

# Élimination de l'ammoniac sur divers adsorbants : charbons actifs, tourbe et boues de station d'épuration

## *The elimination of ammonia on different adsorbents : activated charcoal, peat and sludge from sewage purification plants*

par L. SAMANNI-VAUTE (\*), J.-L. FANLO et P. LE CLOIREC (\*)

### RÉSUMÉ

L'étude consiste à comparer, dans le cas de l'ammoniac, les capacités d'absorption de divers matériaux (charbons actifs, tourbe et boues de station d'épuration), en milieu discontinu et abiotique. Les divergences de comportement sont attribuées, entre autres, à la structure physique et chimique des supports. Certains charbons actifs possédant une aire spécifique élevée et une structure chimique à caractère acide, présentent les meilleures caractéristiques vis-à-vis de l'adsorption de l'ammoniac. De par son acidité, la tourbe est un bon adsorbant de l'ammoniac. Les quantités maximales d'adsorption s'étalent de 17 à 123 mg N/g de matériau selon le support testé.

D'autre part, l'influence de l'oxygène sur l'efficacité de l'adsorption, et le devenir de l'ammoniac après fixation ont été étudiés. En présence d'oxygène, on ne note pas d'augmentation de la teneur en formes oxydées azotées. Les charbons actifs n'ont pas de rôle de catalyseur dans la réaction d'adsorption de l'ammoniac.

Les résultats obtenus sont modélisés par des équations classiques de cinétiques d'adsorption (modèle de LANGMUIR et de FREUNDLICH). Une approche des mécanismes est proposée.

### ABSTRACT

*This study consists in comparing adsorption capacities of ammonia for different materials (activated carbon, peat and sludge), in batch reactor conditions and abiotic medium. Divergences of behaviour are assigned to physical and chemical structures of supports. Certain active carbon possessing a high specific surface and a chemical structure with acid character present better adsorption of ammonia. Peat is a good adsorbant of ammonia due to its acidity. The maximum quantity of adsorption is between 17 to 123 mg N/g according to the tested support.*

*Further more, the influence of oxygen on the adsorption efficiency, and the evolution of ammonia after fixation have been studied. It must not be noted, in the presence of oxygen, that there is an amount of increase in the form of nitric oxide. The active carbon do not have a roll in catalysing the reaction of ammonia adsorption.*

*The results obtained in this study are modeled by classical equations (LANGMUIR and FREUNDLICH models) of adsorption equilibrium. An approach of the mechanisms is proposed.*

### I. - Introduction

De nombreuses industries chimiques et pétrochimiques, agro-alimentaires et les activités liées aux déchets dont les stations d'épuration, sont responsables de l'émission, dans l'environnement, de composés chimiques malodorants. La présence de ces composés chimiques dans le milieu naturel a pour conséquence la mauvaise

qualité de l'air respiré par les riverains des installations.

Les effluents gazeux sont constitués principalement de molécules soufrées (hydrogène sulfuré, organo-soufrés), oxygénées (aldéhydes, cétones et acides organiques) et azotées (ammoniac, amines) [1]. L'ammoniac semble une bonne molécule modèle du fait de sa présence dans les émissions odorantes. Afin d'éliminer la propagation dans l'atmosphère de ce type de composés, il est nécessaire de maîtriser les techniques de désodorisation.

L'épuration de gaz malodorants peut être réalisée par des techniques physico-chimiques [2 à 5] ou biologiques [6, 7].

(\*) Laboratoire du Génie de l'Environnement, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 6, avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex (France).

Parmi les méthodes physiques, on peut citer l'adsorption sur divers matériaux. Les charbons actifs sont, depuis longtemps, reconnus comme étant particulièrement adaptés à l'adsorption et à l'élimination des gaz et de composés indésirables. Sa présence est notée dans de nombreux domaines industriels (purification de l'eau, de l'air, décoloration, séparation et raffinage des produits industriels tels les solvants...) [8], [9]. Bien que les charbons actifs soient les plus utilisés industriellement, on voit apparaître sur le marché des matériaux naturels ou synthétiques ayant des performances intéressantes [10], [11].

En ce qui concerne les adsorbants naturels, on peut citer : la tourbe, les sols, le compost, les zéolites... La tourbe est très utilisée comme garnissage de biofiltres notamment dans l'élimination de gaz chargés en ammoniac dans les stations d'épuration [12]. MARTIN *et al.* [13] ont étudié les mécanismes d'adsorption de ce matériau. Des essais de biodésodorisation d'hydrogène ont été effectués sur des boues de stations d'épuration. Ce dernier support présente un intérêt dans un but de recyclage de ces déchets [14].

L'objectif de notre travail est de comparer, vis-à-vis de l'ammoniac, les performances d'adsorption de divers matériaux : charbons actifs, tourbe et boues de stations d'épuration. Pour cela, sont déterminées puis modélisées leurs capacités d'adsorption en réacteur discontinu et abiotique sous diverses conditions. Les mécanismes sont alors déduits des essais et des mesures effectués sur l'air chargé et sur le matériau. L'ensemble de ces données permet de sélectionner le meilleur support.

## II. - Matériels et méthodes

### Caractéristiques physico-chimiques de l'ammoniac

L'ammoniac est un gaz incolore et lacrymogène à odeur piquante dont la présence est

Tableau 1.

Caractéristiques physico-chimiques de l'ammoniac.  
*Seuil de perception* : valeur de la concentration  $X_0$  d'ammoniac pour laquelle 50 % des individus composant un groupe d'experts perçoivent l'odeur de ce corps.  
*Indice d'odeur* : rapport de la pression de vapeur (vpm) sur le seuil de reconnaissance à 100 %. Le seuil de reconnaissance 100 % est la concentration pour laquelle 100 % des personnes reconnaissent l'odeur.

*Physico-chemical properties of ammonia.*  
*Perception Threshold* : value of the  $X_0$  concentration of ammonia at which 50 % of the individuals in a group of experts perceive the odour of this substance.  
*Odour Index* : ratio of the vapour pressure (vpm) over the 100 % of recognition threshold. The 100 % recognition threshold is the concentration at which 100 % of the individuals perceive the odour.

notée principalement dans les industries chimiques et pétrochimiques, agro-alimentaires et celles liées au traitement des déchets (industries de transformation des sous-produits d'animaux et de poissons) [15], [16]. Dans ce dernier cas, on détecte des concentrations en ammoniac de 20 à 1 000 mg/m<sup>3</sup>. A faibles concentrations, entre 15 et 75 mg/m<sup>3</sup> ce gaz est rencontré dans les stations d'épuration [14].

Outre l'odeur agressive de l'ammoniac, ce dernier peut provoquer une irritation des yeux, des voies respiratoires et de la peau. Le tableau 1 donne quelques caractéristiques physico-chimiques de l'ammoniac [15].

### Connaissance des matériaux

#### Les charbons actifs

Les divers charbons actifs utilisés sont commercialisés par la société PICA (Levallois, France). Ces adsorbants sont obtenus après un traitement d'activation de diverses matières premières, principalement à base de noix de coco et de bois. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2 [16]. Ces matériaux présentent une grande surface spécifique et une réactivité due à leurs fonctions de surface. La nature de ces fonctions est déterminée par la méthode de BOEHM [17].

Les divers supports sont testés dans différentes conditions et/ou subissent des modifications de structure. Le charbon NC60 est traité à l'acide nitrique afin d'augmenter ses fonctions de surface. Pendant une journée, l'échantillon est mis sous faible agitation dans une solution d'acide nitrique 10 N. Tous ces charbons sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, et séchés à 105 °C pendant 48 heures.

Un charbon actif spécial ammoniac, imprégné de sels métalliques, est aussi testé.

#### La tourbe

La tourbe est un matériau naturel très utilisé dans les filtres biologiques de biodésodorisation, car son coût est faible et son utilisation facile [18], [19].

La tourbe blonde employée provient de la dégradation de débris végétaux en milieu

Densité	0,5971
Solubilité dans l'eau	33,1% en poids à 20°C
Seuil de perception*	33 mg/m <sup>3</sup>
Seuil de toxicité	18 mg N/m <sup>3</sup>
Indice d'odeur **	0,16.10 <sup>6</sup>

Nom Commercial	Picactif NC60	Picaflo 103	Picabiol H 120	Picactif traité (HNO <sub>3</sub> 10N)
Origine	noix de coco	Bois	Bois	noix de coco
Densité apparente (g/cc)	0,52	0,23	0,30	0,52
Taille (mm)	0,78	0,88	1,12	0,78
porosité	microporeux	macroporeux	macroporeux	microporeux
Teneur en humidité	2%	7%	7%	2%
Teneur en cendres	3%	5%	6%	3%
Aire massique (m <sup>2</sup> /g)	1240	1660	1750	1280
Fonctions de surface (meq/g)				
- carboxylique	0	0,6	0,125	0,1
- lactone	0	0,04	0,125	0,35
- phénol	0,325	1,31	0,15	1,3
- carbonyle	0,125	0	0,25	0
Total des fonctions acides	0,45	1,95	1,6	1,75

Tableau 2.  
Caractéristiques  
des charbons actifs  
commerciaux PICA  
(Société PICA,  
Levallois-Perret).  
*Properties of PICA commercial  
activated charcoals  
(Société PICA, Levallois-Perret).*

anaérobie et humide. Ce matériau comporte des fonctions de surface acides, son pH est de 4. La tourbe possède des fonctions hydroxylées, des groupes acides carboxyliques et en plus faible proportion des groupements lactones. Pour une tourbe similaire, MARTIN *et al.* [13] ont quantifié les fonctions de surface. Il apparaît que la tourbe est nettement plus riche en groupements acides que les charbons actifs testés. Ce support présente une surface poly-aromatique aux fonctions de surface plus ou moins solvatées et chélatées par des ions tels que Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. La tourbe contient aussi d'autres ions et éléments métalliques à de plus faibles teneurs [20]. La composition de cette

substance de type humique est reportée dans le tableau 3.

#### *Les boues de stations d'épuration BSE)*

Les boues utilisées sont issues du traitement des eaux urbaines de la station d'épuration d'Alès. Elles sont digérées puis séchées à l'air libre. Par commodité, nous les noterons BSE. La composition élémentaire de ce matériau est présentée dans le tableau 3. On note la présence, en faible quantité, de fonctions oxygénées de surface : fonctions lactones : 0,5 méq/g et fonctions phénols : 0,2 méq/g [11].

Eléments	Tourbe	Boues séchées
C (%)	49,86	31,18
H (%)	5,96	-
N (%)	0,80	2,99
O (%)	39,28	-
S (%)	< 0,20	2,08
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,16	3,43
Fe	345 ppm	0,72 %
Mn (%)	6	160
Zn (%)	9	780
Cu (%)	2,5	230
Cr (%)	0,4	49
Pb (%)	8	145
pH	4	6,9

Tableau 3.  
Analyses élémentaires  
de la tourbe blonde  
et des boues séchées  
de station d'épuration.  
*Elementary analysis  
of blond peat  
and dried sludge  
from sewage purification plants.*

La tourbe, ainsi que les BSE ont un fort taux d'humidité et contiennent des micro-organismes susceptibles de jouer un rôle dans l'élimination de l'ammoniac. La tourbe comprend  $10^5$  germes/g de tourbe sèche. Les BSE possèdent  $10^7$  à  $10^{10}$  germes/g de boues sèches [11], [13]. Afin d'éliminer l'action biologique et de n'étudier que les interactions soluté-matériau, nous les avons stérilisées par passage à l'étude à  $105\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 48 heures. Ce type de traitement ne modifie pas les caractéristiques physico-chimiques du matériau.

## 2.1. Procédures expérimentales

### *Le réacteur de transfert gaz-solide*

L'adsorption de l'ammoniac sur divers matériaux est réalisée en réacteur discontinu et abiotique dont le schéma est présenté sur la figure 1. Ce réacteur, d'une capacité de 12,9 l est rempli d'un mélange d'ammoniac pur et d'air. Une agitation continue de 290 tr/min permet d'éviter tout gradient de concentration à l'intérieur du système. La température de travail est de  $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ . Une quantité connue d'adsorbant (2 g) est introduite dans le système par un entonnoir à poudre. L'évolution de la concentration en ammoniac est suivie en fonction du temps, jusqu'à l'obtention des équilibres d'adsorption de l'ammoniac sur les divers matériaux testés. L'expérience est renouvelée en faisant varier la concentration en ammoniac, les autres paramètres étant maintenus constants.

## 2.2. Méthodes analytiques

### *2.2.1. Analyse de l'atmosphère gazeuse*

1 à 3 ml de gaz sont prélevés dans le réacteur à l'aide d'une seringue au travers d'une

membrane. Le gaz est piégé par barbotage dans une solution d'HCl/10. L'ammoniac est ensuite détecté par spectrophotométrie UV-Visible à 425 nm au réactif de Nessler selon la norme AFNOR NF T 90-015.

### *2.2.2. Analyse sur le matériau*

Lorsque les équilibres sont atteints, le matériau est retiré du réacteur et subit plusieurs analyses permettant d'identifier les nouvelles molécules éventuellement formées lors de l'interaction entre l'ammoniac et l'adsorbant.

D'une part, l'azote ammoniacal adsorbé est déterminé par dosage acidimétrique après distillation (norme AFNOR NF T 90-015).

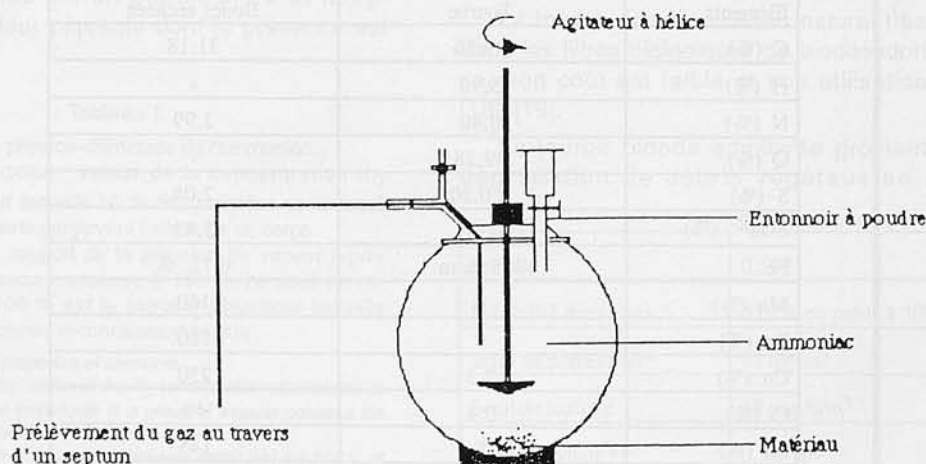
D'autre part, l'ammoniac fixé sur le support est susceptible de se transformer en composés azotés oxydés (nitrites et nitrates) après contact avec les divers supports. Une lixiviation est effectuée sur le matériau. La mise en évidence des produits résultats se fait par dosage colorimétrique. Les nitrates sont dosés au réactif de diazotation selon la norme AFNOR NF T 90-013. La teneur en nitrates a été déterminée suivant deux méthodes :

- Lorsque la solution ne présente aucune coloration, ce qui est le cas des charbons actifs, les nitrates sont dosés par colorométrie à l'Autoanalyzer II (Industrial Method 100-70 W). Cet appareillage utilise un procédé de réduction des nitrates en nitrites par une colonne contenant un mélange Cadmium-Cuivre.

- Les boues et la tourbe confèrent à l'eau une coloration brune ; l'analyse est effectuée par Chromatographie Ionique selon la configuration suivante :

Figure 1.

Schéma de principe du réacteur discontinu.  
Diagram of the principle of the discontinuous reactor.



Pompe	- WATERS
Colonne	- IC-PAK A-HC-Anions
Détecteur	- conductimétrique WATERS
Intégrateur	- SHIMADZU (C-R5A)
Eluant	- Borate/gluconate
Débit	- 2 ml/min
Pression	- 124 bars

### III. - Résultats - Discussion

#### 3.1. Les modèles classiques d'adsorption

Afin de comparer les capacités de rétention de l'ammoniac par les divers matériaux testés, nous appliquons aux isothermes d'adsorption les modèles classiques d'adsorption. La connaissance des paramètres nous permet de classer les supports selon leurs performances d'adsorption.

L'adsorption, de nature physique ou chimique, peut être définie comme un phénomène de concentration de molécules d'une phase fluide à la surface d'un solide. Les cinétiques d'adsorption peuvent être modélisées par des relations mathématiques dont la plus usitée est celle de BOHART-ADAMS et THOMAS [21], [22] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 C (q_m - q) - K_2 q \quad (1)$$

- t = temps (s)
- q = quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)
- C = concentration du polluant gazeux (mg/m<sup>3</sup>)
- Ce = concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse (mg/m<sup>3</sup>)
- q<sub>m</sub> = capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- K<sub>1</sub> = constante de vitesse de la réaction d'adsorption (m<sup>3</sup>/mg.S)
- K<sub>2</sub> = constante de vitesse de la réaction de désorption (s<sup>-1</sup>)

L'équation (1), à l'équilibre, donne la relation de LANGMUIR [23]. Celle-ci suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Elle est applicable à l'adsorption mono-moléculaire et s'exprime par :

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

avec b = K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub> indépendant de la surface de transfert du soluté. Cette équation permet d'accéder aux paramètres b et q<sub>m</sub>.

FREUNDLICH et HELLER ont proposé l'équation empirique [24] :

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (3)$$

n : constante dépendant de la constante énergétique de distribution numérique des sites.

Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées.

Les paramètres k et 1/n spécifiques du couple polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux.

De plus, l'allure du tracé des isothermes d'adsorption nous permet de les désigner selon le classement établi par BRUNAUER et reprise par PERRY [25] :

- Une adsorption « favorable » (type I) correspond à une courbe convexe vers le haut.

- A l'inverse, une adsorption « défavorable » (type III) sera représentée par une courbe concave.

- Les autres isothermes d'adsorption (types II, IV et V) ont un ou plusieurs points d'inflexion. A noter, le type V dont l'adsorption est défavorable pour les basses concentrations et favorable pour les hautes.

#### 3.2. Adsorption sur charbon actif

##### 3.2.1. Comparaison des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont tracées pour les divers charbons traités dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus ont été regroupés sur la figure 2. En se reportant au classement des isothermes d'adsorption établi par BRUNAUER, on constate que l'adsorption de l'ammoniac sur ce matériau est favorable (type I). A noter tout de même, l'isotherme pratiquement linéaire obtenue pour le charbon actif NC 60.

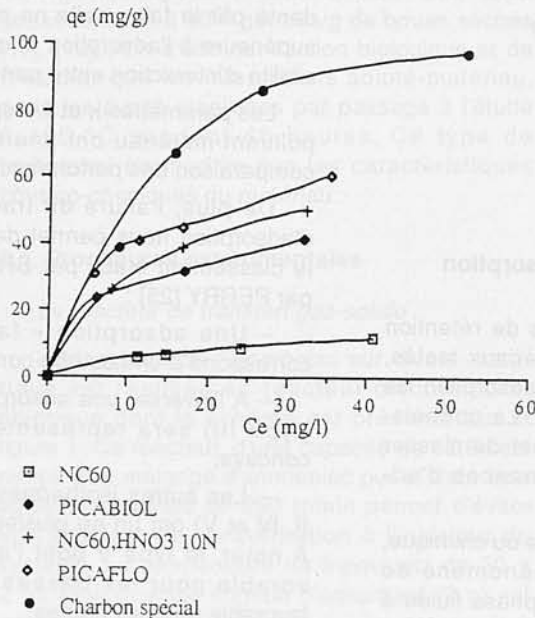
La superposition des isothermes d'adsorption montre que le charbon NC 60 est le matériau retenant le moins bien l'ammoniac. Pour des concentrations introduites de 5 à 50 mg N/l, les masses adsorbées varient de 5 à 10 mg N/g. La capacité de fixation du PICABIOL est nettement supérieure puisque dans la même gamme de concentration, ce charbon est capable de fixer 25 à 40 mg N/g. Le charbon PICAFLU est le plus performant des supports non traités testés. Ce matériau retient jusqu'à 60 mg N/g.

Le traitement des charbons actifs conduit à une meilleure fixation de l'ammoniac. Le support NC 60 traité par l'acide nitrique donne une isotherme d'adsorption cinq fois supérieure à NC 60. Le charbon imprégné spécial ammoniac, quant à lui, permet de retenir une quantité notablement importante de gaz (95 mg N/g).

La structure poreuse du charbon actif est un des plus importants facteurs dans l'adsorption, notamment dans l'élimination des petites

Figure 2.

Comparaison des isothermes des divers charbons actifs.  
Comparison of the isotherms of different activated charcoals.



molécules. A cela s'ajoute une adsorption chimique due à la présence, à la surface de certains matériaux, de groupements oxygénés acides [26]. Cette adsorption s'explique, entre autres, par un possible échange d'ions entre les hydrogènes mobiles des fonctions acides du charbon et l'ammoniac. La conjugaison de ces deux phénomènes renforce la fixation de l'ammoniac sur ce type de support. Les études effectuées mettent en évidence ces mécanismes.

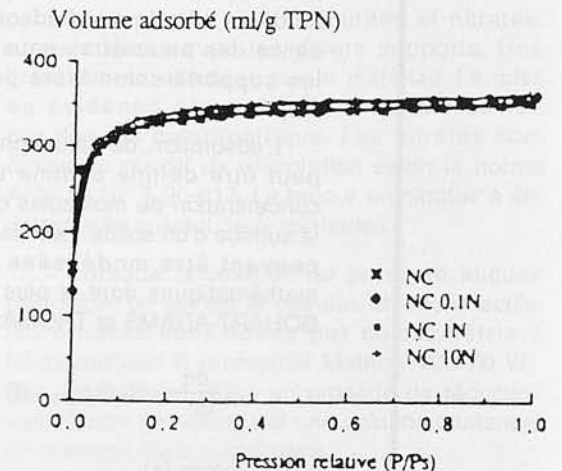
PICAFL0, charbon macroporeux de forte surface spécifique (1 650 m<sup>2</sup>/g) possède un nombre élevé de fonctions de surface (tableau 2). Le charbon PICABIOL, quant à lui, a une surface spécifique légèrement plus élevée (1 750 m<sup>2</sup>/g) mais un nombre plus réduit de fonctions oxygénées. Sa capacité d'adsorption sera moindre par rapport au charbon précédent. La composition chimique de la surface du matériau semble être l'une des principales raisons des interactions entre l'ammoniac et l'adsorbant [27], [28].

La comparaison avec le charbon NC 60 permet de conforter cette hypothèse. Ce charbon ne possède qu'une surface spécifique de 1 240 m<sup>2</sup>/g et très peu de fonctions de surface. L'adsorption de l'effluent en est affectée. La faible teneur en groupements oxygénés permet de conclure que seule l'adsorption physique rentre en jeu dans ce cas. Le rôle des fonctions de surface a pu être mis en évidence lors du traitement de ce charbon par de l'acide nitrique.

L'oxydation ne modifie quasiment pas sa structure poreuse en terme de surface spécifique et de volume poreux (figure 3) mais accroît la teneur en groupements oxygénés acides, aussi bien les fonctions carboxyliques fortes que les fonctions phénoliques (tableau 2). Ce traitement augmente ainsi l'adsorption de l'ammoniac.

Figure 3.

Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur charbons NC 60 oxydés par HNO<sub>3</sub> à différentes concentrations. Mesure effectuée par la méthode BET (Norme AFNOR X 11-621) (d'après [16]).  
Nitrogen adsorption isotherms at 77 K on NC 60 charcoals oxidized by different concentrations of HNO<sub>3</sub>. Measurements taken using the BET method (AFNOR standard X 11-621) (according to [16]).



L'adsorption peut être renforcée par fixation de sels métalliques sur la structure du charbon. Ces éléments métalliques se substituent aux fonctions de surface du charbon et réagissent avec le gaz par complexation comme le montre les essais effectués pour un charbon actif spécial NH<sub>3</sub>. Celui-ci donne les meilleurs résultats avec une quantité maximale d'adsorption d'environ 123 mg N/g de matériau.

### 3.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Lors de la modélisation des isothermes, nous avons tenté d'appliquer les équations de LANGMUIR et de FREUNDLICH (figures 4 et 5). Les paramètres équationnels des deux modèles sont rassemblés dans le tableau 4.

Pour les charbons n'ayant subi aucune modification, l'équation de FREUNDLICH apparaît la mieux adaptée pour décrire l'adsorption sur ce type de charbon. Le modèle de LANGMUIR semble moins bien correspondre. Toutefois, cela permet d'avoir un aperçu des capacités maximales (q<sub>m</sub>) d'adsorption de chaque charbon. La divergence entre le modèle

Figure 4.  
Application du modèle de FREUNDLICH  
aux isothermes d'adsorption des charbons actifs.  
The FREUNDLICH model as applied to the adsorption  
isotherms of activated charcoals.

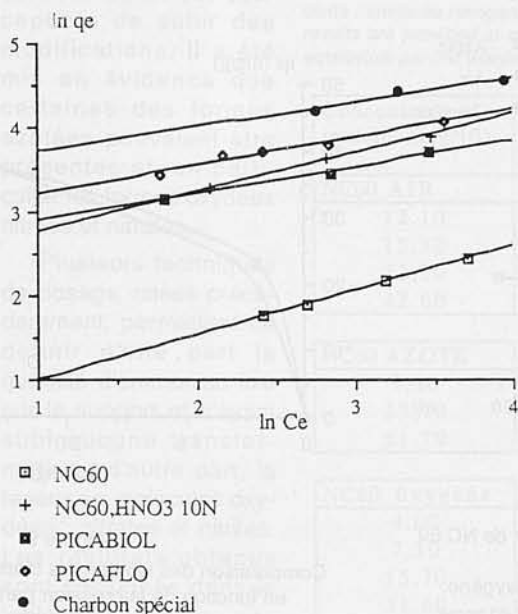


Figure 5.  
Application du modèle  
de LANGMUIR  
aux isothermes d'adsorption  
des charbons actifs.  
The LANGMUIR model as applied  
to the adsorption isotherms  
of activated charcoals.

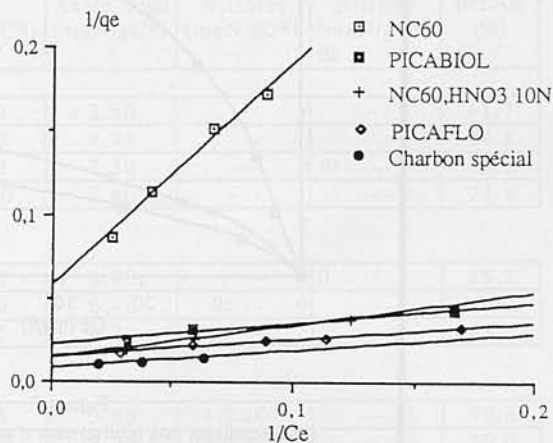


Tableau 4.  
Paramètres équationnels  
des modèles de FREUNDLICH et  
LANGMUIR appliqués  
aux charbons actifs.  
Equation parameters  
of the FREUNDLICH and LANGMUIR  
models as applied  
to activated charcoals.

MATERIAUX	MODELE DE FREUNDLICH			MODELE DE LANGMUIR		
	K	1/n	r <sup>2</sup>	b	qm	r <sup>2</sup>
NC60	1,57	0,537	0,996	0,042	17,55	0,990
PICABIOL	12,87	0,472	0,986	0,113	44,81	0,946
NC60 traité	9,86	0,327	0,994	0,112	71,35	1
PICAFL0	17,23	0,349	0,976	0,142	67,74	0,968
Charbon spécial	30,22	0,300	0,927	0,0769	123,83	0,980

et les résultats expérimentaux peut provenir de la non-homogénéité de la surface. En ce qui concerne les charbons oxydés ou traités, le modèle de LANGMUIR donne une meilleure corrélation.

### 3.2.3. Influence de la pression partielle en oxygène

Afin de connaître l'influence de l'oxygène, nous avons modifié l'atmosphère dans le réacteur en substituant l'oxygène à l'air. Notre objectif est de favoriser une oxydation de l'ammoniac fixé, ce qui donnerait au charbon un rôle de catalyseur dans le phénomène d'adsorption. Les essais ont été effectués sur les charbons actifs cités précédemment. Les isothermes d'adsorption sont présentées sur les figures 6, 7, 8 et 9.

L'augmentation de la pression partielle en oxygène présente un intérêt seulement pour le

charbon NC 60 ayant très peu de fonctions de surface. Sa capacité d'adsorption, vis-à-vis de l'ammoniac, est ainsi améliorée (figure 6). De plus, on note l'apparition, en faible quantité, de nitrates (tableau 5). L'oxygène semble favoriser les réactions d'oxydation à la surface de ce matériau.

Dans le cas de charbons possédant de nombreuses fonctions oxygénées, une pression partielle d'oxygène élevée a une influence négative sur leurs capacités d'adsorption (figures 7, 8, 9). On note une diminution de l'adsorption d'ammoniac de 15 à 25 % par rapport aux conditions normales opératoires, tandis que la capacité d'adsorption du charbon NC 60 augmente d'environ 60 %. Toutefois, ces charbons tendent à avoir le même comportement, vis-à-vis de l'ammoniac, en présence d'une forte pression en oxygène. L'hypothèse que nous pouvons émettre concernant les mécanismes de

Figure 6.

Comparaison des isothermes d'adsorption de NC 60 en fonction de la pression partielle en oxygène.  
 Comparison of the NC 60 adsorption isotherm as a function of the partial oxygen pressure.

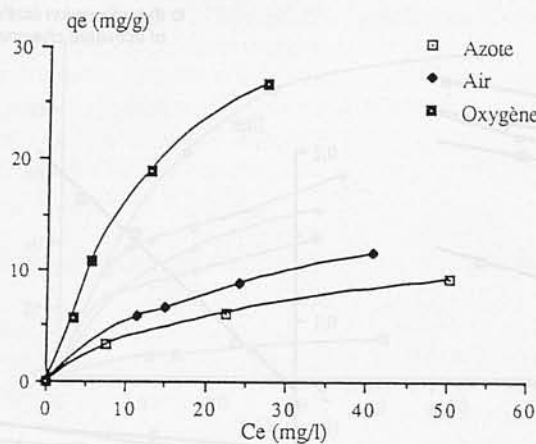
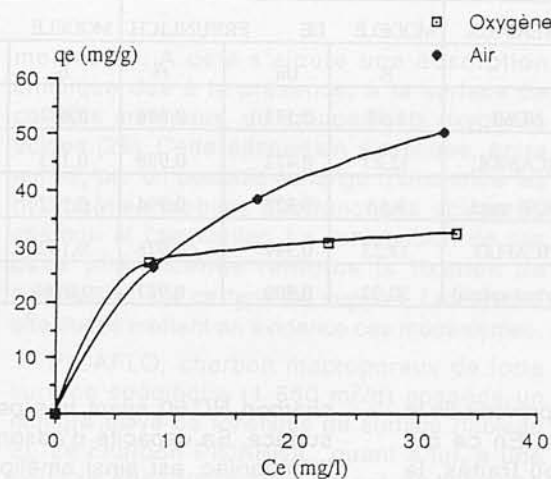


Figure 7.

Comparaison des isothermes d'adsorption de NC 60 traité par l'acide nitrique en fonction de la pression partielle en oxygène.  
 Comparison of the adsorption isotherm of NC 60 treated by nitric acid as a function of the partial oxygen pressure.



fixation de cette molécule, est la suivante : l'oxygène se fixerait sur les divers charbons actifs soit sur les fonctions de surface – par des liaisons faibles – soit sur des sites spécifiques, rendant ainsi la surface des matériaux quasi identique. Il en ressort que NC 60, très pauvre en fonctions oxygénées, s'enrichirait de quelques sites actifs vis-à-vis de l'ammoniac – la quantité maximale d'adsorption de ce charbon actif restant tout de même très faible (25 mg N/g). Pour les supports fortement chargés en groupements oxygénés, la formation de cet « écran » d'oxygène empêcherait toute fixation supplémentaire d'ammoniac, et même réduirait faiblement l'adsorption du gaz testé (figure 13).

Figure 8.

Comparaison des isothermes d'adsorption du PICABIOL en fonction de la pression partielle en oxygène.  
 Comparison of the PICABIOL adsorption isotherms as a function of the partial oxygen pressure.

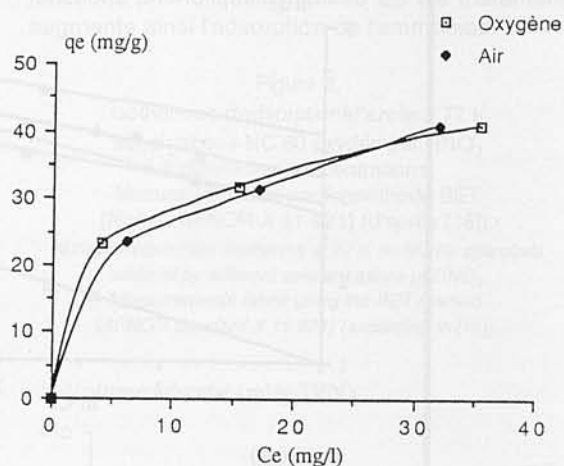
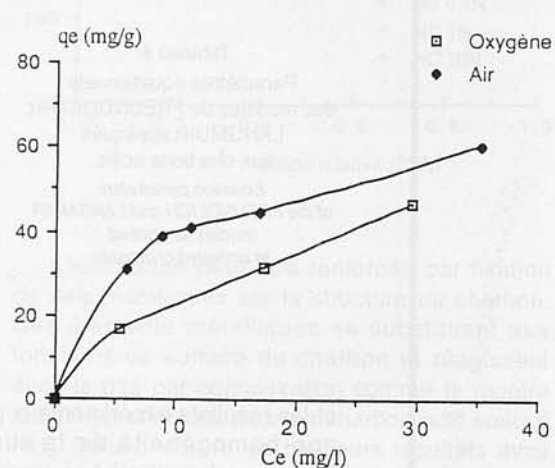


Figure 9.

Comparaison des isothermes d'adsorption du PICAFLO en fonction de la pression partielle en oxygène.  
 Comparison of the PICAFLO adsorption isotherms as a function of the partial oxygen pressure.



Des études sur le rôle de l'oxygène dans les phénomènes d'adsorption sur charbons actifs ont été menées par divers auteurs. Il en ressort que la chimisorption de l'oxygène sur le matériau perturberait sa structure électronique, ce qui générerait l'interaction de certaines molécules gazeuses avec le charbon actif [27]. L'oxygène aurait aussi la possibilité de se fixer sous forme radicalaire sur le support [30]. Quel que soit le mode de fixation de l'oxygène (les mécanismes sont encore mal déterminés), son action sous certaines conditions peut s'avérer néfaste vis-à-vis de l'adsorption de l'ammoniac.



### 3.2.4. Devenir de l'ammoniac après fixation

L'ammoniac retenu sur le support est susceptible de subir des modifications. Il a été mis en évidence que certaines des formes azotées pouvaient être présentes et, en particulier les formes oxydées nitrites et nitrates.

Plusieurs techniques de dosage, citées précédemment, permettent de définir d'une part la quantité d'ammoniac fixé sur le support et n'ayant subi aucune transformation ; d'autre part, la teneur en molécules oxydées : nitrates et nitrites. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 5.

D'une manière générale, dans le mélange air-ammoniac, la quasi-totalité de l'ammoniac – 75 à 85 % – retenue sur le charbon ne subit aucune transformation. Une infime quantité de gaz s'oxyde en nitrates et nitrites. Le bilan azoté révèle qu'environ 10 % à 20 % de l'ammoniac fixé sur les matériaux n'ont pu être déterminés par les techniques de dosages employées. Il est fort probable que l'ammoniac se soit transformé en azote (N<sub>2</sub>).

Dans une atmosphère riche en oxygène, deux comportements différents sont notés :

– dans le cas du charbon NC 60, pour lequel l'apport d'oxygène favorise l'adsorption, on peut noter l'apparition de nitrates en très faible quantité. Le bilan azoté incomplet laisse supposer une perte d'ammoniac sous forme d'azote gazeux.

Tableau 5.

Bilan des formes azotées de l'ammoniac sur divers matériaux. Les éléments dosés sont : l'azote ammoniacal, les nitrates et les nitrites. La masse du matériau testé est de deux grammes. Les résultats sont exprimés en mg N/g de matériau, qe représente la quantité d'ammoniac adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

*Assessment of the nitrogen forms of ammonia on different materials. The elements assayed include : ammonia nitrogen, nitrates and nitrites. The weight of the material tested is two grams. The results are provided in mg N/g of material. qe represents the amount of ammonia adsorbed at equilibrium per unit weight of adsorbent (mg/g).*

Concentration initiale (mgN/l)	qe (mgN/gC*)	Azote total (mgN/gC*)	Nitrates (mgN/gC*)	Nitrites (mgN/gC*)	BILAN (%)
<b>NC60 AIR</b>					
12,10	5,80	3,60	---	---	61,7
15,80	6,60	4,95	---	---	74,8
22,30	8,80	7,50	---	---	85,3
42,60	11,50	8,60	---	---	74,8
<b>NC60 AZOTE</b>					
7,80	3,25	2,90	---	---	89,2
23,70	6,20	6,40	---	---	100,0
51,70	9,15	8,20	---	---	89,2
<b>NC60 Oxygène</b>					
4,00	5,15	3,65	4,2.10 <sup>-4</sup>	---	70,8
7,10	10,70	3,20	8,6.10 <sup>-3</sup>	---	30,0
15,70	18,85	9,15	1,0.10 <sup>-2</sup>	---	48,6
31,60	26,65	10,30	15.10 <sup>-2</sup>	---	39,2
<b>NC60 traité AIR</b>					
12,10	26,10	18,30	0,68	0,05	72,9
22,60	38,35	26,60	0,74	0,02	71,3
39,70	50,00	35,55	0,69	0,04	72,6
<b>NC60 traité O<sub>2</sub></b>					
11,90	27,00	25,90	0,19	0,04	96,8
27,20	30,70	27,20	0,24	0,04	89,5
38,30	32,20	30,60	0,21	0,04	95,8
<b>Picabiol AIR</b>					
9,50	23,40	17,30	1,3.10 <sup>-2</sup>	4,5.10 <sup>-4</sup>	74,0
22,00	31,35	25,50	2,5.10 <sup>-2</sup>	5,6.10 <sup>-4</sup>	81,4
38,30	40,90	36,40	4,7.10 <sup>-2</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>	89,1
<b>Picabiol O<sub>2</sub></b>					
7,50	23,10	19,40	4,2.10 <sup>-2</sup>	0,9.10 <sup>-4</sup>	84,6
20,40	31,85	25,10	1,1.10 <sup>-2</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>	78,8
40,80	41,00	35,30	4,7.10 <sup>-2</sup>	7,3.10 <sup>-4</sup>	86,2
<b>Picaflo AIR</b>					
10,60	31,00	22,30	0,30	---	72,9
14,80	38,75	31,90	0,38	---	83,3
17,90	40,70	32,20	0,73	---	81,0
23,80	44,70	36,30	0,26	---	81,9
44,50	60,20	49,50	0,58	---	83,2
<b>Picaflo O<sub>2</sub></b>					
9,20	16,70	15,60	4,6.10 <sup>-3</sup>	---	88,6
22,10	31,20	27,65	5.10 <sup>-3</sup>	---	91,8
36,75	46,50	42,70	---	---	93,5
<b>Picaflo AZOTE</b>					
6,10	19,20	18,35	2,2.10 <sup>-2</sup>	---	95,7
17,20	38,35	29,40	2,4.10 <sup>-3</sup>	---	74,8
39,20	55,90	34,75	3,1.10 <sup>-2</sup>	---	62,2

- Dans le cas des autres charbons, 85 à 98 % de l'ammoniac ne subissent pas de modification. De plus, la présence d'une importante pression partielle en oxygène à l'intérieur du réacteur semble provoquer une diminution de la teneur en nitrates.

D'après ces résultats, on peut déduire que le charbon actif est un bon support pour la fixation de l'ammoniac. Son pouvoir adsorbant est réduit, dans certains cas, en présence d'oxygène. La faible quantité de molécules azotées oxydées nous amène à dire que la réaction d'oxydation catalytique n'est pas la réaction prépondérante dans les phénomènes d'élimination de l'ammoniac.

### 3.3. Adsorption sur la tourbe et les boues de station d'épuration (BSE)

La tourbe ainsi que les boues de station d'épuration sont utilisées en traitement de désodorisation comme biofiltre [31], [32]. Par comparaison avec les divers charbons actifs testés, des expériences similaires ont été effectuées sur ces deux matériaux organiques.

Figure 10.

Comparaison des isothermes d'adsorption de la tourbe et des boues de station d'épuration.

*Comparison of the adsorption of peat and sludge from sewage purification plants.*

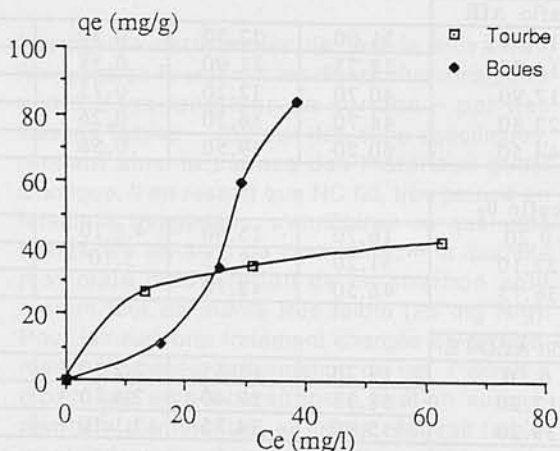
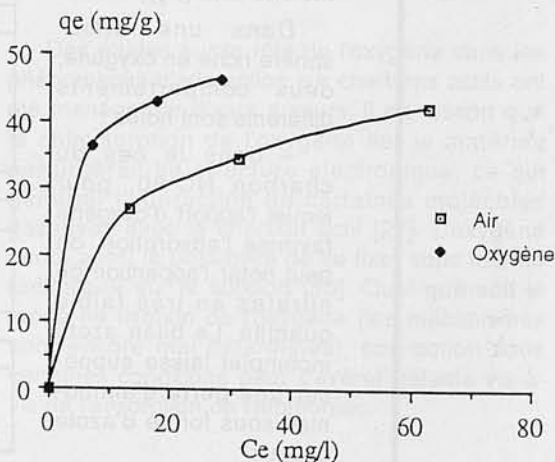


Figure 11.

Comparaison des isothermes d'adsorption de la tourbe en fonction de la pression partielle en oxygène.

*Comparison of the adsorption isotherms of peat as a function of the partial oxygen pressure.*



Suite du tableau 5.

Charbon spécial					
26,3	68,9	61,85	1,6.10 <sup>-4</sup>	---	89,8
39,6	85,6	69,30	---	---	81,0
66,85	96,5	80,00	---	---	83,7

Tourbe AIR					
18,40	26,90	21,20	1,65	---	84,8
36,40	34,40	28,80	0,70	---	85,8
70,60	41,80	32,20	2,8.10 <sup>-3</sup>	---	77,0

Tourbe O <sub>2</sub>					
12,90	36,40	29,35	0,10	---	80,8
24,10	42,90	37,50	0,01	---	87,4
35,30	46,20	38,30	0,02	---	82,9

B.S.E					
17,50	11,10	9,80	0,26	---	90,5
30,80	33,80	32,20	---	---	95,3
38,70	59,30	48,30	0,15	---	81,6
51,50	83,60	72,95	---	---	87,3

Les matériaux introduits dans le réacteur ont été tamisés. La taille de la fraction utilisée est comprise entre 1 et 1,6 mm.

En ce qui concerne la tourbe, l'allure de l'isotherme correspond à une adsorption de type I dite favorable (figure 11). Pour des concentrations à l'équilibre de 5 à 60 mg N/l gaz, les masses adsorbées varient de 25 à 40 mg/g de tourbe sèche. Les études réalisées par MARTIN, montrent que pour de plus fortes concentrations d'équilibres jusqu'à 200 mg N/l, la tourbe employée est capable de retenir 130 mg N/g de tourbe sèche [13].

L'adsorption de l'ammoniac peut être attribuée à deux phénomènes dans nos conditions expérimentales :

- une adsorption physique ;
- une adsorption chimique due à la présence de fonctions acides dans sa structure.

Lors de la modélisation de cette isotherme d'adsorption, le modèle de FREUNDLICH donne de bons résultats. Celui de LANGMUIR nous permet d'avoir une idée de la quantité maximale d'adsorption  $q_m$  qui est de 47 mg/g de boues de station d'épuration (tableau 6).

L'ajout d'oxygène montre que la capacité d'adsorption de la tourbe devient plus importante (figure 12). La teneur en nitrates assez faible initialement n'augmente pas significativement. Comme pour le cas du charbon actif, nous avons des réactions acido-basiques entre le support et l'adsorbat. L'ammoniac, une fois fixé, ne subit que très peu de modifications puisque l'azote total représente 85 à 90 % du bilan azoté.

Le tracé de l'isotherme d'adsorption des boues de station d'épuration (figure 11) révèle un comportement, vis-à-vis de l'ammoniac, totalement différent des autres supports. Les boues réagissent, face à l'ammoniac, défavorablement pour des concentrations comprises entre 0 et

20 mg N/l. L'adsorption devient importante pour de fortes pressions partielles en gaz. Pour une concentration initiale de 50 mg N/l, ce matériau est capable de retenir 85 mg N/g. Ce profil correspond, dans la classification de BRUNAUER, à une adsorption de type V nommée composite.

La capacité de piégeage des boues varie selon la concentration en ammoniac appliquée. Celles-ci contiennent, en faible quantité, des fonctions oxygénées de type lactone et phénol. L'ammoniac peut se fixer par réactions chimiques sur ces fonctions de surface, mais à plus forte concentration, l'adsorption de la molécule odorante semble s'effectuer physiquement. Ce matériau présente une surface très hétérogène avec de nombreuses anfractuosités. A de fortes concentrations, la pression en gaz devient assez importante pour favoriser sa diffusion dans la structure interne du matériau.

Les paramètres des équations de modélisation sont reportés dans le tableau 5. Les modèles de FREUNDLICH et LANGMUIR ne sont pas adaptés pour décrire les isothermes d'adsorption des boues de station d'épuration.

Les boues, comme tous les autres matériaux testés, ne permettent pas une transformation

Tableau 6.

Paramètres équationnels des modèles de FREUNDLICH et de LANGMUIR appliqués à la tourbe et aux boues de station d'épuration.  
Equation parameters of the FREUNDLICH and LANGMUIR models as applied to peat and sludge from sewage purification plants.

MATERIAUX	MODELE DE FREUNDLICH			MODELE DE LANGMUIR		
	K	1/n	r <sup>2</sup>	b	q <sub>m</sub>	r <sup>2</sup>
Tourbe	12,98	0,282	1	0,099	47,04	0,968
B.S.E	0,020	2,32	0,958	-	-	-

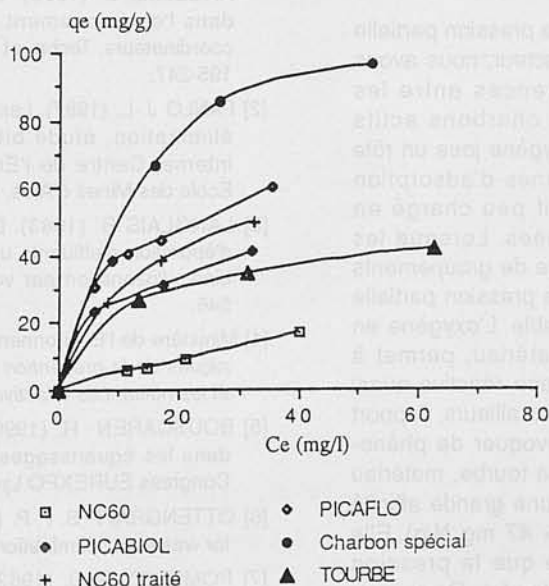
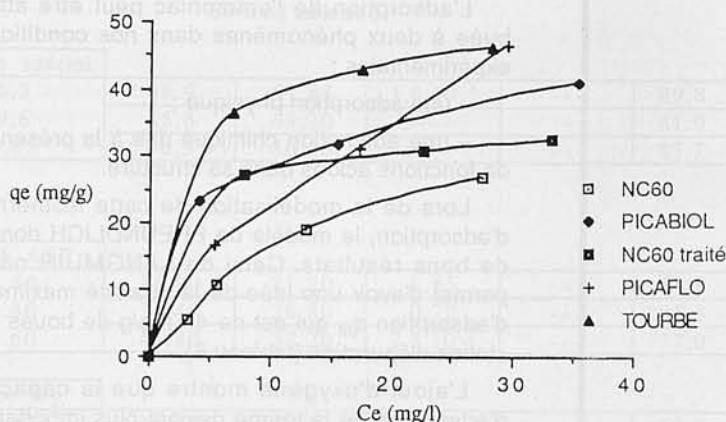


Figure 12.

Comparaison des isothermes d'adsorption des charbons actifs et de la tourbe.  
Comparison of the adsorption isotherms of activated charcoal and peat.

Figure 13.  
 Comparaison des isothermes d'adsorption  
 des charbons actifs et de la tourbe  
 en présence d'une forte pression partielle  
 en oxygène.

*Comparison of the adsorption isotherms of  
 activated charcoals and peat in the presence  
 of a high partial oxygen pressure.*



notable de l'ammoniac en d'autres molécules azotées oxydées, quelle que soit la pression partielle en oxygène.

### Conclusion

L'étude des performances d'adsorption des trois types de matériaux testés a révélé un comportement différent vis-à-vis de l'ammoniac, suivant les conditions expérimentales. Pour une même gamme de concentrations, les charbons actifs sont capables de retenir de 11 à 95 mg N/g de charbon. Le charbon NC 60, avec une quantité maximale d'adsorption de 17 mg N/g, apparaît comme un adsorbant peu efficace à l'inverse du charbon PICAFL0 qui possède une capacité de fixation nettement supérieure ( $q_m = 67$  mg N/g).

Les traitements par oxydation ou imprégnation rendent les charbons actifs bien plus performants jusqu'à une quantité maximale de l'ordre de 97 mg N/g.

Lors de l'augmentation de la pression partielle en oxygène à l'intérieur du réacteur, nous avons pu constater que les différences entre les capacités d'adsorption des charbons actifs étaient moindres. En effet, l'oxygène joue un rôle favorable dans les phénomènes d'adsorption dans le cas du charbon actif peu chargé en fonctions de surface oxygénées. Lorsque les supports contiennent davantage de groupements oxygénés, l'augmentation de la pression partielle en oxygène est alors défavorable. L'oxygène en se positionnant autour du matériau, permet à celui-ci de présenter une surface réactive quasi identique face à l'ammoniac. Par ailleurs, l'apport d'oxygène ne semble pas provoquer de phénomènes d'oxydation notables. La tourbe, matériau homogène et acide, présente une grande affinité vis-à-vis de l'ammoniac ( $q_m = 47$  mg N/g). Elle est d'autant plus importante que la pression partielle en oxygène est élevée. Dans ces conditions opératoires, la tourbe blonde devient

un très bon adsorbant de l'ammoniac. En ce qui concerne les boues de station d'épuration, celles-ci présentent une capacité d'adsorption seulement à de fortes concentrations en gaz.

Il ressort de cette étude que les charbons à base de bois, ainsi que la tourbe (dans une moindre mesure) sont de bons adsorbants de l'ammoniac. Les matériaux – charbon actif et tourbe blonde – ont l'avantage d'être de bons supports bactériens. Les boues de station d'épuration peuvent aussi présenter un intérêt en tant que support-substrat.

**Remerciements :** Les auteurs remercient la société PICA, Levallois (France) et le CRITT VERSEAU, Montpellier (France), pour leur aide technique lors de la réalisation de cette étude.

### Bibliographie

- [1] LE CLOIREC P., GUEUX M., PAILLARD M., ANSELME C. (1992). Odeurs et désodorisation dans l'environnement. Martin G. et Laffont P. coordinateurs. Techn. et Doc. Ed., Lavoisier, Paris, 195-247.
- [2] FANLO J.-L. (1987). Les odeurs : nature, mesure, élimination, étude bibliographique. Rapport interne, Centre de l'Environnement Industriel, École des Mines d'Alès, 85 p.
- [3] LANGLAIS B. (1983). Désodorisation et station d'épuration d'effluents urbains : un procédé combiné : l'ozonation par voie humide. *TSM*, 2, 537-546.
- [4] Ministère de l'Environnement (1984). *Cahiers techniques de la prévention des pollutions, les odeurs et les nuisances olfactives*, 15, 41-52.
- [5] BOUSCAREN R. (1990). Réduction des odeurs dans les équarissages, ISF/AFIFE. Proceeding Congress EUREXPO Lyon, 79-88.
- [6] OTTENGRAFF S. P. P. (1987). Biological systems for waste gaz elimination. *TIBTECH*, 5, 132-136.
- [7] POMEROY R. D. (1982). Biological treatment of odorous air. *J. Pollut. Control. Fed.*, 54, 12, 1541-1545.

- [8] LEGROS E. F. (1981). Élimination des odeurs par adsorption sur charbon actif. *Trib. Cebedeau* 435, 33, 81-90.
- [9] AZOU A., MARTIN G., LE CLOIREC P. (1991). Procédé d'élimination de chorure de méthylène sur charbon actif : performances et simulation. *Pollut. Atmos.*, 479-484.
- [10] ROBERT L. (1989). Adsorption. *Techniques de l'ingénieur*, 3 (J 2 730-1)-(J 2 730-10).
- [11] KOWAL S., FANLO J.-L., DEGORGE-DUMAS J. R., LE CLOIREC P. (1992). Désodorisation sur biofiltre à support consommable : exemple du procédé BSE pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré. *Pollut. Atmos.*, 34-42.
- [12] MARTIN G., GAID K., LEMASLE M. et NOGRIX P. (1979). Étude d'un procédé biologique de désodorisation. *Pollut. Atmos.*, 81, 31-34.
- [13] MARTIN G., LE CLOIREC P., LEMASLE M., CABON J. (1989). Rétention de produits odorants sur tourbe. Proc. 8<sup>th</sup> World Air Clean Congress. The Hague, the Netherlands, sept., 4, p. 373-378.
- [14] LE CLOIREC P., FANLO J.-L., DEGORGE-DUMAS J. R. (1991). Odeurs et désodorisation industrielles, 250 p., CEP Innovation 128, Paris.
- [15] NOMINE M. (1979). Traitement des odeurs dans l'industrie des sous-produits animaux : examen de différents procédés. *Revue française des corps gras* (12), 493-496.
- [16] BEREGHIS A. (1992). Étude de l'influence de l'oxydation du charbon actif sur sa structure poreuse et ses fonctions de surface. DEA, Université de Poitiers, 20 p.
- [17] BOEHM H. P. (1966). *Advance in catalysis*. D. Eley Ed., Academic Press, New York, 16, 179-274.
- [18] DALOUCHE A., LEMASLE M., LE CLOIREC P., MARTIN G. et BESSON G. (1989). Utilisation de biofiltres pour l'épuration de gaz chargés en composés azotés et soufrés. Proceedings of the 8<sup>th</sup> World Clean Air Congress, The Hague, The Netherlands, 4, 379-384.
- [19] BUELNA G., BELANGER G. (1990). Biofiltration à base de tourbe pour le traitement des eaux usées de petites municipalités. *Sci. Tech. Eau*, 259-264.
- [20] BOHART G., ADAMS E. N. (1920). *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 543.
- [21] THOMAS H. C. [1944]. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1664.
- [22] LANGMUIR I. (1915). Modelisation of adsorption. *Phys. Rev.*, 6, 79-80.
- [23] FREUNDLICH H., HELLER W. (1939). *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2228.
- [24] FREUNDLICH H. (1906). On adsorption in solutions. *Z. Physik. Chem.*, 57, 385-471.
- [25] PERRY R. H., GREEN D. (1984). *Perry's Chemical Engineers's Handbook*, 6<sup>th</sup> ed., Mc Graw Hill, New York, N.Y., USA.
- [26] COUGHLIN R. W., EZRA F. W. (1968). Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 2, 4, 291-297.
- [27] CORAPCIOGLU M. O., HUANG C. P. (1987). The surface acidity and characterization of some commercial activated carbon. *Carbon*, 25, 4, 569-578.
- [28] PEQUIGNOT F. *et al.* (1981). Oxydation en phase gazeuse de fibres de carbone : mise en évidence par adsorption et calorimétrie des modifications de l'état superficiel. *High Temperatures-High Pressures*, 13, 233-236.
- [29] ZHENBLU P., WENG H. S., HAN-YU F., SMITH J. M. (1984). Kinetics of the self-fouling oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon. *AIChE Journal*, 60, n° 6, 1021-1024.
- [30] FURUSAWA N., TOGASHI I., HIRAI M., SHODA M., KUBOTA H. (1984). Removal of hydrogen sulfide by a biofilter with fibrous peat. ferment. *Technol.*, 62, n° 6, 589-594.
- [31] KOWAL S. Désodorisation sur biofiltre à support consommable. Application du procédé BSE pour l'élimination de l'hydrogène sulfuré. Thèse de doctorat en cours de validation. Université de Provence, Aix-Marseille II.