

UNIVERSITE DE NANTES

**ECOLE DOCTORALE
Mécanique, Thermique et Génie Civil
DE NANTES**

Année 2004

Thèse de DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie des Procédés

Présentée et soutenue publiquement par

Sébastien RIO

Le 19 Octobre 2004

à l'Ecole des Mines de Nantes

**PRODUCTION DE MATERIAUX CARBONES POREUX A BASE DE
BOUE ACTIVEE ISSUE DE STATION D'EPURATION - APPLICATION
EN EPURATION D'EFFLUENTS INDUSTRIELS**

JURY :

S. Lefrant	Professeur-Directeur de l'IMN	Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel	Président
G. Antonini	Professeur	Université Technologique de Compiègne	Rapporteur
A. Laplanche	Professeur	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes	Rapporteur
J. De Laat	Professeur	Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers	
P. Le Cloirec	Professeur	Ecole des Mines de Nantes	Directeur de thèse
C. Faur-Brasquet	Maître-assistant	Ecole des Mines de Nantes	Co-encadrant
L. Le Coq	Maître-assistant	Ecole des Mines de Nantes	Co-encadrant

Membres invités :

A. Kunegel	Ingénieur	ADEME
M. Chesneau	Ingénieur	PICA

Directeur de Thèse : Pierre LE CLOIREC, Professeur

Laboratoire : GEPEA - UMR CNRS 6144 - Département Systèmes Energétiques et Environnement
Adresse : Ecole des Mines de Nantes
4, rue A. Kastler, La Chantrerie, BP 20722, 44307 Nantes Cedex 3

TABLE DES MATIERES

Préambule	11
Liste des tableaux	13
Liste des figures	16
Nomenclature	19
INTRODUCTION GENERALE	23
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	27
INTRODUCTION	27
1. LES BOUES DE STATION D'EPURATION	29
1.1 Origine	29
1.2 Composition et qualité environnementale	30
1.2.1 Les éléments-traces métalliques	32
1.2.2 Les composés-traces organiques	32
1.2.3 Les micro-organismes pathogènes	33
1.3 Filières de traitement	35
1.3.1 Stabilisation des boues	36
1.3.2 Réduction de la teneur en eau	37
1.3.3 Les traitements d'hygiénisation	38
1.4 Politique de gestion et de valorisation	39
1.4.1 Cadre réglementaire	39
1.4.2 Valorisation agricole	41
1.4.3 Epanchage sur des sols non agricoles	42
1.4.4 Incinération et autres traitements thermiques	42
1.4.5 Etat des lieux des politiques de gestion des boues en France et dans les pays de l'Union Européenne	43
1.4.6 Les coûts des filières de valorisation des boues	45
1.5 Conclusion	46
2. LE CHARBON ACTIF	47
2.1 Origine et fabrication du charbon actif	47
2.1.1 Origine	47
2.1.2 Fabrication par voie physique	47

2.1.3 Fabrication par voie chimique	51
2.2 Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	53
2.2.1 Caractéristiques chimiques	53
2.2.1.1 Composition chimique	53
2.2.1.2 Fonctions de surface	54
2.2.1.3 Point de charge nulle	55
2.2.2 Structure poreuse	55
2.2.2.1 Classification des pores	56
2.2.2.2 Formation du volume poreux	56
2.2.2.3 Distribution poreuse	56
2.3 Mise en œuvre et applications industrielles	57
2.4 Conclusion	58
3. PRODUCTION DE CHARBON ACTIF A PARTIR DE DECHETS VEGETAUX OU INDUSTRIELS	59
3.1 Préparation de charbons actifs à partir de précurseurs végétaux	59
3.2 Préparation de charbons actifs à partir de déchets industriels	62
3.3 Préparation de charbons actifs à partir de boues de station d'épuration	64
3.4 Conclusion	67
4. CONCLUSION – PERSPECTIVES	68
Références bibliographiques	71
CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE – CARACTERISATION DES MATERIAUX PRECURSEURS	79
INTRODUCTION	79
1. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	81
1.1 Techniques de caractérisation	81
1.1.1 Caractérisation chimique	81
1.1.2 Caractérisation physique	82
1.2 Procédures expérimentales d'activation	83
1.2.1 Méthodologie des plans d'expériences	83
1.2.1.1 Objectifs	83
1.2.1.2 Démarche	84
1.2.1.3 Plans factoriels complets	84

1.2.1.4	Méthode des surfaces de réponse	85
1.2.1.5	Démarche adoptée pour l'étude des procédés d'activation	86
1.2.2	Activation chimique par l'acide sulfurique	87
1.2.2.1	Etape d'imprégnation	88
1.2.2.2	Etape d'activation	88
1.2.3	Activation physique	88
1.2.3.1	Etape de carbonisation	89
1.2.3.2	Activation par le dioxyde de carbone	90
1.2.3.3	Activation par la vapeur d'eau	90
1.2.3.4	Déminéralisation de la boue carbonisée	91
1.2.4	Synthèse des conditions opératoires de traitement	91
1.3	Procédures d'adsorption	93
1.3.1	Les adsorbâts	93
1.3.1.1	Présentation des polluants testés en phase aqueuse	94
1.3.1.2	Les Composés Organiques Volatils (COV) testés en phase gazeuse	95
1.3.2	Théorie de l'adsorption	96
1.3.2.1	Rappels généraux sur l'adsorption	96
1.3.2.2	Cinétiques d'adsorption	96
1.3.2.3	Equilibres d'adsorption	99
1.3.2.3.1	<i>Modèle de Langmuir</i>	99
1.3.2.3.2	<i>Modèle de Freundlich</i>	99
1.3.3	Cinétiques d'adsorption	100
1.3.3.1	Phase aqueuse	100
1.3.3.2	Phase gaz	100
1.3.4	Equilibres d'adsorption	101
1.3.4.1	Phase aqueuse	101
1.3.4.2	Phase gaz	101
2.	CARACTERISATION DU MATERIAU PRECURSEUR : LES BOUES DE STATION D'EPURATION	101
2.1	Origine	102
2.1.1	Filière de traitement des eaux usées	102
2.1.2	Filière de traitement des boues	104
2.1.3	Filière de valorisation des boues	104
2.2	Caractéristiques chimiques	105
2.2.1	Taux de matière sèche (MS), de matière organique (MO) et de cendres	105
2.2.2	Analyse élémentaire	106
2.2.3	Composition chimique de surface	107
2.2.4	Fonctions de surface	109

2.2.5	pH de surface et point de charge nulle (pH _{PCN})	109
2.2.6	Tests de lixiviation	110
2.3	Caractéristiques physiques	111
2.3.1	Masses volumiques et porosité	111
2.3.2	Structure poreuse	112
2.3.3	Visualisation des boues au Microscope Electronique à Balayage	113
2.4	Propriétés d'adsorption	113
3.	CONCLUSION	116
	Références bibliographiques	119
 CHAPITRE III : ACTIVATION DES BOUES PAR VOIES CHIMIQUE ET PHYSIQUE		123
INTRODUCTION		123
1.	EXPERIENCES PRELIMINAIRES D'ACTIVATION CHIMIQUE	125
1.1	Influence des conditions d'imprégnation	125
1.2	Influence des conditions d'activation	126
1.3	Conclusions des expériences préliminaires	127
2.	CARBONISATION DES BOUES	128
2.1	Rendement de carbonisation et bilans massiques	128
2.2	Caractéristiques physico-chimiques des boues carbonisées	130
2.2.1	Caractéristiques chimiques	130
2.2.2	Structure poreuse	132
2.3	Propriétés d'adsorption des boues carbonisées	133
2.3.1	Elimination des micropolluants organiques	134
2.3.2	Elimination des colorants	135
2.3.3	Elimination de l'ion métallique Cu ²⁺	136
2.4	Conclusion	137
3.	PLANS D'EXPERIENCES D'ACTIVATION PAR VOIES CHIMIQUE ET PHYSIQUE	138
3.1	Mise en œuvre des plans d'expériences	138
3.1.1	Plan d'expériences d'activation chimique	138
3.1.2	Plan d'expériences d'activation physique par le dioxyde de carbone	140

3.2 Analyse des résultats des plans d'expériences	141
3.2.1 Rendement massique	143
3.2.2 Structure poreuse	145
3.2.3 Caractéristiques chimiques	150
3.2.4 Propriétés adsorbantes	153
3.2.5 Synthèse	154
3.3 Optimisation des conditions de production	155
3.3.1 Méthode des surfaces de réponses	155
3.3.2 Validation expérimentale	158
3.4 Ajout d'une étape de déminéralisation à l'activation physique	159
3.5 Tenue mécanique des matériaux	162
3.6 Conclusion	163
4. CONCLUSION	165
Références bibliographiques	169
CHAPITRE IV : VERS UNE APPROCHE DE TRANSFERT DE TECHNOLOGIE	173
INTRODUCTION	173
1. ACTIVATION PHYSIQUE PAR LA VAPEUR D'EAU	175
1.1 Mise en œuvre du plan d'expériences	175
1.2 Analyse des résultats du plan d'expériences	176
1.3 Optimisation des conditions d'activation	179
1.3.1 Méthode des surfaces de réponses	179
1.3.2 Validation expérimentale	181
1.4 Conclusion	183
2. PROPRIETES D'ADSORPTION DES MATERIAUX CARBONES POREUX ELABORES : COMPARAISON AVEC DES CHARBONS ACTIFS COMMERCIAUX ET APPROCHE DES MECANISMES D'ADSORPTION	185
2.1 Introduction	185
2.2 Elimination des micropolluants organiques	186
2.3 Elimination des colorants	191
2.4 Elimination de l'ion métallique Cu ²⁺	194
2.4.1 Cinétiques et équilibres d'adsorption	194

2.4.2 Tests de lixiviation	197
2.5 Conclusion	199
3. EVALUATION TECHNICO-ECONOMIQUE DU PROCEDE D'ACTIVATION DES BOUES	200
3.1 Evaluation économique d'un procédé	200
3.2 Estimation économique du procédé et comparaison avec les filières classiques de valorisation des boues	201
4. CONCLUSION	206
Références bibliographiques	207
CONCLUSION GENERALE	211
ANNEXES	217