0,1 meq/g pour le coke RE700 à + 0,35 meq/g pour le coke PLO790) et des carbonyles (+ 0,27 meq/g pour le coke RE700 à + 0,6 meq/g pour le coke PLO790) est importante. Par contre, les groupements phénoliques et lactones varient peu.

	RE700 ox	MO700 ox	PL0715 ox	PL0790 ox
acides carboxyliques	0,1	0,18	0,25	0,56
lactones	0	0,07	0,13	0,16
phénols	0,2	0,3	0,12	0,04
carbonyles	0,27	0,47	0,5	0,95

Tableau 3. 7 : Concentration des fonctions acides (en meq.g<sup>-1</sup>) présentes à la surface des coques oxydés

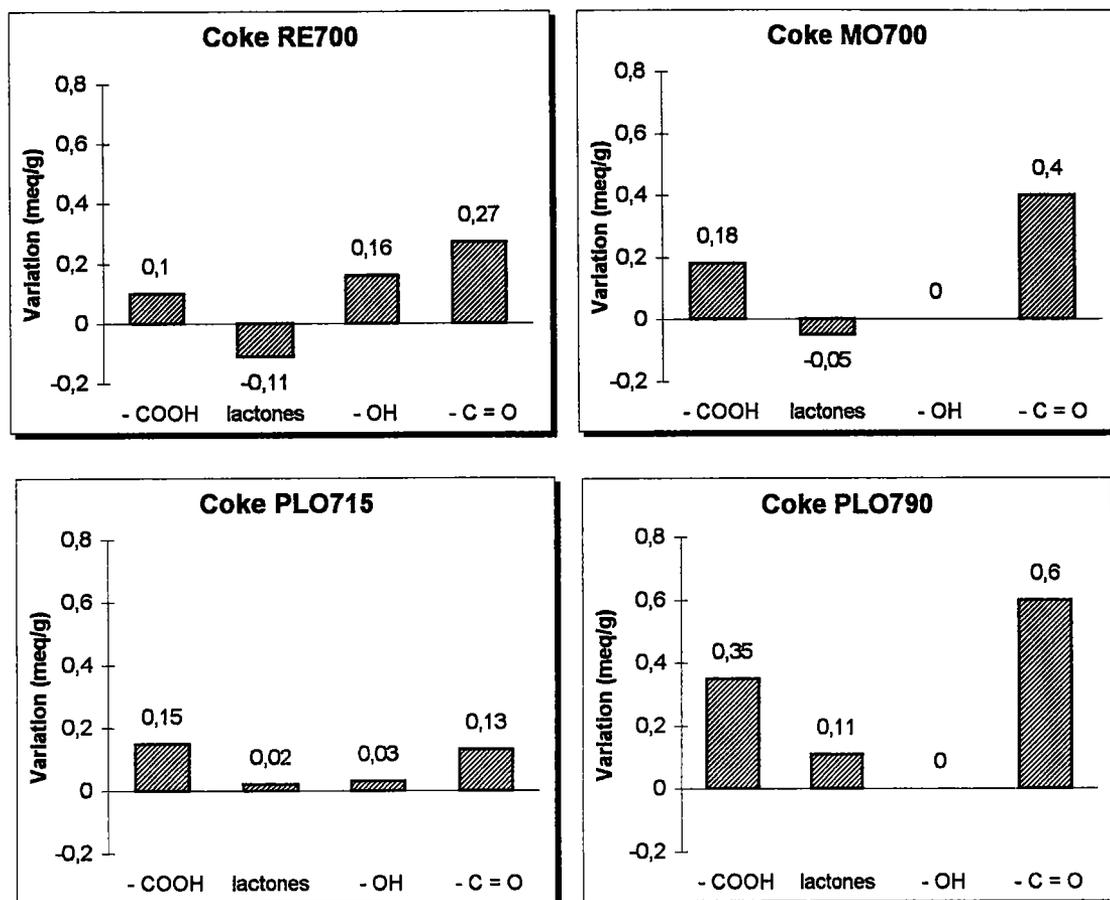


Figure 3. 22 : Variation des différentes fonctions acides présentes à la surface des coques après un traitement d'oxydation (oxydé - non oxydé).

### 6.3. Thermodésorption des coques

Lorsque les groupements de surface sont thermiquement instables, nous pouvons analyser leurs produits de décomposition, principalement  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  (c'est le cas des fonctions oxygénées). L'échantillon est traité sous atmosphère inerte (argon) par ATG à une vitesse de chauffe constante et l'évolution des gaz est suivie simultanément par IRTF. Dans notre cas, la procédure employée consiste à placer l'échantillon à analyser (environ 50 mg) dans un creuset en platine et de suivre l'évolution de la perte de masse par ATG. La loi de chauffe est la suivante :

- 20°C/min de 25°C à 550°C ;
- 15 minutes à 550°C.

Nous nous sommes placés à 550°C car à cette température, la morphologie du coke varie peu. Les gaz après être passés dans une canne de transfert chauffée à 250°C sont analysés par un spectromètre Bio-Rad FTS 165. Un spectre est enregistré toutes les 2 secondes avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Un traitement informatique nous permet de suivre l'évolution des bandes

correspondants au CO<sub>2</sub> et au CO par exemple. Les résultats obtenus en IRTF nous permettent de comparer la quantité de CO<sub>2</sub> provenant de la surface du coke non oxydé à celle du coke oxydé.

Dans le Tableau 3. 8, nous avons résumé les pertes de masse observées en ATG. Dans tous les cas, nous ne tenons pas compte de la quantité d'eau perdue (Température < 150°C). Le coke initial et le coke oxydé ont été chauffés à 550°C afin de pouvoir faire des comparaisons.

	Evolution de la masse lors de l'oxydation à 320°C	Désorption coke non oxydé à 550°C	Désorption coke oxydé à 550°C	Variation réelle (*)
RE700	-0,5	-4,1	-6	+2,4
MO650	-3,8	-7	-8,2	+5
MO700	-2	-5,8	-4	+0,2
PLO715	-3,9	-9	-6	+0,9
PLO790	-3,2	-5,8	-3,5	+0,9

(\*) : colonne 2 - (colonne 3 + colonne 1) (ajout de la masse perdue lors du post traitement d'oxydation)

Tableau 3. 8 : Bilan des pertes de masse (en %) des différents coques après désorption à 550°C.

L'oxydation à 320°C (colonne 1) conduit à une consommation faible de carbone pour tous les coques. Logiquement, plus la température finale de pyrolyse est élevée, moins le coke perd de masse à l'oxydation. On peut dire logiquement que pour tous les coques non oxydés, la perte en masse observée (colonne 2) est corrélée au taux de matières volatiles des coques de départ. Cependant, les coques RE700 et MO650 oxydés perdent nettement plus par thermodésorption que les autres coques (colonnes 3 et 4). Ceci n'est pas dû uniquement aux groupes fonctionnels oxygénés thermosensibles (voir Boehm), mais peut être attribué, sans doute, à une modification de la structure des coques induite par l'oxydation.

L'analyse des gaz nous montre essentiellement un dégagement de CO<sub>2</sub> et très peu de CO. Des auteurs<sup>24</sup> ont montré que le CO se dégage à des températures plus élevées. Ce dégagement est beaucoup plus important pour les coques RE700 et MO650 oxydés que pour les coques non oxydés correspondants.

#### 6.4. Détermination de l'énergie de surface

Les énergies de surface de certains coques ont été déterminées par chromatographie gazeuse inverse. Nous parlons de phase inverse car le coke sert de phase stationnaire. Les différentes interactions entre adsorbant et adsorbat peuvent ainsi être évaluées et donner des informations sur l'état chimique et thermodynamique de la surface du coke.

Les mesures physico-chimiques ont été réalisées à 300°C, sur des colonnes en acier inox de 20 cm de longueur et de ¼ de pouce de diamètre interne, remplies avec le coke de granulométrie : 200-630 µm et obturées par du coton de verre. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit voisin de 35 cm<sup>3</sup>/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de 250°C.

Trois coques ont été étudiés : PLO790, PLO790 ox et RE700.

C'est la forte valeur de la composante dispersive de l'énergie de surface qui impose la température élevée de la colonne. Une série d'alcane a été injectée et les droites qui représentent l'évolution du volume de rétention en fonction du nombre de carbone permettent la détermination de  $\gamma_s^d$  dont les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 3. 9.

	PLO790	PLO790 ox	RE700
$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	408	394	170

Tableau 3. 9 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface.

Le coke PLO non oxydé ou oxydé présentent des valeurs de  $\gamma_s^d$  très élevées comparées au coke RE700. Ces valeurs élevées sont probablement dues à l'adsorption privilégiée de composés apolaires en phase gaz. La légère diminution de  $\gamma_s^d$  pour le coke PLO790 oxydé est probablement due à l'apparition de groupes fonctionnels polaires lors du traitement d'oxydation.

L'injection d'alcane ramifiés et de composés cycliques met en évidence l'existence et l'importance des phénomènes d'exclusions stériques pouvant limiter la capacité d'adsorption de la surface solide. Les temps de rétention observés sont moins importants que ceux des alcane normaux. Il est alors possible de définir un indice de morphologie  $I_m$  qui représente le pourcentage de surface solide accessible à l'alcane branché ou cyclique ( $I_m = V_{n \text{ ramifié}} / V_{n \text{ linéaire}}$ ). Le Tableau 3. 10 rassemble les résultats obtenus.

	PLO790	PLO790 ox	RE700
cyclopentane	15,5	19,5	≈ 0
cyclohexane	5,0	6,9	≈ 0
cycloheptane	5,3	5,8	7,5
cyclooctane	3,8	6,0	5,5
méthyl pentane	27,2	38,1	≈ 0
méthyl hexane	n.d	n.d	15,1
diméthyl butane	8,6	10,9	≈ 0
diméthyl pentane	8	8,8	7,7
diméthyl hexane	n.d	n.d	2,8

Tableau 3. 10 : Indices de morphologie exprimés en pourcentage.

Il est difficile d'obtenir des valeurs pour une série d'alcane ramifiés. En effet, lorsque le nombre de carbone est petit, la molécule n'est pas retenue à la surface du coke et en augmentant le nombre de carbones, les temps de rétention augmentent rapidement et nous obtenons souvent des pics étalés (difficiles à analyser).

Pour les sondes ayant un nombre total de carbone identique mais un degré de ramification différent ou une structure différente (cycle), nous pouvons effectuer un classement d'accessibilité en fonction de l'indice de morphologie :

méthyl > diméthyl > cycle

Logiquement, l'accessibilité de la surface diminue avec le degré de ramification c'est-à-dire en fonction de l'encombrement stérique des sondes utilisées (exclusion de taille). De plus, pour les cycloalcane,  $I_m$  est plus faible car les molécules ne sont plus planes (exception avec le cyclopentane). Nous avons probablement des structures lamellaires qui limitent l'accessibilité des molécules. Au vu de cette étude, les trois cokes étudiés ont des comportements différents et nous pouvons classer les trois cokes en fonction de leur indice de morphologie :

RE700 < PLO790 < PLO790ox

L'accessibilité des molécules d'adsorbat pourrait être une des raisons des différences observées dans les capacités d'adsorption des cokes.

## 7. Discussion - Conclusion

Pour la détermination des conditions optimales de ce traitement d'oxydation et notamment les transformations chimiques qui en résultent, la spectroscopie infrarouge en mode DRIFT peut être considérée comme bien adaptée<sup>25</sup>. Nous avons ainsi montré, en étudiant la région 1890-1505  $\text{cm}^{-1}$  que 320°C est la température optimale pour créer le maximum de fonctions à la surface des cokes. La durée du traitement a été déterminée par analyse thermogravimétrique. Elle a été choisie la plus faible possible afin de pouvoir appliquer ce traitement d'oxydation à l'échelle industrielle. Dans ce cas, 40 minutes semble être la durée minimale. Par conséquent, tous les échantillons ont été oxydés à 320°C pendant 40 minutes sous air (la montée en température et le refroidissement ont été effectués sous atmosphère inerte). Différents paramètres ont alors été étudiés pour déterminer l'influence de ce post traitement d'oxydation :

i) *la consommation de carbone :*

L'oxydation de ces différents échantillons à l'air conduit à des pertes de masse faibles dues essentiellement au départ des molécules d'eau. L'analyse en ligne des gaz durant l'oxydation montre une évolution faible de CO et CO<sub>2</sub> qui indique une dégradation partielle des fonctions

de surface et/ou la consommation de carbone. Dans le cas du coke RE700, une prise de masse de l'ordre de 0,6% est même observée. Ceci indique que la cinétique de formation des groupements oxygénés de surface est, dans nos conditions de temps et de température supérieure à la cinétique de dégradation et de consommation ;

ii) *la porosité* :

Ce traitement d'oxydation permet de modifier sensiblement la distribution poreuse des échantillons. Dans tous les cas, nous observons une diminution de l'ultramicroporosité au profit de la microporosité. Par contre, l'évolution de la surface spécifique varie d'un coke à l'autre. Plus la surface initiale du coke est faible, plus l'augmentation de la surface spécifique sera grande. Une augmentation de 110% est alors observée avec le coke RE700 et peu d'évolution, voire une diminution de la surface du coke PLO790 est à noter. Dans ce cas, la température finale de pyrolyse influence l'évolution de la surface spécifique déterminée à l'azote. En effet, pour le coke PLO par exemple, à 715°C, une variation de +20% est observée alors qu'à 790°C, elle est de -4%. Ces résultats proviennent sans doute d'une compétition entre ouverture de la microporosité et blocage des pores par les fonctions oxygénées de surface ;

iii) *les fonctions de surface* :

Dans tous les cas, ce traitement augmente les fonctions oxygénées à caractère acide (essentiellement les acides carboxyliques et les carbonyles) mais également basique (pyrones). En résumé, l'oxydation vers 320°C de coques conduit à augmenter le nombre de groupements oxygénés de surface, avec une consommation de produits de départ faible et dans des conditions douces comparées aux oxydants puissants ou aux réactions d'activation décrites couramment.

Ceci suggère clairement que ce post-traitement d'oxydation permet de modifier la chimie de la surface des coques. L'influence de l'oxydation sur les propriétés adsorbantes sera décrite dans les chapitres 4 et 5. Nous discuterons notamment du rôle des fonctions de surface dans ce cadre.

## 8. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> J. Zawadzki, "IR spectroscopic investigations of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO<sub>3</sub> solution", *Carbon*, **18**, p.281-285 (1980)
- <sup>2</sup> J. Zawadzki, "IR spectroscopy investigations of acidic character of carbonaceous films oxidized with HNO<sub>3</sub> solution", *Carbon*, **19**, p.19-25 (1981)
- <sup>3</sup> E. Papirer, J. Dentzer, S. Li, J.B. Donnet, "Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses", *Carbon*, **29**(1), p.69-72 (1991)
- <sup>4</sup> M. Zamalloa, T. A. Utigard, "Oxidation rates of industrial coques with CO<sub>2</sub> and air", *ISIJ International*, **35**(5), p.458-63 (1995)
- <sup>5</sup> A. H. Cho, Q. Luo, "Coal oxidation and calcium loading on oxidized coal", *Fuel Processing Technology*, **46**, p.25-39 (1996)
- <sup>6</sup> M.P. Fuller, P.R. Griffiths, "Diffuse reflectance measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry", *Analytical Chemistry*, **50**(13), p.1906-10 (1978)
- <sup>7</sup> I.M. Hamadeh, S.A. Yeboah, K.A. Trumbull, P.R. Griffiths, "Preparation of calibration standards for quantitative diffuse reflectance infrared spectrometry", *Applied spectroscopy*, **38**(4), p.486-491 (1984)
- <sup>8</sup> P.J. Brimmer, P.R. Griffiths, "Angular dependence of diffuse reflectance infrared spectra. Part 3 : Linearity of Kubelka-Munk plots", *Applied spectroscopy*, **42**(2), p.242-247 (1988)
- <sup>9</sup> W.F. Maddams, "The scope and limitations of curve fitting", *Applied spectroscopy*, **34**(3), p.245-267 (1980)
- <sup>10</sup> L.J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman et Hall, Londres, tome 1 (1980)
- <sup>11</sup> L.J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman et Hall, Londres, tome 2 (1980)
- <sup>12</sup> A. Krzton, O. Heintz, J. Petryniak, A. Koch, J. Machnikowski, T. Zimny, J.V. Weber, "Study of mesocarbon microbeads oxidative modification by FTIR techniques. Part I : Semi-quantitative characterization of oxygen species in carbonyl IR frequencies", *Analisis*, **24**, p.250-253 (1996)
- <sup>13</sup> E. Munoz, R. Moliner, J.V. Ibarra, *Coal Science*, Elsevier Science B.V., **1**, p.115-118 (1995)
- <sup>14</sup> I.E. Nosyrev, R. Gruber, D. Cagniant, A. Krzton, J. Pajak, M.D. Stefanova, S. Grishchuk, "DRIFT spectroscopic characterization of coal samples modified by chemical treatments", *Fuel*, **75**(13), p.1549-1556 (1996)

- <sup>15</sup> P. C. Painter, M. Starsinic, E. Squires, A.A. Davis, "Short communications: Concerning the 1600 cm<sup>-1</sup> region in the I.R. spectrum of coal", *Fuel*, **62**(6), p.742-744 (1983)
- <sup>16</sup> J. Zawadski, *Chemistry and Physics of Carbon*, Edition Throrer P.A., Marcel Dekker, New York, **21**, p.148-380 (1988)
- <sup>17</sup> P.E. Fanning, M.A. Vannice, "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxydation", *Carbon*, **31**(5), p.721-730 (1993)
- <sup>18</sup> V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A.J. Lopez-Peinado, C. Vaienzuela-Calahorro, "Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups", *Fuel*, **73**(3), p.387-395 (1994)
- <sup>19</sup> M. Mazet, B. Farkhani, M. Baudu, " Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques", *Water Research*, **28**(7), p.1609-17 (1994)
- <sup>20</sup> A. Krzton, O. Heintz, J. Petriniak, A. Koch, J. Machnikowski, T. Zimny, J.V. Weber, "Study of mesocarbon microbeads oxidative modification by FT-IR techniques. Part 1. Semi-quantitative characterization of oxygen species in carbonyl IR frequencies", *Analisis*, **24**, p.250-253 (1996)
- <sup>21</sup> J.J. Pis, T.A. Centeno, M. Mahamud, A.B. Fuertes, J.B. Parra, J.A. Pajares, R.C. Bansal, "Preparation of active carbons from coal part 1: Oxidation of coal", *Fuel Processing Technology*, **47**, p.119-38 (1996)
- <sup>22</sup> P. Davini, "Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on active carbon : The effect of surface basic groups", *Carbon*, **28**(4), p.565-571 (1990)
- <sup>23</sup> H.P. Boehm, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons", *Carbon*, **32**(5), p.759-769 (1994)
- <sup>24</sup> Y. Otake, R.G. Jenkins, " Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon*, **31**(1), p.109-21 (1993)
- <sup>25</sup> A. Koch, A. Krzton, G. Fingueneisel, O. Heintz, J.V. Weber, T. Zimny, "A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy", *Fuel*, **77**(6), p.563-569 (1998)

- <sup>15</sup> P. C. Painter, M. Starsinic, E. Squires, A.A. Davis, "Short communications: Concerning the 1600 cm<sup>-1</sup> region in the I.R. spectrum of coal", *Fuel*, **62**(6), p.742-744 (1983)
- <sup>16</sup> J. Zawadski, *Chemistry and Physics of Carbon*, Edition Throrer P.A., Marcel Dekker, New York, **21**, p.148-380 (1988)
- <sup>17</sup> P.E. Fanning, M.A. Vannice, "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxydation", *Carbon*, **31**(5), p.721-730 (1993)
- <sup>18</sup> V. Gomez-Serrano, M. Acedo-Ramos, A.J. Lopez-Peinado, C. Vaienzuela-Calahorro, "Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups", *Fuel*, **73**(3), p.387-395 (1994)
- <sup>19</sup> M. Mazet, B. Farkhani, M. Baudu, " Influence d'un traitement thermique ou chimique des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques", *Water Research*, **28**(7), p.1609-17 (1994)
- <sup>20</sup> A. Krzton, O. Heintz, J. Petriniak, A. Koch, J. Machnikowski, T. Zimny, J.V. Weber, "Study of mesocarbon microbeads oxidative modification by FT-IR techniques. Part 1. Semi-quantitative characterization of oxygen species in carbonyl IR frequencies", *Analisis*, **24**, p.250-253 (1996)
- <sup>21</sup> J.J. Pis, T.A. Centeno, M. Mahamud, A.B. Fuertes, J.B. Parra, J.A. Pajares, R.C. Bansal, "Preparation of active carbons from coal part 1: Oxidation of coal", *Fuel Processing Technology*, **47**, p.119-38 (1996)
- <sup>22</sup> P. Davini, "Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on active carbon : The effect of surface basic groups", *Carbon*, **28**(4), p.565-571 (1990)
- <sup>23</sup> H.P. Boehm, "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons", *Carbon*, **32**(5), p.759-769 (1994)
- <sup>24</sup> Y. Otake, R.G. Jenkins, " Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon*, **31**(1), p.109-21 (1993)
- <sup>25</sup> A. Koch, A. Krzton, G. Fingueneisel, O. Heintz, J.V. Weber, T. Zimny, "A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy", *Fuel*, **77**(6), p.563-569 (1998)

## **CHAPITRE 4**

*Etude des propriétés  
adsorbantes des différents  
cokes en milieu aqueux*

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés adsorption des coques actifs de lignites vis à vis de composés organiques et minéraux. Les coques actifs peuvent être notamment utilisés dans les cokeries, où la quantité d'adsorbant nécessaire à la dépollution des eaux est importante. Outre l'ammoniaque libre, les sels d'ammonium et les phénols, les eaux usées contiennent également des quantités importantes de composés cyanurés, chlorés et de résidus d'huile et de goudron... Sur la Figure 4. 1, les concentrations de ces différents composés sont données à chaque stade d'un procédé de traitement des eaux. L'adsorbant, utilisé pour le traitement des eaux, peut être placé à différents niveaux de la station d'épuration :

- avant le traitement biologique : l'adsorbant fixe une partie ou la totalité des polluants présents dans l'eau ;
- après le traitement biologique : l'adsorbant fixe les composés organiques non dégradés par le traitement biologique.

Par conséquent, l'adsorption en milieu aqueux de composés modèles comme, les phénols, les hydrocarbures aromatiques polycycliques mais également les métaux lourds a été étudiée afin de déterminer :

- les propriétés adsorbantes ainsi que les capacités d'adsorption des coques actifs préparés ;
- l'influence des conditions de pyrolyse et notamment de la température maximale ;
- l'influence des caractéristiques des échantillons (porosité, état de surface, charge minérale...);
- l'influence du post traitement d'oxydation réalisé à l'échelle du laboratoire et semi-pilote.

## 2. Adsorption du ParaNitroPhénol (PNP)

### 2.1. Le choix de la sonde

Le PNP a été choisi pour sa relative petite taille (la surface de la molécule de PNP est de  $50 \text{ \AA}^2$ ) conduisant à des cinétiques d'adsorption rapides et pour sa facilité d'analyse par spectroscopie UV. Le PNP peut être considéré comme représentatif des phénols. Il a un maximum d'adsorbance à 317 nm, longueur d'onde à laquelle se feront les mesures.

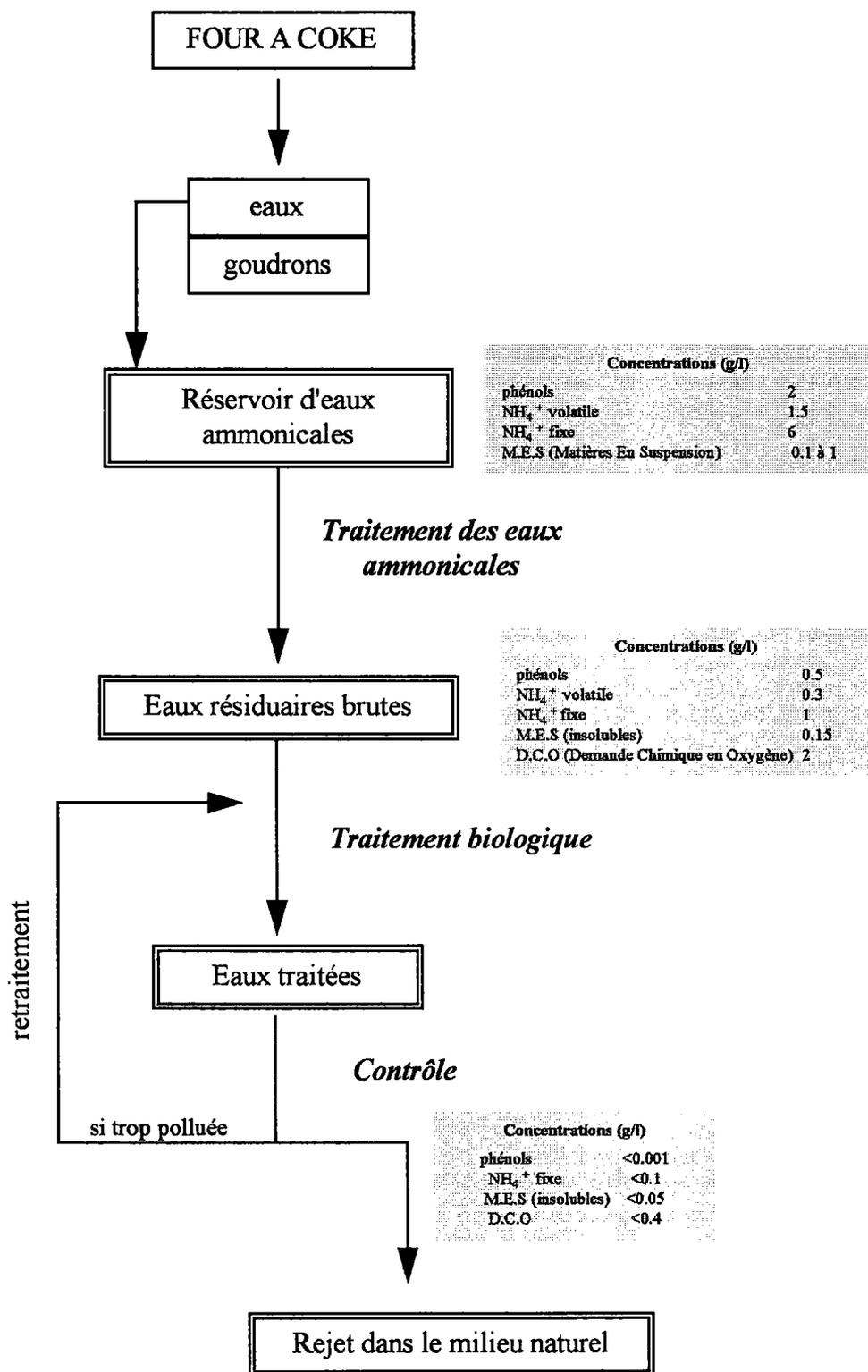


Figure 4. 1 : Schéma général du traitement des eaux résiduares d'une cokerie.

## 2.2. Protocole expérimental

Les isothermes d'adsorption en mode statique sont déterminées classiquement en ajoutant une masse connue de l'adsorbant (0,1 g) dans 100 ml d'une solution de PNP. La concentration de cette solution varie entre 5 et 100 mg/L. Les solutions étudiées sont agitées durant toute l'expérience afin de les homogénéiser au maximum. Lorsque l'équilibre est atteint, 10 ml du surnageant est filtré (filtre Millipore 0,45  $\mu\text{m}$ ) afin d'éliminer le coke. La solution est alors analysée par spectroscopie UV.

A la solution de PNP, on ajoute de l'azidure de sodium ( $\text{NaN}_3$ ) afin de stopper l'activité bactérienne pendant l'expérience<sup>1</sup>. Ce produit adsorbe à 270-275 nm et n'interfère donc pas avec le PNP (317 nm). On travaille sur une concentration de 100 mg/L.

### 2.2.1. Influence du pH

L'adsorption d'électrolytes faibles comme les phénols à la surface de solide poreux amphotère (la densité de charge en surface est fonction du pH de la solution) comme les coques en solution aqueuse dépend de deux facteurs :

- le degré de dissociation de l'électrolyte, qui est défini qualitativement par son pKa (constante acide) ;
- la charge dominante à la surface du solide, qui est plus difficile à déterminer. Il existe deux méthodes essentielles pour déterminer la charge en surface d'un coke :
  - ✓ titration ou mesure du pH ;
  - ✓ potentiel  $\xi$  ou mesure de la mobilité électrophorétique.

Le changement de pH peut influencer l'adsorption en modifiant la charge électrique de l'adsorbat mais également de l'adsorbant. En solution aqueuse, le PNP est un acide faible<sup>2</sup> ( $\text{pKa} = 7,15$ ). Ainsi, à pH faible (très acide), le PNP sera exclusivement sous sa forme moléculaire. A pH basique, il sera sous la forme de phénolate anionique. Des études<sup>3,4</sup> ont montré que l'adsorption du PNP à la surface de charbons actifs était optimale à pH acide. Pour des pH supérieurs à 4,8, les capacités d'adsorption de l'adsorbant commencent à décroître. C'est pourquoi, pour cette étude, la solution sera acidifiée à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique 0,01N.

### 2.2.2. Taille des particules des échantillons

Pour tous les résultats d'adsorption présentés dans la suite de ce travail, sauf indication contraire, la granulométrie des échantillons sera comprise entre 630 et 200  $\mu\text{m}$ . La taille des particules influence les cinétiques d'adsorption mais elle a peu d'influence sur les capacités d'adsorption. En effet, plus la taille des particules utilisées est petite, plus la vitesse d'adsorption sera grande<sup>5</sup>. Cela est dû au fait que les cinétiques d'adsorption sont fonction principalement de la vitesse d'accessibilité de l'adsorbat dans les pores (phénomène de

diffusion). Par opposition, la capacité d'adsorption est plutôt déterminée par la surface spécifique et plus précisément par les micropores. La surface de ces micropores n'est pas affectée de façon significative par la taille des particules<sup>6</sup>.

### 2.2.3. Etude cinétique

La détermination de la cinétique de l'équilibre a été effectuée sur le coke PLO790. Les résultats sont résumés sur la Figure 4. 2.

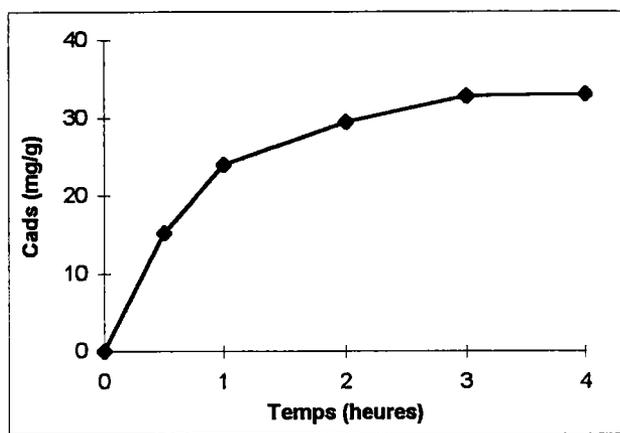


Figure 4. 2 : Cinétique d'adsorption du PNP sur le coke PLO790.

Après 3 heures, la quantité de PNP adsorbée ne varie quasiment plus. Par conséquent, les mesures d'équilibre seront effectuées après 3 heures pour tous les échantillons. En parallèle, une analyse a montré que la solution de PNP ne se dégrade pas pendant cette période.

## 2.3. Isothermes d'adsorption des coques actifs de four tournant

### 2.3.1. Comparaison des différents coques

Les isothermes d'adsorption du PNP pour les différents coques sont fournies sur les figures 4. 3. Q représente la quantité de PNP adsorbée au bout de 3 heures et C, la concentration de PNP en solution à l'équilibre après adsorption. Il faut souligner la grande disparité entre les quantités maximales adsorbées dans des conditions comparables pour les coques RE et MO ( $\approx 10-20$  mg/l) et le coke PLO790 ( $\approx 50$  mg/l). Rappelons que dans toutes nos expériences, la charge de coke utilisée est de 1 g par litre de solution. Dans tous les cas, le post traitement d'oxydation conduit à une augmentation significative de la quantité de PNP adsorbée (en moyenne  $\times 2$ ). Les coques RE900 et MO850 font exception car aucune variation n'est observée (Figures 4. 3).

De plus, la quantité adsorbée varie en fonction de la température de pyrolyse pour un même lignite de départ. Il est donc nécessaire de déterminer la température optimale pour avoir la capacité maximale d'adsorption. Le cas du RE900 est illustratif (Figure 4. 3a).

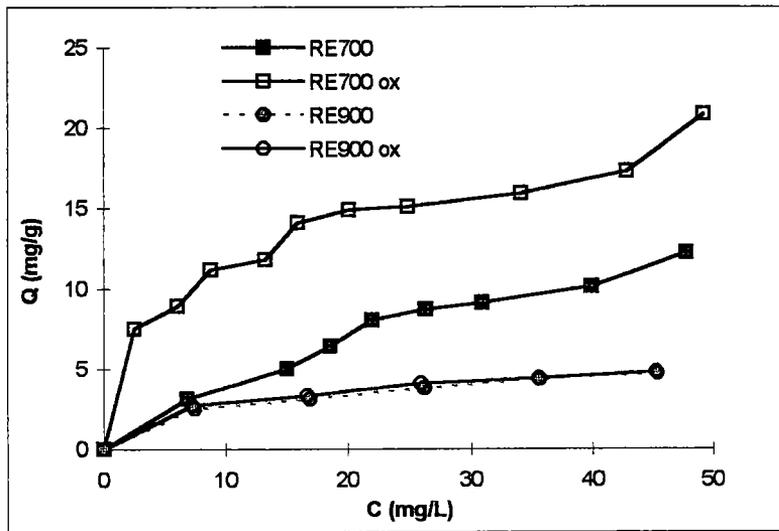


Figure 4. 3a : Isothermes d'adsorption du PNP pour les coques RE.

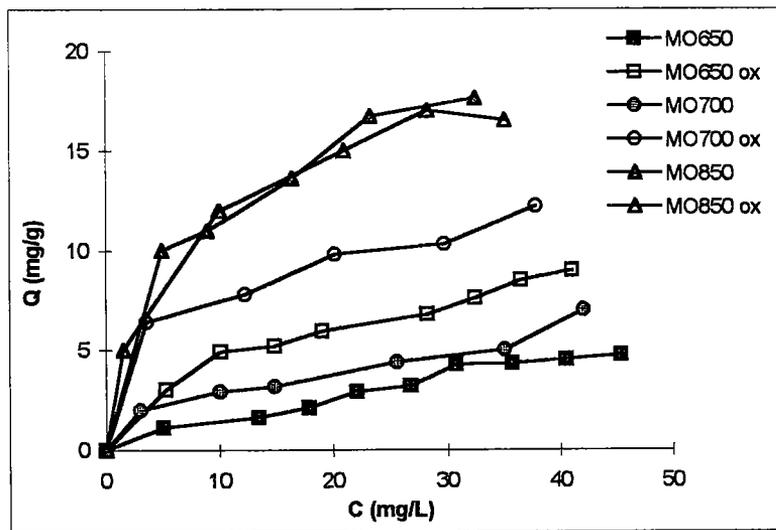


Figure 4. 3b : Isothermes d'adsorption du PNP pour les coques MO.

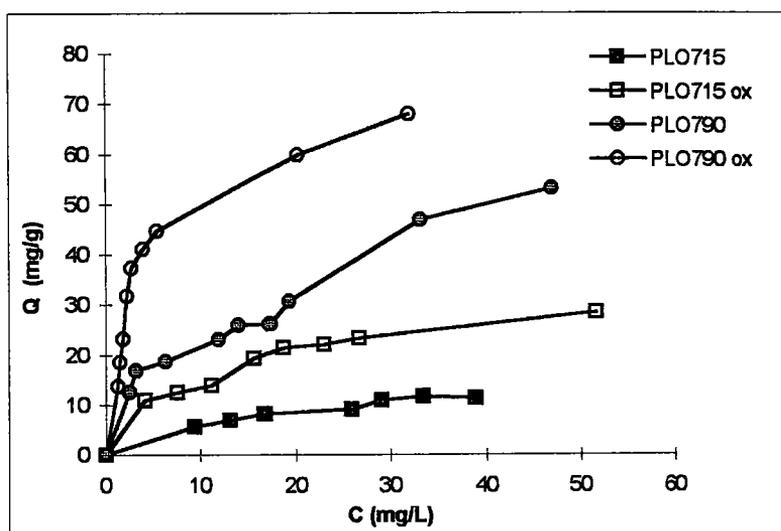


Figure 4. 3c : Isothermes d'adsorption du PNP pour les coques PLO.

Sur la Figure 4. 4, nous rappelons pour l'ensemble des échantillons étudiés, les quantités de PNP adsorbées pour une concentration initiale de 40 mg/L. Nous pouvons noter que quel que soit le coke étudié, il reste toujours une concentration résiduelle de PNP en solution. Cette concentration résiduelle est faible ( $\approx 3$  mg/g) pour le coke PLO790 oxydé et plus importante pour les autres coques ( de 15 à 35 mg/g). Les coques peuvent ainsi être classés selon la quantité de PNP adsorbée ( $>$  signifie " adsorbe plus que " ) :

PLO790 > PLO715 > MO850 > RE700 > MO700  $\approx$  MO650  $\approx$  RE900

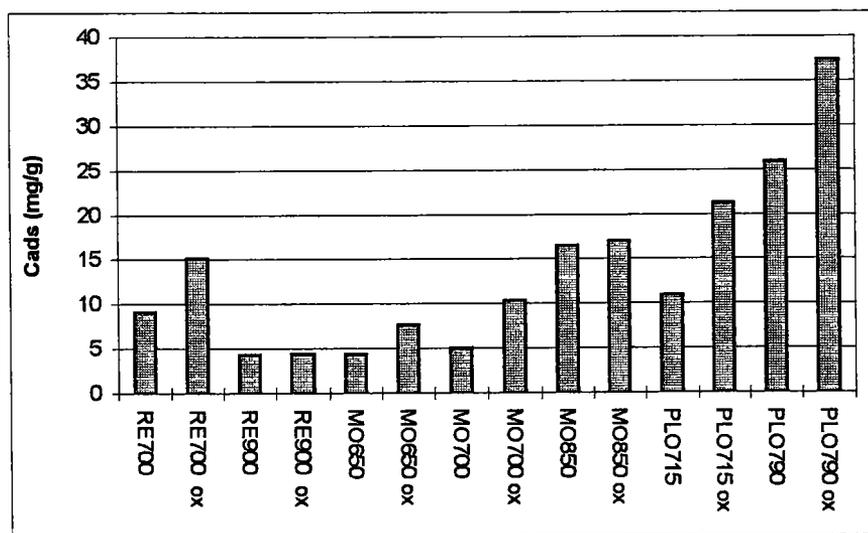


Figure 4. 4 : Quantités de PNP adsorbée en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) pour les différents coques pour une concentration initiale de 40 mg/l.

### 2.3.2. Equation de Freundlich

La relation de Freundlich est généralement utilisée pour décrire les propriétés adsorbantes des matériaux carbonés et semble adaptée aux équilibres en solution<sup>7,8</sup>. Dans ce cas, la capacité d'adsorption  $Q$  est fonction de la concentration  $C$  à la puissance  $n$  jusqu'à la formation complète de la monocouche. L'équation proposée par Freundlich est la suivante<sup>9</sup> :

$$Q = K C^n$$

$K$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques de l'efficacité de l'adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné.  $K$  est directement proportionnel à la surface spécifique de l'échantillon et  $n$  est une constante reliée à l'énergie d'adsorption du substrat sur le solide (plus  $n$  est petit, plus l'adsorbant sera efficace).

On vérifie la loi en linéarisant classiquement par  $\ln Q$  en fonction de  $\ln C$  (Figure 4. 5) :

$$\ln Q = \ln K + n \ln C$$

Cette équation conduit à la détermination de :

- la capacité maximale d'adsorption ou capacité à saturation de l'adsorbant  $Q_m$  obtenue pour  $C = C_0$  (concentration initiale de l'adsorbant) lorsque l'on fait varier la masse de l'adsorbant à concentration  $C_0$  constante ;
- la pente de la droite  $n$ ,  $n$  étant en relation avec l'affinité du couple adsorbant-adsorbant.

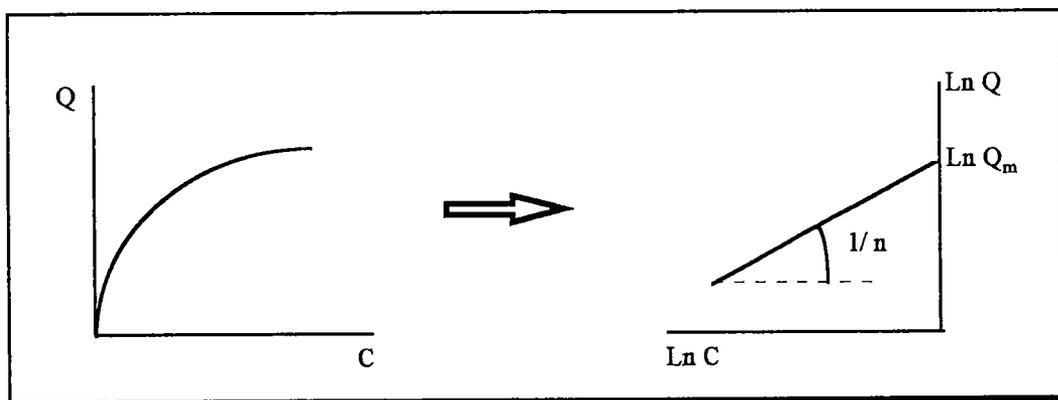


Figure 4. 5 : Représentation de l'équation de Freundlich.

Les différentes isothermes obtenues avec nos coques peuvent ainsi être décrites par l'équation de Freundlich où l'on détermine les différents paramètres qui sont spécifiques de l'adsorbant étudié. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4. 1 pour les séries non oxydé et oxydé respectivement.

	non oxydé			oxydé		
	n	$K \cdot 10^{-3}$	$R^{(*)}$	n	$K \cdot 10^{-3}$	$R^{(*)}$
<b>RE700</b>	0,34	16	0,98	0,23	35	0,97
<b>RE900</b>	0,36	14	0,97	0,32	13	0,98
<b>MO650</b>	0,93	20	0,98	0,50	43	0,97
<b>MO700</b>	0,44	23	0,99	0,26	27	0,98
<b>MO850</b>	0,33	54	0,98	0,35	49	0,99
<b>PLO715</b>	0,52	63	0,98	0,42	104	0,97
<b>PLO790</b>	0,45	192	0,96	0,23	152	0,99

Tableau 4. 1 : Valeurs des isothermes d'adsorption du PNP selon Freundlich (\* coefficient de corrélation).

La constante K varie en fonction du lignite de départ et de la température de pyrolyse. En effet, en augmentant la température, la valeur de K augmente. Cette constante est directement proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon (déterminée à l'azote) et donc plus  $S_{BET}$  sera grande, plus K sera grand et logiquement plus grande sera la quantité de produit adsorbé (Figure 4. 6).

Nous pouvons constater que le traitement d'oxydation augmente l'efficacité du coke. Les valeurs de la constante de Freundlich n pour les coques RE700, MO700 et PLO790 oxydés sont proches de celles des charbons actifs commerciaux (0,15-0,2), bien que la surface spécifique du coke étudié soit évidemment inférieure<sup>1</sup>. Autrement dit, à surface égale, le coke oxydé préparé présente la même capacité d'adsorption que des charbons actifs commerciaux.

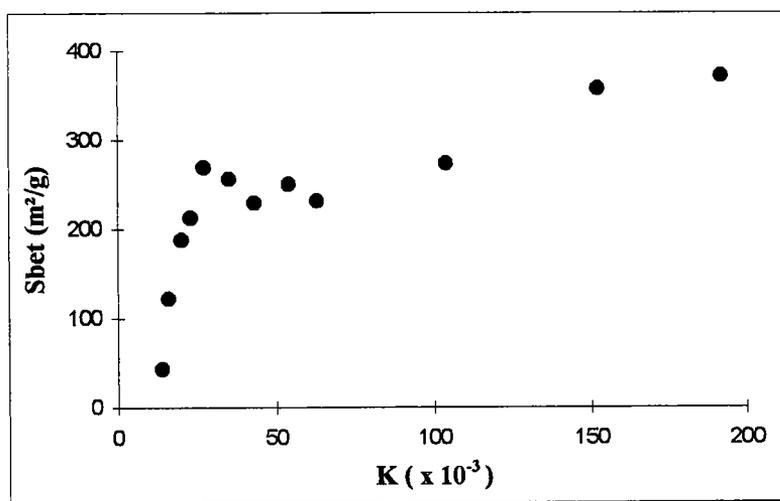


Figure 4. 6 : Evolution de la constante K, déterminée selon l'équation de Freundlich en fonction de la surface spécifique.

### 2.3.3. Essai de reproductibilité

Nous avons étudié la reproductibilité des propriétés adsorbantes des coques sur l'échantillon de coke PLO800 mais également sur l'oxydation à l'échelle du laboratoire. Les isothermes sont données sur la Figure 4. 7.

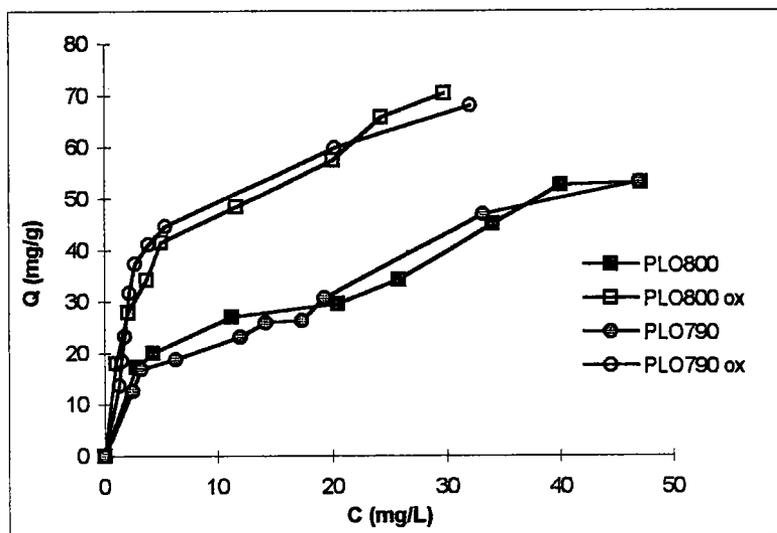


Figure 4. 7 : Etude de la reproductibilité de la pyrolyse sur le coke PLO.

Nous constatons qu'aux erreurs de manipulations près, les courbes se superposent avant et après oxydation. Par conséquent, la fabrication de ce type de produit est reproductible en four tournant (à l'échelle pilote). De même, nous confirmons que l'oxydation douce de ce coke à l'échelle du laboratoire augmente ses propriétés adsorbantes vis à vis d'un composé organique.

### 2.3.4. Influence du séchage du lignite de départ

Les isothermes d'adsorption du PNP obtenues avec le coke de lignite, séché avant la pyrolyse sont données sur la Figure 4. 8. Nous avons également étudié l'influence de l'oxydation à basse température (320°C) sur ce type de coke.

Nous constatons que la quantité de PNP adsorbé ( $\approx 17$  mg/g) est faible par rapport au coke non séché obtenu à la même température ( $\approx 50$  mg/g). D'autre part, l'oxydation n'a aucun effet sur les propriétés adsorbantes de ce coke séché. Par conséquent la présence importante d'eau dans les lignites (environ 50%) semble nécessaire pour l'obtention de solides à fortes propriétés adsorbantes. Rappelons que la caractérisation de l'échantillon PLO800 sec, notamment en terme de distribution poreuse n'avait pas permis de le différencier nettement des autres coques actifs obtenus vers 800°C.

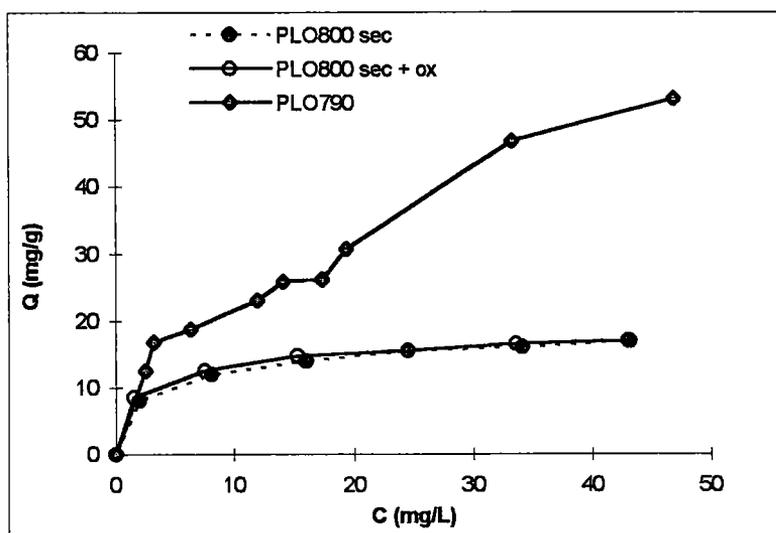


Figure 4. 8 : Etude de l'influence de l'eau sur les propriétés adsorbantes du coke.

### 2.3.5. Oxydation à l'échelle pilote

L'isotherme d'adsorption du coke oxydé au CPM est donnée sur la Figure 4. 9. Nous pouvons remarquer que le coke oxydé au CPM adsorbe moins de PNP que le coke oxydé au laboratoire. Il semble que l'essai d'oxydation à l'échelle pilote ne donne pas les résultats escomptés. Dans ce cas, les conditions expérimentales (température de l'air injecté, temps d'oxydation...) diffèrent probablement de celles appliquées au laboratoire. Par exemple, il est difficile dans ce protocole de réguler la température de l'air injecté lors du refroidissement du coke et donc de contrôler la création de fonctions oxygénées de surface.

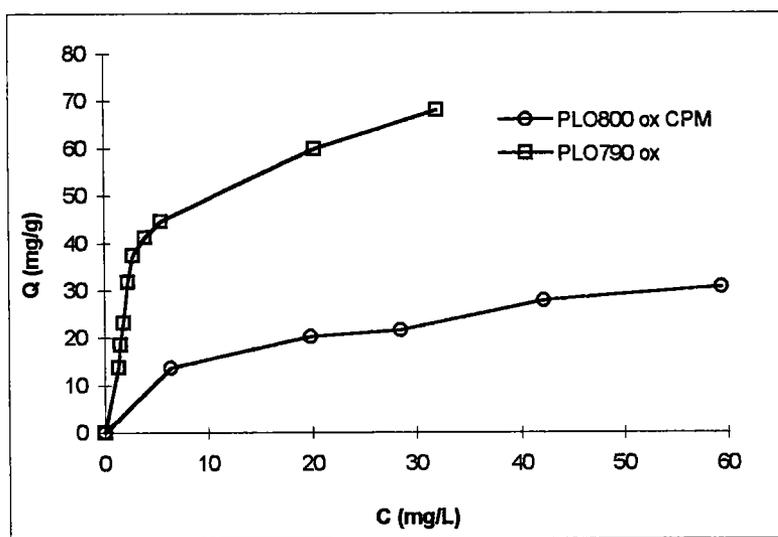


Figure 4. 9 : Comparaison de l'influence de l'oxydation à l'échelle du laboratoire et pilote sur l'adsorption du PNP.

## 2.4. Isothermes d'adsorption des coques de Cornue Jenkner

Rappelons que ces expériences ont pour objectif de suivre l'évolution des propriétés des coques en fonction de la température pour éventuellement prévoir les propriétés des semi-coques de four tournant. Les isothermes d'adsorption des trois échantillons de Cornue sont représentées sur la Figure 4. 10.

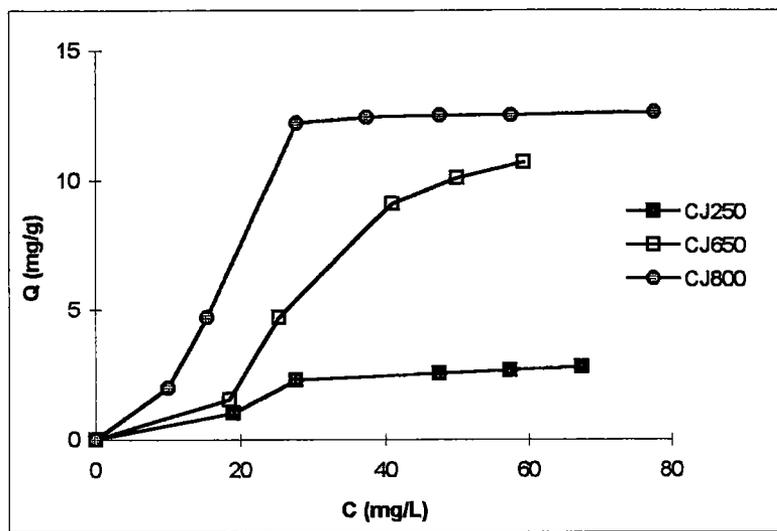


Figure 4. 10 : Isothermes d'adsorption des coques de Cornue Jenkner.

Logiquement, la quantité de PNP adsorbée varie en fonction de la température. Par contre, nous constatons que la quantité maximale de PNP adsorbée ( $\approx 13$  mg/g) par le coke pyrolysé dans la Cornue à 800°C (CJ800) est très inférieure à celle adsorbée par le coke pyrolysé à la même température mais en four tournant ( $\approx 50$  mg/g). Nous pouvons également noter qu'à faibles concentrations, l'adsorption du PNP est très faible. Les différences de capacité d'adsorption sont probablement dues à l'activation par l'air et/ou par les gaz de combustion ( $\text{CO}_2$ ) qui circulent à contre courant dans le four tournant.

## 2.5. Isotherme d'adsorption du coke commercial

Pour information, nous donnons sur la Figure 4. 11, l'isotherme d'adsorption du PNP obtenue avec un coke commercial. En comparant les valeurs obtenues, nous constatons que nos coques adsorbent moins de PNP pour des caractéristiques du coke équivalentes. Avant oxydation, la différence est très importante avec le coke PLO790 mais après oxydation à l'échelle du laboratoire, nous nous rapprochons des quantités adsorbées par le Carbonit. Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales, le plateau de l'isotherme n'est pas atteint pour les coques actifs PLO contrairement à l'échantillon commercial (Carbonit).

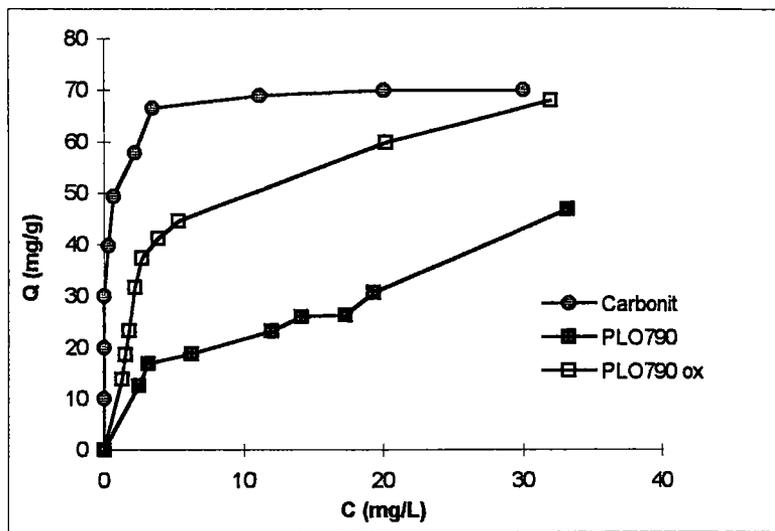


Figure 4. 11 : Isotherme d'adsorption du coke commercial.

## 2.6. Isothermes d'adsorption des poussières de coke

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour les coques actifs pour étudier l'adsorption du PNP sur les poussières de coke. Seule la granulométrie est différente ( $< 200 \mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus pour deux échantillons (CDE : provenant de l'électrofiltre et CDS provenant du silo de stockage) sont donnés sur la Figure 4. 12 et dans le Tableau 4. 2. Ces poussières de coke adsorbent environ 8 mg de PNP par gramme d'échantillon.

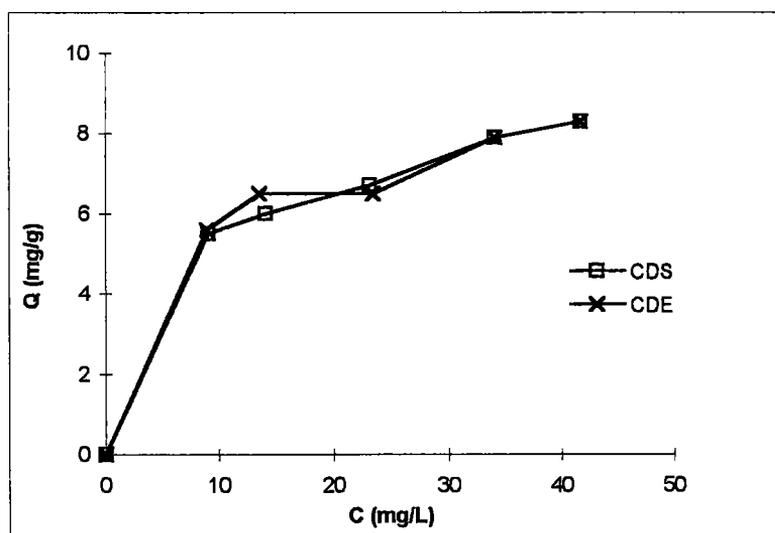


Figure 4. 12 : Isothermes d'adsorption des poussières de coke polonaises.

En comparant les valeurs obtenues avec les coques actifs (Figure 4. 13), nous remarquons que la quantité de PNP adsorbée par les poussières de coke pour une concentration initiale de 40 mg/l est équivalente à celle adsorbée par le coke RE700 non oxydé.

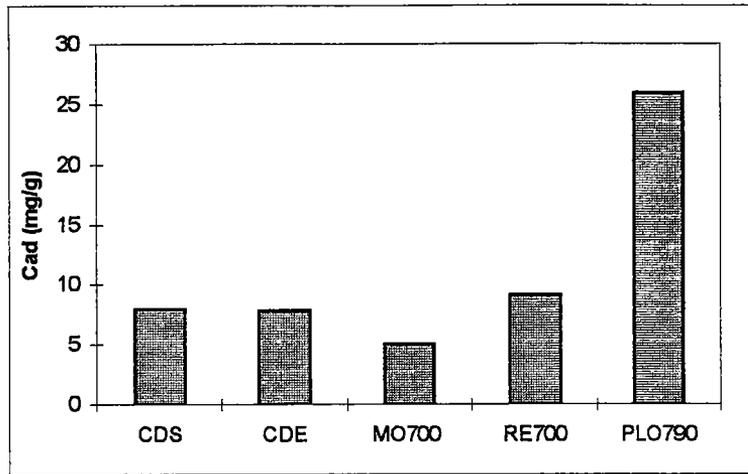


Figure 4. 13 : Comparaison des quantités de PNP adsorbée entre différents coques et les poussières de coke pour une concentration initiale de 40 mg/l.

	n	K*10 <sup>-3</sup>	R
CDE	0,23	16,8	0,95
CDS	0,28	19,7	0,99

Tableau 4. 2 : Valeurs des isothermes d'adsorption du PNP selon Freundlich.

Le coefficient n déterminé selon Freundlich est du même ordre de grandeur que les meilleurs coques actifs cités précédemment. Cependant, les coques de lignite possèdent des surfaces spécifiques plus élevées, ce qui se traduit par des valeurs de K entre cinq et dix fois plus élevées. Autrement dit, par unité de surface, les poussières de coke et les coques actifs adsorbent la même quantité de PNP, les coques actifs étant meilleurs car ils ont une plus grande surface spécifique BET.

Nous avons également procédé à l'analyse des propriétés d'adsorption des poussières de coques provenant de la cokerie de Sérémange. Contrairement aux poussières polonaises, aucune adsorption n'est observée avec les poussières françaises. Après 3 heures d'agitation, la concentration finale de la solution de PNP est égale à la concentration initiale. Ceci met bien en évidence les propriétés adsorbantes spécifiques des poussières de coques issues d'un refroidissement à sec.

## 2.7. Discussion

L'adsorption de composés organiques à la surface d'un coke évolue en plusieurs étapes<sup>10</sup> :

- transport de la molécule d'adsorbat à travers la surface extérieure d'une particule d'adsorbant (diffusion externe) ;
- diffusion de la molécule dans les pores de la particule ;
- adsorption sur la surface interne de l'adsorbant.

Ces différentes étapes sont influencées par la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat mais également par les conditions expérimentales de la préparation des solides :

*i) la porosité de l'adsorbant :*

Sur les Figure 4. 14a et b, les évolutions des quantités de PNP adsorbées en fonction des surfaces spécifiques des coques sont fournies. Nous pouvons constater :

- qu'il n'existe pas de corrélation simple entre  $S_{BET}$  et capacité d'adsorption ;
- que pour un précurseur commun, la surface spécifique est un bon indicateur des propriétés d'adsorption.

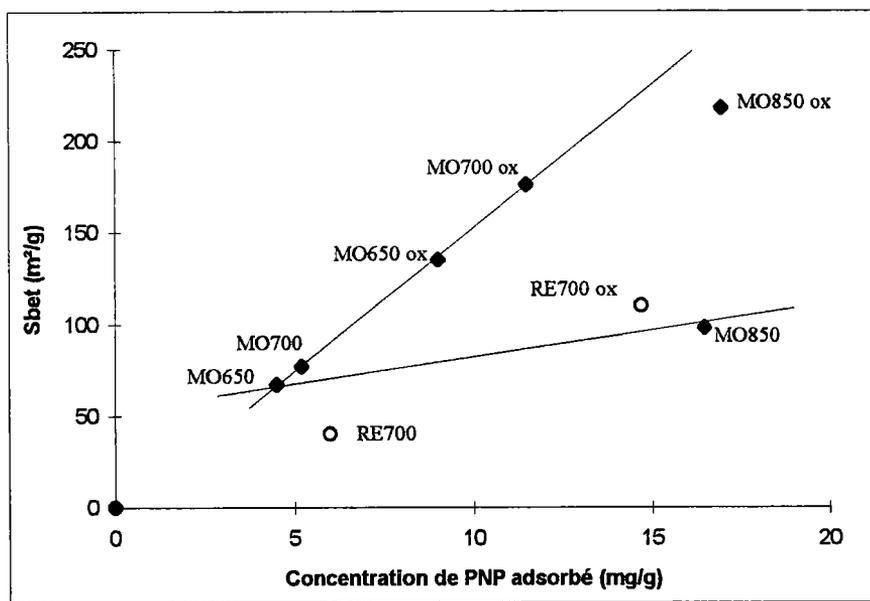


Figure 4. 14 a : Evolution de la quantité de PNP adsorbée en fonction de la surface spécifique pour les coques MO et RE.

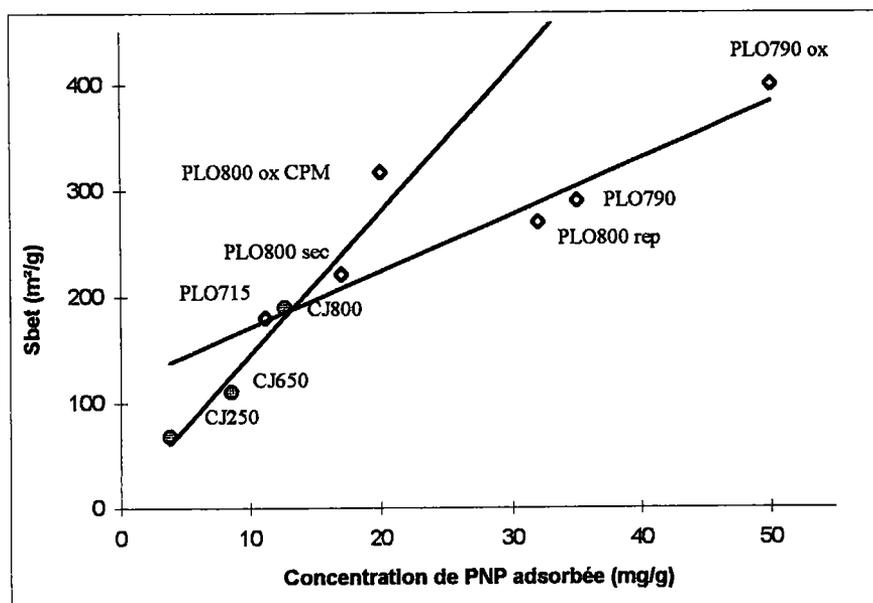


Figure 4. 14 b : Evolution de la quantité de PNP adsorbée en fonction de la surface spécifique pour les coques polonais.

Il apparaît clairement sur ces figures que les propriétés adsorbantes des coques dépendent non seulement de la surface spécifique mais également d'autres facteurs comme :

*ii) les propriétés de surface :*

Celles ci jouent un rôle important dans le procédé d'adsorption des composés aromatiques car de nombreuses interactions ont lieu entre l'adsorbant et l'adsorbat :

- interaction entre la partie hydrophobe de la molécule et la surface du charbon. Nous avons montré que le traitement d'oxydation augmente les groupements oxygénés à caractère acide. Par conséquent, l'hydrophilie du coke sera ainsi améliorée et l'adsorption du PNP, en milieu aqueux sera ainsi favorisée ;

- interaction entre les électrons  $\pi$  des carbones aromatiques de la molécule et le coke : l'augmentation des capacités d'adsorption doit être reliée à l'augmentation de la basicité des coques due à la fixation de groupements oxygénés de surface de caractère basique pendant l'oxydation par exemple. Différents auteurs<sup>3,11</sup> ont montré que l'adsorption des composés phénoliques ou plus généralement aromatiques implique des forces dispersives entre le système des électrons  $\pi$  du phénol et les électrons  $\pi$  présents dans le coke. Le mécanisme pour l'adsorption de ces composés sur charbons actifs implique la formation de complexes Donneur/Accepteur entre les groupements oxygénés basiques de surface agissant comme donneurs d'électrons et le cycle aromatique du soluté agissant comme accepteur d'électrons.

- liaisons hydrogènes entre la molécule et les groupements présents à la surface du charbon ;

- interaction électrostatique entre les groupements négatifs de la molécule et les sites positifs présents à la surface du charbon.

*iii) les conditions expérimentales:*

Le milieu dans lequel a lieu les mesures (pH, température...) peut également modifier l'adsorption. Dans notre cas, certains paramètres ont été fixés pour limiter ces effets : nous avons travaillé à température ambiante, à pH acide et en milieu aqueux. Par contre la concentration initiale de PNP varie en fonction des coques étudiés. Mais, l'adsorption de ces composés varie en fonction de la concentration. A faible concentration, les molécules sont considérées comme étant adsorbées parallèlement à la surface car les forces non polaires agissent sur tout le noyau aromatique. Par contre, à forte concentration, les molécules sont adsorbées à la verticale car il y a des interactions intermoléculaires<sup>12,13</sup>.

### 3. Adsorption du phénol en dynamique

#### 3.1. Protocole expérimental

Le coke PLO790 obtenu à partir du lignite polonais présente une surface spécifique moyenne de 370 m<sup>2</sup>/g et, à l'échelle du laboratoire, ses capacités d'adsorption sont proches de celles des produits commerciaux par unité de surface. Un essai sur une eau de cokerie a été réalisé afin de quantifier la capacité d'adsorption du phénol en mode dynamique.

Pour ces essais d'adsorption, une colonne filtrante est utilisée. La masse de coke introduit dans la colonne est de 250 g. Le coke a été ramené à une granulométrie de 60% inférieure à 0,2 mm. Le débit du liquide est maintenu constant à 1 litre/heure. L'étude est effectuée sur une eau chargée artificiellement à 2 g/l de phénol. Cette concentration est équivalente à celle trouvée dans les eaux industrielles, avant le traitement biologique mais aussi avant dilution. Dans ces conditions, différents produits ont été testés :

- le coke actif PLO790 ;
- Acticarbone, charbon actif commercial ;
- Actilor, charbon actif ;
- Actimar B, coke de lignite.

Les deux derniers échantillons ont été produits à l'échelle pilote au CPM.

En cours de filtration, chaque litre traité est prélevé et analysé<sup>14</sup>. Deux types de constantes peuvent alors être déterminées :

- *Point de claquage* : cette grandeur se définit à l'aide de la courbe de percée (voir 1er chapitre). Le volume de claquage d'un filtre correspond au volume total filtré lorsque la concentration en sortie est égale à la moitié de la concentration initiale  $C_0$ . En divisant ce volume par la masse de coke, on obtient le point de claquage.

- *Efficacité de l'adsorbant* : c'est une grandeur qui dépend des conditions opératoires (dimension du filtre, débit, température). Par convention, elle est mesurée par la quantité de

phénols adsorbée tant que la concentration en phénol des eaux traitées est supérieure à la moitié de la concentration initiale :

$$E = \frac{\left( \sum_i^{1/2i} dV(C_i - C_o) \right)}{M}$$

E : efficacité de l'adsorbant (g de phénol par kg de coke) ;

M : masse de coke dans le filtre (en kg) ;

dV : variation de volume (1 litre) ;

C<sub>i</sub> : concentration de la prise d'essai (g/l) ;

C<sub>o</sub> : concentration initiale (g/l) ;

### 3.2. Résultats

La Figure 4. 15 présente l'adsorption du phénol par les différents adsorbants étudiés en fonction du volume traité. Les caractéristiques sont données dans le Tableau 4. 3. Il faut noter que la masse du charbon actif Acticarbone, introduit dans la colonne est seulement de 166 g (250 g pour les autres échantillons). Il est difficile de déterminer le point de claquage (concentration de phénol = ½ concentration initiale) de l'Actimar B car après la filtration d'un litre, la concentration en phénol (1210 mg/l) est supérieure à la moitié de la concentration initiale (C<sub>i</sub> = 1980 mg/g). Pour les trois autres échantillons, le point de claquage est semblable (≈ 35 l/kg). L'efficacité de trois produits est du même ordre (≈ 65 g/kg) alors qu'elle est beaucoup plus faible (20 g/kg) pour le coke Actimar. Le coke actif PLO790, obtenu à partir du lignite polonais est donc comparable à des charbons actifs dont le coût de production est beaucoup plus élevé.

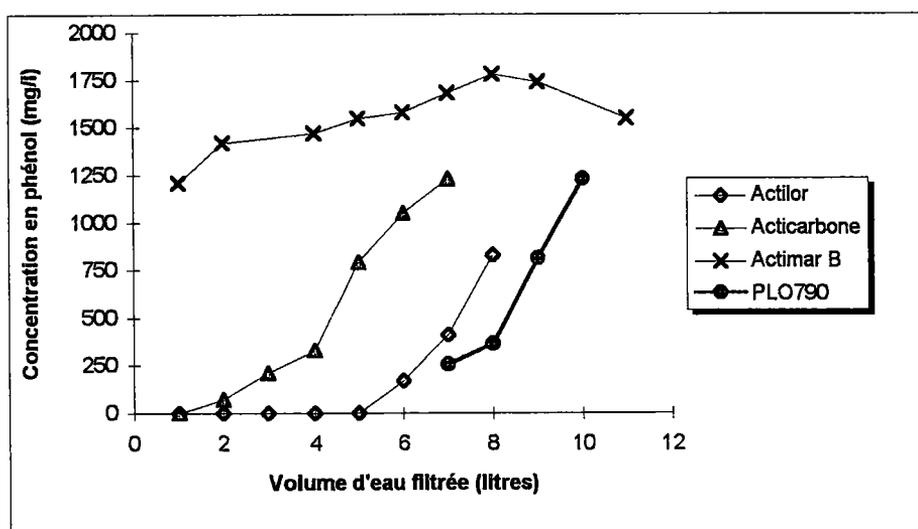


Figure 4. 15 : Adsorption du phénol dans les eaux polluées.

Propriétés	Actilor	Acticarbhone	Actimar B	PLO790
Masse dans la colonne(g)	250	166	250	250
Point de claquage (l/kg)	34	35	/	37
Efficacité (g/kg)	71	64	20	60

Tableau 4. 3 : Capacité d'adsorption des phénols.

Deux usages du coke PLO790 peuvent être envisagés pour la filtration d'une eau de cokerie par exemple :

- en remplacement du traitement biologique ;
- en traitement de finition.

Dans le premier cas, le coût sera facilement évalué à partir de l'efficacité. Dans le deuxième cas, il faudra confirmer l'efficacité sur de faibles concentrations et le coût ne se justifiera que lorsqu'il sera nécessaire de réduire les teneurs en phénols après le traitement biologique.

*Remarque :* Il faut savoir que la capacité d'adsorption d'un coke pour différents phénols est, en général, reliée à leur solubilité dans l'eau et au caractère hydrophobe de leurs substituants<sup>3</sup>. La solubilité du PNP (1,7g/100g d'eau) est plus faible que celle du phénol (9,3g/100g d'eau). Dans le cas du PNP, la densité du cycle aromatique est fortement influencée par la présence du groupement NO<sub>2</sub> qui accroît les interactions Donneur/Accepteur<sup>13</sup>. Ainsi le PNP, est généralement plus adsorbé que le phénol.

## 4. Adsorption des métaux lourds : le plomb et le cadmium

### 4.1. Protocole expérimental

Considérant la nature microporeuse de nos échantillons, le plomb a été notamment choisi pour son faible rayon ionique ( $r = 0,401 \text{ nm}$ ). Ainsi, il pourra pénétrer dans les pores les plus petits et avoir accès à la surface interne des coques actifs. Pour comparaison, nous avons testé l'adsorption du cadmium ( $r = 0,426 \text{ nm}$ ) seulement sur quelques coques. Des solutions étalons de concentrations croissantes ont été préparées à partir des nitrates correspondants (produits Normapurs). La charge d'adsorbant utilisée dans toutes les expériences est de 1g par litre de solution. Une étude cinétique effectuée sur le coke PLO790 a permis de déterminer la durée minimale de l'agitation pour se placer à l'équilibre (Figure 4. 16). Toutes nos analyses ont été faites après 3 heures d'agitation. Le dosage des métaux présents dans la solution à l'équilibre est effectué par spectrométrie d'absorption atomique. A 217 nm pour le plomb et 228,8 nm pour le cadmium.

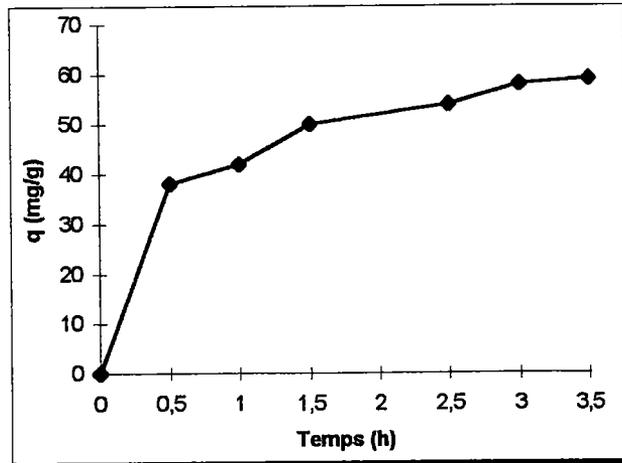


Figure 4. 16 : Etude cinétique de l'adsorption du plomb par le coke PLO790.

*Remarque* : Il est évident que le pH de la solution va influencer les capacités d'adsorption de nos coques. Pour cette série d'expérience, le pH de la solution n'a pas été modifié. Dans ces conditions, le pH initial en solution aqueuse des coques varie en fonction de leur origine. En effet, les coques MO ont un caractère acide en solution aqueuse ( $\text{pH} \approx 5$ ), les coques RE sont plutôt neutres ( $\text{pH} \approx 7$ ) et les coques PLO sont basiques ( $\text{pH} \approx 8,5$ ). Dans le cas du coke PLO790, l'ajout de  $\text{Pb}^{2+}$  à la solution conduit à une diminution rapide du pH jusqu'à une valeur finale de 6,8.

## 4.2. Les coques actifs de four tournant

### 4.2.1. Adsorption du plomb

L'ensemble des résultats obtenus est représenté sous forme d'isothermes d'adsorption sur les 3 figures suivantes. La Figure 4. 17 donne les résultats pour le coke RE700 et RE700 oxydé. Les concentrations étudiées varient entre 1 et 10 mg de plomb par litre. Nous pouvons clairement observer que l'adsorption de plomb est favorisée pour RE700 oxydé, les deux courbes isothermes étant nettement différenciées. La quantité adsorbée par RE700 oxydé par rapport au coke RE700 augmente pour atteindre +50%, soit 3,9 mg/L pour une concentration initiale de 10 mg/L de plomb.

La Figure 4. 18 rassemble les isothermes d'adsorption des coques MO650 et MO700 non oxydés et oxydés. Dans ce cas, l'oxydation respective des coques améliore également les quantités adsorbées mais de façon moins significative que pour le coke RE700.

Notons par ailleurs l'importance de la température finale de pyrolyse (650 et 700°C), celle-ci permettant dans ce cas d'améliorer d'un facteur 3 la quantité maximum adsorbée. L'évolution par pallier de certaines isothermes doit probablement être liée à l'hétérogénéité des prises d'échantillons dans la mesure où les coques MO ont une concentration moyenne en cendres de 18%.

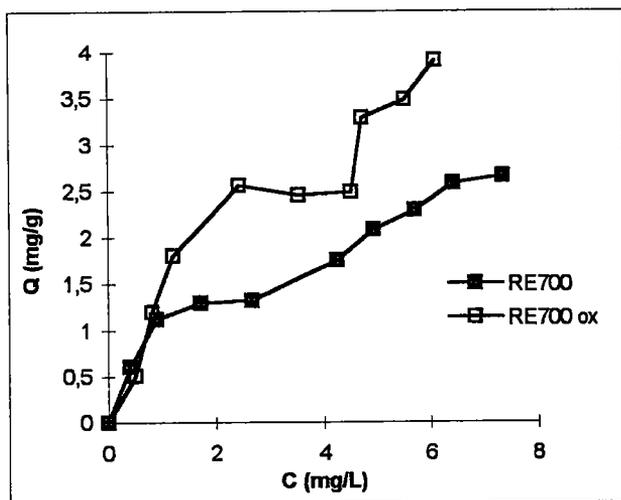


Figure 4. 17 : Isothermes d'adsorption du plomb pour les coques RE700 et RE700 oxydé

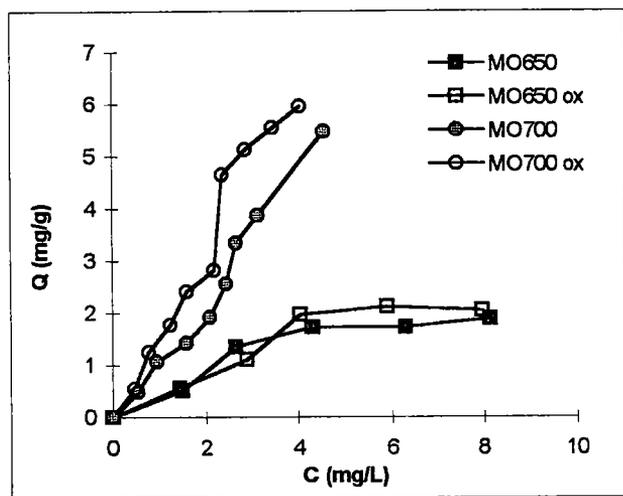


Figure 4. 18 : Isothermes d'adsorption du plomb pour les coques MO650 et MO700 non oxydés et oxydés.

Les isothermes pour les coques PLO790 et PLO790 oxydé apparaissent sur la Figure 4. 19. Les capacités d'adsorption sont bien différenciées pour les deux coques à partir de 40 mg de plomb. En dessous de 40 mg/L, tout le plomb est quasi adsorbé sur les coques! La saturation est atteinte avec environ 50 mg adsorbés par le coke PLO790 pour pratiquement 100 mg de plomb adsorbés par gramme de PLO790 oxydé (soit environ 10% de son poids). Il faut noter les grandes différences dans les concentrations adsorbées par ce coke en comparaison des coques RE et MO sachant que leurs surfaces spécifiques sont deux fois plus faibles.

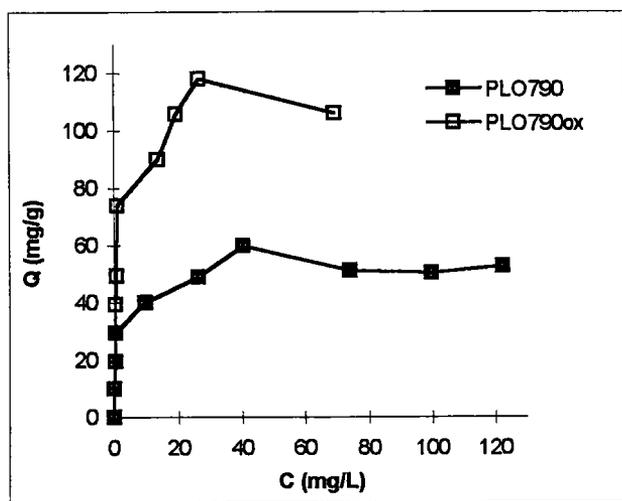


Figure 4. 19 : Isothermes d'adsorption du plomb pour les coques PLO790 et PLO790 oxydé.

La Figure 4. 20 donne l'isotherme d'adsorption du coke PLO800 sec. Pour comparaison, nous donnons également l'isotherme du coke obtenu à la même température de pyrolyse mais dont le lignite n'a pas été séché : coke PLO790. Dans ce cas, le coke PLO800 sec adsorbe environ 2,5 fois moins de plomb que le coke PLO790. La même remarque avait été faite lors de l'adsorption du PNP. Par conséquent la présence d'eau lors de la pyrolyse semble nécessaire pour obtenir des coques actifs dont les capacités d'adsorption sont plus importantes.

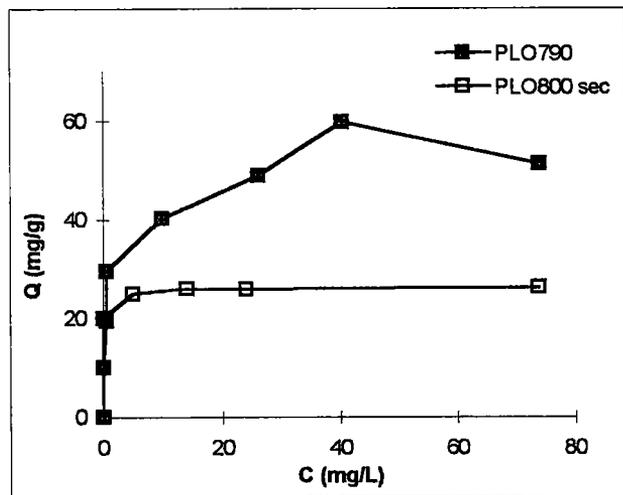


Figure 4. 20 : Isothermes d'adsorption du plomb pour le coke PLO800 sec.

#### 4.2.2. Adsorption du cadmium

Des manipulations d'adsorption ont également été menées avec le cadmium. Les résultats obtenus pour les coques MO700 sont données sous forme d'isotherme sur la Figure 4. 21.

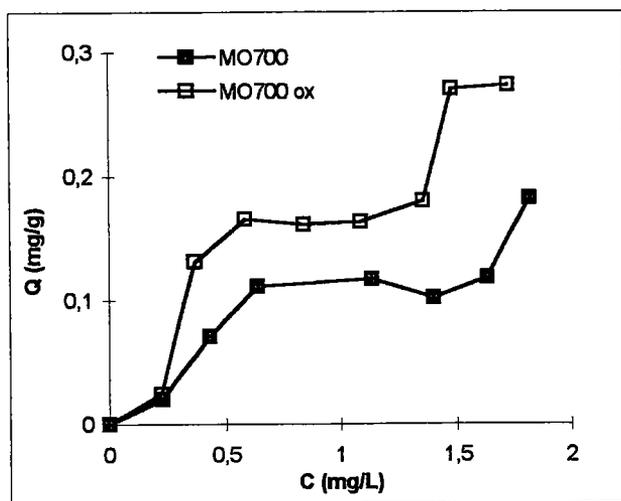


Figure 4. 21 : Isothermes d'adsorption du cadmium pour les coques MO700 et MO700 oxydé.

Les deux isothermes présentent une allure identique mais décalée vers de plus fortes concentrations pour le coke oxydé avec à nouveau une quantité adsorbée augmentée d'environ 50% avec l'oxydation. Les courbes semblent présenter deux plateaux qui pourrait être liés à la diffusion dans le coke. L'efficacité de l'adsorption est moindre avec le cadmium comparée au plomb ce qui est confirmé dans la littérature quel que soit le type de support <sup>15</sup>.

Les résultats obtenus pour le coke PLO790 et présentés sur la Figure 4. 22 sont très différents des précédents notamment au niveau des quantités adsorbées, 26 mg de Cd/g de coke, soit plus de cent fois les valeurs obtenues pour le coke MO700 oxydé. L'oxydation permet d'accroître les capacités d'adsorption probablement par l'augmentation des groupements fonctionnels oxygénés de surface intervenant dans les échanges d'ions et dans le caractère hydrophile de la surface. Ceci induit une meilleure pénétration de la phase aqueuse dans la structure poreuse.

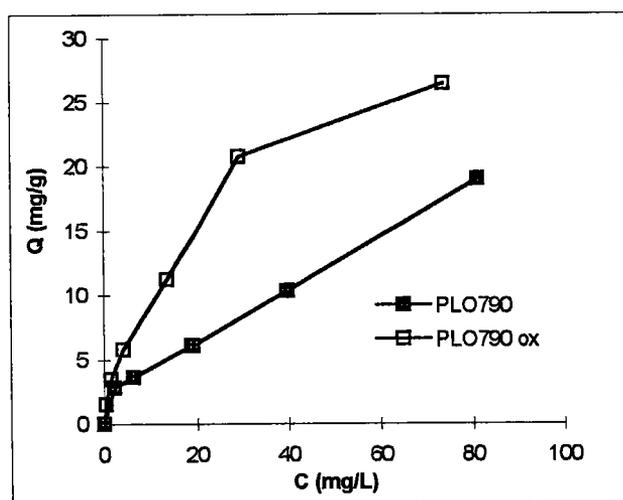


Figure 4. 22 : Isothermes d'adsorption du cadmium pour les coques PLO790 et PLO790 oxydé.

### 4.3. Les poussières de coke : adsorption du plomb

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales que pour les coques actifs pour étudier l'adsorption du plomb sur les poussières de coke provenant de l'électrofiltre (CDE) et du silo de stockage (CDS). Les isothermes sont rassemblés Figure 4. 23.

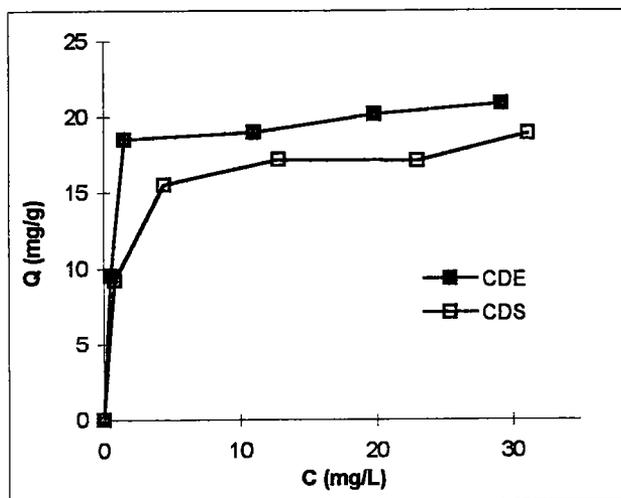


Figure 4. 23 : Isothermes du plomb pour les poussières de coke CDE et CDS.

Les concentrations utilisées sont supérieures à celles employées pour les coques MO ou RE démontrant une forte aptitude à adsorber le plomb en solution. Une faible différence apparaît en faveur des poussières provenant de l'électrofiltre sans toutefois être déterminante.

### 4.4. Discussion

L'étude de l'adsorption de deux métaux lourds conduit à certaines remarques :

- la capacité d'adsorption de métaux lourds est très différente selon l'origine du coke actif. En effet, le coke PLO790 adsorbe par exemple 10 fois plus de plomb que le coke RE700 et 200 fois plus de cadmium que le coke MO700 ;
- le traitement d'oxydation augmente les capacités d'adsorption des coques dans tous les cas et indépendamment de leur origine. Cette variation est importante pour le coke PLO790 (x2). Dans ce cas, la quantité maximale adsorbée est de 120 mg de plomb par gramme de coke oxydé ;
- les poussières de coke ont une capacité d'adsorption élevée (environ 20 mg/g) au vue de leur faible surface spécifique (25 m<sup>2</sup>/g).

Dans le Tableau 4. 4 et le Tableau 4. 5, nous donnons la surface couverte par le plomb et le cadmium adsorbés et le pourcentage qu'elle représente sur le coke actif. La surface couverte par les ions est calculée sur la base du rayon ionique de Pauling ( $r(\text{Pb}^{2+}) = 0,132 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Cd}^{2+}) = 0,097 \text{ nm}$ ). En comparant l'adsorption du plomb et du cadmium sur un même coke,

nous pouvons noter que la surface de recouvrement du plomb est toujours la plus grande. Cette évolution peut s'expliquer par la différence au niveau des rayons ioniques.

Cokes actifs	Capacité d'adsorption ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$S(\text{Pb}^{2+})$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mic+mes}}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S(\text{Pb}^{2+})/ S_{\text{mic+mes}}$ (%)
RE700	12,1	0,40	161	0,25
RE700 ox	19,3	0,64	256	0,25
MO650	9,1	0,30	334	0,09
MO650 ox	9,8	0,32	210	0,15
MO700	26,3	0,87	347	0,25
MO700 ox	28,8	0,95	395	0,24
PLO790	241,3	7,95	405	<b>1,96</b>
PLO790 ox	482,6	15,91	476	<b>3,34</b>
PLO800 sec	126,9	4,18	519	0,81
CDE	100,4	3,31	22	<b>15,00</b>
CDS	91,1	3,00	24	<b>12,50</b>

Tableau 4. 4 : Pourcentages de recouvrement des coques par les ions plomb.

L'adsorption du plomb en solution est probablement due à des réactions acido-basique faisant intervenir les fonctions acides de surface (spécialement les groupements carboxyliques) dont les proportions sont augmentées par le traitement d'oxydation. Par ailleurs, les coques présentant les meilleures capacités d'adsorption, placés en solution aqueuse conduisent tous à des pH plus ou moins basiques (coques PLO et poussières de coke). Ce pH chute et devient acide par introduction de plomb mettant bien en évidence la réaction de complexation de  $\text{Pb}^{2+}$  et le relargage des protons. Cependant, l'influence des fortes teneurs en cendres de certains échantillons n'est pas à exclure. Ceci se remarque notamment pour les poussières de coques, matériaux à faible surface spécifique et faiblement poreux, mais possédant environ 10 % de matières minérales.

Cokes actifs	Capacité d'adsorption ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	$S(\text{Cd}^{2+})$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{mic+mes}}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S(\text{Cd}^{2+})/ S_{\text{mic+mes}}$ (%)
MO700	1,5	0,03	347	0,00
MO700 ox	2,4	0,04	395	0,01
PLO790	169,0	3,0	405	0,74
PLO790 ox	235,8	4,2	476	0,88

Tableau 4. 5 : Pourcentages de recouvrement des coques actifs par les ions cadmium.

## 5. Adsorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des contaminants persistants et reconnus pour leur génotoxicité<sup>16</sup> (cancérogénicité). De fait, ils font actuellement l'objet d'une activité de recherche considérable. Baek et *al.*<sup>17</sup> présentent un bilan des rejets de HAP dans l'environnement pour les Etats Unis (Tableau 4. 6). Les chiffres, lorsqu'on les exprime en pourcentage, confirment l'importance du chauffage résidentiel (16 à 36%) et des feux nus (13 à 36%). Ils permettent aussi de préciser la part des diverses opérations industrielles (production de coke, production d'aluminium...). Nous pouvons également noter la part importante attribuée aux sources mobiles (21 à 25%).

Source de HAP	Quantité estimée (t.an <sup>-1</sup> ) (*)	
	N°1	N°2
Chauffage résidentiel		
- Bois et charbon	3939	450
- Fuel et gaz	17	930
Productions industrielles		
- Coke	632	2490
- Asphalte	5	4
- Noir de carbone	3	3
- Aluminium	-	1000
Incinération	56	50
Feux nus		
- Charbon	29	100
- Agriculture	1190	400
- Forêt	1478	600
- Autres	1328	-
Energie thermique		
- Centrales	13	1
- Chaudières	75	400
Sources mobiles (essence, diesel)	2266	2170
<b>Total</b>	<b>11031</b>	<b>8598</b>

(\*) selon deux estimations différentes

Tableau 4. 6 : Emissions atmosphériques de HAP (HAP totaux) aux Etats Unis.

## 5.1. Caractérisation des HAP étudiés

### 5.1.1. Structures

Les HAP sont constitués d'au moins deux cycles aromatiques fusionnés. Au sens strict, ils ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cependant, certains composés aromatiques contenant du soufre, de l'azote ou de l'oxygène leur sont parfois associés. L'American Environmental Protection Agency (EPA) a retenu 16 HAP comme polluants prioritaires. Ces HAP sont constitués de cycles aromatiques accolés en nombre croissant allant de deux cycles (naphtalène) jusqu'à six cycles (benzo(ghi)pérylène), l'agencement des cycles pouvant être linéaire (anthracène), angulaire (fluoranthène) ou groupé (pyrène). Parmi ces HAP, on distingue parfois ceux à bas poids moléculaire (deux ou trois cycles) de ceux à haut poids moléculaire (quatre cycles et plus). Dans notre étude, nous nous sommes limités à 4 HAP dont les structures sont représentées sur la Figure 4. 24.

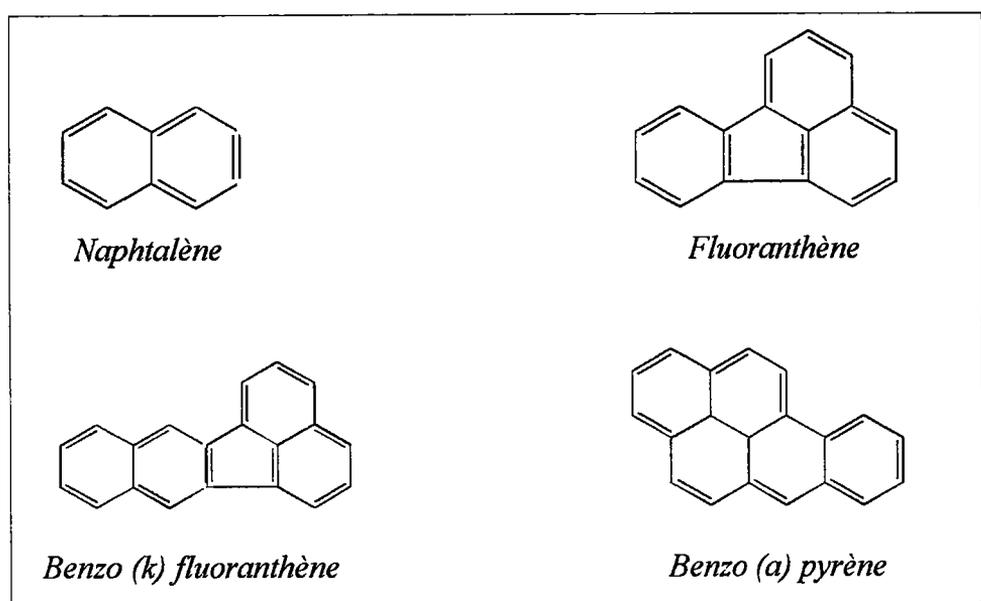


Figure 4. 24 : Structures des 4 HAP étudiés.

### 5.1.2. Propriétés physico-chimiques

De ces structures découlent un certain nombre de propriétés physico-chimiques dont certaines sont données dans le Tableau 4. 7. En effet, leur stabilité est grandement fonction de l'arrangement des cycles, les HAP angulaires étant les plus stables et les linéaires les moins stables<sup>18</sup>. Leur solubilité en milieu aqueux est notable pour le naphtalène ( $32 \text{ mg.l}^{-1}$ ) mais décroît ensuite très rapidement avec le nombre de cycles aromatiques ( $160 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  pour le pyrène,  $4 \text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$  pour le benzo(a)pyrène). Il en va de même pour leur volatilité.

HAP	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Surface (Å <sup>2</sup> )	Volume moléculaire (Å <sup>3</sup> )	Solubilité (*) (mg.l <sup>-1</sup> )
Naphtalène	128,2	155,8	126,9	32
Fluoranthène	202,1	218,6	187,7	0,27
Benzo(k)fluoranthène	252,3	265,0	232,1	0,024
Benzo(a)pyrène	252,3	255,6	228,6	0,0038

(\*) Solubilité dans l'eau des cristaux à 25°C

Tableau 4. 7 : Propriétés physico-chimiques des HAP<sup>19,20,21</sup>.

## 5.2. Protocole expérimental

### 5.2.1. Appareillage

Les différents HAP étudiés sont analysés par chromatographie liquide haute pression (HPLC) couplé à un détecteur fluorimétrique. Les HAP sont séparés par une colonne SUPELCOSIL LC-PAH de longueur 15cm. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- phase mobile : eau / acétonitrile (15/85) ;
- débit : 1 ml/min ;
- volume injecté : 20 µl.

Le choix des longueurs d'onde sur le détecteur permet une optimisation des réponses et évite les interférences entre les HAP. Les conditions utilisées lors de notre étude sont indiquées dans le Tableau 4. 8.

Composé	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)
Naphtalène	270	323
Fluoranthène	365	462
Benzo (k) fluoranthène	302	452
Benzo (a) pyrène	297	405

Tableau 4. 8 : Longueurs d'onde utilisées lors de l'analyse des solutions.

### 5.2.2. Préparation des solutions

Les solutions mères de concentrations comprises entre 20 et 50 mg/l sont préparées par dissolution des HAP étudiés sous forme solide dans l'acétonitrile. Il est nécessaire de laisser reposer les solutions mères pendant 24h. Ces solutions sont conservées à une température de 3 à 5°C. Les différentes solutions sont alors diluées (1/500) dans l'eau distillée pour obtenir des concentrations proches de celles observées dans les eaux industrielles (de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mg/L voir 10<sup>-6</sup>) et conservées à l'abri de la lumière.

### 5.3. Résultats

#### 5.3.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des 4 HAP étudiés est déterminée sur le coke PLO790. En pratique, 100 ml de la solution contenant les 4 HAP est mélangé à 0,1 g de coke. La solution est agitée puis la suspension est ensuite filtrée sur membrane (filtre Millipore 0,45  $\mu\text{m}$ ). Les résultats sont donnés sur la Figure 4. 25.

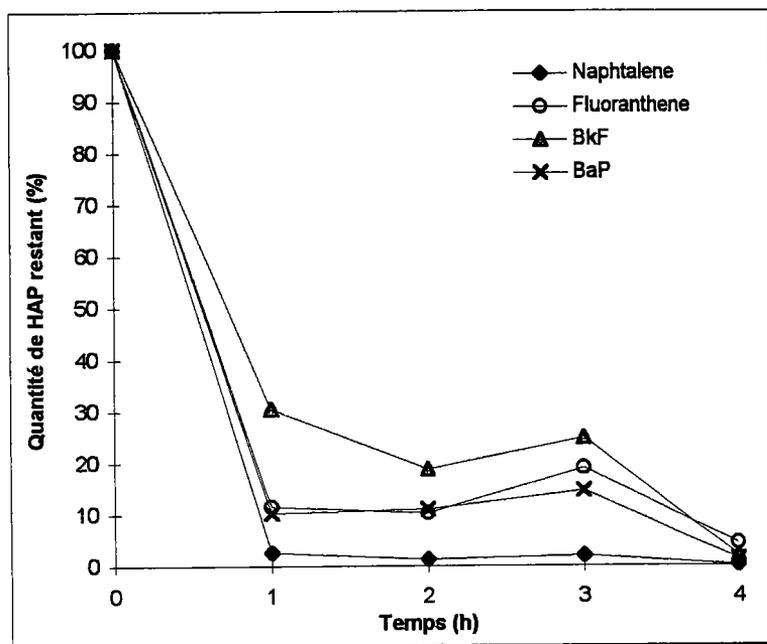


Figure 4. 25 : Etude cinétique de l'adsorption de quelques HAP sur le coke PLO790.

Nous constatons qu'après une heure d'agitation, la majorité des HAP est adsorbée. Par conséquent, pour la suite des expériences, nous stopperons les expériences au bout d'une heure. D'autre part, nous pouvons noter que le coke n'adsorbe pas la totalité des HAP en solution, même au bout de 4 h. Il reste encore en solution environ 5% de HAP.

#### 5.3.2. Influence du traitement d'oxydation

Au vue des concentrations très faibles, seule une variation relative de la quantité adsorbée est déterminée. Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure 4. 26 et le Tableau 4. 9.

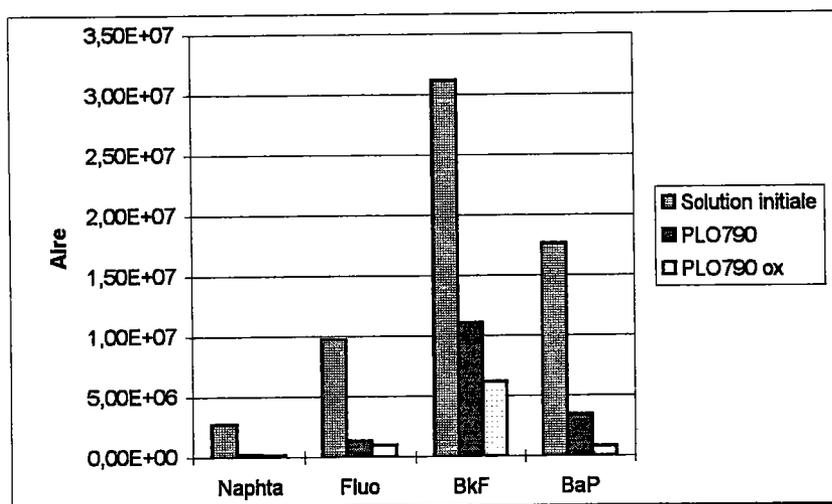


Figure 4. 26 : Influence de l'oxydation sur l'adsorption de quelques HAP.

Quantité adsorbée (%)	PLO790	PLO790ox
Naphtalène	91,9	93,4
Fluoranthène	86	90
BkF	64,5	80,2
BaP	96,1	99,1

Tableau 4. 9 : Quantité de HAP adsorbée après 1h d'agitation.

La quantité adsorbée varie en fonction du composé étudié. En effet, dans la solution, après adsorption sur le coke PLO790, il reste encore par exemple 10% de naphtalène et 35% de Benzo(k)fluoranthène. Cet écart peut s'expliquer par la différence entre les volumes moléculaires des sondes étudiées (Tableau 4. 7).

D'autre part, nous constatons que le traitement d'oxydation permet d'augmenter la capacité d'adsorption du coke. Cette augmentation est d'autant plus importante avec les HAP ayant des volumes moléculaires élevés. Cela s'explique sans doute par le fait que l'oxydation ouvre la microporosité et augmente également l'hydrophilie du coke.

### 5.3.3. Essai sur 16 HAP

Nous avons également testé l'adsorption des 16HAP sur le coke PLO790. Sur la Figure 4. 27, les 2 chromatogrammes, obtenus avant et après adsorption sont représentés. Dans ce cas, le détecteur utilisé est une barrette de diodes. Ce détecteur est moins sensible que le fluorimètre, mais il permet de balayer toute une plage de longueurs d'onde. Nous pouvons ainsi attribuer précisément, par comparaison des spectres, un pic à un HAP. La longueur d'onde utilisée est 254 nm. Nous pouvons noter que 3 HAP n'ont pas été détectés dans ces conditions. Leur concentration est probablement trop faible. Quel que soit le HAP étudié, nous pouvons observer un diminution de sa concentration après une heure de contact avec le coke PLO790.

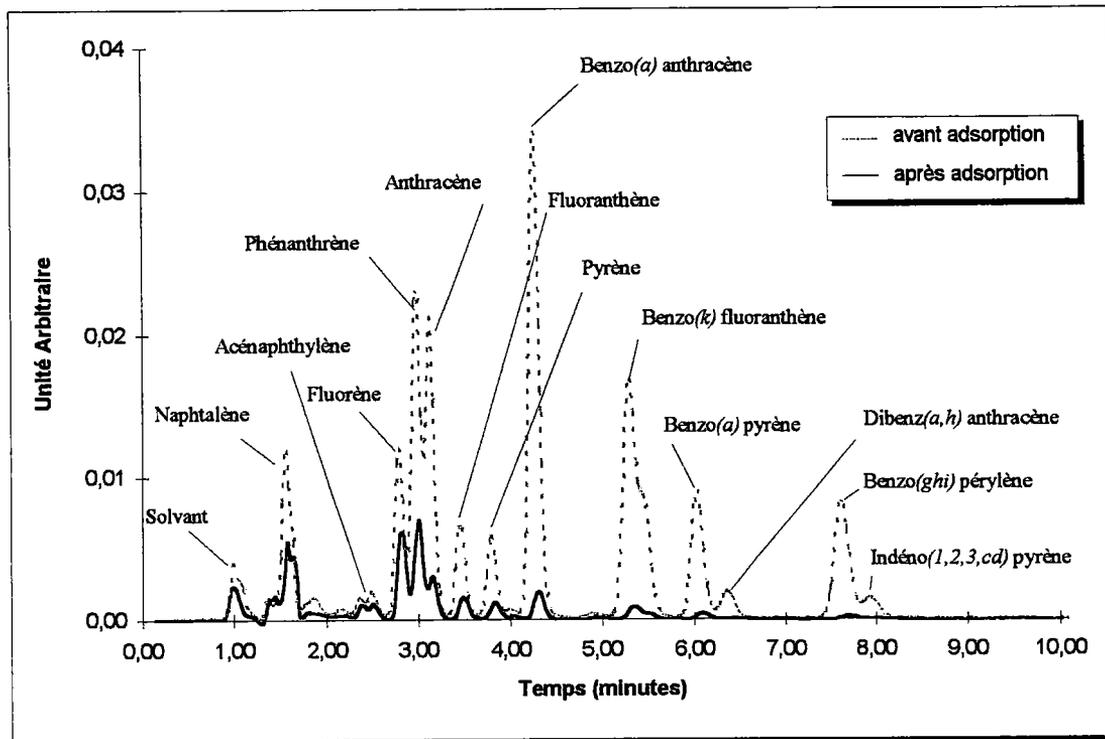


Figure 4. 27 : Chromatogrammes des 16 HAP avant et après adsorption sur le coke PLO790.

## 6. Discussion - Conclusion

La détermination des capacités d'adsorption en phase aqueuse sur les échantillons issus de la pyrolyse des lignites d'origines variées montre que les capacités d'adsorption des coques actifs étudiés dépendent de plusieurs facteurs : les conditions de pyrolyse, l'état de surface, du lignite de départ... Ces facteurs sont de plus liés entre eux comme à titre d'exemple les conditions de pyrolyse et la surface spécifique ou la distribution de la porosité.

Cependant, plusieurs points peuvent être discutés à partir des résultats obtenus :

*i) la modification de l'état de la surface* par oxydation entraîne dans tous les cas une augmentation sensible des capacités d'adsorption que ce soient pour les molécules organiques ou les sels de métaux lourds<sup>22</sup>.

L'effet sensible de l'oxydation sur l'augmentation de la surface spécifique peut sans doute être invoqué mais il semble que l'introduction de groupements oxygénés de surface a une influence importante. Ceci se remarque surtout sur le PLO. Dans ce cas, les surfaces spécifiques (PLO-PLOox) sont similaires alors que les capacités d'adsorption varient sensiblement. Nous avons déjà discuté des évolutions des porosités et des fonctions de surface avant et après le post traitement oxydant.

Il semble que conformément aux résultats de la littérature<sup>23</sup>, l'oxydation de surface favorise l'adsorption des phénols. Dans ce cas, les interactions spécifiques phénols - groupements

oxygénés sont généralement envisagées pour expliquer le phénomène<sup>24</sup>. L'augmentation de l'hydrophilie du solide, favorise également l'accès aux sites des solutions aqueuses. En résumé, dans le cas des phénols, plusieurs phénomènes peuvent expliquer l'augmentation des capacités d'adsorption.

Pour l'adsorption des HAP, l'augmentation de l'hydrophilie du solide doit, à nouveau, être invoquée à côté de l'évolution de la porosité.

Pour les sels de métaux lourds, nos mesures sont cohérentes avec un mécanisme d'adsorption par complexation. Nous remarquons que l'oxydation augmente sensiblement les groupements acides carboxyliques de surface et donc il est logique de considérer que dans ce cas, ce sont ces sites qui retiendront les métaux. Ceci est particulièrement remarqué dans le suivi par pHmétrie de l'adsorption. La variation du pH est directement liée à l'adsorption des cations métalliques.

*ii) la reproductibilité des échantillons* en terme de caractérisation structurale observée précédemment, est confirmée et corrélée à la reproductibilité des isothermes d'adsorption en phase aqueuse du PNP. Les quantités adsorbées maximales de 50 mg de PNP/g de coques actifs sont atteintes. Ainsi la technologie du four tournant permet d'obtenir des coques actifs présentant des caractéristiques et des capacités d'adsorption identiques s'ils sont obtenus dans des conditions expérimentales similaires ;

*iii) l'essai d'oxydation à l'échelle pilote* par injection d'air dans le tube d'extinction lors du défournement doit être optimisée. Le temps de contact du coke actif avec le courant d'air chauffé à 350°C est probablement trop court ;

*iv) l'eau dans les lignites de départ* (jusqu'à 50% en masse) influence l'apparition et le développement de sites actifs d'adsorption lors de la pyrolyse. En l'absence d'eau, les coques actifs obtenus en four tournant présentent des isothermes d'adsorption similaires à celle obtenue avec le coke de Cornue Jenkner pyrolysé à 800°C, bien que les deux procédés de pyrolyse soient très différents. De plus, les capacités d'adsorption sont fortement diminuées. Le coke PLO800 sec adsorbe seulement 15 mg/g de PNP comparé au 50 mg/g adsorbé par le coke PLO790 et 25 mg/g de plomb (50mg/g pour le coke PLO790). Par conséquent, alors que la distribution des pores du coke PLO800 sec reste sensiblement identique à celle du coke PLO790, obtenu dans les mêmes conditions de pyrolyse mais sans séchage, nous avons une diminution significative des capacités d'adsorption des composés organiques et inorganiques. Dans ce cas, l'hydrophilie du coke est probablement plus faible et nous avons alors une augmentation des interactions négatives entre la surface du coke et les composés organiques se trouvant en solution aqueuse.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible par pyrolyse en four tournant et oxydation douce d'obtenir des solides possédant des propriétés adsorbantes comparables par unité de surface, aux adsorbants commerciaux.

## 7. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> M.M. Lynam, J.E. Kilduff, J.W. Weber, "Adsorption of p-nitrophenol from dilute aqueous solution", *Journal of chemical education*, **72(1)**, p.80-84 (1995)
- <sup>2</sup> A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, Vol. 3, p.183 (1977)
- <sup>3</sup> C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, "Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from bituminous coal", *Carbon*, **33(6)**, p.845-851 (1995)
- <sup>4</sup> M.J. Semmens, G.E. Norgaard, G. Hohenstein, A.B. Staples, "Influence of pH on the removal of organics by granular activated carbon", *Journal American Water Works Association (AWWA)*, **78**, p.89-93 (1986)
- <sup>5</sup> M.D. Hobday, Pam H.Y. Li, D.M. Crewdson, S.K. Bhargava, "The use of low rank coal-based adsorbents for the removal of nitrophenol from aqueous solution", *Fuel*, **73**, p.1848-54 (1994)
- <sup>6</sup> P.N. Cheremisinoff, A.C. Moressi, *Carbon Adsorption Handbook*, Edition P.N. Cheremisinoff et F. Ellerbusch, Ann Arbor Science, Michigan, p.2-54 (1978)
- <sup>7</sup> Sahel M, O. Ferrandon-Dusart, "Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles", *Revue des sciences de l'eau*, **6**, p.63-80 (1993)
- <sup>8</sup> O. Dusart, H. Bouabane, M. Mazet, "Adsorption sur charbon actif d'acides aminés dans l'eau : détermination de paramètres d'équilibre par différentes équations", *Journal Chim. Phys.*, **88**, p.259-270 (1991)
- <sup>9</sup> H. Freundlich, *Z. Physick. Chem.*, **57**, p.385-470 (1906)
- <sup>10</sup> R.D. Vidic, M.T. Suidan, R.C. Brenner, "Impact of oxygen mediated oxidative coupling on adsorption kinetics", *Water Research*, **28(2)**, p.263-268 (1994)
- <sup>11</sup> J. Zawadzki, "Infrared studies of aromatics compounds adsorbed on the surface of carbon films", *Carbon*, **26 (5)**, p.603-611 (1988)
- <sup>12</sup> C.H.Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, *Journal of Chemical Society*, **786**, p.3973-3993 (1960)
- <sup>13</sup> J.S. Mattson, H.B. Marck, M.D. Malbin, W.J. Weber Jr, J.C. Crittenden, *Journal of Colloid and Interface Science*, **31**, p.116 (1969)
- <sup>14</sup> Norme française AFNOR, "Dosage des phénols", NT 90-204 (1979)
- <sup>15</sup> R.M. Taylor, R.W. Kuennen, *Envir. Prog.*, **13**, p. 65-71 (1994)

- <sup>16</sup> M. Bouchez, D. Blanchet, F. Haeseler, J.-P. Vandecasteele, "Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement. 1ère partie : propriétés, origines, devenir", *Revue de l'institut français du pétrole*, **51(3)**, p.407-419 (1996)
- <sup>17</sup> S.O. Baek, R.A. Field, M.E. Goldstone, P.W. Kirk, J.N. Lester, R. Perry, "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons : sources, fate and behavior", *Water, air and soil pollution*, **60**, p.279-300 (1991)
- <sup>18</sup> M. Blumer, "Polycyclic aromatics compounds in nature", *Scientific American*, **234**, p.34-45 (1976)
- <sup>19</sup> A. Bjorseth, *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*, Macel Dekker, New York, Basel, p.709-718 (1983)
- <sup>20</sup> L.S. Lee, P.S.C. Rao, I. Okuda, "Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water", *Environmental Science Technology*, **26**, p.2110-2115 (1992)
- <sup>21</sup> C.A. Peters, R.G. Luthy, "Coal tar dissolution in water-miscible solvents : experimental evaluation", *Environmental Science Technology*, **27**, p.2831-2843 (1993)
- <sup>22</sup> G. Finqueneisel, T. Zimny, A. Albinak, T. Siemieniowska, D. Vogt, J.V. Weber, "Cheap adsorbent. Part 1 : Active coques from lignites and improvement of their adsorptive properties by mild oxidation", *Fuel*, **77(6)**, p. 549-556 (1997)
- <sup>23</sup> H. Oda, M. Kishida, C. Yokokawa, " Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution by activated carbons - effect of surface acidity", *Carbon*, **19(4)**, p.243-248 (1981)
- <sup>24</sup> R.D. Vidic, M.T. Suidan, G.A. Sorial, R.C. Brenner, "Molecular oxygen and the adsorption of phenols - effect of fonctionnal groups", *Water Environment Research*, **65(2)**, p.156-161 (1993)

## CHAPITRE 5

*Etude des propriétés  
adsorbantes des différents  
cokes en milieu gazeux:  
adsorption du SO<sub>2</sub>*

## 1. Introduction

Le traitement des fumées provenant de différentes sources de combustion a pris énormément d'importance ces dernières années. La désulfuration et plus particulièrement l'élimination de  $\text{SO}_2$  par adsorption est couramment recherchée. Les adsorbants carbonés sont généralement utilisés pour l'élimination de  $\text{SO}_2$ , mais ils doivent avoir une grande capacité d'adsorption, une cinétique d'adsorption rapide, une faible réactivité avec l'oxygène, une perte minimale d'activité après régénération, une grande résistance mécanique et un faible coût. Dans ce cas, le  $\text{SO}_2$  adsorbé sur le charbon actif par exemple, peut être récupéré après oxydation sous forme d'acide sulfurique conduisant à une solution efficace et économiquement réaliste dans les traitements de dépollution des fumées. L'adsorption de  $\text{SO}_2$  est gouvernée par de multiples paramètres liés :

- aux fumées à traiter : température du gaz, la concentration des autres polluants dans le gaz... ;
- à la nature du précurseur et aux procédés de fabrication de l'adsorbant : distribution poreuse, quantité et nature des matières minérales, fonctionnalisation de surface ... .

Les précurseurs végétaux sont souvent utilisés pour obtenir des adsorbants, mais la nécessité de produire de fortes quantités pour les incinérateurs municipaux par exemple conduit obligatoirement à utiliser des produits peu chers.

L'ensemble de ces considérations permet d'envisager l'utilisation des lignites comme une alternative intéressante :

- i) les lignites sont naturellement microporeux ;
- ii) ils possèdent en général une forte quantité de matières minérales, favorables à une modification de la réactivité durant la pyrolyse ;
- iii) les lignites sont disponibles en large quantité et à bas prix.

Dans ce chapitre, nous étudions les capacités d'adsorption de  $\text{SO}_2$  par les coques actifs issus des trois lignites. L'ensemble des résultats présenté est scindé en deux parties principales, chacune ayant fait l'objet d'une collaboration avec des laboratoires étrangers :

- l'étude des isothermes de  $\text{SO}_2$  à  $25^\circ\text{C}$  a été réalisée à l'université de Cracovie (Pologne) en collaboration avec le Professeur Buczek ;
- l'étude de l'adsorption de  $\text{SO}_2$  en mode dynamique, à l'échelle pilote a été effectuée au cours d'un stage à l'institut de Carbochimie de Saragosse (Espagne) en collaboration avec le Dr Izquierdo.

## 2. Etude de l'adsorption du SO<sub>2</sub> en mode statique

Les isothermes d'adsorption du SO<sub>2</sub> ont été déterminées à 25°C sur environ 1 gramme d'échantillon. Des mesures gravimétriques ont permis de déterminer la quantité de SO<sub>2</sub> adsorbée.

### 2.1. Influence de la température de pyrolyse

#### 2.1.1. Cokes de Cornue Jenkner

L'étude de l'adsorption du SO<sub>2</sub> sur les échantillons de Cornue permet de suivre l'évolution de la capacité d'adsorption du coke en fonction de la température de pyrolyse. Les isothermes d'adsorption du SO<sub>2</sub> à 25°C pour les différents coques de Cornue Jenkner sont données sur la Figure 5. 1. L'isotherme d'adsorption du lignite polonais de départ est également incluse sur la figure.

Pour tous les échantillons, l'adsorption est croissante jusqu'à une certaine pression relative ( $P/P_0 < 0,1$ ) à partir de laquelle nous observons un plateau. Nous constatons que le lignite de départ adsorbe environ 75 mg/g. Le fait de pyrolyser légèrement le lignite (250°C) augmente la capacité d'adsorption (x2). A partir de 650°C, la capacité maximale d'adsorption est atteinte car peu de différences sont observées entre les coques CJ650 et CJ800.

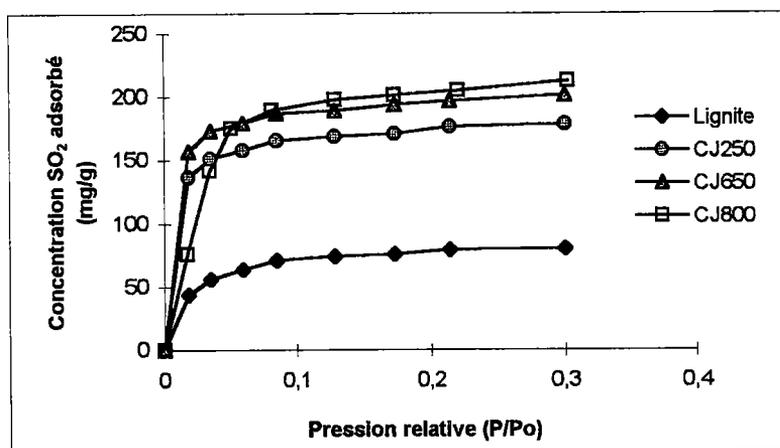


Figure 5. 1 : Isothermes d'adsorption du SO<sub>2</sub> déterminées à 25°C sur les coques de Cornue.

#### 2.1.2. Cokes de four tournant

Nous pouvons également noter l'influence de la température de pyrolyse sur les capacités d'adsorption des coques obtenus en four tournant (Figure 5. 2). Le coke pyrolysé à 790°C présente une capacité d'adsorption supérieure à celle du coke pyrolysé à 715°C. Par

conséquent, la détermination de la température de pyrolyse est importante pour obtenir les meilleures propriétés adsorbantes du coke.

Nous pouvons noter que les coques obtenus en Cornue Jenkner adsorbent moins de  $\text{SO}_2$  que les coques provenant de four tournant. Une différence de  $50 \text{ mg/g}$  est observée entre les deux coques pyrolysés à  $800^\circ\text{C}$ . En rapportant ce résultat à la surface spécifique de chaque échantillon, nous constatons que le coke PLO715 ( $0,83 \text{ mg/m}^2$ ) adsorbe alors plus de  $\text{SO}_2$  que le coke PLO790 ( $0,68 \text{ mg/m}^2$ ).

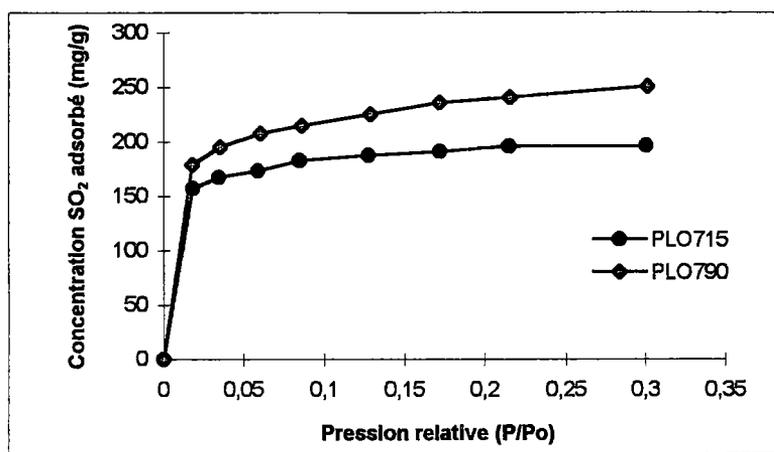


Figure 5. 2 : Isothermes d'adsorption du  $\text{SO}_2$  des coques PLO pyrolysés à 715 et  $790^\circ\text{C}$ .

## 2.2. Influence des différents traitements

### 2.2.1. Traitement d'oxydation sur les coques actifs de four tournant

Les isothermes des coques PLO et RE oxydés sont données sur la Figure 5. 3.

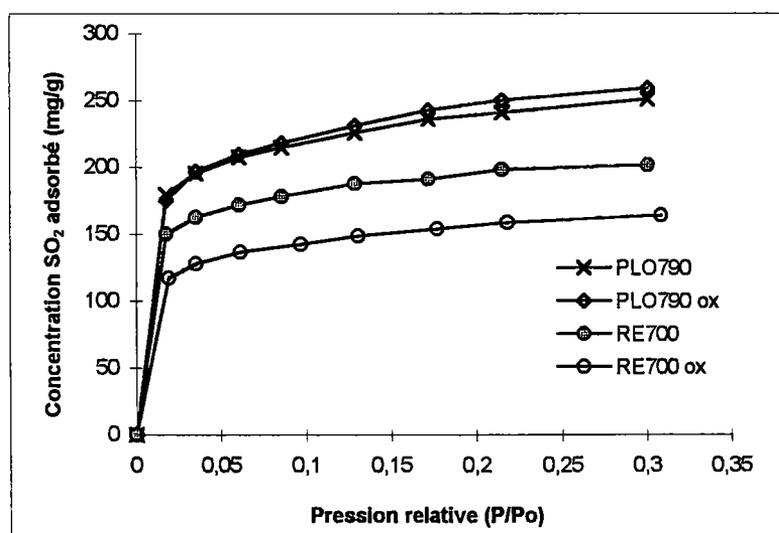


Figure 5. 3 : Isothermes d'adsorption du  $\text{SO}_2$  avant et après le traitement d'oxydation.

La capacité d'adsorption du coke PLO790 oxydé est de 255 mg/g comparé au 250 mg/g pour le coke non oxydé pour une pression relative  $P/P_0$  égale à 0,3. Par contre, pour le coke RE700, une diminution de la capacité d'adsorption est observée après le traitement d'oxydation (- 40 mg/g). Par conséquent, l'analyse des isothermes d'adsorption conduit à différentes observations :

- la modification de la distribution poreuse et plus précisément l'augmentation du volume microporeux lors du traitement d'oxydation n'influence pas les capacités d'adsorption dans ce cas. Il semble que les sites actifs d'adsorption du  $SO_2$  ne soient pas simplement corrélés avec le volume microporeux ;
- la modification des groupements oxygénés en surface a un effet relativement faible sur les capacités d'adsorption du coke actif PLO790 et nettement négatif pour le RE700 dont les capacités d'adsorption diminuent notablement après oxydation. Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le traitement d'oxydation favorise la formation de fonctions acides qui ont un effet négatif sur l'adsorption du  $SO_2$  au vu du caractère acide de la molécule.

### 2.2.2. Séchage du lignite avant pyrolyse en four tournant

La comparaison des isothermes du coke PLO790 et du coke PLO800 sec met en évidence certaines différences (Figure 5. 4). En effet, l'isotherme du coke PLO800 sec montre que peu de molécules sont adsorbées à la surface du matériau aux faibles pressions relatives ( $P/P_0 < 0,05$ ). Cela est dû probablement aux faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant (peu de fonctions basiques). Lorsqu'une molécule est adsorbée, l'adsorption des suivantes sera facilitée par l'augmentation des interactions entre les molécules de  $SO_2$ . Aux pressions plus élevées, le coke PLO800 sec adsorbe autant de  $SO_2$  que le coke PLO790.

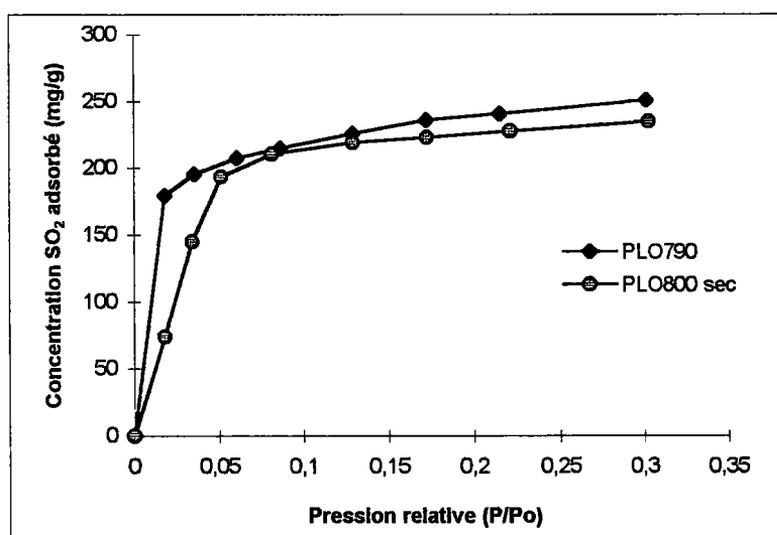


Figure 5. 4 : Isothermes d'adsorption du  $SO_2$  pour les coques PLO790 et PLO800 sec.

### 3. Etude de l'adsorption du SO<sub>2</sub> en mode dynamique

#### 3.1. Protocole expérimental

Le schéma de l'installation du pilote de l'institut de Carbochimie de Saragosse est présenté sur la Figure 5. 5.

Différents paramètres peuvent affecter l'adsorption de SO<sub>2</sub> par un solide. Ce sont par exemple :

- ✓ la température du gaz ;
- ✓ la concentration du polluant ;
- ✓ d'autres composés présents dans le gaz comme l'oxygène et l'eau ;
- ✓ la taille des particules de l'adsorbant ;
- ✓ les propriétés chimiques et physiques de l'adsorbant comme sa surface spécifique et les fonctions de surface.

Les premiers paramètres dépendent des fumées à traiter et généralement nous ne pouvons pas les modifier. C'est pourquoi, lors de l'étude de l'adsorption du SO<sub>2</sub> sur nos échantillons (en mode dynamique), nous avons utilisé un mélange gazeux et des conditions opératoires aussi proches que possible de situations industrielles.

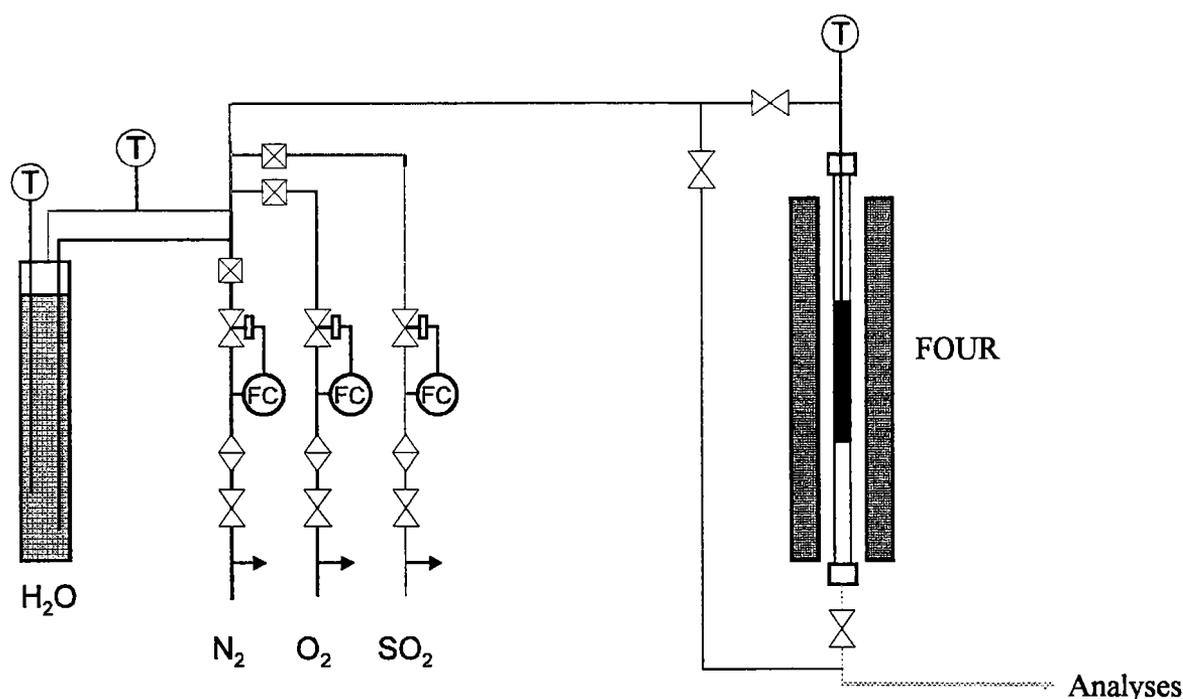


Figure 5. 5 : Schéma de l'installation expérimentale.

D'autre part, ce pilote permet de réaliser l'adsorption de gaz à des températures supérieures à la température ambiante. Nous avons arbitrairement choisi de nous placer à 100°C. Certains auteurs<sup>1,2</sup> ont étudié l'influence de la température sur les capacités d'adsorption en mode

dynamique. Dans tous les cas, la capacité d'adsorption d'un coke décroît en augmentant la température d'analyse. La capacité d'adsorption du coke est environ trois fois plus importante à température ambiante qu'à 100°C. La taille des particules de l'échantillon est celle utilisée pour l'étude de l'adsorption du paranitrophénol c'est-à-dire située dans l'intervalle 200-630 µm. De plus, à l'échantillon, nous ajoutons des microbilles de verre afin d'améliorer la répartition du flux de chaleur et ainsi avoir une meilleure homogénéité de la température.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- ✓ masse de l'échantillon : 17 g
- ✓ temps de résidence du gaz : 1,2 ms
- ✓ gaz injecté : SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>
  - \* débit : 2 l/min
  - \* concentration de SO<sub>2</sub> : 1000 ppmv
  - \* concentration de H<sub>2</sub>O<sub>vapeur</sub> : 10%
  - \* concentration de O<sub>2</sub> : 6%
- ✓ température d'adsorption : 100°C

Les gaz SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> sont dosés par des débitmètres. La vapeur d'eau est introduite par saturation du débit d'azote à température fixe. L'analyseur de SO<sub>2</sub> est un photomètre infrarouge non dispersif et l'analyseur d'oxygène un analyseur paramagnétique.

La concentration de chacun des différents constituants gazeux du mélange synthétique réalisé a été choisie en fonction des quantités moyennes que l'on retrouve dans les fumées à traiter et sur la base des travaux de Lizzio et DeBarr<sup>3</sup>. Ils ont étudié l'effet de l'oxygène et de la vapeur d'eau sur la capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> sur des coques. La présence de l'oxygène et de l'eau permet d'augmenter de façon significative l'adsorption du SO<sub>2</sub>. En absence d'oxygène et d'eau, l'activité du coke est très faible et la saturation est rapidement atteinte car la surface du coke présente alors des interactions répulsives entre les fonctions oxygénées et le SO<sub>2</sub> adsorbé<sup>4</sup>.

Nous avons étudié l'adsorption du SO<sub>2</sub> uniquement sur les coques actifs optimisés issus des lignites MO et PLO :

- un coke provenant du lignite tchèque : *MO700* ;
- un coke provenant du lignite polonais : *PLO790*.

Sur un échantillon du coke *PLO790*, nous avons également étudié l'influence de différents traitements sur la capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> :

- oxydation à faible température (320°C) pendant 40 minutes : *PLO790ox* ;
- séchage du lignite à 100°C pendant une journée à l'étuve avant la pyrolyse : *PLO800 sec.*

### 3.2. Résultats

#### 3.2.1. Cokes actifs de four tournant non oxydés

Les résultats sont résumés sur la Figure 5. 6 et la Figure 5. 7.

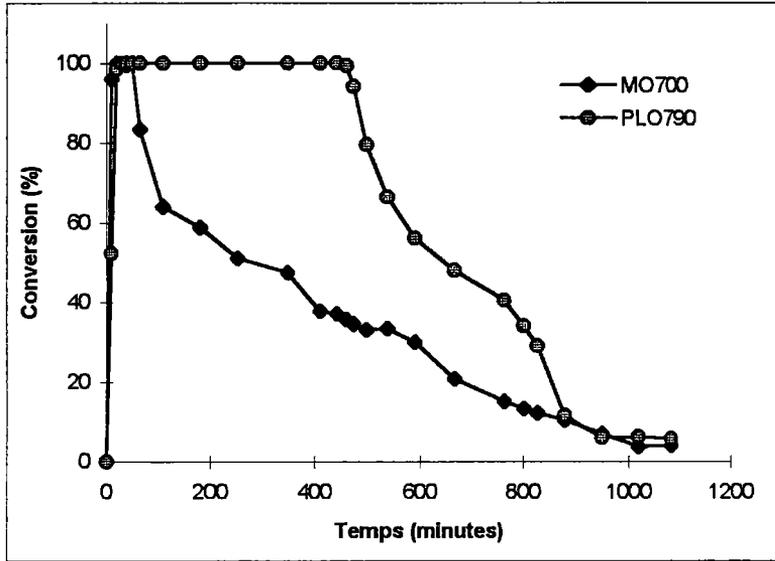


Figure 5. 6 : Conversion de SO<sub>2</sub> en fonction du temps pour les 2 coques.

La conversion est calculée comme étant le rapport  $(C_0 - C)/C_0 * 100$  avec  $C_0$  représentant la concentration initiale de SO<sub>2</sub> avant l'adsorption et  $C$  la concentration de SO<sub>2</sub> au temps  $t$ .

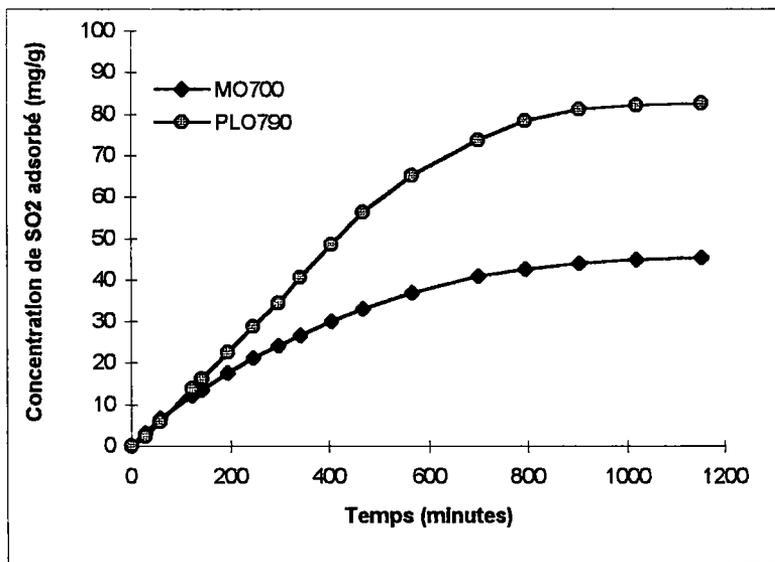


Figure 5. 7 : Quantité de SO<sub>2</sub> adsorbé en fonction du temps.

Après quelques minutes nécessaire à l'obtention de l'équilibre, la conversion est complète pour les deux coques. La saturation apparaît seulement après 8 heures d'adsorption pour le coke PLO comparé à 1 heure pour le MO. Nous observons alors une diminution de la quantité de  $\text{SO}_2$  adsorbée. Au bout de 20 heures, le coke PLO a adsorbé deux fois plus de  $\text{SO}_2$  que le coke MO (80/40 mg/g).

### 3.2.2. Cokes actifs de four tournant oxydés à l'échelle du laboratoire

Le traitement d'oxydation diminue légèrement la capacité d'adsorption du coke (Figure 5. 8 et Figure 5. 9). En effet, le coke oxydé est rapidement saturé en dioxyde de soufre (deux fois plus vite que le même coke n'ayant subi aucun traitement).

Lors de l'oxydation du coke, des fonctions oxygénées acides et basiques sont créées à la surface. Par conséquent, il semblerait que la quantité de  $\text{SO}_2$  adsorbé est inversement liée à la quantité d'oxygène. L'absence d'oxygène, sous forme acide (carboxyles...) à la surface du charbon donnerait un coke ayant la capacité d'adsorption de  $\text{SO}_2$  plus grande. Apparemment les atomes de carbone, qui ne sont pas liés à un atome d'oxygène ont des électrons de valence qui sont accessibles et plus réactifs envers le  $\text{SO}_2$ . Ainsi le nombre de sites inoccupés ou libres pourrait contrôler l'adsorption de  $\text{SO}_2$  <sup>5</sup>.

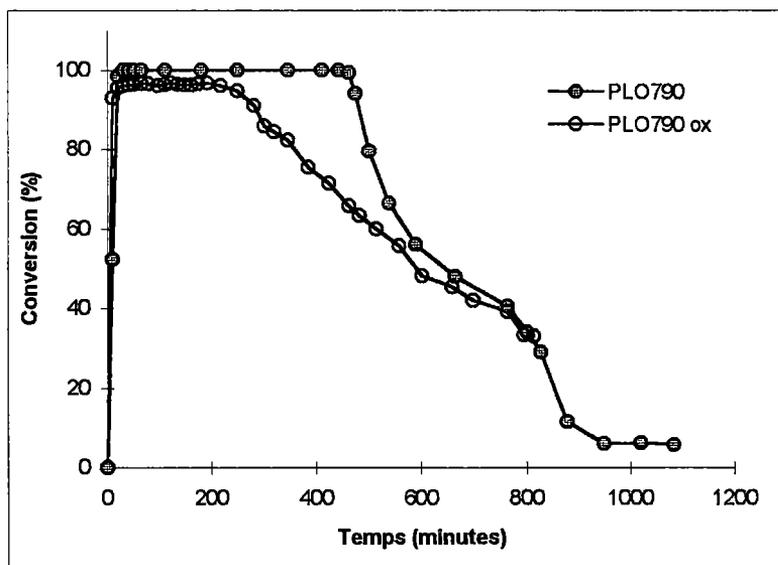


Figure 5. 8 : Conversion de  $\text{SO}_2$  en fonction du temps pour le coke PLO790 avant et après oxydation.

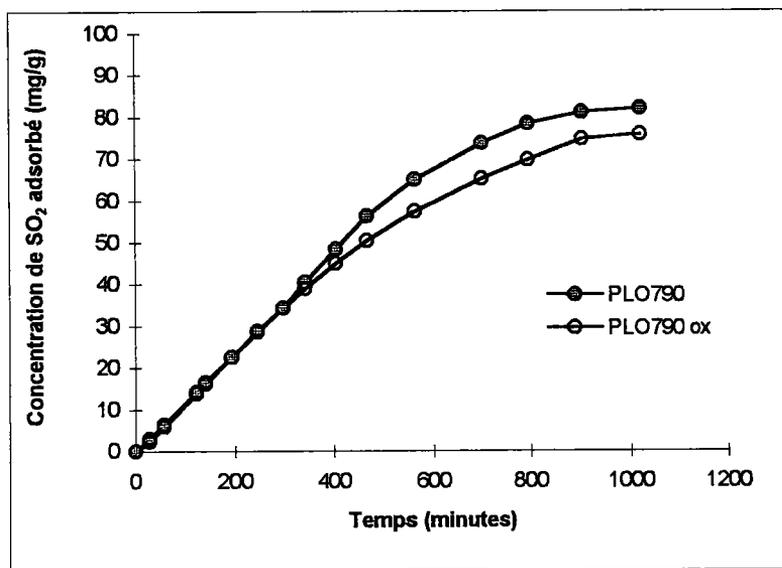


Figure 5. 9 : Quantité de SO<sub>2</sub> adsorbé en fonction du temps.

### 3.2.3. Coke actif préalablement séché

La Figure 5. 10 donne la capacité d'adsorption du coke PLO800 sec.

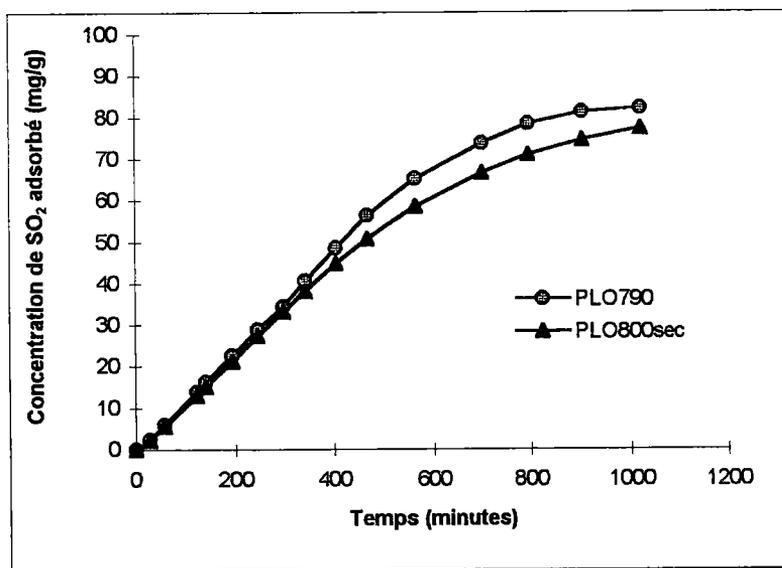


Figure 5. 10 : Quantité de SO<sub>2</sub> adsorbé en fonction du temps.

Le fait de sécher le lignite avant la pyrolyse diminue la capacité d'adsorption du coke, la saturation étant atteinte plus rapidement. Ce comportement est identique à celui observé en phase aqueuse lors de l'adsorption de paranitrophénol.

### 3.3. Etude de la régénération des supports chargés

Il est important de déterminer le potentiel de régénération de l'adsorbant carboné après l'adsorption de  $\text{SO}_2$  car la plupart des procédés commerciaux régénèrent le charbon utilisé afin de diminuer le coût du traitement. Il faut noter qu'il existe différents moyens de régénération dont notamment le lavage à l'eau ou encore le traitement thermique.

Nous avons choisi le traitement thermique. Par conséquent, après un certain temps d'adsorption, le coke est chauffé à  $400^\circ\text{C}$  sous un courant d'azote pour le régénérer. Plusieurs cycles d'adsorption/désorption ont été effectués sur certains échantillons pour examiner l'influence de la régénération thermique sur la capacité d'adsorption du  $\text{SO}_2$ . Les résultats obtenus avec les coques MO700 et PLO790 sont rassemblés sur la Figure 5. 11 et la Figure 5. 12 respectivement. La Figure 5. 13 donne la concentration de  $\text{SO}_2$  adsorbé par les deux coques étudiés au bout de 15 heures d'adsorption et en fonction du nombre de cycle.

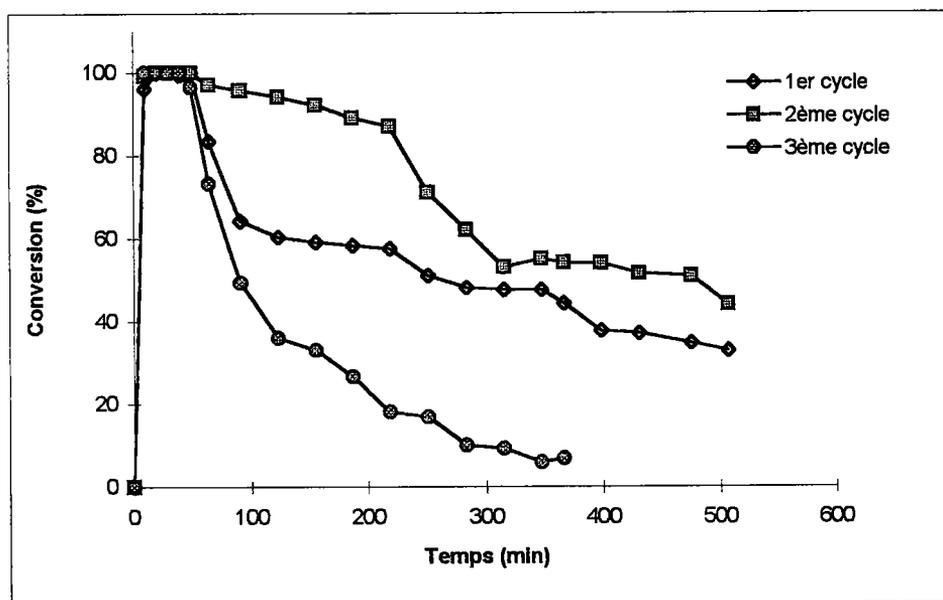


Figure 5. 11 : Conversion de  $\text{SO}_2$  en fonction du temps sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption pour le coke MO700.

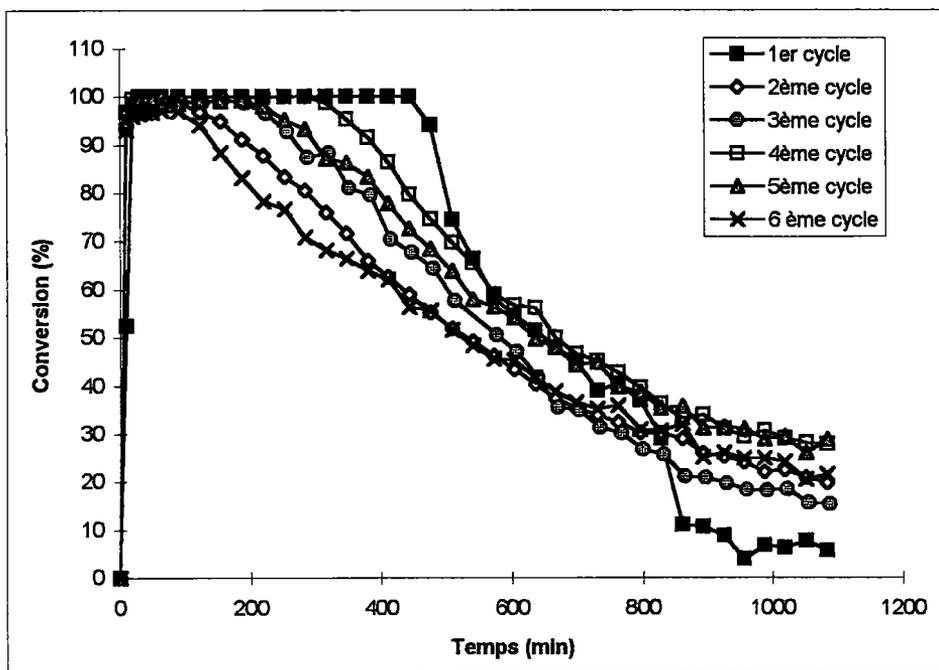


Figure 5. 12 : Conversion de SO<sub>2</sub> en fonction du temps sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption pour le coke PLO790.

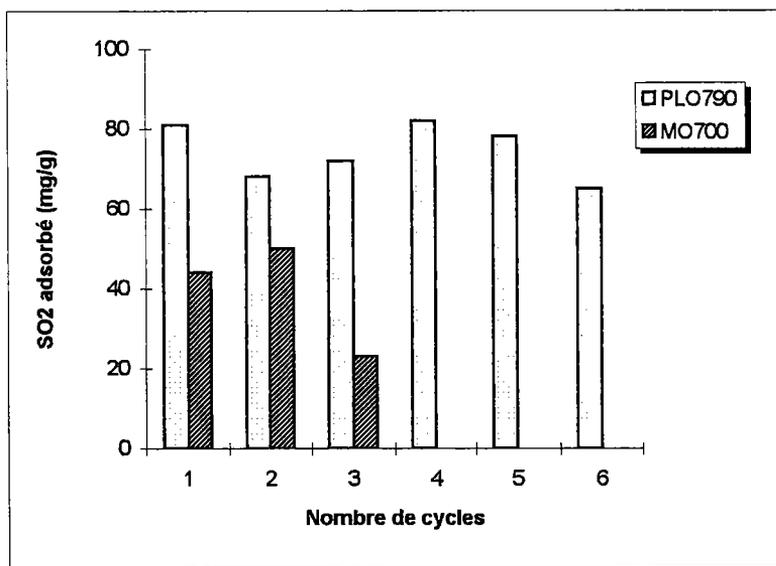


Figure 5. 13 : Concentration de SO<sub>2</sub> adsorbé après 15 heures d'adsorption.

La capacité d'adsorption est différente d'un coke à l'autre car elle est liée aux caractéristiques générales du coke et, en particulier, aux propriétés chimiques et physiques de la surface du coke.

Le mécanisme d'adsorption du SO<sub>2</sub> a fait l'objet de nombreuses études qui montrent que le SO<sub>2</sub> se lie au carbone de deux façons différentes. Certains auteurs ont fait la distinction entre le

SO<sub>2</sub> lié chimiquement et physiquement. Davini<sup>6</sup> a étudié l'adsorption du SO<sub>2</sub> sur charbon actif et montré comment le SO<sub>2</sub> adsorbé peut être divisé en deux formes particulières en relation avec la température nécessaire pour la désorption :

- SO<sub>2</sub> désorbé à 120°C correspond à du SO<sub>2</sub> lié faiblement à la matrice carbonée ;
- SO<sub>2</sub> désorbé à 380°C, lié fortement probablement sous la forme de SO<sub>2</sub> - sites actifs ou complexes d'oxyde de SO<sub>2</sub> en surface.

La distribution de ces deux formes semble être corrélée avec l'hétérogénéité de surface qui peut être créée par un traitement physique ou chimique.

Dans notre cas, peu ou pas de SO<sub>2</sub> sera désorbé vers 120°C car l'adsorption a été étudiée à 100°C.

Pendant la régénération, une partie des complexes instables C-O formés pendant l'adsorption du SO<sub>2</sub> seront libérés sous forme de CO ou CO<sub>2</sub>.

Dans le cas du coke MO700, l'augmentation de la capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> après le premier cycle peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de sites actifs générée par l'évolution de CO et CO<sub>2</sub> pendant la décomposition thermique des groupements C-O à 400°C<sup>7,8</sup>. Pour le troisième cycle, nous observons une diminution de la capacité d'adsorption du coke MO700. Cela indique que pendant le procédé de désorption, tout le SO<sub>2</sub> n'est pas éliminé de l'échantillon. Ainsi, l'adsorbant restant, bloque probablement l'accès à certains micropores qui sont responsables de l'adsorption du SO<sub>2</sub> et/ou les sites actifs responsables de la chimisorption du SO<sub>2</sub> deviennent inactifs après plusieurs cycles d'adsorption.

En ce qui concerne le coke PLO790, la diminution de la capacité d'adsorption lors du deuxième cycle d'adsorption peut s'expliquer également par la présence importante des cendres et plus précisément la présence d'oxyde de calcium. Certains auteurs<sup>9</sup> ont montré qu'il existait une bonne corrélation entre la quantité de SO<sub>2</sub> adsorbée et la surface "active" de CaO. En effet, le SO<sub>2</sub> peut être retenu à la surface du coke par les oxydes de calcium. Dans certains cas, l'ajout de calcium peut multiplier par un facteur trois la capacité d'adsorption du coke à 25°C<sup>10</sup>. Les interactions entre ces deux composés vont conduire à la formation d'un complexe CaSO<sub>3</sub><sup>11</sup>. Il faut noter que la décomposition de ce complexe a lieu vers 700°C et par conséquent, la régénération du coke à 400°C n'a aucune influence sur ce complexe. Ainsi, lors du deuxième cycle d'adsorption, une partie des sites sont déjà occupées par le dioxyde de soufre. Lors des cycles d'adsorption suivants, nous observons une augmentation de la capacité d'adsorption du coke suivie d'une diminution. Le même comportement est observé dans la littérature sur des coques provenant également de charbons de bas rang<sup>12</sup>.

## 4. Discussion

Dans la littérature, le débat reste ouvert sur les paramètres qui gouvernent l'adsorption du SO<sub>2</sub> par un adsorbant. Nous allons étudier successivement dans la suite, l'influence des principaux paramètres.

#### 4.1. Influence de la surface spécifique

Certains auteurs<sup>13</sup> montrent qu'aucune relation ne peut être établie entre le SO<sub>2</sub> adsorbé et la surface spécifique S<sub>BET</sub> et d'autres<sup>14,15</sup> que la surface spécifique est le paramètre le plus important pour prédire le comportement d'un coke pour l'élimination du SO<sub>2</sub>. Pour vérifier ces hypothèses, nous avons comparé les coques actifs étudiés avec des charbons commerciaux (Tableau 5. 1 et Figure 5. 14).

	S <sub>N2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Cendres (%)	mg SO <sub>2</sub> /g (après 9h)
<b>PLO790</b>	<b>370</b>	<b>17</b>	<b>70</b>
Activated Char (SC800A) <sup>16</sup>	310	43	61
Active Carbon (Merk)	952	5	71
Active Carbon <sup>6</sup> (Carlo-Erba)	875	0,2	9

Tableau 5. 1 : Comparaison de certaines caractéristiques de différents échantillons.

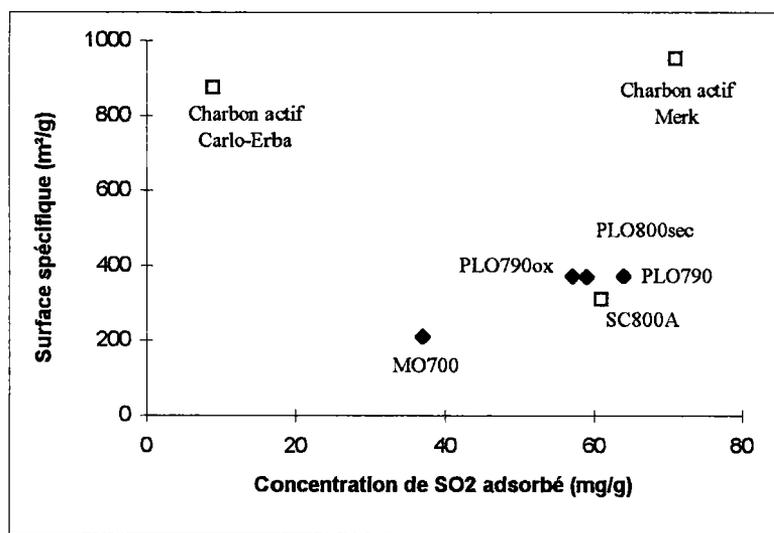


Figure 5. 14 : Etude de l'adsorption du SO<sub>2</sub> en fonction de la surface spécifique du coke.

Comme nous pouvons le voir, le coke PLO790 adsorbe autant de SO<sub>2</sub> qu'un charbon actif commercial (Tableau 5. 1), mais il est difficile de trouver une corrélation surface spécifique/concentration de SO<sub>2</sub> adsorbé entre tous les échantillons. Par conséquent, la surface spécifique n'est pas le seul paramètre qui permet de prévoir la capacité d'adsorption d'un échantillon isolé. Mais dans une série de solides issus d'un même précurseur et d'un même procédé, la surface spécifique semble être un paramètre d'évaluation de l'adsorption du SO<sub>2</sub>. En effet, plus la surface spécifique sera grande, meilleure sera la capacité d'adsorption du coke actif dans ce cas.

## 4.2. Influence des sites basiques de surface

Certains auteurs<sup>17,18,19</sup> ont montré que l'adsorption du SO<sub>2</sub> est favorisée par la présence de groupements oxygénés basiques formés durant l'oxydation du charbon. Ces fonctions basiques comme les carbonyles vont donner du CO lors de la désorption thermique alors que les fonctions acides comme les carboxyles vont donner du CO<sub>2</sub><sup>20</sup>. Cependant DeBarr et al<sup>21</sup> n'ont pas trouvé de relation entre l'évolution de CO, déterminée par TPD sur des coques oxydés avec HNO<sub>3</sub> et la capacité d'adsorption de SO<sub>2</sub>. Il est possible que le CO, déterminé par TPD ne provient pas des complexes responsables de l'oxydation catalytique de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> et qu'une quantité moindre de complexes C-O stables formés durant l'adsorption de SO<sub>2</sub> catalyse la réaction.

La quantité de SO<sub>2</sub> adsorbée est proportionnelle au nombre de fonctions basiques présentes à la surface du coke. En effet, le dioxyde de soufre est un gaz acide et par conséquent, un adsorbant carboné ayant une surface peu acide (ou basique) adsorbera plus de SO<sub>2</sub>.

Après le traitement oxydant, la quantité de SO<sub>2</sub> adsorbée ne varie plus linéairement avec la quantité de fonctions basiques de surface. Cela s'explique par le fait que le traitement d'oxydation diminue le nombre de sites actifs en introduisant des groupements oxygénés.

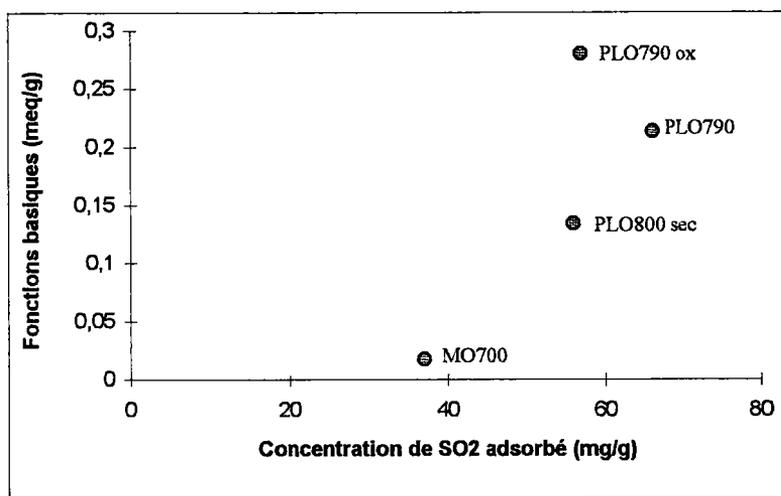


Figure 5. 15 : Etude de l'influence des sites basiques sur l'adsorption du SO<sub>2</sub>.

## 4.3. Influence des matières minérales

D'autres paramètres peuvent également influencer l'adsorption comme la présence de cendres dans les coques. Les échantillons qui adsorbent le plus de SO<sub>2</sub> sont ceux qui présentent le plus fort taux de cendres. Le SO<sub>2</sub> se lie avec une grande stabilité sur les coques riches en cendres, réagissant probablement avec les cendres pour donner des composés très stables (sulfates métalliques ou sels de même nature)<sup>22</sup>. Cette liaison dépend également de la nature chimique des cendres. En effet, les deux coques étudiés MO et PLO contiennent le même pourcentage en

cendres mais leur composition varie. Les cendres du coke PLO sont essentiellement basiques. La présence d'oxyde de calcium (principale différence entre les deux coques) favorise l'adsorption du SO<sub>2</sub>.

## 5. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que le coke actif PLO790 présente des propriétés adsorbantes vis à vis du SO<sub>2</sub> comparables à celles d'adsorbants commerciaux. De plus les cycles adsorption/désorption prouvent la bonne tenue dans le temps de ce produit.

Considérant la littérature dans le domaine de l'adsorption du SO<sub>2</sub> et les points encore largement débattus concernant notamment les relations adsorption / surface spécifique ou adsorption / état de surface, nous pouvons faire les remarques suivantes au vu de nos résultats :

- *la surface spécifique* : il semble peu raisonnable de considérer uniquement la surface spécifique dans le choix d'un adsorbant. De trop nombreux facteurs (comme nous le verrons dans la suite) jouent simultanément. Par contre, pour un précurseur donné traité par un procédé, la surface spécifique est un bon indicateur. Ceci justifie l'optimisation, dans notre cas, de ce paramètre dans le procédé utilisé ;
- *la chimie de surface* : la présence de fonctions acides défavorise l'adsorption de SO<sub>2</sub>. Nous remarquons ceci pour les coques oxydés dans nos conditions non spécifiques (air-320°C). Par contre, l'introduction de groupes oxygénés basiques semble avoir un effet favorable ;
- *les cendres* : la présence de cendres à caractère basique (oxyde de calcium par exemple) dispersés de façon homogène, favorise l'adsorption du SO<sub>2</sub>. Nous avons la formation d'un complexe qui est stable thermiquement.

En résumé, nous avons montré la faisabilité de la préparation en four tournant à partir de lignites de coques actifs pour l'adsorption de SO<sub>2</sub>.

## 6. Bibliographie

---

- <sup>1</sup> B.C. young, E.S. Olson, C.L. Knudson, R.C. Timpe, "Activated carbons from North Dakota lignite and Leonardite", *209 ACS National Meeting* (1995)
- <sup>2</sup> M.T. Izquierdo, B. Rubio, J.M. Andrés, "Two steps SO<sub>2</sub> and NO removal from flue gas using low-rank coal chars", *International Conference on Carbon*, Strasbourg, p.731-732 (1998)
- <sup>3</sup> A. A. Lizzio, J. A. DeBarr, "Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO<sub>2</sub> adsorption capacity of activated char", *Fuel*, **75**(13), p.1515-1521 (1996)
- <sup>4</sup> B. Rubio, M.T. Izquierdo, "Low cost adsorbents for low temperature cleaning of flue gases", *Fuel*, **77**(6), p.631-638 (1998)
- <sup>5</sup> A.A. Lizzio, J.A. DeBarr, C.W. Kruse, "Production of activated char from Illinois coal for flue gas cleanup", *Energy and Fuels*, **11**, p.250-259 (1997)
- <sup>6</sup> P. Davini, *Carbon*, **29**, p.321 (1991)
- <sup>7</sup> S. Kisamori, K. Kurado, S. Kawano, I. Mochida, Y. Matsumura, M. Yoshikawa, *Energy and Fuels*, **8**, p.1337 (1994)
- <sup>8</sup> S. Kisamori, I. Mochida, H. Fujitsu, *Langmuir*, **10**, p.1241 (1994)
- <sup>9</sup> M.J. Munoz-Guillena, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, *Applied Surface Science*, **89**, p.197 (1995)
- <sup>10</sup> A. Pacheco-Escapés, J.A. Poveda-Larrosa, M.C. Macias-Perez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, "Activated carbons as supports for SO<sub>2</sub> sorbents", *The European Carbon Conference*, Newcastle, p.572 (1996)
- <sup>11</sup> M.J. Munoz-Guillena, M.C. Macias-Perez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martinez de Lecea, "CaO dispersed on carbon as an SO<sub>2</sub> sorbent", *Fuel*, **76**(6), p.527-532 (1997)
- <sup>12</sup> B.Rubio,M.T. Izquierdo, "Influence of low-rank coal char properties on their SO<sub>2</sub> removal capacity from flue gases : 1. non-activated chars", *Carbon*, **35**(7), p.1005-1011 (1997)
- <sup>13</sup> P. Davini, "Adsorption of sulphur dioxide on thermally treated active carbon", *Fuel*, **68**, p.145-148 (1989)
- <sup>14</sup> B.Rubio, M.T. Izquierdo, M.T. Mastral, C. Mayoral, "Use of low-rank coal chars in the abatement of SO<sub>2</sub> from flue gases", *International Conference on Carbon*, Granada, p.402-403 (1994)
- <sup>15</sup> M. Molina-Sabio, M.A. Munescas, F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, "Adsorption of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> on activated carbons with a wide range of micropore size distribution", *Carbon*, **33**(12), p.1777-1782 (1993)

<sup>16</sup> B.Rubio, M.T. Izquierdo, A.M. Mastral, "Influence of low-rank coal char properties on their SO removal capacity from flue gases. 2. Activated chars", *Carbon*, **36(3)**, p.263-268 (1998)

<sup>17</sup> P. Davini, "Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on active carbon : The effect of surface basic groups", *Carbon*, **28(4)**, p.565-571 (1990)

<sup>18</sup> C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, E. Utrera-Hidalgo, J. Rivera-Utrilla, "Activated carbons as adsorbents of SO<sub>2</sub> in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity", *Langmuir*, **9**, p.1378-1383 (1993)

<sup>19</sup> J.W. Leatherdale, *Carbon Adsorption Handbook*, Cheremisinoff N. And Ellerbuch F. Ed. Ann Arbor Science, p.371-87 (1978)

<sup>20</sup> B.R. Puri, *Carbon*, **4**, p.391 (1966)

<sup>21</sup> J.A. DeBarr, A.A. Lizzio, "Production of activated char from Illinois coal for combined SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> removal", *Proceedings of International Conference on Carbon*, Granada, p.268-269 (1994)

<sup>22</sup> P. Davini, "Adsorption and desorption of sulphur dioxide from simulated flue gas on active carbon : the effect of the ash content", *Carbon*, **31(1)**, p.47-51 (1993)

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude est la production et la caractérisation d'adsorbants efficaces, obtenus à faible coût. Dans ce cadre, nous avons focalisé notre attention sur la pyrolyse en une seule étape de lignite en four tournant. Nous avons montré que la pyrolyse de lignite (charbon de bas rang) en four tournant conduit à des cokes dont la surface spécifique évolue essentiellement en fonction de l'origine du lignite et diminue ensuite par contraction thermique. En clair, cela signifie qu'un lignite peut conduire après pyrolyse en four tournant et dans les conditions optimales, à un coke dont nous pouvons prévoir la surface spécifique. Nous obtenons par exemple de façon reproductible, environ  $370 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le coke PLO obtenu à  $800^\circ\text{C}$ . La détermination de cette température optimale nécessite une procédure chère et fastidieuse. C'est pourquoi, nous nous sommes placés à l'échelle du laboratoire sur environ 1 kg de lignite introduit dans un réacteur fermé (Cornue Jenkner). Nous observons une variation similaire de la surface spécifique et de la distribution poreuse des cokes obtenus en four tournant et en Cornue Jenkner en fonction de la température de pyrolyse. Ainsi, cette technique simple et rapide peut être utilisée pour prévoir la surface spécifique maximale liée à la température finale de pyrolyse qui varie d'un coke à l'autre. Les propriétés adsorbantes des différents cokes ont été analysées en fonction des paramètres suivants :

- i) les matières minérales ;
- ii) la température de pyrolyse ;
- iii) l'influence du post traitement d'oxydation ;
- iv) l'effet de l'eau présente dans le lignite.

### *Influence des matières minérales :*

Un critère important dans le choix du précurseur des adsorbants est la quantité de matières minérales qui doit être la plus faible possible. Il semblerait que ces constituants inorganiques ont une action catalytique durant la pyrolyse conduisant à un élargissement des pores. Cette activité catalytique des cendres dépend de leur nature, de leur concentration et de leur dispersion dans la matrice carbonée. Dans notre étude, ces facteurs semblent être un paramètre clé dans la détermination des propriétés adsorbantes du coke. La distribution poreuse (micro et mésoporosité) des différents cokes étudiés à une température donnée ( $700^\circ\text{C}$ ) varie en fonction de la nature et de la quantité de cendres présentes dans le lignite de départ. Les trois cokes étudiés à cette température présentent des pourcentages en cendres variables. Le coke RE a

environ 3% de cendres alors que les coques MO et PLO contiennent respectivement 17 et 24%. Ces coques ont des volumes poreux (micropores plus mésopores) très différents en faveur du coke PLO. Dans nos conditions expérimentales, un taux élevé de cendres semble être un facteur positif sur les propriétés adsorbantes des coques. La principale différence dans la composition des matières minérales entre les deux lignites MO et PLO se situe au niveau du pourcentage en oxyde de calcium que l'on trouve dans le produit de départ : 5% pour le lignite MO et 24% pour le lignite PLO. L'analyse par microscopie électronique a montré que la distribution de cet oxyde de calcium est homogène dans la matrice carbonée. Ce degré de dispersion élevé augmente la réactivité du coke et développe la porosité (ouverture d'une partie de la microporosité au profit de la mésoporosité). Logiquement, nous observons des surfaces spécifiques plus grandes pour les coques PLO. Ce pourcentage de cendres élevé est probablement le facteur limitant dans l'obtention de surfaces spécifiques plus grandes en four tournant. En considérant la vitesse de chauffe et la température finale de pyrolyse, le développement du système poreux est probablement en compétition avec les réactions catalytiques secondaires dues à la présence de cendres conduisant à un élargissement des pores.

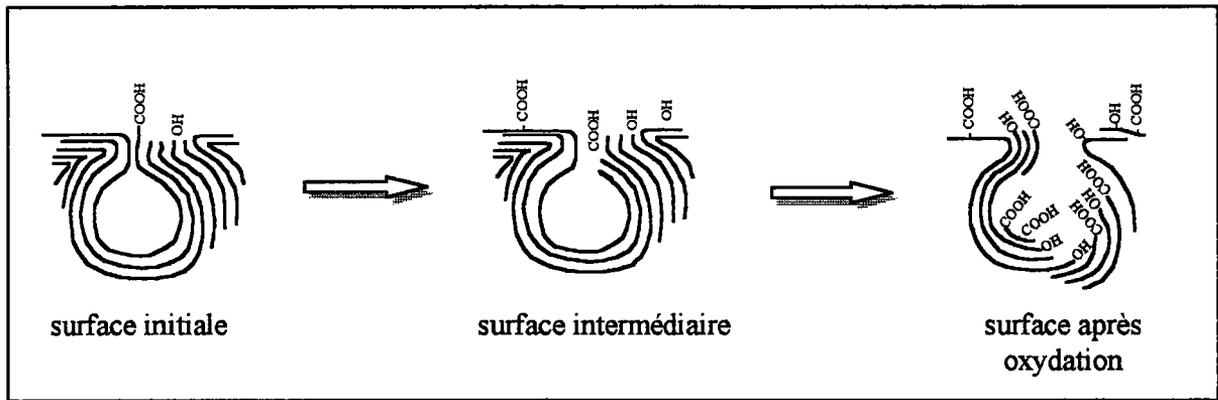
*Effet de la température de pyrolyse :*

Lors de la pyrolyse du lignite en four tournant, nous passons par un optimum qui présente la surface spécifique la plus élevée et un pourcentage en matières volatiles suffisant. Ces températures optimales pour les coques RE, MO et PLO sont respectivement 700°C, 850°C et 800°C. Le développement de la porosité des coques en fonction de la température de pyrolyse a été mis en évidence sur les coques MO. A 650°C, le volume des ultramicropores dû à la dévolatilisation est fixe et reste constant jusqu'à 850°C (0,055 cm<sup>3</sup>/g). Nous montrons ainsi que dans nos conditions, les sites actifs (induits partiellement par les matières minérales) ne sont pas localisés dans ce type de pores. Par opposition, la distribution des micropores et des mésopores varie dans cet intervalle de température, mettant en évidence un élargissement des pores et une augmentation de leur accessibilité. Par conséquent, pour des températures inférieures à la température optimale, l'évolution des volatils conduit au développement de la microporosité et de la mésoporosité. Le phénomène inverse est observé pour les températures supérieures (contraction de la matière carbonée).

*Effet du post traitement d'oxydation :*

Afin de moduler les propriétés adsorbantes des coques tout en limitant le coût de production, nous avons étudié l'influence d'un post traitement d'oxydation douce à l'air. Ce traitement a été mis au point à l'échelle du laboratoire mais il peut être exporté au procédé du four tournant pendant l'étape de refroidissement du coke. Cette oxydation à l'air à 320°C permet l'introduction de groupements oxygénés de surface et une évolution de la porosité

(l'ultramicroporosité diminue au profit de la microporosité) sans consommation sensible de produit. La figure ci-dessous schématise l'évolution de la surface du coke lors de l'oxydation :



Les résultats exprimés en surface spécifique montrent que le traitement d'oxydation conduit à une augmentation de la  $S_{BET}$  d'un facteur 2,75 pour le coke RE700, 2,37 pour le coke MO700 et 1,37 pour le coke PLO800. Logiquement, plus la surface spécifique du coke initial est grande, moins l'évolution après oxydation sera importante.

Par conséquent, le traitement oxydant conduit à la formation de fonctions oxygénées de surface et à l'ouverture de la porosité la plus petite en augmentant le volume des micropores et légèrement celui des mésopores qui sont les paramètres clés dans la détermination des propriétés d'un adsorbant.

#### *Influence de l'eau présente dans le lignite :*

Le lignite polonais PLO contient initialement environ 50% d'eau. En considérant le prix du transport du précurseur ainsi que la possibilité d'augmenter la charge réelle efficace du four tournant, nous avons séché le lignite à 110°C afin d'évaporer l'eau adsorbée à la surface et déterminer son rôle sur les propriétés des cokes. Le coke PLO800 sec obtenu présente une distribution poreuse et une surface spécifique proche de celles du coke PLO800 non séché (de même après oxydation). Par contre, les capacités d'adsorption sont fortement diminuées après séchage du lignite. En considérant les conditions expérimentales de la pyrolyse en four tournant (loi de chauffe, rotation, composition gazeuse...), nous pouvons exclure la possibilité d'une réaction chimique entre la vapeur d'eau et le solide car le temps de contact n'excède pas 3 minutes à faible température. Par contre, nous devons tenir compte de :

- i) la transformation chimique et/ou physique du lignite durant le séchage ;
- ii) l'effet mécanique de l'eau présente dans les pores ;
- iii) la modification de la réactivité chimique durant la pyrolyse induite par l'étape i).

*Adsorption en phase aqueuse :*

Sur les trois lignites d'origines et de compositions variées, l'optimisation des surfaces spécifiques et des propriétés adsorbantes en fonction des conditions expérimentales (température finale...) a permis de déterminer le meilleur adsorbant. Il est obtenu par pyrolyse du lignite polonais PLO aux environs de 800°C. Les capacités d'adsorption de ce coke actif obtenu sont équivalentes ou supérieures à celles des produits du marché pour les molécules étudiées (phénols, métaux lourds et HAP). De plus les cinétiques d'adsorption sont favorables. Citons par exemple : 50 mg par gramme pour le paranitrophénol et 60 mg par gramme pour le plomb au bout de 3 heures, en phase aqueuse et en mode statique. D'autre part, des essais d'adsorption du phénol à l'échelle du pilote confirment ces résultats. L'efficacité du coke PLO790 est du même ordre (65 g/kg) que des produits commerciaux.

Le traitement d'oxydation a pour conséquence une évolution positive des propriétés adsorbantes du coke. Nous observons par exemple une augmentation de 80% pour la capacité d'adsorption des phénols et 100% pour les métaux lourds. L'adsorption des HAP comme le BaP devient quasi totale (99,1%). Ceci s'explique d'une part par l'exaltation du caractère hydrophile de la surface du solide entraînant une meilleure pénétration de l'eau, et d'autre part par une augmentation des sites adsorbants de surface que ce soient des fonctions oxygénées ou des pores. Nous avons tenté de reproduire ce traitement d'oxydation à l'échelle du pilote en injectant de l'air chaud lors de l'étape de refroidissement du coke en four tournant. Les capacités d'adsorption des coques actifs ainsi obtenus sont inférieures aux résultats escomptés. Mais des problèmes de stabilité de la température de l'air injecté peuvent expliquer cette variation.

*Adsorption en phase gazeuse :*

Pour les études en phase gazeuse, nous avons choisi le SO<sub>2</sub> comme molécule modèle. Les propriétés adsorbantes ont été mesurées en mode dynamique par cycle adsorption/désorption et en mode statique. La capacité d'adsorption du SO<sub>2</sub> est maximale pour le coke PLO800 comparée au coke MO700. Les quantités adsorbées atteignent à 100°C, 80 mg/g de coke au bout de 15 heures d'adsorption. Le taux de conversion est total pendant près de 8h en continu. De plus, la régénération à 400°C ne semble pas altérer les qualités initiales du coke. En effet, après 6 cycles d'adsorption/désorption et en se fixant 15h comme temps de référence, la capacité d'adsorption par gramme de coke est seulement réduite d'environ 20%. Cette situation n'est pas observée avec le coke MO700 où la capacité d'adsorption est réduite de 50% après 3 cycles d'adsorption/désorption. Cette différence s'explique essentiellement par la surface spécifique et le caractère basique d'un coke défini par les matières minérales (CaO,...) et les fonctions de surface (pyrones). En effet, la basicité favorise l'adsorption du SO<sub>2</sub> et inversement. Par contre, aucune évolution sensible n'a été remarquée après oxydation. Dans ce cas, l'introduction de fonctions oxygénées acides à la surface du coke diminuent la capacité d'adsorption du coke en occupant des sites actifs.

Nous avons montré que la préparation de coques actifs à partir de lignites par pyrolyse en une seule étape en four tournant conduits à des produits efficaces pour l'adsorption d'un large éventail de polluants en phase aqueuse ou en phase gazeuse. Nous avons aussi montré que le procédé industriel pouvait sans doute être encore amélioré conduisant à la production de coques actifs plus spécialisés et plus performants. Deux voies nous semblent très réalistes et prometteuses :

i) un post traitement oxydant à l'air à température modérée (300-320°C) durant le refroidissement en sortie de four tournant. Ceci conduirait à des produits adaptés aux traitements des phases aqueuses (eaux industrielles) ;

ii) un mélange avant enfournement, des lignites avec des sels de calcium (ou d'autres métaux) qui permettrait une évolution positive de la porosité en cours de pyrolyse et la formation de sites de surface. Dans ce dernier cas le coke actif serait plus adapté au traitement des gaz. Ces traitements avant ou après pyrolyse ne nécessitent pas de modifications profondes du procédé industriel et sont donc parfaitement compatibles avec la nécessité de produire des coques actifs bon marché.

## *Liste des tableaux*

## Liste des tableaux

Tableau 1. 1 :	Quelques caractéristiques des cations métalliques. ....	24
Tableau 2. 1 :	Quelques caractéristiques des lignites étudiés. ....	55
Tableau 2. 2 :	Caractéristiques des différents échantillons provenant de la pyrolyse en four tournant. ....	56
Tableau 2. 3 :	Analyses élémentaires des coques actifs. ....	58
Tableau 2. 4 :	Quelques caractéristiques des différents coques PLO pyrolysés à 800°C. ....	58
Tableau 2. 5 :	Quelques caractéristiques des coques de four tournant provenant de la pyrolyse du lignite PLO séché. ....	59
Tableau 2. 6 :	Paramètres caractérisant la porosité des coques PLO en fonction de la température de pyrolyse. ....	63
Tableau 2. 7 :	Paramètres caractérisant la porosité des coques MO et RE en fonction de la température de pyrolyse. ....	65
Tableau 2. 8 :	Concentration des fonctions acides de surface en meq.g <sup>-1</sup> de coke. ....	67
Tableau 2. 9 :	Composition des cendres des trois lignites étudiés. ....	69
Tableau 2. 10 :	Paramètres caractérisant la porosité des coques de Cornue Jenkner. ....	72
Tableau 2. 11 :	Paramètres caractérisant la porosité du coke actif commercial. ....	77
Tableau 2. 12 :	Quelques caractéristiques des poussières de coke polonaises. ....	78
Tableau 2. 13 :	Distribution des pores des poussières de coke. ....	78
Tableau 2. 14 :	Récapitulatif des différents coques étudiés dans la suite. ....	80
Tableau 3. 1 :	Intervalles imposés pour la position et la largeur à mi-hauteur des différentes bandes. ....	87
Tableau 3. 2 :	Quelques caractéristiques des coques de four tournant (CPM). ....	95
Tableau 3. 3 :	Paramètres caractérisant la porosité des coques non oxydés et oxydés à l'échelle du laboratoire. ....	99
Tableau 3. 4 :	Paramètres caractérisant la porosité des coques oxydés à l'échelle du laboratoire et du pilote. ....	100
Tableau 3. 5 :	Mesures du pH des coques oxydés. ....	101
Tableau 3. 6 :	Concentrations des fonctions basiques présentes à la surface des coques oxydés. ....	102
Tableau 3. 7 :	Concentration des fonctions acides (en méq.g <sup>-1</sup> ) présentes à la surface des coques oxydés. ....	103
Tableau 3. 8 :	Bilan des pertes de masse (en %) des différents coques après désorption à 550°C. ....	105
Tableau 3. 9 :	Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface. ....	106
Tableau 3. 10 :	Indices de morphologique exprimés en pourcentage. ....	106

Tableau 4. 1 :	Valeurs des isothermes d'adsorption du PNP selon Freundlich.....	118
Tableau 4. 2 :	Valeurs des isothermes d'adsorption du PNP selon Freundlich.....	123
Tableau 4. 3 :	Capacité d'adsorption des phénols. ....	128
Tableau 4. 4 :	Pourcentages de recouvrement des coques par les ions plomb. ....	134
Tableau 4. 5 :	Pourcentages de recouvrement des coques actifs par les ions cadmium. ....	134
Tableau 4. 6 :	Emissions atmosphériques de HAP (HAP totaux) aux Etats Unis. ....	135
Tableau 4. 7 :	Propriétés physico-chimiques des HAP". ....	137
Tableau 4. 8 :	Longueurs d'onde utilisées lors de l'analyse des solutions.....	137
Tableau 4. 9 :	Quantité de HAP adsorbée après 1h d'agitation. ....	139
Tableau 5. 1 :	Comparaison de certaines caractéristiques de différents échantillons. ....	156

## *Liste des figures*

## Liste des figures

Figure 1. 1 :	Schéma général de la préparation des adsorbants carbonés. ....	4
Figure 1. 2 :	Répartition de l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux. ....	5
Figure 1. 3 :	Répartition de l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des gaz. ....	6
Figure 1. 4 :	Représentation schématique de la houillification. ....	7
Figure 1. 5 :	Modèle d'une structure carbonée de charbon de bas rang. ....	9
Figure 1. 6 :	Principales réactions observées lors de la pyrolyse du charbon. ....	11
Figure 1. 7 :	Représentation de l'installation du four tournant. ....	13
Figure 1. 8 :	Structure poreuse d'un charbon actif. ....	16
Figure 1. 9 :	La surface active d'un charbon. ....	17
Figure 1. 10 :	Groupements oxygénés possible à la surface d'un adsorbant carboné. ....	19
Figure 1. 11 :	Structure pyrone. ....	19
Figure 1. 12 :	Les 5 classes d'isothermes d'adsorption selon BDDT. ....	28
Figure 1. 13 :	Isotherme de type IV. ....	33
Figure 1. 14 :	Isotherme de type I. ....	36
Figure 1. 15 :	Evolution de $E_0$ en fonction de la taille des micropores. ....	37
Figure 1. 16 :	Influence de la taille des pores sur l'adsorption. ....	38
Figure 1. 17 :	Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température à pression constante pour illustrer les effets de la diffusion activée. ....	38
Figure 1. 18 :	Courbe de percée d'un filtre. ....	41
Figure 1. 19 :	Diagramme optique d'un spectromètre en Réflexion Diffuse. ....	44
Figure 1. 20 :	Détermination des contributions spécifiques par CGI. ....	46
Figure 2. 1 :	Origines géographiques des lignites étudiés. ....	54
Figure 2. 2 :	Evolution des matières volatiles des cokes en fonction de la température de pyrolyse. ....	56
Figure 2. 3 :	Evolution de la surface spécifique en fonction du pourcentage en matières volatiles. ....	57
Figure 2. 4 :	Isotherme du $CO_2$ obtenue avec le coke PLO790. ....	61
Figure 2. 5 :	Isotherme du benzène (adsorption et désorption) obtenue avec le coke PLO790. ....	61
Figure 2. 6 :	Distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse pour les cokes PLO. ....	63
Figure 2. 7 :	Distribution de la taille des pores pour le coke provenant du lignite séché. ...	64
Figure 2. 8 :	Evolution de la distribution de la taille des pores en fonction de la température de pyrolyse pour les cokes MO. ....	64
Figure 2. 9 :	Mesures du pH des différents cokes dans l'eau distillée. ....	66
Figure 2. 10 :	Les quatre groupes de fonction acide déterminés par des dosages acido-basiques. ....	67

Figure 2. 11 :	Groupements fonctionnels acides de surface classés par ordre croissant au sein d'un coke. ....	68
Figure 2. 12 :	Détermination de la concentration des fonctions basiques présentes à la surface des cokes. ....	69
Figure 2. 13 :	Répartition des principaux minéraux présents dans le coke PLO790. ....	71
Figure 2. 14 :	Comparaison des volumes micro et mésoporeux obtenus à différentes températures de pyrolyse. ....	72
Figure 2. 15 :	Spectre infrarouge (en mode DRIFT) du lignite polonais. ....	74
Figure 2. 16 :	Spectres infrarouge en mode DRIFT des cokes à différentes températures de pyrolyse. ....	75
Figure 2. 17 :	Distribution poreuse d'un coke de Cornue Jenkner et d'un coke de four tournant pyrolysés à la même température (800°C). ....	76
Figure 2. 18 :	Caractérisation de la porosité du coke commercial. ....	77
Figure 3. 1 :	Spectres DRIFT de l'eau atmosphérique et du coke RE700 oxydé. ....	85
Figure 3. 2 :	Spectre DRIFT des cendres du coke. ....	85
Figure 3. 3 :	Détermination des différentes bandes dans la région 1890-1505 $\text{cm}^{-1}$ (désomation). ....	87
Figure 3. 4 :	Montage d'oxydation. ....	88
Figure 3. 5 :	Programme de montée en température lors de l'oxydation. ....	89
Figure 3. 6 :	Spectres DRIFT dans la région 1890-1505 $\text{cm}^{-1}$ obtenus à différentes températures d'oxydation. ....	90
Figure 3. 7 :	Evolution des aires de différents domaines en fonction de la température d'oxydation. ....	91
Figure 3. 8 :	Thermogramme ATG du coke RE700 obtenu par oxydation à 320°C. ....	92
Figure 3. 9 :	Thermogramme ATG du coke PLO790 obtenu par oxydation à 320°C. ....	92
Figure 3. 10 :	Thermogramme ATG du coke MO700 obtenu par oxydation à 320°C. ....	93
Figure 3. 11 :	Bilan matières (mesuré par ATG) lors de l'oxydation des cokes. ....	93
Figure 3. 12 :	Bilan matières lors de l'oxydation des cokes dans le four tubulaire. ....	93
Figure 3. 13 :	Evolution de la température dans le tube d'extinction. ....	95
Figure 3. 14a :	Evolution de la porosité pour les cokes RE700 et MO700. ....	96
Figure 3. 14b :	Evolution de la porosité pour les cokes PLO. ....	97
Figure 3. 15 :	Evolution de la surface spécifique après le traitement d'oxydation. ....	97
Figure 3. 16 :	Distribution des pores du coke RE700. ....	98
Figure 3. 17 :	Comparaison des volumes poreux pour les différents cokes provenant du lignite tchèque. ....	98
Figure 3. 18 :	Distribution poreuse des cokes PLO. ....	100
Figure 3. 19 :	Distribution des pores du coke PLO800 sec avant et après oxydation. ....	100
Figure 3. 20 :	Variation du pH après un traitement d'oxydation (non oxydé - oxydé). ....	101
Figure 3. 21 :	Evolution des fonctions basiques après le traitement d'oxydation. ....	103
Figure 3. 22 :	Variation des différentes fonctions acides présentes à la surface des cokes après un traitement d'oxydation (oxydé - non oxydé). ....	105

Figure 4. 1 :	Schéma général du traitement des eaux résiduaires d'une cokerie. ....	112
Figure 4. 2 :	Cinétique d'adsorption du PNP sur le coke PLO790. ....	114
Figure 4. 3a :	Isothermes d'adsorption du PNP pour les cokes RE. ....	115
Figure 4. 3b :	Isothermes d'adsorption du PNP pour les cokes MO. ....	115
Figure 4. 3c :	Isothermes d'adsorption du PNP pour les cokes PLO. ....	116
Figure 4. 4 :	Quantités de PNP adsorbée en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) pour les différents cokes pour une concentration initiale de 40 mg/l. ....	116
Figure 4. 5 :	Représentation de l'équation de Freundlich. ....	117
Figure 4. 6 :	Evolution de la constante $K_f$ , déterminée selon l'équation de Freundlich en fonction de la surface spécifique. ....	118
Figure 4. 7 :	Etude de la reproductibilité de la pyrolyse sur le coke PLO. ....	119
Figure 4. 8 :	Etude de l'influence de l'eau sur les propriétés adsorbantes du coke. ....	120
Figure 4. 9 :	Comparaison de l'influence de l'oxydation à l'échelle du laboratoire et pilote l'adsorption du PNP. ....	120
Figure 4. 10 :	Isothermes d'adsorption des cokes de Cornue Jenkner. ....	121
Figure 4. 11 :	Isotherme d'adsorption du coke commercial. ....	122
Figure 4. 12 :	Isothermes d'adsorption des poussières de coke polonaises. ....	122
Figure 4. 13 :	Comparaison des quantités de PNP adsorbée entre différents cokes et les poussières de coke pour une concentration initiale de 40 mg/l. ....	123
Figure 4. 14 b :	Evolution de la quantité de PNP adsorbée en fonction de la surface spécifique pour les cokes polonais. ....	125
Figure 4. 15 :	Adsorption du phénol dans les eaux polluées. ....	127
Figure 4. 16 :	Etude cinétique de l'adsorption du plomb par le coke PLO790. ....	129
Figure 4. 17 :	Isothermes d'adsorption du plomb pour les cokes RE700 et RE700 oxydé. ....	130
Figure 4. 18 :	Isothermes d'adsorption du plomb pour les cokes MO650 et MO700 non oxydés et oxydés. ....	130
Figure 4. 19 :	Isothermes d'adsorption du plomb pour les cokes PLO790 et PLO790 oxydé. ....	131
Figure 4. 20 :	Isothermes d'adsorption du plomb pour le coke PLO800 sec. ....	131
Figure 4. 21 :	Isothermes d'adsorption du cadmium pour les cokes MO700 et MO700 oxydé. ....	132
Figure 4. 22 :	Isothermes d'adsorption du cadmium pour les cokes PLO790 et PLO790 oxydé. ....	132
Figure 4. 23 :	Isothermes du plomb pour les poussières de coke CDE et CDS. ....	133
Figure 4. 24 :	Structures des 4 HAP étudiés. ....	136
Figure 4. 25 :	Etude cinétique de l'adsorption de quelques HAP sur le coke PLO790. ....	138
Figure 4. 26 :	Influence de l'oxydation sur l'adsorption de quelques HAP. ....	139
Figure 4. 27 :	Chromatogrammes des 16 HAP avant et après adsorption sur le coke PLO790. ....	140

Figure 5. 1 :	Isothermes d'adsorption du SO <sub>2</sub> déterminées à 25°C sur les cokes de Cornue.....	145
Figure 5. 2 :	Isothermes d'adsorption du SO <sub>2</sub> des cokes PLO pyrolysés à 715 et 790°C. .	146
Figure 5. 3 :	Isothermes d'adsorption du SO <sub>2</sub> avant et après le traitement d'oxydation. ....	146
Figure 5. 4 :	Isothermes d'adsorption du SO <sub>2</sub> pour les cokes PLO790 et PLO800 sec. ....	147
Figure 5. 5 :	Schéma de l'installation expérimentale.....	148
Figure 5. 6 :	Conversion de SO <sub>2</sub> en fonction du temps pour les 2 cokes. ....	150
Figure 5. 7 :	Quantité de SO <sub>2</sub> adsorbé en fonction du temps. ....	150
Figure 5. 8 :	Conversion de SO <sub>2</sub> en fonction du temps pour le coke PLO790 avant et après oxydation. ....	151
Figure 5. 9 :	Quantité de SO <sub>2</sub> adsorbé en fonction du temps. ....	152
Figure 5. 10 :	Quantité de SO <sub>2</sub> adsorbé en fonction du temps. ....	152
Figure 5. 11 :	Conversion de SO <sub>2</sub> en fonction du temps sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption pour le coke MO700. ....	153
Figure 5. 12 :	Conversion de SO <sub>2</sub> en fonction du temps sur plusieurs cycles d'adsorption/désorption pour le coke PLO790. ....	154
Figure 5. 13 :	Concentration de SO <sub>2</sub> adsorbé après 15 heures d'adsorption. ....	154
Figure 5. 14 :	Etude de l'adsorption du SO <sub>2</sub> en fonction de la surface spécifique du coke. .	156
Figure 5. 15 :	Etude de l'influence des sites basiques sur l'adsorption du SO <sub>2</sub> . ....	157

## *Liste des abréviations*

# Liste de abréviations

PRV	pouvoir réflecteur de la vitrinite
U.S.B.	unité structurale de base
$\Delta G_{ads}$	énergie libre d'adsorption
$\Delta G_{elec}$	contribution électrique à l'énergie libre d'adsorption
$\Delta G_{spec}$	autres interactions (interactions hydrophobes, forces de Van der Waals...)
n	quantité de gaz adsorbée
T	température
$a_0$	surface moléculaire de l'adsorbat
N	nombre d'Avogadro, soit $6,02 \cdot 10^{23}$
$q_L$	chaleur molaire de condensation
$E_i$	énergie de liquéfaction sur la $i^{ème}$ couche
$\alpha$	coefficient de condensation
B	constante empirique de Langmuir
r	diamètre des pores
$\sigma$	tension superficielle du mercure
$\theta$	angle de contact mercure/paroi du pore
$\gamma$	tension superficielle de l'adsorbat à l'état liquide
R	constante molaire des gaz ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$S_{BET}$	surface spécifique déterminée en appliquant l'équation de BET
BET	Brunauer, Emmett et Teller
C	chaleur d'adsorption
V	volume adsorbé à la pression d'équilibre
p	pression des mesures
$p_0$	pression de vapeur saturante
$V_0$	volume des micropores
A	potentiel d'adsorption
$\beta$	coefficient d'affinité (équation de Dubinin-Raduschkevitch)
E	constante d'énergie
$V_{mictot}$	volume total des micropores déterminé avec le dioxyde de carbone
$V_m$	volume de la monocouche
$V_{ads}$	volume adsorbé
$V_{mes}$	volume des mésopores (2-50 nm)
$V_{mic}$	volume des micropores (0,4 - 2 nm)
$V_{ultramicro}$	volume des ultramicropores (< 0,4 nm)
$V_s$	volume de Gurvitch
$V_{CO_2}$	volume de dioxyde de carbone adsorbé
$V_{C_6H_6}$	volume de benzène adsorbé
$S_{ultramicro}$	surface des ultramicropores
$S_{mic}$	surface des micropores
$S_{mes}$	surface des mésopores

$S_{2-3}$	surface des mésopores compris entre 2 et 3 nm
$S_{3-5}$	surface des mésopores compris entre 3 et 5 nm
$S_{5-10}$	surface des mésopores compris entre 5 et 10 nm
$S_{10-50}$	surface des mésopores compris entre 10 et 50 nm
CGI	chromatographie gazeuse inverse
$V_n$	volume de rétention
K	constante de partage
A	aire d'adsorption accessible à la sonde
$\Delta G_a^0$	énergie libre standard
$\Delta G_a^{CH_2}$	énergie libre par groupe méthylène
$\gamma^{CH_2}$	énergie superficielle d'un solide formé de groupes méthylènes
$a_{CH_2}$	aire d'un groupe méthylène
$\gamma_s^d$	composante dispersive de la surface solide
$\gamma_l^d$	composante dispersive de la sonde
$V_{n \text{ ramifié}}$	volume de rétention des n-alcanes ramifiés
$V_{n \text{ linéaire}}$	volume de rétention des n-alcanes linéaires
$I_m$	indice de morphologie
DRIFT	infrarouge à transformé de Fourier en réflexion diffuse
$R_\infty$	rapport du spectre de l'échantillon sur le spectre obtenu avec KBr
$\varepsilon$	adsorption molaire
c	concentration de l'échantillon
s	coefficient de diffusion
PNP	paranitrophénol
Q	concentration adsorbée à l'équilibre
C	concentration de la solution à l'équilibre
$C_0$	concentration initiale de l'adsorbat
n	constante de Freundlich liée à l'énergie d'adsorption du substrat sur le solide
K	constante de Freundlich liée à la surface spécifique de l'adsorbant
R	coefficient de corrélation
E	efficacité de l'adsorbant
M	masse de coke dans le filtre
dV	variation du volume
$C_i$	concentration de la $i^{\text{ème}}$ prise d'essai
q	charge ionique du cation
r	rayon ionique
$S(Pb^{2+})$	surface de plomb adsorbé
$S(Cd^{2+})$	surface de cadmium adsorbé
$S_{mic+mes}$	surface des micropores et des mésopores (0,4 - 50 nm)

HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
Naphta	naphtalène
Fluo	fluoranthène
BkF	benzo(k)fluoranthène
BaP	benzo(a)pyrène

## Liste des échantillons

RE	provenant du lignite colombien
MO	provenant du lignite tchèque
PLO	provenant du lignite polonais
CDS	poussières de coke provenant du silo de stockage
CDE	poussières de coke provenant de l'électrofiltre
PSE	poussières de coke provenant de la cokerie de Sérémange

### Nomenclature: provenance + température de pyrolyse + traitement

PLO800	coke PLO pyrolysé à 800°C en four tournant
PLO800ox	coke PLO800 oxydé à l'échelle du laboratoire
PLO800sec	coke PLO800 dont le lignite a été séché avant pyrolyse
PLO800sec+ox	coke PLO800 dont le lignite a été séché avant pyrolyse et le coke a été oxydé à l'échelle du laboratoire
PLO800ox CPM	coke PLO800 oxydé à l'échelle du pilote
CJ800	coke PLO pyrolysé à 800°C en Cornue Jenkner