

Adsorption

1. PRINCIPE

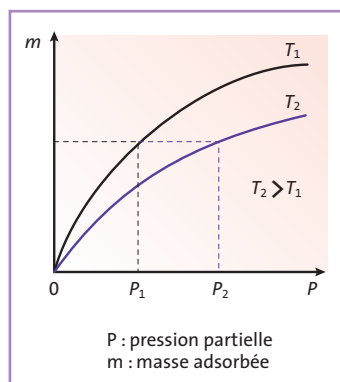
Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faibles et réversibles. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes.

1.1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.



> Isothermes d'adsorption

1.2 La concentration

Plus la concentration en gaz dans l'air est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante.

Une isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse.

Il existe différents profils d'isothermes. Les principales mises en équations sont celles de Langmuir, Freundlich et de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

1.3 L'adsorption multicomposée

L'air à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés. La capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. C'est le cas notamment de l'adsorption de vapeurs de solvant en présence d'humidité.

La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables. Par exemple, au sein d'une même famille de molécules, la capacité augmente avec la masse moléculaire. De grosses molécules pourront ainsi venir déplacer de plus petites (élution préférentielle).

1.4 La charge de l'adsorbant

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente.

Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, on procède généralement à sa régénération. À l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par les hautes températures et les faibles concentrations.

Cependant, il reste toujours une charge résiduelle de composé adsorbé qui réduit d'autant la capacité d'adsorption. Lorsqu'elle est trop élevée, on procède parfois à la réactivation de l'adsorbant.

2. MATÉRIAUX ADSORBANTS

2.1 Caractérisation

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques présentées ici de manière non exhaustive.

L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité. La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET qui consiste à établir l'isotherme d'adsorption de l'azote.

► Propriétés physiques

- forme (poudres, granulés...)
- dimensions
- **surface spécifique** ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
- distribution des diamètres de pores
- volume poreux
- densités (apparente, réelle...)
- tenue mécanique
- tenue en température, etc.

Le spectre de pores est déterminé soit à l'aide d'un porosimètre à mercure, soit à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote. On distingue trois classes de pores : les macropores ($\varnothing > 50 \text{ nm}$), les mésopores ($2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$) et les micropores ($\varnothing < 2 \text{ nm}$). La capacité statique d'adsorption est maintenant estimée avec l'indice butane selon les préconisations de l'ASTM, en remplacement de l'indice CCl_4 .

► Propriétés chimiques

- affinités polaires (hydro-phile/phobe)
- teneur en eau
- teneur en composés solubles
- taux de cendres
- tenue aux gaz vecteurs (O_2 ...)
- désorbabilité
- propriétés catalytiques, etc.

2.2 Sélection

Il faut d'abord prendre garde aux comparaisons hâtives des propriétés intrinsèques des adsorbants et aux conclusions intuitives.

Adsorbant à...	pores de petit diamètre	pores de grand diamètre
Surface spécifique	+	-
Accessibilité de la surface	-	+
Volume poreux	-	+
Forces de physisorption	+	+
Tenue mécanique	+	+

Ainsi, un volume poreux important évoque une forte capacité d'adsorption. C'est aussi le signe de pores de gros diamètres, moins efficaces que les petits. Ces derniers, en revanche, développent une grande surface mais ne sont pas toujours accessibles.

En fait, le choix d'un adsorbant relève souvent du compromis. Telle propriété sera prioritaire selon l'application : une bonne cinétique et un fort pouvoir de rétention pour un masque de protection respiratoire, une capacité importante et une désorption facile pour une installation de récupération de solvant.

Enfin, le choix d'un adsorbant se fait pour un adsorbant identifié, donc en considération des propriétés physico-chimiques de celui-ci.

► Propriétés de l'adsorbant

- masse moléculaire
- structure moléculaire
- point d'ébullition
- température critique
- chaleur d'adsorption
- mouillage
- réactivité chimique
- désorbabilité
- solubilité dans l'eau
- limites d'explosivité
- caractère corrosif, etc.

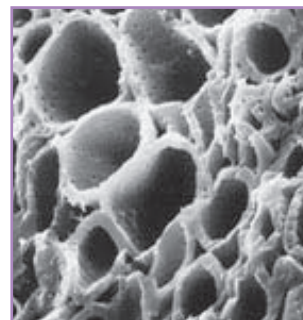
Chaque fois que l'on cible une substance particulière parmi plusieurs susceptibles d'être adsorbées, la sélectivité de l'adsorbant sera un critère de choix majeur.

2.3 Adsorbants carbonés

Cette appellation regroupe les charbons actifs et les matériaux à base de fibres de carbone. Les premiers se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats.

Caractéristiques

Les matériaux carbonés sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Elle peut atteindre pour les tissus de charbon actif $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.



► Micrographie de charbon actif

Leur chaleur d'adsorption est en général plus faible que celle des autres adsorbants et donc leur régénération plus facile.

Leur tenue en température est limitée du fait des risques d'oxydation dans l'air. Une surchauffe localisée peut par ailleurs, dans certains cas, initier un incendie.

Les charbons actifs extrudés sont préférés en traitement des gaz car ils offrent une meilleure tenue mécanique et une plus faible perte de charge que les poudres ou les granulés.

Les tissus de charbon actif permettent de mettre en œuvre une moindre quantité d'adsorbant car leur surface spécifique est plus importante et plus accessible. Ils contiennent moins d'impuretés, ce qui réduit le risque de décomposition de l'adsorbant. Une conductibilité thermique plus élevée permet de mieux évacuer la chaleur générée et de les régénérer par effet Joule.

Fabrication

Toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Ainsi les charbons actifs sont produits à partir de bois, coques de noix de coco, charbon tourbe ou lignite. Les fibres de charbon actif sont fabriquées à partir de polymères organiques, le plus courant étant le polyacrylonitrile (PAN).

L'activation du matériau se fait par voie physique, au gaz ou chimique. Dans le premier cas, le matériau est d'abord carbonisé, puis activé sous l'action d'un agent oxydant, de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à 800-1 000 °C. Dans le second cas, il est mélangé à un agent déshydratant, chlorure de zinc, acide sulfurique ou phosphorique, puis activé entre 400 et 800 °C.

Applications

Leur importante porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

Leur nature hydrophobe les rend efficaces sur les substances organiques non polaires.

Une large gamme d'imprégnants (Ag, Cu, soufre, iode, acide phosphorique, iodure de potassium, acide sulfanique, aniline...) permet par ailleurs de fixer sélectivement par chimisorption des polluants tels que le chlore, l'ammoniac, le mercure, le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène ou les mercaptans.

2.4 Autres adsorbants

Zéolithes

Constitués d'un squelette cristallin aluminosilicaté, ces adsorbants se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés.

Ils appartiennent à la famille des tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Leur surface spécifique ne dépasse guère 900 m².g⁻¹, ce qui limite la capacité d'adsorption, mais ils présentent une bonne sélectivité.

Les zéolithes sont hydrophiles ou hydrophobes lorsqu'elles présentent un ratio Si/Al élevé. Elles sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs.

Gels de silice

Il s'agit d'adsorbants synthétiques très hydrophiles dont on peut contrôler la structure des pores et dont la surface spécifique varie de 300 à 800 m².g⁻¹.

Alumine active

Elle est utilisée notamment comme déshydratant en phase gazeuse.

Sa surface spécifique est de l'ordre de 300 m².g⁻¹.

3. INSTALLATIONS

3.1 Adsorption

L'adsorption se fait en lit fixe, en lit fluidisé, sur concentrateur à roue ou encore par injection directe dans les effluents gazeux.

L'adsorption dynamique en lit fixe est la technique la plus répandue du fait de la faible tenue mécanique des adsorbants.

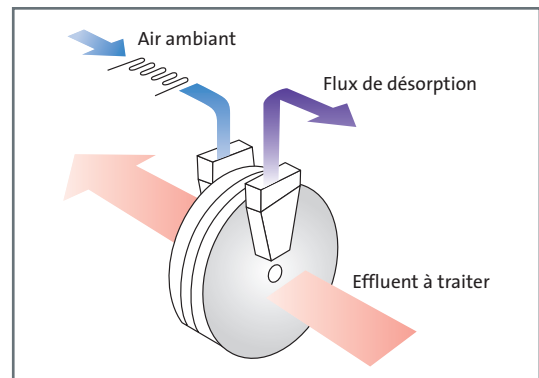
Le flux de gaz à traiter traverse le lit. La longueur minimale requise pour permettre l'adsorption complète du composé visé est appelée longueur critique. Elle définit la zone d'adsorption. À son extrémité le front d'adsorption progresse au fur et à mesure de la saturation de l'adsorbant.

Lorsque le front d'adsorption arrive à l'extrémité du lit, on retrouve en aval le composé que l'on veut adsorber. On atteint le seuil de claquage, ou la rupture ou encore la percée.

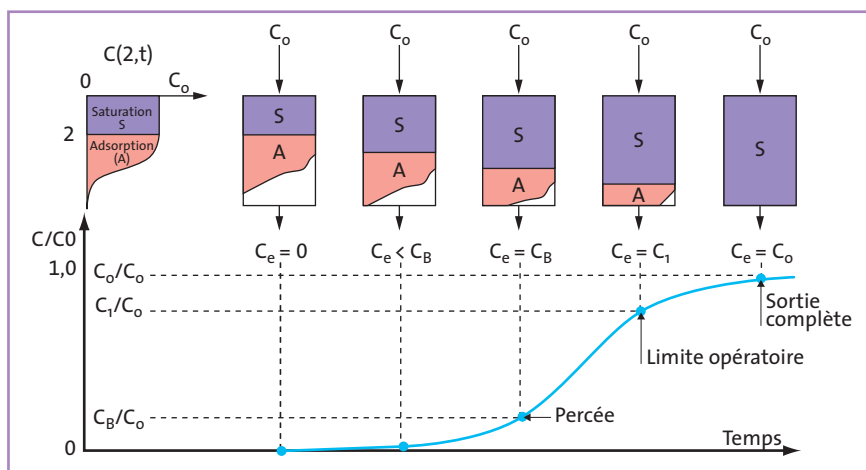
Le ratio de la masse adsorbée sur la masse d'adsorbant définit la capacité dynamique d'adsorption, inférieure à la capacité statique définie au § 2.1.

Le diamètre et la longueur du lit sont définis par la vitesse maximale acceptable et le volume d'adsorbant requis.

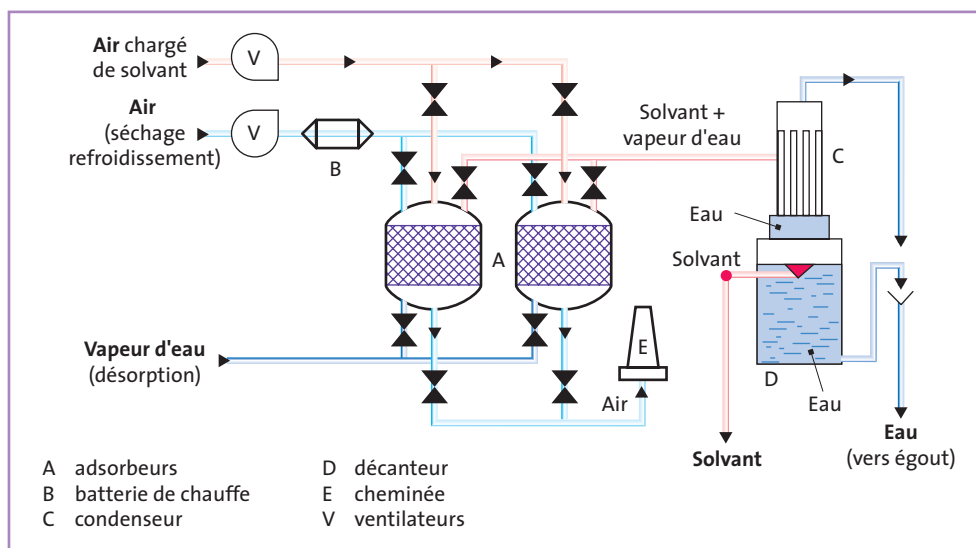
En lit fluidisé, la phase solide est maintenue en suspension par le flux gazeux. L'adsorbant se doit de présenter une bonne résistance à l'abrasion. En injection directe, l'adsorbant est transporté par les effluents gazeux et recueilli sur un filtre en aval. Ces deux techniques améliorent la cinétique d'adsorption et limitent la perte de charge.



> Adsorption sur élément rotatif



> Courbe de percée



> Installation à lit fixe

Polluant	Adsorbant			
	Charbons actifs	Alumine active	Gels de silice	Zéolithes
Hydrocarbures	X	X	X	
Hydrocarbures halogénés	X		X	
Composés soufrés	X	X		X
Solvants	X			

3.2 Traitements amont

Il est recommandé de filtrer et de sécher les effluents gazeux pour éviter que des particules n'érodent ou n'obstruent l'adsorbant et qu'une forte humidité relative ne réduise la capacité d'adsorption en polluant.

3.3 Régénération et traitements aval

Le lit fluidisé et le concentrateur à roue permettent d'adsorber et désorber sur deux zones respectives distinctes en continu. Dans le cas des installations à lit fixe, adsorption et désorption in situ se font dans une même colonne en alternance d'où la nécessité de prévoir au moins deux lits en parallèle.

La désorption se fait dans la plupart des cas par circulation d'un fluide caloporteur, vapeur d'eau ou gaz inerte chaud. L'adsorbant est ensuite séché et refroidi tandis que les produits de désorption sont détruits par incinération ou récupérés par condensation.

La désorption à la vapeur d'eau est thermiquement plus efficace. Les condensats sont séparés par simple décantation si l'adsorbant et l'eau sont non miscibles, ou par distillation. Cette technique présente cependant des risques de réaction de l'adsorbant et demande de traiter l'eau polluée. La désorption par un gaz chaud n'a pas ces inconvénients, mais on peut lui reprocher la dilution de l'adsorbant du fait de la faible capacité calorifique du gaz et les difficultés de condensation du mélange obtenu. L'adsorbant saturé est parfois retourné au fournisseur pour être régénéré. Les adsorbants non régénérables utilisés en chimisorption sont mis en décharge ou incinérés.

4. APPLICATIONS

4.1 Avantages et inconvénients

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physisorption est une technique non destructive. Elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits.

On retiendra comme inconvénient principal la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation, notamment sur les systèmes passifs.

4.2 Domaine

Les installations à charbon actif peuvent traiter jusqu'à $100\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ d'effluents. Les débits sont plus modestes sur les adsorbants à tissus de carbone en raison de la taille plus réduite de ceux-ci. Cette taille est essentiellement liée au prix élevé des tissus.

La concentration est limitée à environ $50\text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ du fait de l'exothermicité de la réaction.

L'adsorption opère préférentiellement à basse température ($< 50\text{ °C}$) et à faible humidité relative ($< 50\%$).

4.3 Exemples

L'air pollué par un mono-solvant valorisable peut être traité par adsorption. On peut citer pour exemple la récupération du toluène en héliogravure ou du perchloréthylène dans les secteurs du dégraissage et du nettoyage à sec.

L'adsorption sur rotor est appliquée aux effluents gazeux des cabines de peinture. Elle permet de concentrer les mélanges complexes de vapeurs de solvants avant incinération.

Le procédé par injection directe est utilisé pour le traitement des fumées d'incinération.

Si la physisorption suffit à retenir les composés organiques, les composés minéraux sont plutôt traités par chimisorption. Ainsi, le sulfure d'hydrogène est fixé sur du charbon actif imprégné d'iode.

Le pouvoir catalytique du charbon actif est exploité dans un procédé qui permet de convertir le dioxyde de soufre en acide sulfurique.

5. RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles.

La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation.

5.1 Adsorbants

L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Les adsorbants à base de fibres de carbone font partie des matériaux en développement mais leur coût est encore élevé.

5.2 Régénération

Des techniques sont développées pour faciliter la récupération des produits adsorbés et éviter leur dégradation. Elles reposent sur un chauffage par effet Joule de tissus de carbone activé, soit par contact direct, soit par induction électromagnétique.

5.3 Modélisation

La modélisation doit permettre d'optimiser le dimensionnement et le fonctionnement des adsorbants grâce à la prédiction des capacités d'adsorption et des temps de claquage. L'enjeu porte surtout sur les systèmes à multi-constituants.

5.4 Autres

Des travaux sont par ailleurs menés sur des médias filtrants permettant la rétention simultanée de particules et de gaz.

POUR EN SAVOIR PLUS

> Fournisseurs d'adsorbants

ASSEAU (LURGI, Bruxelles)
CECA (Paris La-Défense)
CHEMVIRON CARBON (Créteil)
DESOTEC (Roeselare, Belgique)
NORIT (Le Blanc-Mesnil)
PICA (Levallois)

> Laboratoires de recherche

LSGC (ENSIC, Nancy), LARCIP (ENSCR, Rennes)
ENSMA (Alès), DSEE (EMN-Nantes)

> Fournisseurs d'installations

CHEMATUR (Suède)
EUROPE ENVIRONNEMENT (Vieux Thann)
LURGI (Bruxelles)
SIFAT (Uffholtz)
SOCREMATI (Cergy)

BIBLIOGRAPHIE

- La réduction des émissions de composés organiques volatils dans l'industrie. Collection *Connaître pour agir*, ADEME, 1997.
- L. M. Sun, F. Meunier – Absorption, Aspects théoriques. Les Techniques de l'ingénieur, J 2730, 2003.
- P. A. Schweitzer – Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. Section 3.1. Éditions McGraw Hill, 3^e édition, 1996.
- P. Le Cloirec – Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement. Chapitre 14. Éditions Lavoisier Tec & Doc, 1998.



Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00 • Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr