



Le matériau au cœur du procédé : les tissus de carbone activés utilisés dans les procédés de traitement d'air

Albert Subrenat

► To cite this version:

Albert Subrenat. Le matériau au cœur du procédé : les tissus de carbone activés utilisés dans les procédés de traitement d'air. Génie des procédés. Université de Nantes, 2007. tel-02892622

HAL Id: tel-02892622

<https://imt-atlantique.hal.science/tel-02892622>

Submitted on 2 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Nantes
Écoles Doctorale Mécanique, Thermique et Génie Civil

Le matériau au cœur du procédé : les tissus de carbone activé utilisés dans les procédés de traitement d'air

Habilitation à Diriger des Recherches

Albert Subrenat

Soutenue le 13 décembre 2007 devant le jury :

Président du Jury	JACK. LE GRAND, <i>Professeur</i> de l'Université de Nantes
Rapporteurs	MICHEL BAUDU, <i>Professeur</i> de l'Université de Limoges JEAN LOUIS FANLO, <i>Professeur</i> de l'École des Mines d'Ales MARIE HELENE MANERO, <i>Professeur</i> de l'Université de Toulouse
Membres du Jury	PIERRE LE CLOIREC, <i>Professeur</i> de l'École de Chimie de Rennes

" La science ne sert qu'à vérifier les découvertes de l'instinct "

Jean Cocteau

Tables des Matières

Remerciement	5
Avant propos	9
1 Diriger des recherches	9
1.1 Travailler en équipe	9
1.2 Deux questions essentielles	9
2 Pourquoi ?	10
2.1 Pourquoi étudier le traitement des émissions industrielles de C.O.V. ?	10
2.2 Pourquoi étudier le traitement des composés odorants et/ou toxiques ?	13
2.3 Pourquoi étudier le traitement simultané des molécules et des particules présentes dans l'air ?	15
3 Comment aborder ces problématiques ?	15
3.1 Une famille de matériaux pour un domaine d'application	15
3.2 Quel matériau pour le traitement des émissions industrielles de COV ?	16
3.3 Quel matériau pour le traitement des composés odorants et/ou toxiques ?	17
3.4 Quel matériau pour le traitement combiné et simultané des molécules et particules de l'air ?	19
3.5 Organisation des travaux de recherche	20
3.6 Les moyens mis en œuvre	21
4 Conclusion	23

Chapitre 1 Formulation et caractérisation des matériaux **29**

1 Quelles sont les caractérisations à réaliser ?	29
2 Les Tissus et feutres de carbone activé en traitement des COV	30
2.1 Formulation des matériaux	30
2.2 Transport externe et structure macroscopique	31
2.3 Mécanismes d'adsorption et caractérisation microscopique	34
2.4 Mécanismes de désorption et propriétés électriques et thermiques	36
3 Les adsorbants imprégnés en traitement de composés toxiques et inorganiques	41
3.1 Adsorbants imprégnés et mécanismes réactionnels	41
3.2 Imprégnation en voie humide de grains et de tissus	45
3.3 Imprégnation de tissus de carbone activé par électrodéposition	47
3.3.1 Théorie	47
3.3.2 L'électrodéposition du cuivre suivie par voltampérométrie cyclique	50
3.3.3 L'électrodéposition du fer suivie par voltampérométrie cyclique	52
3.3.4 Contrôle et mesures des quantités d'ions métalliques déposés	53
4 Les médias combinés en traitement simultané des molécules et des particules	55
4.1 Rappels succincts des mécanismes de capture de particules	55
4.2 Formulation des matériaux	56
4.3 Caractéristiques de structure des médias combinés	58
5 La perte de charges comme une propriété intrinsèque des matériaux	60
6 Conclusion	62

Chapitre 2 Propriétés d'usage	69
1 Adsorption - désorption de COV sur tissu de carbone activé	69
1.1 Adsorption	69
1.1.1 Équilibres d'adsorption	69
1.1.2 Cinétiques de transfert	73
1.2 Électro-désorption	76
1.2.1 Chauffage électrique	77
1.2.2 Qualité du désorbat	78
2 Transfert-réactions de composés odorants et/ou toxiques	79
2.1 Grains de charbons actifs imprégnés en voie humide : influence de la charge minérale sur les cinétiques de transfert	80
2.2 Tissus de carbone activé électro-imprégnés : influence de la texture du matériau et de la morphologie de l'imprégnant	86
2.2.1 Traitement de l'H ₂ S	86
2.2.2 Traitement de l'ammoniac	90
3 Traitement combiné molécules particules	92
3.1 Étude de l'adsorption sur médias combinés	93
3.2 Étude de la filtration sur médias combinés	95
4 Conclusion	97

Chapitre 3 Mise en œuvre des matériaux et applications industrielles 103

1 Les différents aspects de la mise en œuvre	103
1.1 Le traitement en système dynamique	104
1.1.1 Que deviennent les capacités de traitement de médias fibreux ?	104
1.1.2 Comment prévoir une courbe de percée ?	110
1.2 Conception et géométries de filtres	112
1.2.1 Quelles géométries de filtres ?	112
1.2.2 Comment prévoir la perte de charge d'un filtre et la bonne répartition du fluide au travers du média ?	115
1.3 Mise en œuvre du chauffage électrique des tissus de carbone activé	119
2 Vers les applications industrielles	122
2.1 Différentes façon d'aborder l'application industrielle	122
2.2 Conditions de laboratoire en traitement des composés inorganiques	123
2.2.1 Les impératifs de l'application	123
2.2.2 La méthode	124
2.2.3 Etat d'avancement du programme	125
2.3 Au plus près des conditions réelles en traitement combiné	126
2.3.1 Contexte de l'application	126
2.3.2 Méthode et premiers résultats	126
2.3.3 Etat d'avancement du programme	128
3 Des réalisations industrielles en traitement des émissions de COV	128
3.1 Contexte	128
3.2 Principe de fonctionnement du procédé	129
3.3 La mise au point des filtres	131
3.3.1 Les filtres enroulés	132
3.3.2 Les filtres plissés	134
3.3.3 Validation des filtres	136
3.4 Conception et dimensionnement des installations	137
3.5 La première installation industrielle de traitement sur tissu de carbone activé	140
3.6 Avancement du programme	142
4 Conclusion	143

Conclusion et Perspectives	149
1 Conclusion	149
2 Perspectives	152
2.1 La continuité des programmes	154
2.1.1 Traitement des COV	154
2.1.2 Traitement des composés inorganiques et toxiques	154
2.1.3 Traitement combiné	155
2.2 De nouveaux programmes	155
2.2.1 Approche matériau	155
2.2.2 Approche procédé	156
2.3 Evolution des outils et des moyens	156
2.3.1 Evolution des moyens expérimentaux	156
2.3.2 Outils de modélisation	157

Références bibliographiques	159
------------------------------------	------------

Annexe 1 : Curriculum Vitae	165
------------------------------------	------------

Annexe 2 : Liste des publications et communications	169
--	------------

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont bien voulu porter leur regard sur ce travail : Michel Baudu, professeur de l'Université de Limoges, Jean-Louis Fanlo, professeur de l'École des Mines d'Alès, Pierre Le Cloirec, professeur de l'École de chimie de Rennes, Jack Legrand, professeur de l'Université de Nantes, et Marie Hélène Manero, professeur de l'université de Toulouse.

J'exprime ici toute ma gratitude et toute mon amitié au professeur Pierre Le Cloirec, mon directeur de thèse et mon directeur de laboratoire pendant 10 ans. Qu'il sache tout le plaisir que j'ai à travailler avec lui.

Durant toutes ces années, j'ai pu partager mes envies avec de nombreuses personnes. Toutes m'auront enrichi de leurs compétences, toutes auront contribué au bon déroulement des projets et auront permis d'en concrétiser un grand nombre.

Les équipes techniques et administratives du laboratoire : François-Xavier Blanchet, Eric Chevrel, Yvan Gouriou, Delphine Jourdain, pour la conception et la réalisation des bancs d'essais, pilotes et autres prototypes ; Dominique Briand et Marie-Laure Lefèvre pour les questions administratives.

Les partenaires industriels de chez Air Liquide : Jean-Marie Disdiers, Jérôme Beauvisage, Adamo Screnci, Jean-Daniel Fleurette, Arnaud Fossen, Sylvain Payard, et Thierry Roussel.

Ceux de chez Sofrance : Marc Fastinger, Christophe Devillers, et Guy Pouquet.

Ceux de chez Actitex : Gérard Dagois et Pierre Eric Blanc.

Je ne peux oublier de remercier les étudiants des thèses que j'ai encadrées, pour leurs contributions : Louis-Marie Le Leuch, Gaëlle Bulteau, Céline Lorimier, Agnès Rochereau et Deyanira Ricaurte-Ortega.

Les étudiants en stage, qui souvent " débroussaillent " certains aspects : François Gaudin, Jack Saindrenan et Stephen Leguern.

Un remerciement tout particulier et personnel à Myriam.

Ces travaux ont reçu un soutien financier de la part :

- *du Ministère de l'Éducation et de la Recherche,*
- *du Ministère de l'Industrie,*
- *de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME)*
- *de la Région Pays de la Loire*
- *de la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement des Pays de la Loire (DRIRE Pays de la Loire)*
- *de la société Pica-Actitex, Saint Maurice, France*
- *de la société Messier Bugatti, Villeurbanne, France*
- *de la société Sofrance, Nexon, France*

Le génie des procédés apporte un point de vue complémentaire aux disciplines scientifiques traditionnelles par une approche globale privilégiant l'étude et la maîtrise de nombreux processus.

Avant propos

Diriger des recherches ne consiste pas tant à avoir réponse à tout, mais à poser les bonnes questions.

1 Diriger des recherches

1.1 Travailler en équipe

Diriger des recherches, c'est commencer par gérer et organiser ses propres activités, encadrer des étudiants et des travaux de thèse. C'est aussi :

- interagir avec d'autres personnes, au sein de son laboratoire ou à l'extérieur,
- articuler et organiser les compétences autour d'un projet,
- engager sa responsabilité morale, auprès de ses partenaires, et de ses étudiants.

C'est éventuellement accepter des responsabilités au sein d'un groupe. Cela doit impliquer de se mettre au service des autres. Il s'agit à mon, sens de :

- créer des conditions de travail favorisant l'efficacité et l'épanouissement des collaborateurs,
- coordonner les efforts et favoriser les synergies,
- trouver et gérer les moyens,
- gérer l'information,
- défendre l'intérêt collectif.

Enfin, c'est essayer d'avoir la vision la plus globale, la plus lointaine et la plus juste possible de ce que pourront être :

- les évolutions en matière de recherche,
- les enjeux scientifiques et technologiques à venir,
- notre contribution dans ces différents challenges.

1.2 Deux questions essentielles

A mon sens, il est deux questions à toujours se poser, lorsque l'on construit un programme de recherche :

Pourquoi et dans quels buts ?

La réponse peut se trouver dans un contexte scientifique, politique ou industriel,

dans des besoins de la société, des avancées et des manques scientifiques. Pour ma part, elle pourrait se résumer ainsi : comprendre la physique d'un phénomène, réunir les conditions favorisant le mécanisme observé et souhaité, le mettre en œuvre dans le contexte d'une application.

Comment ?

Définir une approche et une stratégie de recherche, identifier les verrous scientifiques et techniques à lever, évaluer les moyens nécessaires pour mener à bien les travaux, définir les étapes clés du programme. Je plaiderai aussi pour les vertus de l'imagination. Se laisser aussi guider par ses envies, son intuition et son imaginaire, pour sortir des sentiers battus, et peut être innover.

Ainsi, c'est dans le domaine des procédés de traitement d'air que nous appliquerons cette démarche de recherche à une problématique industrielle. Nous aborderons ainsi trois domaines d'application :

- le traitement des émissions industrielles de Composés Organiques Volatils (COV),
- le traitement des composés toxiques et inorganiques,
- le traitement combiné des particules et molécules de l'air.

2 Pourquoi ?

2.1 Pourquoi étudier le traitement des émissions industrielles de C.O.V. ?

Depuis plus de 15 ans, les questions de pollutions atmosphériques sont débattues par les pays industrialisés, et en particulier les émissions de Composés Organiques Volatils (COV) et gaz à effet de serre. Si l'on ne devait retenir que quelques dates, on se souviendrait de :

- 1991, signature par la France du protocole de Genève, fixant pour objectif une réduction de 30 % des émissions de COV Non Méthaniques pour l'année 1999 (en référence à l'année 1988).
- 1992, sommet de Rio réunissant plus de 150 pays, débattant de ces questions.
- 1995, la France inclut à la taxe parafiscale les émissions de COV (arrêté du 3 mai 1995).
- 1998, la France impose un seuil supérieur de rejet fixé à 150 mg.Nm^{-3} pour les émissions de COV Non Méthaniques des installations classées (arrêté du 2 février 1998), et participe à la 3^{ième} conférence des parties à la Convention Climat de Buenos

Aires.

- 1999, le Conseil de l'Union Européenne émet la première directive (directive Européenne du 11 mars 1999, dite directive solvant) relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans 22 secteurs d'activités.
- 2000, modification de l'arrêté du 2 février 1998, (arrêté du 29 mai 2000).
- 2001, le Conseil de l'Union Européenne fixe les Plafonds d'Émissions Nationaux (directive Européenne du 23 octobre 2001, dite directive PEN). Elle prévoit pour la France une réduction des émissions globales de 40% en 2010 comparée à 1999.

Depuis, la réglementation n'a cessée de se durcir et les domaines d'activité concernés de s'étendre (comme en témoigne la circulaire ministérielle du 23 décembre 2003).

L'année 2005 est particulièrement importante dans ce domaine, imposant aux industries concernées :

- d'établir un premier Plan de Gestion des Solvants,
- puis de présenter un programme de réduction des émissions,
- et de le mettre en œuvre au 30 octobre 2005.

Pour répondre à ces contraintes réglementaires, et réduire leurs émissions, les entreprises peuvent mettre en œuvre des stratégies de réductions à la source, voire de substitution des solvants utilisés dans leurs process de production. Cela n'étant pas toujours possible, et nécessitant souvent beaucoup de temps, ils doivent alors s'orienter vers des solutions de traitement de leurs effluents. Les procédés pouvant être proposés se classent en 2 grandes familles :

- Les procédés destructifs, parmi lesquels on trouve l'incinération, les traitements biologiques et l'oxydation catalytique
- Les procédés récupératifs, parmi lesquels on trouve les procédés par adsorption, absorption, condensation et séparation sur membrane.

Leurs domaines d'application sont assez bien définis (Figure 1). Les procédés par adsorption (sur charbons actifs en grains ou zéolites hydrophobes) en mode régénératif, par absorption et par condensation sont bien adaptés au traitement de concentrations supérieures à 1 g.Nm^{-3} .

Dans le domaine des très faibles concentrations, les traitements biologiques (biofiltres et biolaveurs) sont intéressants pour le traitement de débits particulièrement

élevés, et l'adsorption en mode non régénératif, pour des débits relativement faibles.

On observera qu'il est un domaine de concentration et de débit pour lequel le choix d'une technique de traitement n'est pas évident. Il s'agit typiquement des concentrations comprises entre 0,1 et 10 g.Nm^{-3} pour des débits allant jusqu'à 1 000 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$. Il y avait donc là un domaine d'étude à investir.

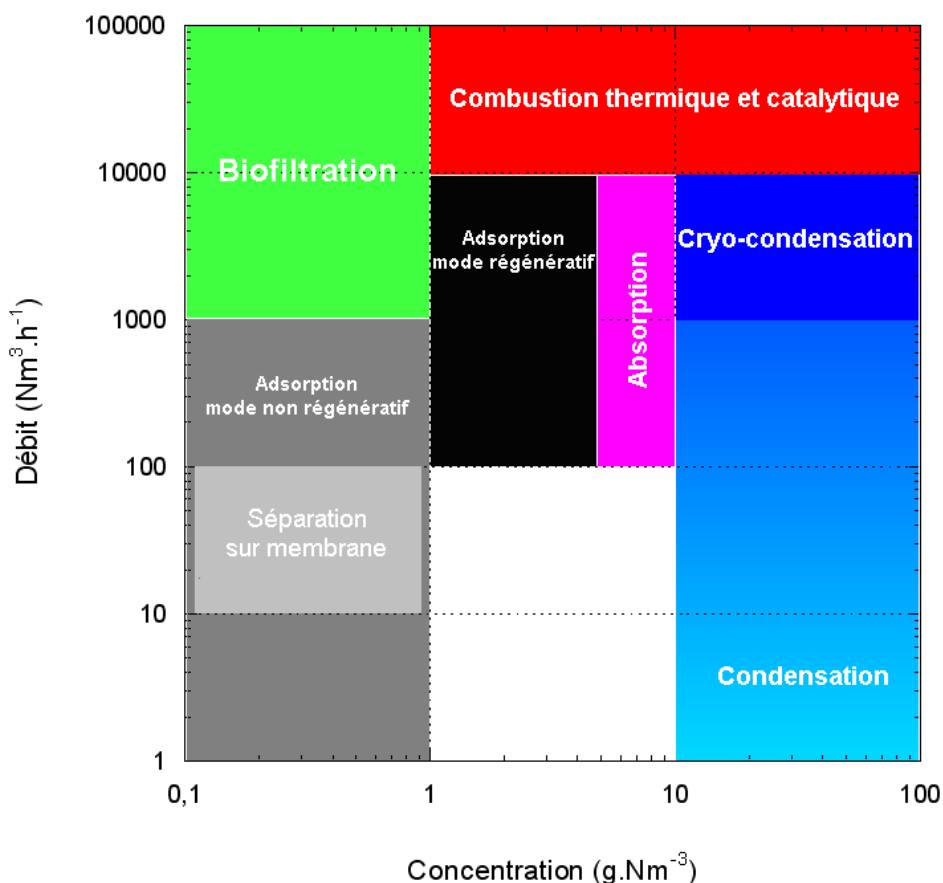


Figure 1 Domaines d'applications des différentes technologies de traitement des COV

De plus, on peut constater :

- que les technologies communément utilisées sont parfois en limites de performances vis-à-vis des seuils réglementaires d'émission (allant jusqu'à 20 et 2 $\text{mg}_{\text{COT}}.\text{Nm}^{-3}$) ;
- que le coût énergétique de la mise en conformité peut être élevé, comme par exemple en abaissant la température des condenseurs, ou en incinérant des composés organiques de faibles teneurs.

Dans ce contexte général, il est apparu intéressant de développer un procédé de traitement des émissions de COV :

- au coût énergétique moins élevé,
- répondant aux nouvelles normes de rejet,
- dédié aux concentrations relativement basses et moyennes (inférieures à quelques g.Nm^{-3}), pour une large gamme de débits.

2.2 Pourquoi étudier le traitement des composés odorants et/ou toxiques ?

Parmi les polluants atmosphériques, certains composés se singularisent de part leur caractère odorant et toxique dès les très faibles concentrations. Pour l'illustrer, quelques valeurs de seuil de perception et maximales moyennes d'exposition (VME) sont données dans le Tableau 1.

Composés	Caractéristiques de l'odeur	Seuil de perception (mg.Nm^{-3})	VME (mg.Nm^{-3})
Hydrogène sulfuré	œuf pourri	0,0001 à 0,03	14
Methylmercaptan	choux	0,0005 à 0,08	1
Ethylmercaptan	choux en décomposition	0,0001 à 0,03	-
Dimethylsulfure	légumes en décomposition	0,0025	-
Ammoniac	très piquante, irritante	0,5 à 37	18
Méthylamine	poisson en décomposition	0,021	12
Cadavérine	viande en décomposition	-	-
Acide acétique	vinaigre	0,025 à 6,5	25
Acide butyrique	beurre rance	0,0004 à 3	-
Acide valérique	sueur, transpiration	0,0008 à 1,3	590
Formaldéhyde	acre, suffocante	0,0333 à 1,2	3
Acétaldéhyde	fruit, pomme	0,04 à 1,8	180

Tableau 1 Quelques composés odorants et toxiques et leurs seuils de perception et valeur maximale moyenne d'exposition (VME) (d'après Martin et Laffort, 1991)

On y distingue 3 grandes familles de composés : soufrés, azotés et les acides organiques. Leur traitement relève de 2 problématiques distinctes : Celui des émissions à des concentrations relativement importantes, et celui des très faibles concentrations.

Dans le premier cas, il s'agit avant tout d'une question de sécurité, inhérente à la toxicité des produits. Il concerne, entre autre, les activités industrielles liées à la raffinerie, l'industrie de la chimie minérale et organique, mais aussi la fabrication d'aliments, le stockage et le traitement des déchets biologiques. Leur traitement est le plus souvent intégré à la conception même des moyens industriels et un certain nombre de procédés peuvent être mis en œuvre avec succès. Citons pour l'exemple les colonnes de lavage chimique ou biologique, permettant de traiter des débits de plusieurs dizaines de milliers de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Le traitement des faibles concentrations relève donc autant du confort des personnes que des questions de santé publique. Ces émissions sont plus difficiles à gérer pour de multiples raisons, dont :

- Le caractère souvent diffus de ces émissions.
- La subjectivité inhérente à une définition de seuils olfactifs et de gêne perçue.

Mais la difficulté principale réside dans les très basses teneurs dont il est ici question, rendant délicate la mise en œuvre des procédés classiques (lavage, oxydation thermique, adsorption sur charbons actifs en grains), de même que les domaines privilégiés d'application que sont ceux de la protection des personnes et des biens dans des locaux confinés (véhicules, locaux professionnels, salle blanche,...), pour lesquels une performance maximale est exigée. Plusieurs problèmes peuvent alors se poser.

Pour les procédés d'oxydation thermique ou photo- catalytique :

- les sous produits de réaction parfois plus toxiques que les composés initiaux à traiter.

Pour les procédés par absorption :

- Les faibles coefficients de transfert de la phase gazeuse à la phase liquide.

Pour les procédés par adsorption

- Les faibles capacités de traitement dues aux faibles concentrations et à la nature même des composés.

Dans ce même domaine, une autre application a aussi été abordée : celle de la protection NBC contre les toxiques de guerre (partenariat avec la Délégation Générale pour l'Armement). Le système étudié ici est en apparence très simple, puisqu'il s'agit des cartouches de masques à gaz contenant un adsorbant. L'objectif est alors l'optimisation de l'adsorbant. La définition des matériaux mis en œuvre est le plus souvent empirique et repose essentiellement sur des constats d'efficacité maximale. La compréhension des mécanismes de transfert des composés ciblés et de réactions chimiques avec la surface

active de l'adsorbant (généralement imprégné de phases métalliques) est alors une première étape indispensable à la formulation et l'optimisation d'un matériau. De plus, ces toxiques de guerre sont aussi des toxiques industriels.

2.3 Pourquoi étudier le traitement simultané des molécules et des particules présentes dans l'air ?

Si la qualité de l'air intérieur des salles grises ou blanches fait partie intégrante de certains procédés de fabrication (comme dans le domaine de l'électronique), celle des ambiances confinées telles que l'air intérieur des véhicules de transports, de l'habitat ou des locaux professionnels, ont suscité un intérêt plus récent. Pour l'ensemble de ces applications, les polluants de l'air à traiter sont de deux natures : moléculaire (composés volatils) et particulaire (poussières, suies,...).

Pour le traitement des composés volatils, des procédés existent. Pour la filtration des particules, une large gamme matériaux fibreux est mise en œuvre dans des filtres. Il est donc en apparence aisé de traiter conjointement les deux familles de polluants. Pourtant, de nombreuses applications imposent des contraintes telles, que la mise en série de 2 procédés n'est pas possible. Citons par exemple :

- les contraintes de place et de pertes de charge dans les véhicules de transport, et pour les réseaux d'air ventilé et climatisé ;
- les questions de coûts énergétiques pour les salles blanches.

Les tentatives de mise au point d'un filtre combiné sont, à ce jour, restées très modestes. L'exemple de grains de charbons actif, adhérant à un filtre papier, ont pour inconvénient les passages préférentiels entre les grains adsorbants.

Peut-on alors imaginer un matériau unique à mettre en œuvre dans un filtre, ayant de bonnes propriétés pour le traitement à la fois des molécules et des particules de l'air ?

3 Comment aborder ces problématiques ?

3.1 Une famille de matériaux pour un domaine d'application

Un traitement d'effluents gazeux est avant tout un procédé de séparation d'un constituant parmi d'autres. Il peut être abordé sous 3 aspects différents et complémentaires :

- les principes physiques sur lesquels il s'appuie et les mécanismes associés ;
- la mise en œuvre de ces principes ;

- les conditions opératoires optimales de fonctionnement du procédé.

Pour illustrer ces 3 aspects, prenons l'exemple d'un procédé de condensation des vapeurs de solvants :

- Le principe : la condensation de la vapeur sous forme liquide par abaissement de la température du gaz.
- Les mécanismes : les transferts de chaleur et les changements de phases.
- La mise en œuvre : la conception et le dimensionnement de l'échangeur, les questions de cristallisation des composés et de givre, la formation de brouillards.
- Les conditions opératoires du procédé : nature, débit, et concentration du solvant à traiter, température des fluides, concentration de l'événement, rendement, coût énergétique.

Le parti pris a été d'aborder le plus systématiquement possible ces 3 aspects : mécanismes, mises en œuvre et applications.

Les premiers travaux dans lesquels je me suis engagé (en 1996) ont été l'utilisation d'un nouvel adsorbant pour le traitement des Composés Organiques Volatils (COV). Les mécanismes de transfert des composés à traiter de la phase fluide vers une phase solide, ainsi que la texture fibreuse des matériaux étudiés sont devenus le point commun aux travaux que j'ai conduit durant toutes ces années.

Le matériau solide est donc au cœur des procédés étudiés. A chacun des domaines d'applications correspond alors une famille de matériaux. Il sera formulé pour posséder les caractéristiques favorisant les mécanismes de transfert et de réactions avec les composés ciblés. Il sera étudié au travers de ces propriétés d'usage et mis en œuvre pour répondre aux contraintes de l'application.

3.2 Quel matériau pour le traitement des émissions industrielles de COV ?

L'idée première est d'essayer d'utiliser un matériau développé pour diverses autres applications, les fibres et tissus de carbone activé.

Si les fibres de charbon actif et leurs propriétés d'adsorption étaient connues depuis les années 60, c'est dans les années 90 que la production industrielle de tissu de carbone activé (Figure 2) débute réellement. Néanmoins, à la fin des années 1990, aucune utilisation de cet adsorbant dans des procédés de traitement des effluents industriels n'est connue. En effet, l'usage de ces textiles adsorbants est la protection individuelle, et plus particulièrement dans le domaine militaire, pour les vêtements et les

tenues NBC.

Le but est d'exploiter les propriétés particulières de cette nouvelle forme d'adsorbant, dans un procédé de traitement innovant.

En effet, dans la famille des adsorbants carbonés, les tissus ont la particularité de présenter une continuité électrique intéressante. Il est donc possible de les chauffer électriquement par passage d'un courant. Voilà donc le mode de régénération à explorer.

C'est donc autant sur les caractéristiques intrinsèques du matériau et la maîtrise des propriétés d'usage qui en découlent, que sur la mise en œuvre du matériau et la conception d'un procédé qu'il convient de porter l'effort. A l'époque où débutent ces travaux, la littérature fait état de quelques études de caractérisation et d'adsorption sur ces matériaux, pratiquement pas sur une mise en oeuvre dans un procédé. Les travaux menés ont donc été nombreux et, tant nombreux aspects inexplorés étaient à étudier (propriétés électrique, écoulement,...). Dans le domaine industriel, les tissus de carbone activé n'avait en effet pas encore quitté les vêtements de protection et les pansements médicaux.



Figure 2 Rouleau de Tissu de Carbone Activé (Actitex, Saint Maurice – France)

3.3 Quel matériau pour le traitement des composés odorants et/ou toxiques ?

L'adsorption est un mécanisme et une technologie de traitement des composés odorants et/ou toxiques très utilisée. Cela est d'autant plus vrai, que les débits à traiter sont raisonnables et les teneurs faibles. La nature même de ces composés rendant les techniques de régénération inadéquates, l'imprégnation de phases métalliques est alors utilisée pour augmenter les capacités de traitement de ces composés en général faiblement adsorbables. Les mécanismes mis en jeu sont alors le transfert du polluant de la phase fluide vers la phase solide, suivi de réactions de complexation ou d'oxydation en

présence d'une phase métallique. C'est dans cette voie que nous avons choisi de nous engager.

Le choix a été fait de cibler les travaux de recherche dans 2 directions complémentaires :

- l'étude des mécanismes de transfert et de réactions de molécules sur un matériau imprégné ;
- la formulation de matériaux.

L'étude des mécanismes est en réalité une nécessité pour espérer améliorer la performance des matériaux. Concernant les familles de composés représentées par exemple par le sulfure d'hydrogène, l'ammoniac et l'acide acétique, les mécanismes réactionnels ont été relativement bien décrits dans la littérature, contrairement aux cinétiques de transfert et à leurs facteurs limitant.

En revanche, on trouve peu d'études publiées relatives au traitement de composés tels que :

- l'acide cyanhydrique,
- le phosgène,
- le chlore gazeux,
- l'acide chlorhydrique,
- les oxydes d'azote et de soufre.

Concernant la formulation d'un matériau pour de telles applications, les voies de progrès résident peu dans la fabrication du support solide, mais à mon sens, dans la maîtrise de l'imprégnation.

Les méthodes jusqu'alors utilisées sont bien connues. Nous pouvons citer les études de Scacchi et al. (1991) :

- la méthode d'immersion : Le support est immergé dans une solution d'imprégnant agitée à température constante pendant un temps allant d'une dizaine de minutes à plusieurs heures pour atteindre une homogénéité suffisante dans les pores. Le taux d'imprégnation en composés actifs est obtenu lorsque la solution d'imprégnation est préparée avec une concentration adéquate.
- L'imprégnation par échange ionique : cette méthode est utilisée lorsqu'une interaction s'établit entre le soluté que l'on veut déposer et la surface du support. Dans le cas spécifique d'une imprégnation d'un chlorure métallique, M_xCl_y , sur charbons actifs, il se produit une neutralisation d'une base faible par un acide fort (groupements

oxygénées de surface) et qui se poursuit jusqu'à échange complet de tous les groupes hydroxyles de surface.

Ces modes d'imprégnation, dit par voie humide, sont très utilisés pour la fabrication des charbons actifs granulaires. C'est pourquoi, il était intéressant d'explorer d'autres formes d'adsorbants. Les tissus de carbone activé ayant montré des propriétés particulièrement intéressantes en traitement de COV, c'est vers leur utilisation pour ce type de traitement que les travaux ont été orientés. Les techniques classiques d'imprégnation par voie humide sont, à l'évidence, applicables à un adsorbant fibreux.

Elles ont néanmoins quelques faiblesses :

- La difficulté de contrôler précisément les taux d'imprégnation.
- L'hétérogénéité de la quantité imprégnée sur des quantités importantes de matériaux.
- La formation d'amas réduisant la surface active de contact avec le polluant, et pouvant obstruer la porosité.

Est ce la seule façon d'imprégner des tissus de carbone activé ?

Peut être pas. Les propriétés électriques des tissus permettent de les utiliser comme contre - électrode dans une cellule électrochimique. Cela avait en effet été fait pour du traitement d'ions métalliques en solution. Ainsi, une autre méthode d'imprégnation est envisageable : l'électrodéposition. Si le principe de l'électrolyse est bien connu, la littérature ne fait pas mention de sa mise en oeuvre comme méthode d'imprégnation d'un adsorbant. C'est donc à la fois une méthode d'imprégnation et des propriétés de traitement qui sont étudiées.

3.4 Quel matériau pour le traitement combiné et simultané des molécules et particules de l'air ?

Cette question renvoie immédiatement à deux autres questions :

Sur quels mécanismes physiques va s'appuyer le procédé envisagé ?

Quel point commun peut-il y avoir entre traitement des molécules et des particules ?

L'expérience alors acquise sur les adsorbants fibreux a induit comme première réponse :

- Le transfert de masse sur un matériau adsorbant pour le traitement des molécules,
- la filtration mécanique au travers d'un média pour le traitement des particules.

Le point commun apparaît alors clairement : un média fibreux à double échelle de pores. Une porosité inter-fibres pour la filtration des particules et une porosité intra-fibres pour l'adsorption des molécules. Tout l'enjeu sera alors de formuler un tel média, à base de fibres adsorbantes (telle que les fibres de carbone activé), tout en préservant de bonnes caractéristiques de perméabilité et de porosité (inter-fibres) pour la captation des particules. Si la filtration particulaire au moyen de médias non tissés a été largement étudiée, il n'en demeure pas moins vrai qu'introduire des fibres adsorbantes, au diamètre élevé pour un média filtrant, demande de reconsidérer la formulation du matériau.

3.5 Organisation des travaux de recherche

Les procédés étudiés sont des systèmes complexes que l'on peut aborder sous différents aspects : matériau, propriétés, application, chacun pouvant être un domaine d'étude à part entière qui relève de la science des matériaux, de l'étude des mécanismes de transfert et de réactions, ou des écoulements dans les milieux poreux.

Bon nombre de laboratoires développent des programmes de recherche ciblés sur l'un ou l'autre de ces domaines précis. S'être intéressé à l'ensemble de ces aspects n'est pas une absence de choix, même s'il peut être parfois frustrant de ne pas pouvoir s'attarder davantage sur un aspect ou un autre. Il s'agit en fait, d'essayer de potentialiser les résultats de laboratoire dans le contexte d'une mise en oeuvre industrielle.

Par nature, le Génie des procédés n'est il pas une science pluridisciplinaire ? C'est donc à beaucoup de choses auxquelles il a fallu s'intéresser, suffisamment pour qu'aucune étape allant de " l'éprouvette" au système réel échelle 1 ne soit une étape définitivement bloquante.

C'est donc une approche globale, intégrant le matériau dans un système complexe qui a été développée. Ainsi, le travail s'articule autour de trois aspects qui sont (Figure 3) :

- la formulation et la caractérisation des matériaux ;
- l'étude de leurs propriétés d'usage au regard de leurs caractéristiques ;
- et la mise en œuvre des matériaux dans des procédés de traitement.

Ces trois aspects sont ainsi étroitement liés, un domaine d'étude étant initialement approché sous ces différents angles.

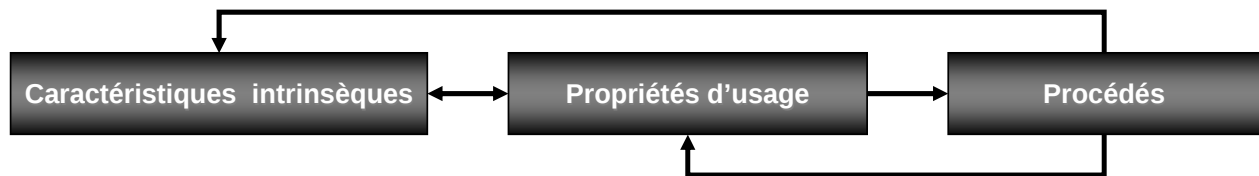


Figure 3 Organisation de la recherche

Cette démarche oblige alors à porter son regard à différentes échelles sur les systèmes étudiés :

- Une échelle locale, au travers des études établissant les liens entre les caractéristiques intrinsèques et les propriétés d'usage.
- Une échelle globale, au travers des études consacrées à la mise en œuvre des matériaux, et à l'influence des modes opératoires de fonctionnement sur les performances du procédé.

3.6 Les moyens mis en œuvre

Si la fin ne justifie pas les moyens, les objectifs, en revanche, justifient la diversité des moyens utilisés et des outils mis en place. Ils sont de deux natures :

- Des moyens expérimentaux,
- Des outils de simulation et de prévision, s'appuyant sur la modélisation des phénomènes et le calcul numérique.

L'approche expérimentale s'applique à l'ensemble des aspects étudiés. Il s'agit autant de l'utilisation de matériels d'analyses et de mesures sur des montages simples que sur de bancs expérimentaux simulant le fonctionnement du procédé. Ce dernier point constitue une partie importante du travail. Des unités pilotes ont été réalisées pour mener à bien les études sur des systèmes les plus réalistes possibles en termes de taille et de complexité.

Le Tableau 2 rassemble quelques matériels d'analyse parmi les plus utilisés. A cela s'ajoute toute l'instrumentation d'un banc d'essai en capteurs de toutes sortes.

	Moyens expérimentaux
Caractérisation des matériaux	- Analyse de surface spécifique et de distribution poreuse - Porosimètre à mercure - Caméra infrarouge
Analyse de gaz	- Chromatographie en phase gazeuse - Détecteur à ionisation de Flamme (FID) - Spectrométrie de masse - Absorption atomique - Analyseur photo-acoustique - Analyseur H₂S, NO_x et SO_x - Spectromètre U.V. - Méthode de dosage par colorimétrie - Analyseur thermogravimétrique (ATG-DSC)

Tableau 2 Quelques matériels d'analyse

L'expérience et la mesure rendent compte de la réalité d'un phénomène physique, sous d'évidentes conditions de :

- mesure des grandeurs pertinentes,
- reproductibilité de l'expérience,
- contrôle des conditions d'essais,
- absence de biais.

Pour autant, est ce la seul approche possible ? Peut-on et doit-on tout mesurer ?

Dans le domaine de la mécanique des fluides par exemple, la réponse est non. En effet, les capteurs de vitesse et de pression sont intrusifs, les gammes de mesures parfois inadaptées, la visualisation d'écoulement (Particule Velocimetry Detection) parfois très difficile à mettre en œuvre.

De plus, certaines études paramétriques peuvent devenir très coûteuses en temps et en moyens. La modélisation et la simulation numérique des phénomènes physiques apparaissent alors comme une réponse très intéressante à ces difficultés. Il est de plus un outil formidable à l'exploration paramétrique et fournit des données complémentaires pour l'analyse physique de certains phénomènes.

Pour ce faire, l'expérimentation permet en premier lieu :

- d'identifier les mécanismes et phénomènes physiques, en vue de la construction de modèles.
- D'évaluer les paramètres physiques des modèles, en vue de la simulation et de la prévision.

Dans un second temps, elle permet de valider les modèles utilisés. Cette étape est cruciale pour une bonne utilisation de l'outil de prévision. En effet, le calcul fournit presque toujours un résultat. A-t-il un sens physique ? La plus grande modestie est alors salutaire.

La modélisation a été utilisée pour répondre à deux problématiques. En premier lieu, pour évaluer la structure de l'écoulement dans des systèmes complexes et ainsi optimiser des géométries de filtres, puis pour la modélisation des concentrations de sortie d'un adsorbent. Les outils utilisés sont résumés dans le Tableau 3.

Domaine	Prévision	Moyens
Mécanique des fluides	Structure de l'écoulement Pertes de charges	- Logiciel de maillage Gambit® - Solveur : Fluent®
Adsorption en système dynamique	Courbes de percée	- Matlab et Simulink®

Tableau 3 Outils de modélisation et de calcul numérique

D'apparence plus modeste, les feuilles de calcul "Excel®", dans lesquels l'ensemble des données définissant le fonctionnement d'un procédé de traitement sont calculées, ont permis de dimensionner et de concevoir des systèmes industriels de traitement des COV. Néanmoins, dans ces feuilles sont parfois contenues des années de travail ayant permis de maîtriser et d'anticiper l'ensemble des paramètres du procédé.

4 Conclusion

Ce manuscrit d'habilitation à diriger des recherches rassemble les travaux conduits durant ces sept dernières années (de 2000 à 2007) au sein de l'UMR GEPEA, au Département Systèmes Énergétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes. Ainsi, c'est dans la continuité et un contexte bien particulier qu'ils ont été menés.

Ils s'inscrivent dans une thématique générale de laboratoire, qui est celle du génie des procédés appliqué à l'environnement.

C'est aussi à l'écoute des questions et des attentes de la sphère publique et industrielle que des domaines d'application particuliers ont été abordés :

- le traitement des émissions industrielles de Composés Organiques Volatils (COV) ;
- le traitement des composés odorants et/ou toxiques ;
- le traitement combiné et simultané des molécules et des particules présentes dans les

effluents gazeux.

Ainsi, chaque programme de recherche avait pour vocation de répondre à une problématique précise, fixant ainsi comme objectif général : *le développement d'un procédé de traitement d'air prenant en compte les contraintes d'applications particulières.*

Dans chacun des domaines abordés les objectifs principaux peuvent être ainsi résumés.

En traitement des émissions industrielles de COV :

- Innover dans le domaine des procédés par adsorption par l'utilisation d'un nouvel adsorbant.
- Générer des données de caractérisation et de capacité d'adsorption pour cette famille d'adsorbant.
- Définir une mise en œuvre pertinente en système dynamique.
- Maîtriser un mode de régénération encore inusité, le chauffage électrique intrinsèque du matériau.
- Mettre à l'épreuve des outils de prévisions et de dimensionnement de systèmes complexes.

En traitement des composés odorants et toxiques :

- mieux comprendre les cinétiques de transfert sur des adsorbants imprégnés
- Identifier, évaluer et quantifier les réactions induites par la présence d'une phase métallique.
- Etudier et développer une méthode d'imprégnation originale et en évaluer le potentiel d'utilisation.

En traitement des molécules et particules de l'air :

- mettre au point un nouveau matériau.
- Etudier les relations structure / propriétés d'usage.
- Définir les champs d'application possibles du média formulé.

Plus généralement, l'organisation des travaux de recherche répond à deux exigences, faire le lien et garder un certain équilibre entre :

- des études amont et la recherche appliquée
- une approche locale des phénomènes physiques et globale des procédés de traitement ;

- les caractéristiques intrinsèques d'un matériau et ses propriétés d'usage ;
- l'expérimentation et la modélisation ;
- l'échelle du laboratoire et celle des systèmes industriels.

Au cours de l'avancement d'un sujet de recherche, le transfert des résultats vers l'industrie n'en est pas moins une étape intéressante et riche en défis. Certains partenaires industriels se sont même impliqués très en amont des études, nous faisant profiter d'outil difficile à posséder dans un laboratoire. Citons pour exemple les fours d'activation d'Actitex permettant de fabriquer de grandes quantités de tissus de carbone activé prototypes, ou les plieuses de Sofrance permettant la fabrication de filtres de grandes dimensions.

Mon intérêt pour le transfert de technologie est récompensé par quelques partenariats industriels enrichissants dont ceux avec :

- Pica - Actitex (groupe Véolia Environnement), fabricant français d'adsorbants carbonés.
- Sofrance (groupe Snecma), fabricants français de filtres.
- Air Liquide, leader mondial des gaz industriels et spécifiquement pour cette étude, dans le domaine des procédés de traitement de COV par condensation cryogénique.
- La Délégation Générale pour l'Armement.
- Renault, constructeur automobile.

Ces travaux ont de plus reçu à plusieurs reprises un soutien financier de la part d'institution comme l'Ademe, l'Anvar, la Drire ou la région.

A ce jour, ils ont fait l'objet :

- de 17 publications dans des revues scientifiques internationales avec comité de lecture, et de 5 publications dans des ouvrages référencés avec comité de lecture ;
- d'un chapitre de livre ;
- de dépôts de brevets ;
- de plus de 40 présentations dans des congrès internationaux.

La plupart des domaines abordés ont fait l'objet de thèses que j'ai eu le plaisir d'encadrer sous les bons auspices du Professeur Pierre Le Cloirec :

- celle de Louis Marie Le Leuch sur l'utilisation de tissus de carbone activé en traitement de composés odorants.

- Celle de Gaëlle Bulteau (co-encadrement avec le CSTB) sur la mise en place d'une méthodologie d'évaluation des procédés de traitement de l'air intérieur.
- celle de Céline Lorimier et d'Agnès Rochereau sur le traitement combiné de COV et particules.

A celles-ci s'ajoute l'encadrement de la thèse de Dejanira Ricaurte-Ortega, sur la purification de biogaz en vue de sa valorisation énergétique. Initiée depuis peu de temps, cette étude ne sera pas évoquée dans ce manuscrit.

Le matériau est au cœur des procédés étudiés, je vais donc m'attacher à illustrer ce propos en relatant les résultats marquants de ces 7 années de recherche.

Ainsi, le 1^{er} chapitre abordera à la formulation et la caractérisation physico-chimique des matériaux poreux et l'étude de leurs propriétés intrinsèques.

Le 2^{ème} chapitre sera consacré à l'étude des propriétés d'usage.

De bonnes propriétés d'usage ne sont pourtant que peu de chose à l'échelle d'un procédé, si la mise en œuvre ne permet de les exploiter au mieux. Le dernier chapitre sera consacré au travail réalisé au plus près de l'application industrielle. Il s'agira des études de mise en œuvre et de conception de filtres, mais aussi de mise à l'épreuve et d'optimisation des systèmes sur le terrain de l'application. Elle est la suite logique des études menées en amont, rassemblant l'ensemble des aspects étudiés préalablement. Des installations industrielles seront présentées.

Enfin, après un rapide bilan des travaux conduits, des perspectives d'études seront proposées.

Le génie des procédés explore la physique intime des systèmes et des matériaux.

Chapitre 1

Formulation et caractérisation des matériaux

Les caractéristiques physiques et chimiques intrinsèques des matériaux poreux dépendent essentiellement de leur mode d'obtention et de fabrication. Une caractérisation ciblée permet donc une analyse éclairée des propriétés d'usage, et de ce fait un choix ou une formulation de matériau adaptée à l'application. De plus, elle permet d'élaborer des mises en œuvre performantes.

1 Quelles sont les caractérisations à réaliser ?

La physique des matériaux est aussi proluxe en caractérisations de tous genre, que les adsorbants carbonés sont divers et variés. Il est donc nécessaire de cibler les caractères à évaluer avec comme objectif, une formulation pertinente des matériaux pour une application envisagée.

Ainsi, dans nos études la caractérisation des matériaux est un outil pour :

- comprendre les mécanismes de transfert et d'interaction entre le polluant et le solide poreux ;
- faire un choix justifié de matériau en vue d'une application ;
- étudier des mises en œuvre adaptées aux contraintes de l'application ;
- permettre un fonctionnement optimisé du procédé.

C'est donc à la fois la nature du matériau et la physique du procédé qui guident le choix des caractères intrinsèques à évaluer. Ainsi, nous distinguerons trois familles de caractérisations :

- Celles liées à la morphologie et la structure externe des matériaux. C'est l'échelle des fils et fibres, celle de l'écoulement, du traitement des particules et du transfert externe des molécules.
- Celles liées au transfert des polluants moléculaires et leurs interactions avec la surface développée du solide. C'est l'échelle de la porosité intra - fibres, avec ses caractéristiques de structure poreuse et de chimie de surface.
- Celles constituées de propriétés physiques globales, abordées comme des caractéristiques intrinsèques. Ces caractéristiques sont liées, soit au fonctionnement du procédé (comme le chauffage électrique du tissu, ou la perte de charge des matériaux), soit à la fonctionnalisation du matériau (comme l'électrodéposition d'une

phase métallique sur tissu de carbone activé).

Si la plupart des caractérisations sont communes à tous les matériaux, quelques unes sont plus spécifiques à certaines applications. Néanmoins, la formulation et la caractérisation des matériaux seront présentées par familles de médias et domaines d'applications. En réalité, c'est bien ainsi que les travaux ont cheminé, d'un média à un autre, d'un domaine à un autre, en étendant les caractérisations aux besoins et nouvelles nécessités de l'application.

Le travail initial sur l'utilisation des tissus de carbone activé en traitement des COV, a ensuite conduit à leur fonctionnalisation en traitement des composés toxiques et inorganiques, jusqu'à étendre les propriétés de ces matériaux fibreux au traitement des particules.

On imagine aisément que le nombre de matériaux étudiés est très important. Les paragraphes suivants ne feront donc pas état de tous les résultats. Seuls quelques exemples illustreront les principales conclusions des études menées.

2 Les Tissus et feutres de carbone activé en traitement des COV

2.1 Formulation des matériaux

A la fin des années 90, les formes d'adsorbants les plus étudiés et les plus fréquemment utilisés par l'industrie sont les charbons actifs en grain (CAG) et en poudre (CAP), les zéolites et les alumines. Développés pour les tenues militaires et les pansements médicaux, les tissus de carbone activé connaissent alors un début de production industrielle.

Ils sont fabriqués par carbonisation puis activation d'un textile précurseur. Celui-ci peut être d'origine naturelle, mais le plus souvent d'origine synthétique. Parmi les plus courants, on trouve les fibres de viscose (Fu et al., 1993), les fibres phénoliques (Daley et al., 1996) ou polyacrylonitriles (Yang and Yu, 1996). Le précurseur joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques (Suzuki, 1994) et mécaniques du tissu activé, et est aussi déterminant que les paramètres de fabrication (Wang, 1996). Les matériaux étudiés, ont tous pour origine la viscose. L'étape de carbonisation permet d'obtenir une structure carbonée plus ou moins organisée obtenue en atmosphère inerte et des températures typiquement supérieures à 600°C. En effet, les contraintes thermiques de la phase de carbonisation favorisent les interactions inter chaînes des macromolécules contenues dans la viscose et permettent d'en extraire les éléments volatils. Cette étape permet d'obtenir un matériau dont le taux de carbone est supérieur à 95 %. Ces fibres de carbone sont d'une structure très désorganisée (dès 1200 °C). Ceci leur confère une

bonne aptitude à l'activation. Cette dernière phase a pour but de développer la porosité interne par extraction du carbone amorphe. Pour cette dernière étape de la fabrication, le tissu est porté à des températures comprises entre 700 et 1500 °C. Cette oxydation peut être obtenue, soit en présence de dioxyde de carbone, soit en présence de vapeur d'eau. La bonne maîtrise de ces paramètres de production permet d'obtenir un bon compromis entre la surface spécifique développée (typiquement entre 1000 et 2000 m².g⁻¹) et la tenue mécanique du tissu.

2.2 Transport externe et structure macroscopique

De façon générale (Figure 1. 1), les molécules sont transportées dans le milieu poreux qui peut être un lit de type granulaire ou matelas fibreux (1). La structure de l'écoulement dans le réacteur dépend des caractéristiques de porosité externe de celui-ci (2). Les molécules sont alors mises en contact avec la surface externe de l'adsorbant (3), pour diffuser au travers de la couche limite à l'entrée de la porosité interne (4). Ces mécanismes de transport et de diffusion externe dépendent donc de la morphologie de l'adsorbant et de ses dimensions caractéristiques.

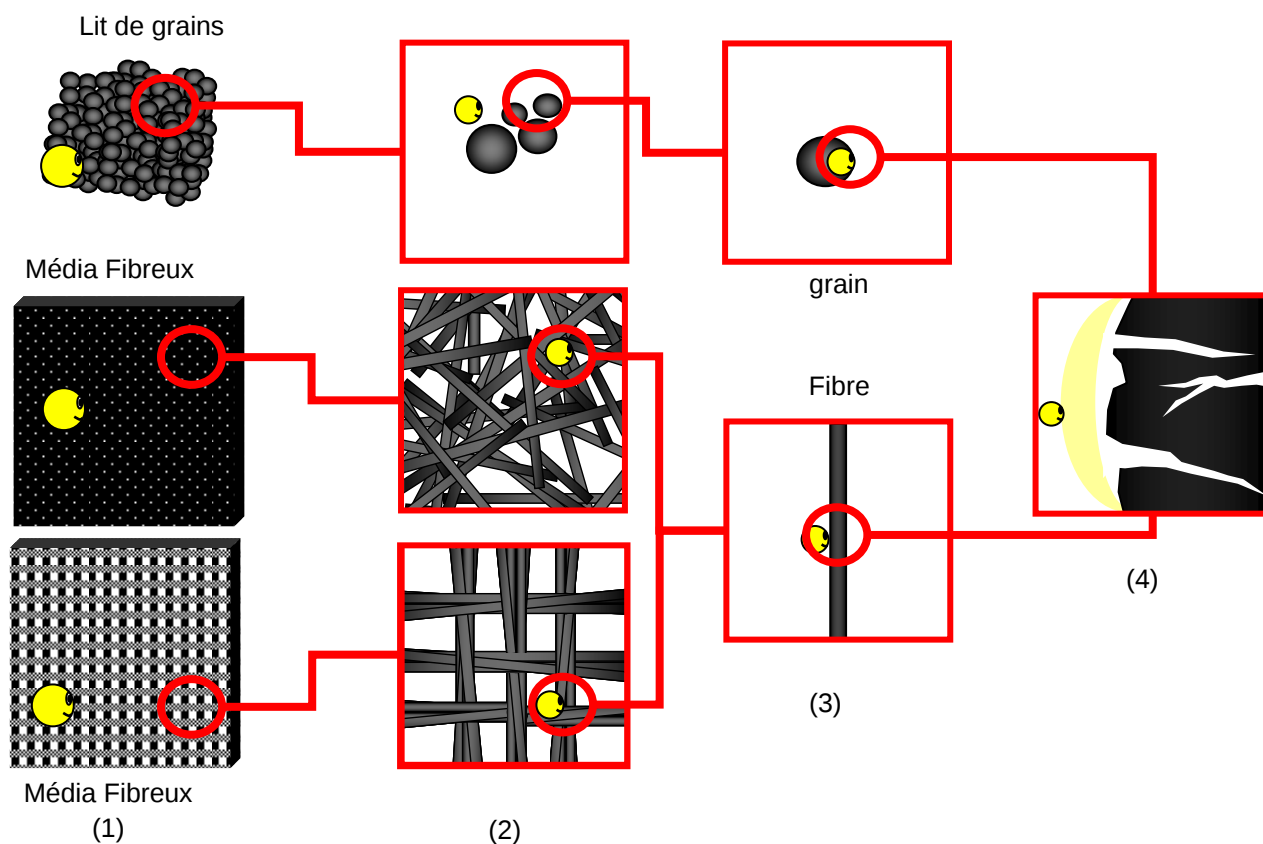


Figure 1. 1 Transport externe des molécules au sein d'un adsorbant

Ainsi les premières caractérisations utiles du matériau poreux sont celles décrivant leur structure à l'échelle de l'écoulement et intervenant dans les mécanismes de diffusion externe.

Les matériaux étudiés se présentent donc sous forme de textiles, pour lesquels un grand nombre d'armures sont possibles (des tissés, des sergés, des tricotés ou des non tissé). Cette forme d'adsorbant était justifiée alors par leur utilisation en protection individuelle, dans les tenues militaires.

Leur structure fibreuse est observable en Microscopie électronique à Balayage (Figure 1. 2).

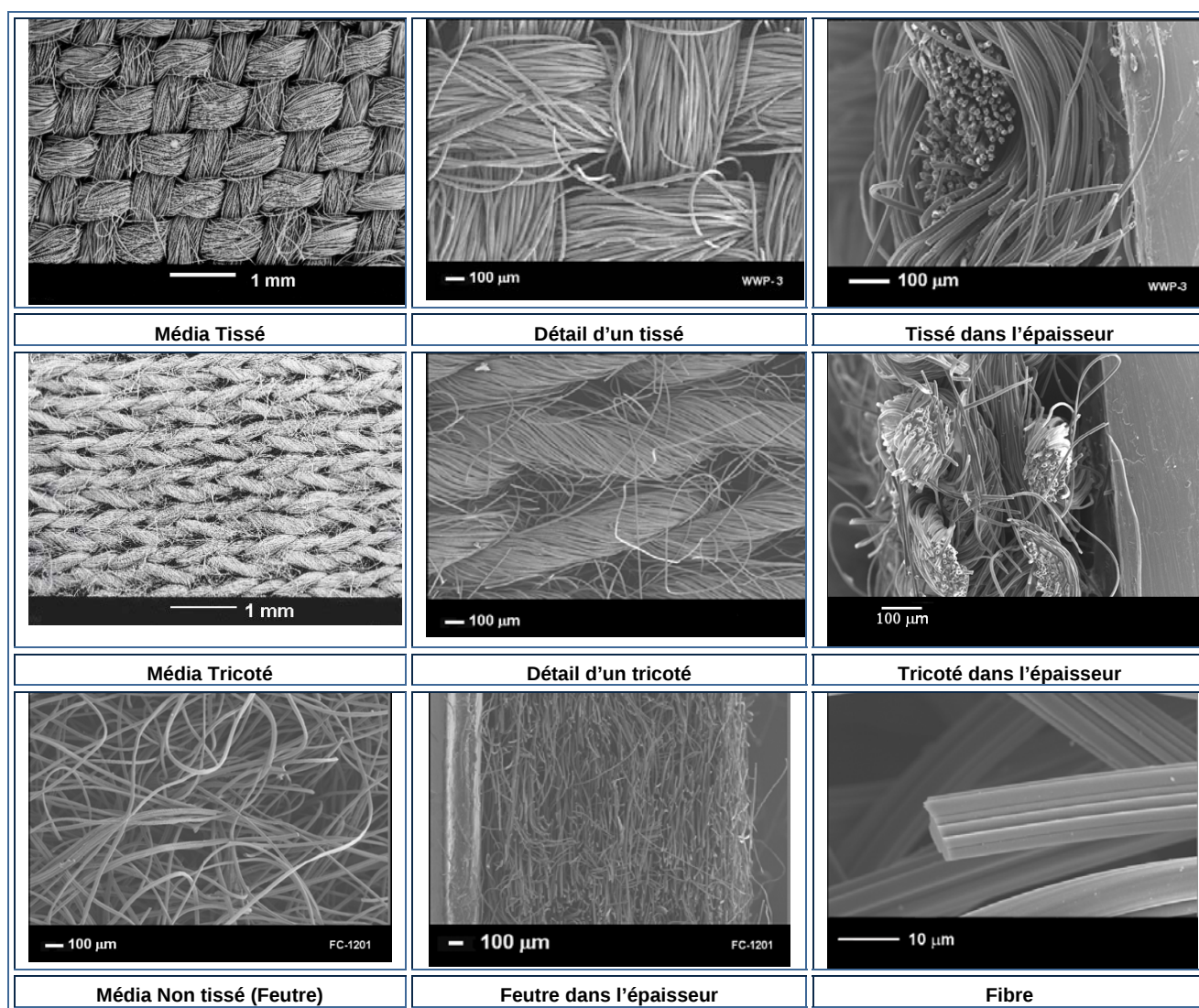


Figure 1. 2 Exemples de texture pour des adsorbants fibreux

Ainsi, pour ces derniers, la distinction sera faite entre la porosité inter-fils et la porosité inter-fibres. A ces 2 niveaux de porosités sont associés des tailles de pores (et

des taux de vide) caractéristiques. Ces photographies associées à des techniques d'analyse d'image permettent d'évaluer les paramètres de structure externe.

On retiendra de ces exemples, la grande diversité de matériaux, de part les caractéristiques et les arrangements de fibres, leur aspect plus ou moins aérés, comme en témoignent par exemple :

- les masses volumiques apparentes comprises entre 100 à 360 kg.m⁻³ ;
- les diamètres de fibres peuvent être compris entre 3 et 20 µm ;
- les porosités inter-fibres allant de 20 à presque 50 %.

Désignation	RS-13	WRH-18	WKL-20	WWP-3	VS-15	FM-30 K	FM-10	FM-100
Fabricant	Actitex	Actitex	Actitex	Actitex	Actitex	C.C.I.	C.C.I.	C.C.I
Armure	Sergé 3	Tricoté	Tricoté	Tissé	Satin 8	Jersey	Tissé	Tissé double fil
Paramètres de fabrication								-
T° carbonisation (°C)	≈ 1300	≈ 800	≈ 800	≈ 800	≈ 1200	-	-	-
Mode activation	H ₂ O	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	-	-	-
T° activation (°C)	≈ 1 300	≈ 820	≈ 820	≈ 800	≈ 900	-	-	-
Contexture (fils/cm) // lisières	20	50	50	14	21			
⊥ lisières	12	50	50	14	21			
Diamètres de fils (mm)	0,5 à 0,8	0,23	0,24	0,53	0,47			
Grammage (g.m ⁻²)	220	135	125	125	150	120	120	240
Épaisseur (mm)	0,61	0,41	0,42	0,47	0,61	0,40	0,5	1
ρ apparente (kg.m ⁻³)	367	329	298	266	246	300	240	240
Taux de vide global (%)	82	84	85	87	88	85	88	88
Diamètres de fibres (µm)	3,5 à 6	9,5	9,5	11 à 16		-	-	-
Porosité Inter-fils (%)	-	21	16	25		-	-	-
Porosité inter-fibres (%)	-	36	47	29		-	-	-
Diamètres modaux pores fibres (µm)	-	8	9	21		-		-
Diamètres modaux pores fils (µm)	-	69	165	139	-	-		-

Tableau 1. 1 Paramètres de fabrication et de structure de quelques médias

De plus, les feutres (tel le FC 1201) ont une porosité inter-fibres plus élevée que les tissus, avec des diamètres de pores plus importants.

Comparés à des grains classiquement utilisés en traitement d'air, dont le diamètre

est de l'ordre du mm, la taille des fibres est beaucoup plus faible.

2.3 Mécanismes d'adsorption et caractérisation microscopique

Ayant atteint l'entrée de la porosité interne (Figure 1. 3), les molécules vont diffuser à l'intérieur de celle-ci (5). On comprend aussi aisément que les dimensions caractéristiques des pores (diamètres pores, volume poreux, surface poreuse) sont des paramètres influant sur la capacité de traitement d'un adsorbant vis-à-vis d'un composé. La surface accessible par une molécule dépend de sa taille en regard de la taille des pores. De plus, aux fortes concentrations, l'adsorption des composés peut être multi-couches, jusqu'au remplissage du volume poreux. Une condensation capillaire peut ainsi se produire dans les micropores.

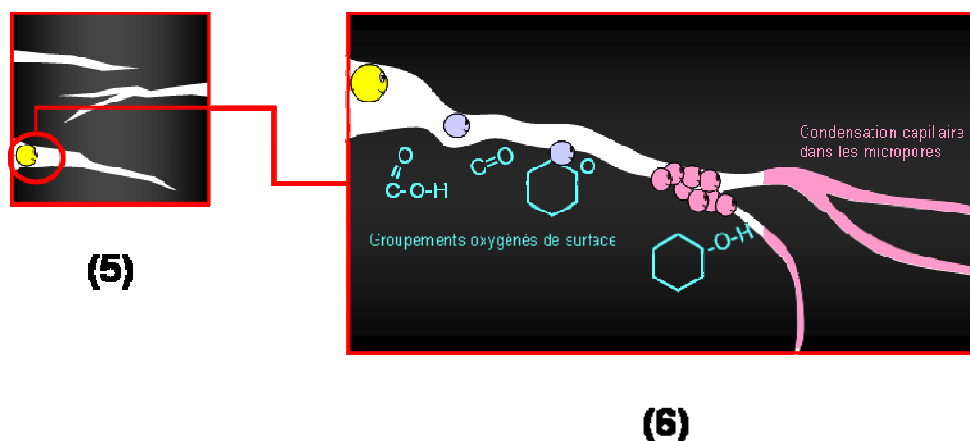


Figure 1. 3 Diffusion interne et mécanisme d'adsorption

Les analyses de structure poreuse sont réalisées par adsorption et désorption d'azote gazeux à 77 K, au moyen d'un analyseur tel que l'ASAP 2010 Micromeritics équipé d'un capteur de pression 1 mm de Hg et d'une pompe turbo moléculaire. Après dégazage des échantillons, une isotherme d'adsorption d'azote à 77 K est réalisée dans une gamme de pressions relatives allant de 10^{-7} à 1. Une isotherme de désorption est ensuite obtenue dans une gamme de pressions relatives allant 1 à 0,1.

Les théories utilisées pour la détermination des caractéristiques de porosité des différents charbons actifs sont données dans le Tableau 1. 2, accompagnées des paramètres calculables et des hypothèses effectuées.

Pour la détermination de la surface spécifique, la théorie B.E.T. est très couramment adoptée. La théorie d'Howarth-Kawazoe (HK) est quant à elle utilisée pour caractériser la microporosité (volume et distribution microporeuse) de l'adsorbant, définie par des diamètres de pores inférieurs à 20 Å (Classification International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972).

Théorie	Paramètre calculable	Hypothèse(s)
Brunauer-Emmett-Teller (BET) Appliquée à l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pressions relatives $P/P_0 = 0,04$ à $0,2$	• S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	• Surface molécule d'azote : $0,162 nm^2$
Howarth-Kawazoe Appliquée à l'isotherme d'adsorption dans la gamme de pressions relatives $P/P_0 = 10^{-7}$ à $0,1$	• Volume microporeux (cm^3/g) • Diamètre moyen des micropores (Å)	• Micropores de forme fissurée

Tableau 1. 2 Hypothèses effectuées pour la caractérisation de la porosité des charbons actifs.

Cette diffusion interne va conduire les molécules jusqu'au site d'adsorption, ou des interactions fortes (chimiques) ou faibles (physiques) vont la lier à la surface poreuse de l'adsorbant.

Selon la nature chimique du composé adsorbé, la chimie de surface peut favoriser ou limiter son adsorption. En effet, un certain nombre d'hétéro-atomes sont inclus dans la structure carbonée. Parmi ceux-ci, on trouve des groupements halogénés, nitrés, mais ce sont les complexes formés avec l'oxygène qui sont le plus souvent cités (Boehm, 1966). Les oxydes de surface se forment par réaction de l'oxygène sur les sites périphériques des plans graphitiques au cours des étapes de fabrication du matériau (Boehm, 1990, 1994, Enoki et al., 1994). Ces fonctions de surface sont divisées en deux grandes classes, les fonctions basiques et les fonctions acides. Ces dernières sont divisées en quatre groupes selon leur pKa (Boehm, 1966) :

- Groupe I : fonctions carboxyliques fortes
- Groupe II : fonctions carboxyliques faibles et lactones
- Groupe III : fonctions phénoliques
- Groupe IV : fonctions carbonyles

Ces fonctions acides et basiques de surface peuvent être déterminées par la méthode acido-basique préconisée par Boehm (Boehm, 1966). Le dosage des fonctions acide de surface est basé sur la neutralisation de ces fonctions par des bases de forces croissantes ($NaHCO_3 < Na_2CO_3 < NaOH < NaOC_2H_5$) dosant des fonctions de forces décroissantes (GI > GII > GIII > GIV) à la concentration 0,1 N. Le dosage en retour de la solution est réalisée avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 N. Les fonctions basiques de surface sont dosées globalement avec de l'acide chlorhydrique (0,1 N), dosé en retour par de l'hydroxyde de sodium (0,1 N).

Le Tableau 1. 3 rassemble des données de caractérisation de la structure poreuse interne des matériaux déjà cités en exemple.

Désignation	RS-1301	WRH-18	WWP-3	WKL-20	VS-1501	FM-30 K	FM-10	FM-100
Structure Poreuse								
S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	1461	790	873	784	1690	1140	1200	1000
Vol. microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,506	0,310	0,310	0,310	0,665	0,370	0,300	0,300
Vol. mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,237	0,020	0,108	0,020	0,025	0,124	0,173	0,165
Vol. poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	0,743	0,330	0,543	0,330	0,69	0,494	0,473	0,460
% de volume microporeux	68,1	94,0	80,1	94,0	96,4	75	63	64
Ø médian des pores (Å)	7,3	7,0	3,6	7,0	6,9	3	6	6
Fonctions acides de surface (meq.g ⁻¹)								
GI	0,25	-	0,35	-	0,60	0,46	0,3	0,48
GII	0,15	-	0,5	-	0,10	0,48	0,65	0,38
GIII	0,40	-	0	-	0,40	0	0	0
GIV	0	-	0,25	-	0,00	0	0,13	0
Total	0,80	-	1,10	-	1,10	0,94	1,08	0,86
Fonctions basiques de surface (meq.g ⁻¹)								
	0,50	-	0,65	-	0,45	-	-	-
Chimie de surface								
pH	6,4	-	10,4	-	7,8	9,2	7,4	7,3

Tableau 1. 3 Caractéristiques de porosité interne et de chimie de surface

D'après ces caractérisations de structure poreuse interne, on observe une gamme de matériau est très étendue. Les surfaces spécifiques vont typiquement de 800 à 1 500 m².g⁻¹, et les volumes poreux de 300 à près de 800 cm³.g⁻¹. Les concentrations en groupement oxygénés de surface sont elles aussi très variables d'un média à l'autre. Néanmoins le pH de surface reste relativement élevé, de basique à faiblement acide. On observera aussi les caractéristiques très proches du FM-10 et FM-100, dont seul le mode de tissage diffère.

Un grain de charbon actif couramment utilisé en traitement d'air est inclus dans les études a des fins de comparaison

2.4 Mécanismes de désorption et propriétés électriques et thermiques

Dans les cas de physisorption, les forces d'interactions entre les composés et la surface carbonée sont de type Van der Waals. L'ordre de grandeur de ces énergies d'interactions est de quelques kilojoules. Ainsi, l'adsorption est une réaction exothermique.

Il est donc possible de désorber les composés chargés sur un adsorbant en apportant l'énergie nécessaire au système. Cette énergie doit être égale à la somme de

l'énergie d'interaction, éventuellement de la chaleur latente de vaporisation aux fortes charges, de l'énergie cinétique pour évacuer la molécule et enfin de l'augmentation de température de l'adsorbant.

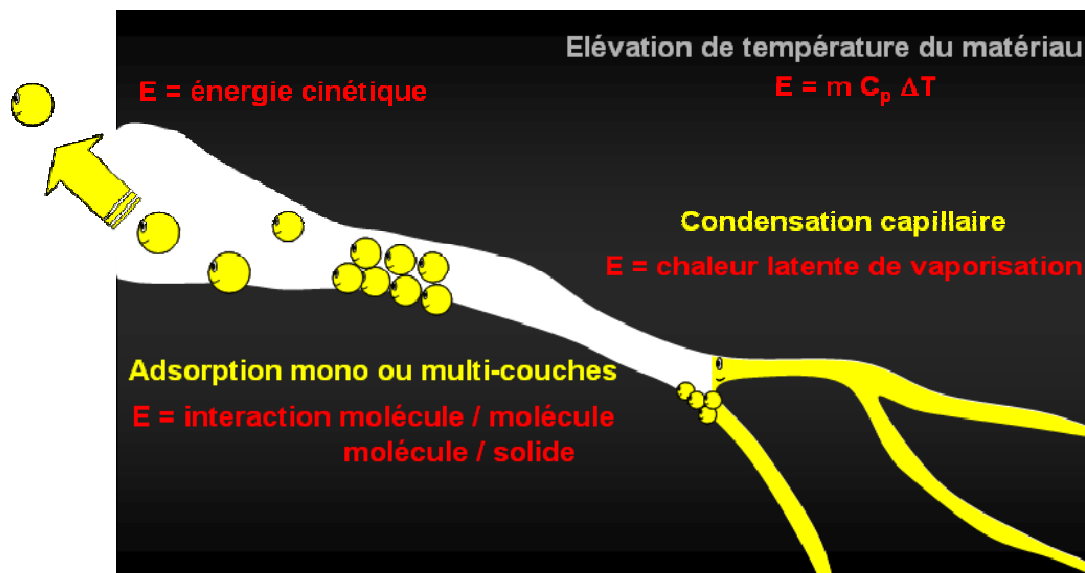


Figure 1. 4 Mécanismes de désorption et énergies associées

Cela revient à déplacer l'équilibre thermodynamique vers un état de moindre concentration dans la phase adsorbée. Sachant que cette concentration diminue avec la température et la baisse de pression, on peut distinguer deux types de procédés régénératifs :

- par mise en dépression du système, appelé PSA (pour Pressure Swing Adsorption) ;
- par chauffage de l'adsorbant, appelé TSA (pour Temperature Swing Adsorption).

Concernant les procédés TSA, les seules méthodes de chauffage des adsorbants utilisés dans les procédés industriels sont :

- La circulation dans le réacteur d'un fluide caloporteur ou de vapeur d'eau ;
- Dans une moindre mesure, l'utilisation d'une résistance électrique placée dans le réacteur.

Ces deux techniques, mises en œuvre avec les adsorbants granulaires, pourraient être utilisées avec les adsorbants fibreux. L'intérêt d'utiliser des matériaux fibreux aurait alors été très limité. On savait alors (Baudu et al., 1990) que ces adsorbants fibreux étaient conducteurs électriques. En effet, la structure intime des fibres de carbone activé se présente comme un empilement plus ou moins organisé de cycles carbonés, formant des structures graphitiques dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre de $400 \text{ \AA}^2$ (Kanedo et al., 1992) intercalées de micropores dont les dimensions sont comprises

entre 10 et 20 Å. Dans cette structure, chaque atome de carbone est rattaché à trois autres atomes de même espèce. Le carbone étant tétravalent, cette organisation implique que le matériau est porteur d'un grand nombre d'électrons π délocalisés. Il était donc peut être possible de chauffer électriquement les tissus par effet Joules. S'affranchissant ainsi des transferts thermiques successifs inhérents à l'utilisation d'un fluide chaud, cette technique permettrait d'apporter l'énergie nécessaire à la régénération au plus près des sites d'adsorption. Le comportement électrique de ces matériaux devient donc un critère supplémentaire dans le choix de l'adsorbant et sa caractérisation nécessaire pour la mise en œuvre du procédé.

Les travaux menés se sont surtout concentrés sur l'étude du comportement électrique à l'échelle du tissu. Cet aspect, peu abordé dans la littérature, est ici essentiel. L'utilisation de ce mode de régénération dans un procédé, nécessitera de chauffer plusieurs dizaines de m^2 de média. Néanmoins, la très grande majorité des études publiées dans ce domaine, concerne les propriétés électriques à l'échelle de la fibre.

On cherchera donc essentiellement à établir des règles de dimensionnement de la résistance électrique et de comportement durant la montée en température de l'adsorbant. Ces données sont en effet nécessaires au dimensionnement des alimentations électriques et au pilotage des phases de régénération régénérations.

Des essais de chauffage électrique et des mesures expérimentales de résistance électrique en fonction de la température sont réalisées sur un grand nombre de matériaux (Subrenat et al, 2001 et 2002). En faisant varier un certain nombre de paramètres, tels que les dimensions de l'échantillon (Figure 1. 5) ou les caractéristiques de structure macro et microscopique des matériaux (Figure 1. 6), quelques règles générales de comportement ont été établies.

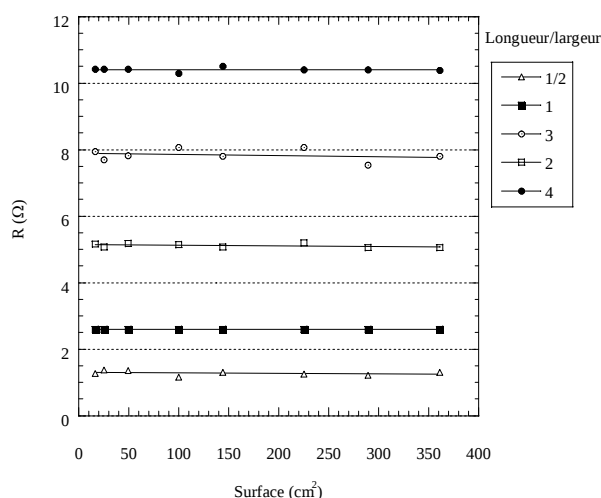


Figure 1. 5 Résistance électrique en fonction des dimensions de la pièce de tissu mise en œuvre

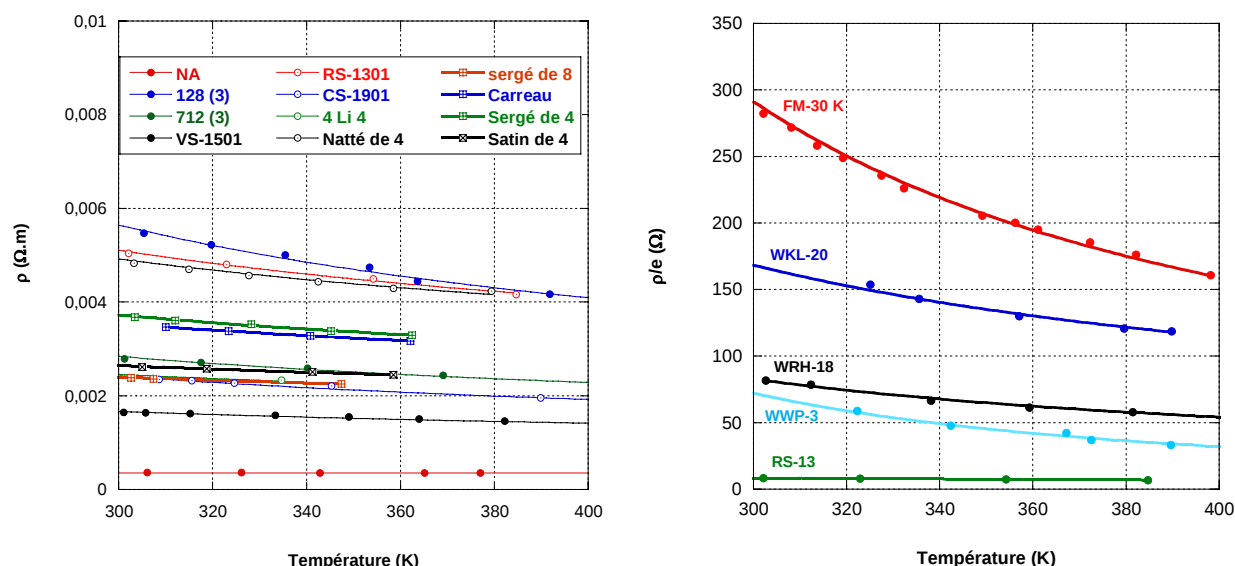


Figure 1. 6 Résistivité électrique d'un grand nombre de matériaux

Les deux résultats les plus importants quant à leurs conséquences sur le dimensionnement et le contrôle du procédé sont :

- Les médias fibreux carbonés peuvent être caractérisés par une valeur de résistivité électrique. Celle-ci peut être différente selon que les contacts électriques sont orthogonaux aux fils de chaîne ou de trame.
- Ces matériaux se comportent comme des thermistances à coefficient thermique négatif (CTN)

Les lois de comportement électrique des médias carbonés et les grandeurs caractéristiques associées sont résumées dans le Tableau 1. 4.

Loi de comportement	Caractéristiques intrinsèques du matériau
La résistance électrique ($R_{L/l}$) d'une pièce de tissu d'épaisseur(e) est proportionnelle au rapport de la longueur entre les contacts (L) et de la largeur de contact (l)	
$R_{L/l} = \frac{\rho}{e} \frac{L}{l}$	ρ : résistivité électrique
La résistance électrique d'une pièce de tissu décroît avec la température du matériau	
$R(T) = R_0 \exp \left[\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$	α : coefficient thermique du matériau R_0 : résistance électrique à la température T_0 T_0 : température de référence pour R_0

Tableau 1. 4 lois de comportement électrique et paramètres caractéristiques

Ainsi, les deux seuls paramètres que sont :

- ρ , la résistivité électrique du matériau (ou $R_{1/1} = \rho/e$, la résistance électrique à 20 °C d'une pièce de tissu de côté 1) ;
- et α , le coefficient thermique du matériau ;

suffisent à la caractérisation du comportement électrique d'un tissu quelque soit sa mise en œuvre.

En effet, il a été montré sur un grand nombre d'exemples de matériaux, que la résistance électrique d'une pièce de largeur de contact l et de longueur L , à la température T , est donnée par la relation :

$$R(T) = \left(\frac{L}{l}\right) \left(\frac{\rho_0}{e}\right) \exp\left[\alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \text{ avec}$$

L : longueur entre les contacts électriques (m)
 l : largeur de contact (m)
 e : épaisseur de matériau (m)
 ρ_0 : la résistivité du média à la température T_0 ($\Omega \cdot m$)
 α : coefficient thermique du média (K^{-1})
 T_0 : température de référence (20°C)

Le Tableau 1. 5 rassemble quelques valeurs de ces paramètres caractéristiques, pour des contacts électriques parallèles aux lisières du tissu.

Ce modèle est en parfaite adéquation avec les résultats expérimentaux au-delà de 20°C. Néanmoins, on se gardera de l'utiliser pour extrapoler des valeurs de résistance à de très basse température (température cryogénique). Les mécanismes de transfert d'électron pourraient être différents, la variation de résistance électrique pourrait être linéaire aux basses températures.

	Armure	$\rho_0 \times 10^3 (\Omega \cdot m)$	$\rho_0 / e (\Omega)$	$\alpha (K^{-1})$	R^2
RS-1301	Sergé 3	5,21	8,55	267,8	0,997
WRH-18	Tricoté	35,3	86,04	508,46	0,994
WKL-20	Tricoté	73,3	174,47	462,17	0,992
WWP-3	Tissé	36,6	77,84	975,9	0,995
FM-30 K	Jersey	123,2	308,05	724,55	0,996
FM-10	Tissé	2,6	5,20	623,1	0,998
FM-100	Tissé double fil	2,7	2,73	832,06	0,999

**Tableau 1. 5 Paramètres de caractérisation électrique de quelques médias carbonés
(contacts électriques // aux lisières)**

On aura aussi observé que la résistivité électrique d'un média augmente avec sa surface spécifique et diminue avec la température de carbonisation utilisée. Son coefficient thermique est lui aussi d'autant plus grand que sa structure poreuse est

développée et importante. En particulier, un tissu de carbone non activé (noté NA sur la Figure 1. 6) possède une résistivité électrique constante avec la température. La comparaison entre le FM-10 et le FM-100 montre aussi clairement que la résistivité électrique du matériau est donnée par la résistivité des fibres, et que la continuité électrique entre les fibres est parfaitement assurée quelque soit le mode de tissage.

Nous verrons dans l'étude des propriétés d'usage comment, lorsque l'on applique une tension électrique aux bornes d'une pièce de tissu, elle s'échauffe et la désorption s'opère.

3 Les adsorbants imprégnés en traitement de composés toxiques et inorganiques

3.1 Adsorbants imprégnés et mécanismes réactionnels

Aux procédés de traitement par simple transfert de la phase fluide à la surface d'un solide poreux, nous avons étendu les activités de recherche au traitement par transfert et réactions. En effet, pour de nombreux composés volatils (inorganiques, odorants et/ou toxiques) les capacités d'adsorption des matériaux poreux sont assez faibles. Des imprégnations adaptées de l'adsorbant sont couramment utilisées permettant d'induire des réactions acido-basiques, ou d'oxydation, ou encore de complexation avec les composés adsorbés.

Parmi la longue liste des composés pouvant ainsi être traité par des adsorbants imprégnés, nous avons choisi d'étudier l' H_2S et l'ammoniac, molécules exemplaires représentant les composés soufrés et des composés azotés. Il s'agit de plus d'un gaz acide et d'un gaz basique présents dans de nombreux domaines d'application. D'autres composés, connus pour être des toxiques industriels et aussi de guerre, ont été introduits dans nos études. Il s'agit du phosgène, de l'acide cyanhydrique, du chlore gazeux et de l'acide Chlorhydrique.

La littérature est assez riche sur les efficacités de traitement de tel ou tel imprégnant vis-à-vis des composés cités. Nous y trouvons aussi de nombreuses hypothèses sur les mécanismes réactionnels. En revanche, les aspects cinétiques de transfert et vitesses réactionnelles ne sont pratiquement pas abordées.

Le Tableau 1. 6 présente les matériaux poreux étudiés et les mécanismes supposés pour le traitement de l' H_2S et d' NH_3 . Le support est toujours un charbon actif en grains, ayant subi soit des lavages acides (HNO_3 pour NH_3) ou basiques (KOH par exemple pour l' H_2S), soit des imprégnations en voie humide d'oxydes métalliques.

Les mécanismes réactionnels avec l' H_2S sont relativement complexes. On retiendra les possibles réactions acido-basiques avec les fonctions oxygénées de surface

et les réactions de dissociation suivie d'oxydations catalysées conduisant à la formation de sulfate et de soufre élémentaire. Concernant l'ammoniac, il s'agit de réactions acido-basiques en présence de groupements oxygénés acides, de réactions d'oxydation ou de complexation en présence d'oxydes métalliques.

Composé	Matériau	Mécanismes	Références
H ₂ S	CAG non imprégné	Faible adsorption Favorisée par la présence de fonctions basiques et un pH de surface élevé	Yan et al., 2002 ; Przepiorski et al., 1999 Lee et al., 1999 Przepiorski et al., 1999 Skokova et Radovic, 1996
	CAG -KOH CAG -Na ₂ CO ₃ CAG -K ₂ CO ₃ CAG -KI CAG -NaOH	Chimisorption Dissociation Oxydation 2 types de mécanismes : dans ou hors film liquide	Adib et al., 1999-b Bandosz, 1999 Bagreev et al., 2001 Skokova et Radovic, 1996
	GAC-ZnFe ₃ O ₄ GAC-CuFe ₃ O ₄ GAC-Cu GAC-Zn	oxydo-réduction catalytique Réactions successives d'oxydo-réduction (réactions type de Langmuir-Hinshelwood) ou Mécanisme concerté (Réaction type de Rideal-Elay)	Cariaso et al., 1975 Travert et al., 2002
		Autocatalyse par le soufre formé	Mikhalovsky et Zaitsev, 1997 Kaliva et Smith, 1983 Steijns et al., 1976(a), (b)
NH ₃	CAG CAG-HNO ₃	Chimisorption Réactions Acido-basique Favorisées par la présence de groupement oxygéné acide	Niwa et al., 2003 Buttry et al., 1999 Stoeckli et al., 2004
	CAG-Fe CAG-Ca	Complexation Catalyse/oxydation	Polovina et al., 19 Darvell et al., 2003 Zawadsky et al., 2003

**Tableau 1. 6 Adsorption de l'H₂S et d'NH₃ dans la littérature
(GAC : Grains de Charbons Actifs)**

Le Tableau 1. 7 illustre les voies de traitement de l'acide cyanhydrique qui ont été étudiées. On a pu constater le très petit nombre d'articles sur ce sujet. Quelques uns concernent des charbons actifs en grain, un article concerne l'utilisation de tissus de

carbone activé. Dans tous les cas les adsorbants sont imprégnés en voie humide par des oxydes métalliques. En termes de mécanismes, il a été montré que la présence de ces oxydes favorise la formation et l'hydrolyse du cyanogène.

Composé	Matériau	Mécanismes	Références
HCN	GAC + Cu ²⁺ Cr ⁶⁺ Ag ¹ Zn	Chimisorption Formation et hydrolyse de cyanogène En présence d'oxydes métalliques	Anstice P.J.C. and Alder J.F. 1997 Keaney A. and Alder J.F 1997 Nickolov et al., 2003
	TCA + Tartrate de Cuivre (II) Citrate d'argent (I) Citrate de Fer(III)		Ilic M.R. et al. 1995.

Tableau 1. 7 adsorption de l'acide cyanhydrique dans la littérature
(GAC : Grains de Charbons Actifs, TCA : Tissu de Carbone Activé)

Concernant le traitement par adsorption des composés chlorés (Tableau 1. 8), on trouve quelques études utilisant des zéolites, des grains de charbons actifs imprégnés en voie humide et une publication utilisant des fibres de carbone activé ayant subi une imprégnation basique, un seul autre utilisant des fibres électro-déposées d'argent.

Composé	Matériau	Mécanismes	Références
Phosgène	zéolites	adsorption	Hannus, 1999
	GAC imprégnés par la méthode whetlerite	Chimisorption	Chiou, 1997
Cl ₂	Charbon actif en grain non imprégné	Chimisorption favorisé par la présence de groupement oxygénés de surface	Puri et al., 1978 Tobias et Soffer, 1985 Khachatryan et Dellinger, 2003 Evans et al., 1995
	Adsorption du chlore sur couche mince métallique (Ag)	Formation de AgCl	Piao et al., 2004
HCl	FCA-NH ₃ pré imprégné FCA-NH ₃ post imprégné	Réactions acido-basiques	Mangun et al. , 2001
	CAG-Fe ₂ O ₃ (10 %) CAG-V ₂ O ₅ (10 %) CAG-CuO (10 %)	Chimisorption Formation de chlorure de cuivre	Tseng et al., 2003
	FCA + Ag (22%)	Formation de chlorure d'argent	Park et Jin (2004)

**Tableau 1. 8 adsorption de composés chlorés dans la littérature
(GAC : Grains de Charbons Actifs, FCA: Fibres de Carbone Activé)**

Ainsi, dans le domaine du traitement par transfert et réactions de ces composés faiblement adsorbables, l'imprégnation d'un oxyde métallique permet une chimisorption des polluants. On observera l'utilisation presque systématique d'un adsorbant granulaire et des méthodes d'imprégnation presque toujours en voie humide.

Dans l'objectif de formuler et d'optimiser des matériaux adsorbants et réactifs pour ce type de composés, nous avons choisi de porter un effort sur l'amélioration des cinétiques de transfert et sur une meilleure accessibilité aux sites actifs. En effet, on peut imaginer que les cinétiques de réactions sont suffisamment rapides pour qu'elles ne soient pas le facteur limitant aux performances globales de traitement. Celles-ci vont alors dépendre des étapes de transfert externe et interne et de l'accessibilité aux sites actifs (Figure 1. 7). Néanmoins, on trouve très peu de données cinétiques dans la littérature.

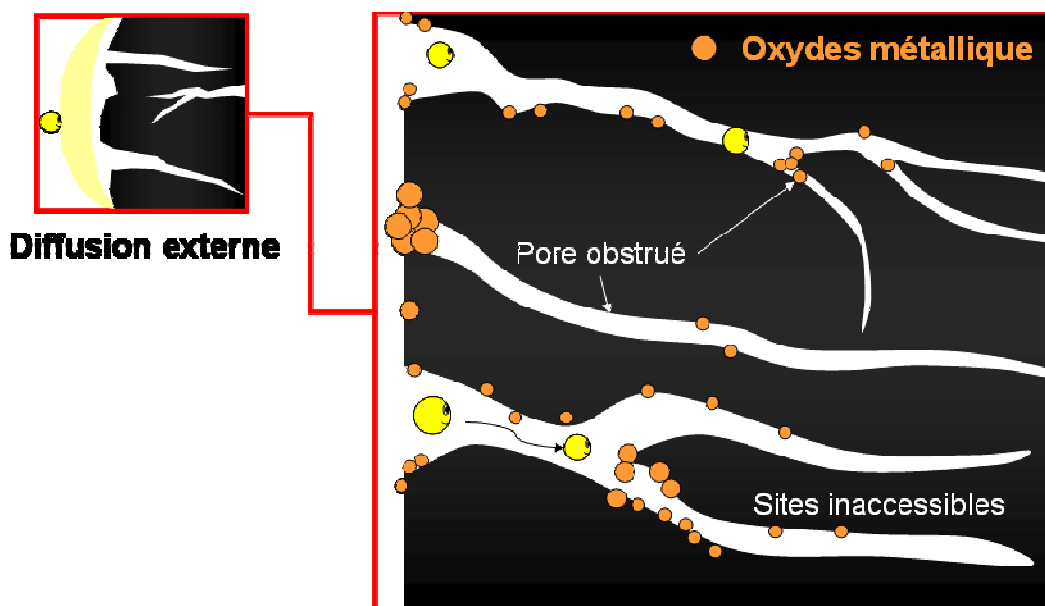


Figure 1. 7 Mécanismes de transfert vers les sites actifs dans les adsorbants imprégnés

Nous avons donc choisi d'étudier plus en détails ces aspects cinétiques. Des matériaux classiques en grain et des modes d'imprégnation bien connus en voie humide sont utilisés et mis en œuvre. Un travail exploratoire plus important a été réalisé sur l'utilisation de tissus de carbone activé. L'intérêt de tels adsorbants pour ce type d'application peut résider dans :

- leur structure fibreuse pouvant être favorable à des cinétiques de transfert externe rapide.
- la possibilité d'utiliser ce matériau comme électrode de travail dans une cellule électrochimique, pour une électrodéposition de la phase métallique.

3.2 Imprégnation en voie humide de grains et de tissus

Des charbons actifs en grains commerciaux, imprégnés à différentes charges minérales (0 ; 8 et 12 %_w), ont été utilisés dans le cadre d'une étude générale sur les mécanismes de traitement des toxiques de guerre (DGA).

Les caractéristiques de ces charbons sont rassemblées dans le Tableau 1. 9.

	Charbon Non imprégné	Charbon imprégné Charge 1	Charbon imprégné Charge 2
Taux de cendre (%)	40	52	64
Surface B.E.T. ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1220	1120	870
Volume microporeux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,437	0,283	0,178
Volume poreux total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0,534	0,465	0,354
% de volume microporeux	82	61	50
	Fonctions acides de surface (meq.g^{-1})		
GI	0,25	0,35	1,125
GII	0	0,5	0,675
GIII	0,7	1,95	0,575
GIV	2,75	1,2	2,325
Total	3,7	4	4,7
pH de surface	9,35	8,25	6,35

Tableau 1. 9 Charbons actifs en grains imprégnés

Comparé au même charbon non imprégné, l'imprégnation d'une charge minérale diminue sensiblement la surface spécifique, davantage encore le volume microporeux. L'imprégnation en voie humide obstrue donc une partie de la microporosité.

Un tissu de carbone activé a servi de support à différentes imprégnations réalisées au laboratoire. Elles se déroulent en 3 étapes :

- l'imprégnation (du précurseur métallique par échange ionique)
- le séchage (provoquant la cristallisation du précurseur)
- et l'activation thermique (permettant de convertir le précurseur métallique en oxyde).

Dans le cadre des études sur l'élimination du sulfure d'hydrogène et de l'ammoniac, un tissu de carbone activé est imprégné en faisant varier :

- la nature du métal (cuivre, fer, zinc),
- le taux d'imprégnation (2, 7, 12 %_w)
- la température d'activation (100, 200, 300°C).

Les photographies en Microscopie Electronique à Balayage (Figure 1. 8) montrent la formation d'amas métalliques sur la surface externe de la fibre.

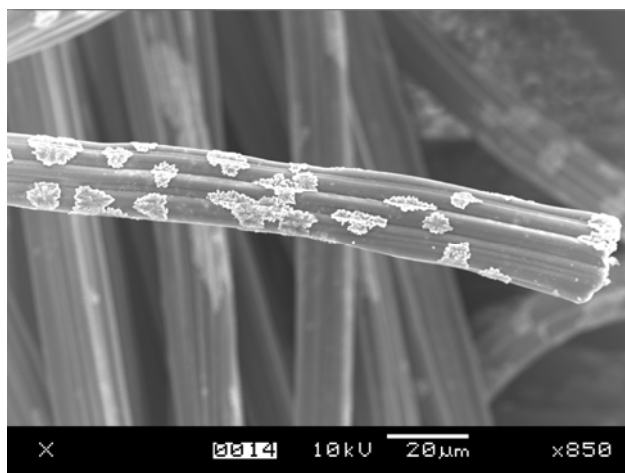


Figure 1. 8 Photo MEB de fibres de WWP3 imprégnées en cuivre par voie humide à 12 %_w

L'ensemble des imprégnations réalisées sont présentées dans le Tableau 1. 10.

Adsorbant	Imprégnant	Taux d'imprégnation (%)	Température d'activation (°C)
Tissu WWP-3	Cu	0,5	200
		12	
		7	
		2	100
	Fe	2	200
			300
			200
	Zn	2	200

Tableau 1. 10 Tissus de carbone activé imprégnés en voie humide

3.3 Imprégnation de tissus de carbone activé par électrodéposition

3.3.1 Théorie

Dans les mécanismes de déposition d'un métal sur un support carboné, il a été montré que l'électrolyse était la réaction majoritaire (Oda et Nakagawa, 2003). Elle dépend essentiellement de la nature du cation métallique et de la solution électrolytique. Le processus d'électro-cristallisation a été décrit de manière simplifiée en trois étapes (Bard et Faulkner, 1983).

Le transfert de masse, correspondant à l'apport des ions hydratés de la solution jusqu'à l'interface métal-solution. Ce transfert est déterminé par 3 facteurs :

- la migration des ions sous l'effet du champ électrique ;
- la diffusion liée au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution ;
- les phénomènes de convection.

Le transfert de charge, pour lequel deux approches se confrontent. La théorie classique, datant des années 50, stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 30 nm, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvent, s'adsorbent et se déchargent (Engler et Lorenz, 1981). Celle développée par Bockris (Bockris et al., 1961, 1967) dans les années 60, décrit l'adsorption que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adions (ions adsorbés à la surface d'un substrat cristallin) vers un site d'incorporation où il se décharge.

La cristallisation, à partir des adions dépend maintenant des aspects de surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension). Enfin, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et de stabilité satisfaisante. Les choix des potentiels de polarisation, de la température, des densités de courant et de l'agitation, sont autant de paramètres influents sur la morphologie des particules déposées.

Notre objectif étant l'imprégnation d'un adsorbant carboné en vue du traitement de composés tel que l' H_2S ou NH_3 , la qualité du dépôt est ici un point essentiel. Il nous a donc été nécessaire de bien caractériser la cellule, les mouvements de charges et les réactions aux électrodes. Ces caractérisations doivent nous permettre un bon contrôle du dépôt tant en quantité qu'en morphologie. La mise en place d'un tel procédé d'imprégnation a été menée en trois étapes :

- définition théorique des conditions opératoires de l'imprégnation (pH, potentiel électrique) ;
- caractérisation de la cellule et suivi des réactions aux électrodes (voltampérométrie cyclique)
- exploration des conditions opératoires (variation du pH et de la concentration en ions métalliques).

En raison de ces bonnes caractéristiques électriques, le tissu WWP-3 a été choisi pour être mis en œuvre dans une cellule d'électrodéposition (Figure 1. 9), et ainsi être le support aux électrodépositions de phases métalliques. Les métaux choisis ont été le cuivre et le Fer, connus pour être de bons imprégnants en traitement de l' H_2S et de l'ammoniac. De plus, ce sont des métaux à faible coût. La cellule comprend une électrode de travail rectangulaire en tissus de carbone activé, une contre électrode en

platine et une électrode référence en calomel.

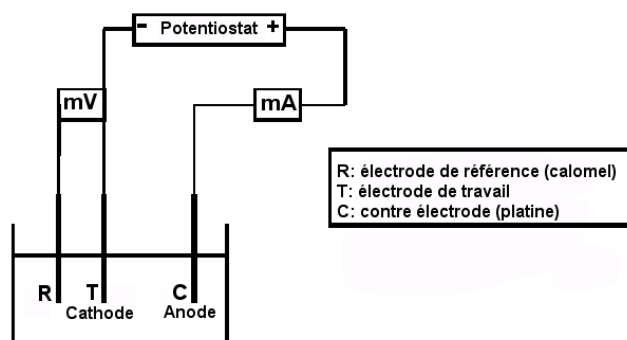


Figure 1. 9 Cellule d'électrodéposition : schéma et montage expérimental

Cette électrodéposition est mise en œuvre par polarisation de l'électrode, dans un milieu d'immersion aqueux, contenant l'espèce à réduire ou à oxyder. Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel thermodynamique. Il est donné par la relation de Nernst (Bard et Faulkner, 1983) :

$$E_{th(i=0)} = E_0 + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

- E_{th} : potentiel thermodynamique d'équilibre (V)
- E_0 : potentiel standard par rapport à une électrode à hydrogène (V)
- a_{red} : l'activité du réducteur
- a_{ox} : l'activité de l'oxydant et
- n_e : le nombre de mole d'électrons mis en jeu lors de la réaction
- F : la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)
- T : la température absolue (K)
- R : la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹).

Si un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre est imposé, le système n'est plus en équilibre. Il se produit alors un transfert de charge entre l'électrode et la solution. Si $E > E_{th}$ on provoque une oxydation et inversement une réduction si $E < E_{th}$.

La courbe $I = f(E)$, appelée courbe intensité-potentiel (ou voltampérométrie), permet de caractériser la cellule et son électrolyte, et de situer qualitativement les différents processus électrochimiques pouvant se produire dans une zone de potentiel.

Ainsi, il a été possible de caractériser la déposition de cuivre et de fer au sein de la cellule. Les diagrammes de Pourbaix (Figure 1. 10) permettent de définir des conditions de déposition et d'évaluer la force oxydante des espèces en présence.

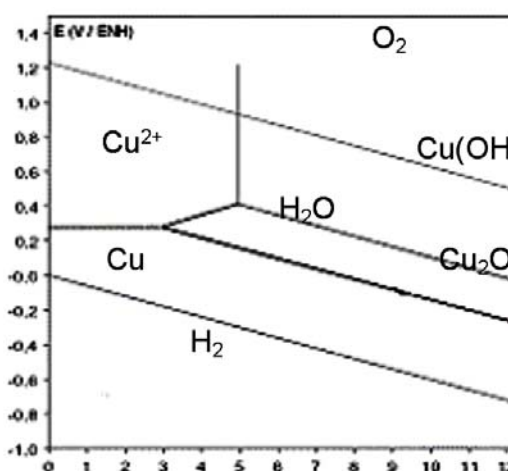


Figure 1

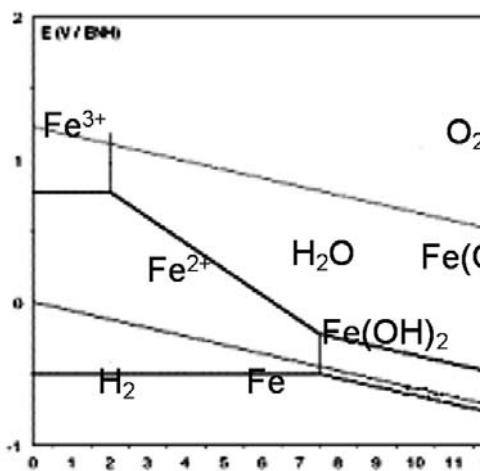


Figure 2

Figure 1. 10 Diagramme de Pourbaix des systèmes cuivre et fer à 10^{-2} mole.L $^{-1}$

Pour l'électrodéposition de cuivre à pH = 2, l'oxydant le plus fort étant l'ion Cu^{2+} , le dépôt de cuivre doit être obtenu à la cathode. Le réducteur le plus fort étant l'eau, la formation de O_2 à l'anode est prévue. Comme le potentiel thermodynamique $E_{\text{th}}(1)$ du couple Cu^{2+}/Cu est plus élevé que celui $E_{\text{th}}(2)$ du couple H^+/H_2 , le dépôt de métal est favorisé, puisqu'il est envisageable dans ce cas de déposer le métal en absence de dégagement de dihydrogène.

Pour l'électrodéposition de fer à pH = 4, l'oxydant le plus fort étant l'ion Fe^{2+} , un dépôt est obtenu à la cathode. Le réducteur le plus fort étant également l'ion Fe^{2+} , la formation d'ions $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est à prévoir à l'anode. Le dépôt métallique du fer à partir du couple Fe^{2+}/Fe ne peut pas être envisagé sans dégagement simultané de dihydrogène.

3.3.2 L'électrodéposition du cuivre suivie par voltampérométrie cyclique

La Figure 1. 11 présente une courbe voltampérométrique de déposition de cuivre.

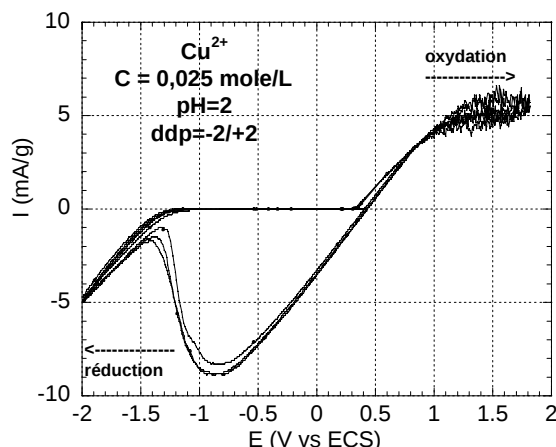
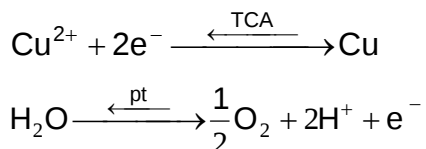
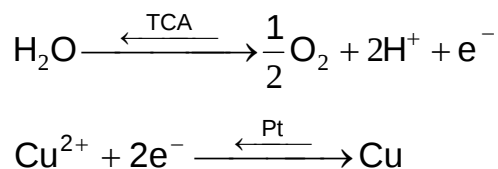


Figure 1.11 Courbe voltampérométrique d'électrodéposition du cuivre (par rapport à l'électrode TCA)

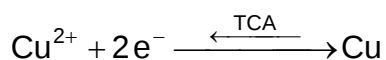
Le cycle voltampérométrique, compris entre -2 et $+2$ volts, débute à 0 V dans la direction cathodique, et s'achève à -2 V. Initialement, aucun courant n'est produit, jusqu'à un potentiel de $-1,11$ V. A ce potentiel, un courant cathodique apparaît et augmente avec le potentiel. La réaction responsable de ce courant est la réduction du cation Cu^{2+} à l'électrode TCA, suivi par la réduction de l'eau et le dégagement d' H_2 (on observe un dégagement gazeux à la contre électrode correspondant à l'oxydation de l'eau):

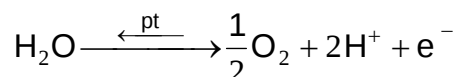


A -2 V, le potentiel est inversé, et le courant diminue progressivement jusqu'à 0 mA.g^{-1} (à $E = -1,31$ V). Lorsque le potentiel atteint la valeur $+0,30$ V, un courant anodique apparaît et augmente avec le potentiel. Il correspond à la réaction d'oxydation de l'eau à l'électrode de TCA (on observe un dépôt de cuivre à la contre électrode correspondant à la réduction du cation Cu^{2+}).



A $+2$ V, lorsque le potentiel est à nouveau inversé, le courant cathodique diminue jusqu'à 0 mA.g^{-1} (à $E = +0,40$ V) puis augmente dans les valeurs négatives jusqu'à complète dissolution du cuivre à l'anode. La réaction dans ce cas, dû au couple Cu^{2+}/Cu , est la suivante :





Après disparition du cuivre à l'anode, le courant cathodique chute brutalement jusqu'au potentiel de réduction de Cu^{2+} ($E \approx -1,11 \text{ V}$).

A l'inverse de l'électrode au platine, l'oxydation du cuivre déposé sur le TCA n'est pas observée. L'origine de cette irréversibilité de la déposition du métal a été largement étudiée dans le cadre de l'intercalation de lithium au sein de matériau carboné. Ce cas précis peut-être extrapolé à cette étude pour discuter ce phénomène. Ainsi, une des raisons majeures, est la formation d'une interface solide-électrolyte, dans laquelle l'électrolyte est décomposé et forme des complexes de surface. Cette décomposition serait directement liée à la surface spécifique du matériau, et plus particulièrement à sa structure poreuse (Béguin et al., 2004). De plus, une partie des ions métalliques seraient irréversiblement captés par les groupements oxygénés de surface du fait des forces électrostatiques mises en jeu (Larcher et al., 1999). Enfin, ils réagiraient avec l'eau et l'oxygène préalablement adsorbé par le matériau pour former des complexes de surfaces (Xing et al., 1997).

3.3.3 L'électrodéposition du fer suivi par voltampérométrie cyclique

La Figure 1. 12 présente une courbe intensité/tension de déposition du fer effectuée en voltampérométrie cyclique.

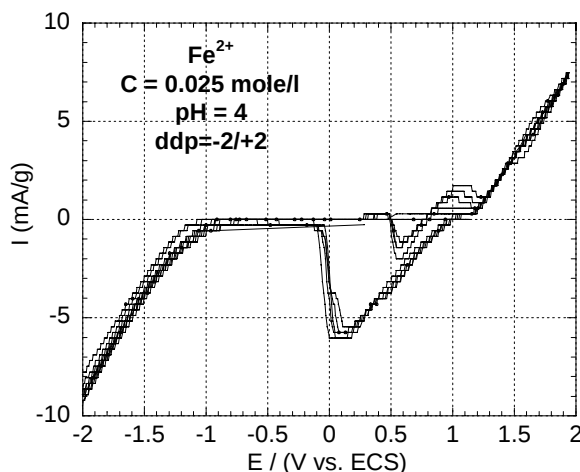
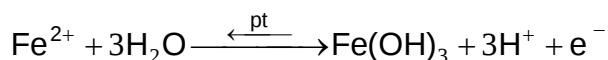
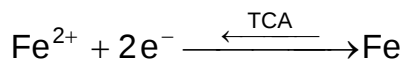


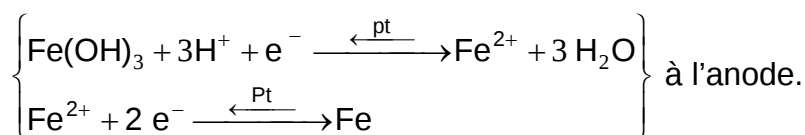
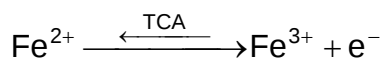
Figure 1. 12 courbe voltampérométrique d'électrodéposition du fer (par rapport à l'électrode TCA)

Le cycle voltampérométrique, compris entre -2 et $+2$ volts, débute à 0 V dans la direction cathodique, et s'achève à -2 V . Initialement, aucun courant n'est produit, jusqu'à un potentiel de $-0,94 \text{ V}$. A ce potentiel, un courant cathodique apparaît et augmente avec

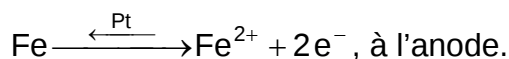
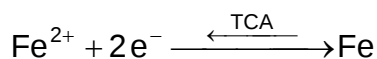
le potentiel. La réaction électrochimique responsable de ce courant est la réduction du cation Fe^{2+} , suivi par la réduction de l'eau, selon la réaction suivante :



A -2 V , le potentiel est inversé, et le courant anodique diminue progressivement jusqu'à 0 mA.g^{-1} (à $E = -1,04\text{ V}$). Lorsque le potentiel atteint la valeur $+0,54\text{ V}$, un courant anodique faible et constant apparaît ($i = 0,57\text{ mA.g}^{-1}$) jusqu'à la valeur de $E = +1,26\text{ V}$, puis il augmente rapidement avec le potentiel. Il correspond à la réaction d'oxydation du fer (II), suivi par l'oxydation de l'eau (avec dans un premier temps, à l'anode, la réduction de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formé préalablement, puis avec le Fe^{2+} pour donner du fer).



A $+2\text{ V}$, lorsque le potentiel est à nouveau inversé, le courant cathodique diminue jusqu'à 0 mA.g^{-1} (à $E = +1,05\text{ V}$) puis augmente dans les valeurs négatives jusqu'à complète dissolution du fer à l'anode. La réaction dans ce cas, dû au couple Fe^{2+}/Fe , est la suivante :



Après disparition du fer à l'anode, le courant cathodique chute brutalement à 0 mA.g^{-1} jusqu'au potentiel de réduction du fer (II) en fer. Dans le sens anodique, l'oxydation du fer déposé sur le TCA n'est également pas observée. Ainsi, de manière analogue au cas du cuivre, le fer est également irréversiblement capté par le matériau carboné.

3.3.4 Contrôle et mesures des quantités d'ions métalliques déposés

L'imprégnation par immersion peut être relativement compliquée à contrôler. En effet, il s'agit soit de mesurer la concentration en ions métalliques dans la solution, soit la quantité imprégnée sur le matériau. Dans les 2 cas, il faut échantillonner, et pouvoir mesurer une concentration en ions métalliques. Le contrôle ne peut donc être continu et instantané. Nous avons donc voulu mettre au point une mesure indirecte de la quantité électrodéposée par une mesure de la conductivité électrique de la solution.

Pour établir une relation entre la variation de conductivité électrique de la solution et la variation de concentration en ions, nous nous sommes appuyés sur la théorie de Debye et Huckel (cité par Wendt et Kreysa, 2001). Les conductivités molaires sont introduites dans les équations de réduction de l'ion à l'électrode de tissu.

- La réduction du cuivre s'écrit alors : $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Cu} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$,
- celle du fer : $3 \text{Fe}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Fe(OH)}_3 + \text{Fe} + 6 \text{H}^+$.
- Ainsi, les variations de concentration sont données par les relations suivantes :
- $\Delta[\text{Cu}^{2+}] = \frac{\Delta\kappa}{-\lambda_{\text{Cu}^{2+}}^0 + 2\lambda_{\text{H}^+}^0}$ et $\Delta[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\Delta\kappa}{-6\lambda_{\text{Fe}^{2+}}^0 + 6\lambda_{\text{H}^+}^0}$

Cette approche a permis d'évaluer avec un très bon niveau de fiabilité les quantités de cuivre ou de fer imprégnées (Figure 1. 13).

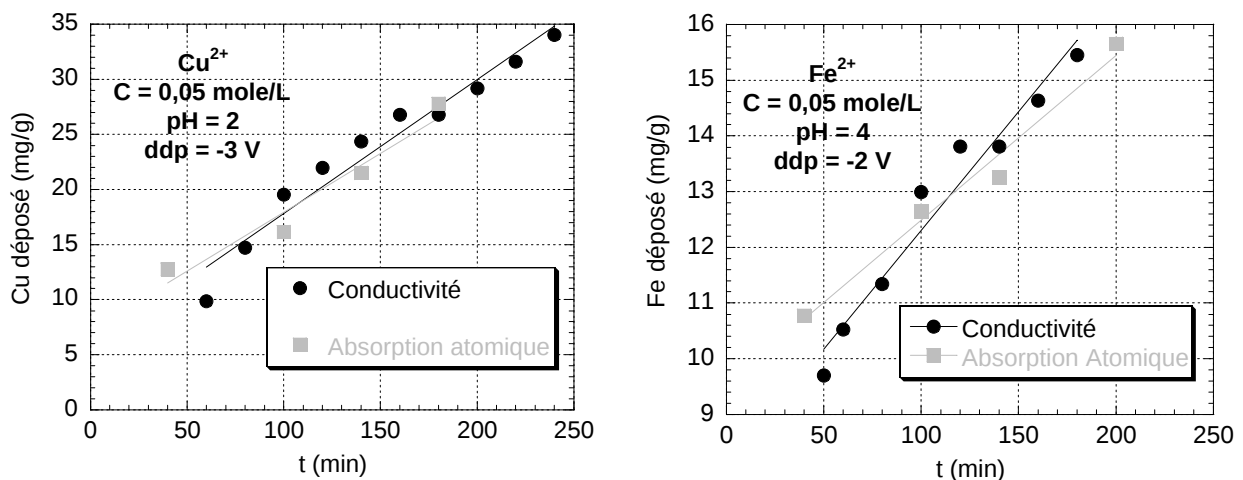


Figure 1. 13 Comparaison entre quantité imprégnée par absorption atomique et par mesure de conductivité électrique

On observe en microscopie électronique à balayage, une très bonne dispersion de nano-particules métalliques à la surface de la fibre (Figure 1. 14). Alors que l'imprégnation par immersion conduit à la formation d'amas de taille plus importante (Figure 1. 8).

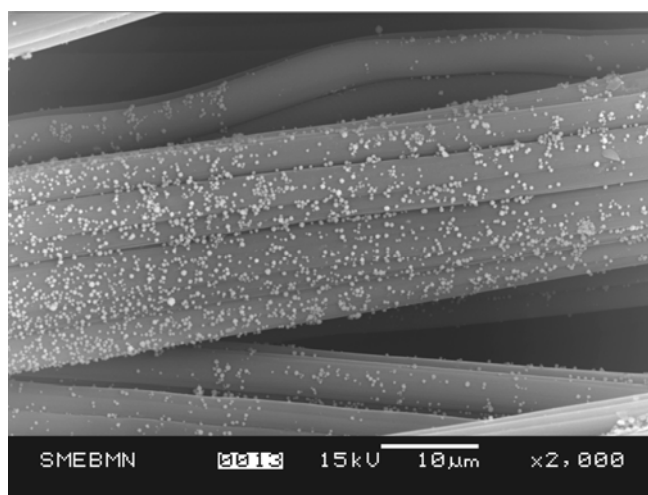


Figure 1. 14 Photo MEB de fibres de WWP3 imprégnées en cuivre à 12 %_w par électrodéposition

Les tissus imprégnés par électrodéposition sont rassemblés dans le Tableau 1. 11.

Adsorbant	Imprégnant	Taux d'imprégnation (%)	Température d'activation (°C)
Tissu WWP-3	Cu	2	200
	Fe	2	

Tableau 1. 11 Matériau obtenus par une électrodéposition

4 Les médias combinés en traitement simultané des molécules et des particules

4.1 Rappels succincts des mécanismes de capture de particules

La filtration mécanique de particules au travers d'un média fibreux, repose sur 3 mécanismes de capture : l'impaction inertielle, l'interception ou la diffusion. L'importance relative de l'un ou l'autre dépend à la fois, de la taille et de la masse des particules, de la vitesse d'écoulement du fluide et de la taille des fibres. On comprend ainsi très bien que les caractéristiques de porosité inter-fibres jouent un rôle essentiel dans les performances de filtration du média. On cherchera donc à obtenir :

- beaucoup de porosité (taux vide élevé) pour laisser passer le fluide sans trop de pertes de charge
- une taille de pore faible (de l'ordre de la taille de particule à filtrer) pour une bonne efficacité.

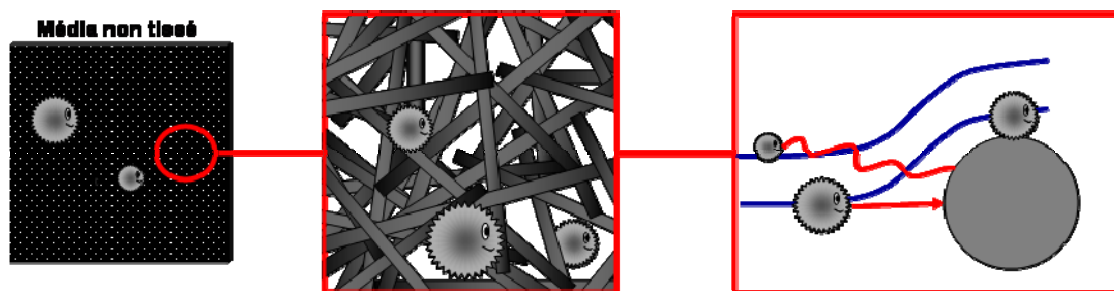


Figure 1. 15 Mécanismes de capture de particules sur média fibreux

La conséquence de ce double objectif est l'utilisation de fibres de faible diamètre et d'une structure non tissée de média. L'utilisation de fibre de carbone activé pour assurer une fonction d'adsorption de composés volatils s'est imposée d'elle-même. Disposant d'un média non-tissé, 100% fibres de carbone activé initialement dédié au traitement des COV, c'est naturellement celui-ci qui a fait l'objet des premiers essais de filtration.

Néanmoins, ce type de matériau n'est pas optimisé pour le traitement de particules en raison :

- du diamètre des fibres de carbone ;
- de leur tenue mécanique ;
- du niveau de perte de charge initiale.

Ainsi, une campagne d'étude (en partenariat avec l'École Française de Papeterie, Grenoble) été réalisée pour tenter de mettre au point une formulation de médias reposant sur des techniques de fabrication papetières mettant en œuvre des mélanges de fibres de différentes natures.

4.2 Formulation des matériaux

Ils sont composés d'un mélange de fibres adsorbantes (fibres de carbone activé) et de fibres inertes du point de vue de l'adsorption (fibres cellulosiques, fibres polymères et fibres de verre). Les premières devant conférer au média des propriétés d'adsorption, les autres les bonnes propriétés de filtration. Les matériaux développés sont des non-tissés obtenus par voie papetière (Figure 1. 16). Les fibres sont mises en suspension dans une phase liquide (avec éventuellement des liants), le matelas fibreux se déposant sur une toile de formation.

Les natures de fibres utilisées sont résumées dans le Tableau 1. 12. ainsi que les liants ayant été employé.

Fibres adsorbantes	Fibres inertes	Liant
Fibres de carbone activé (CA)	Fibres de résineux (R) Fibres polyesters (PET) Fibres de verre (FV)	Amidon Résine pâte mécanique

Tableau 1. 12 Nature des fibres et des liants utilisés pour la formulation des médias

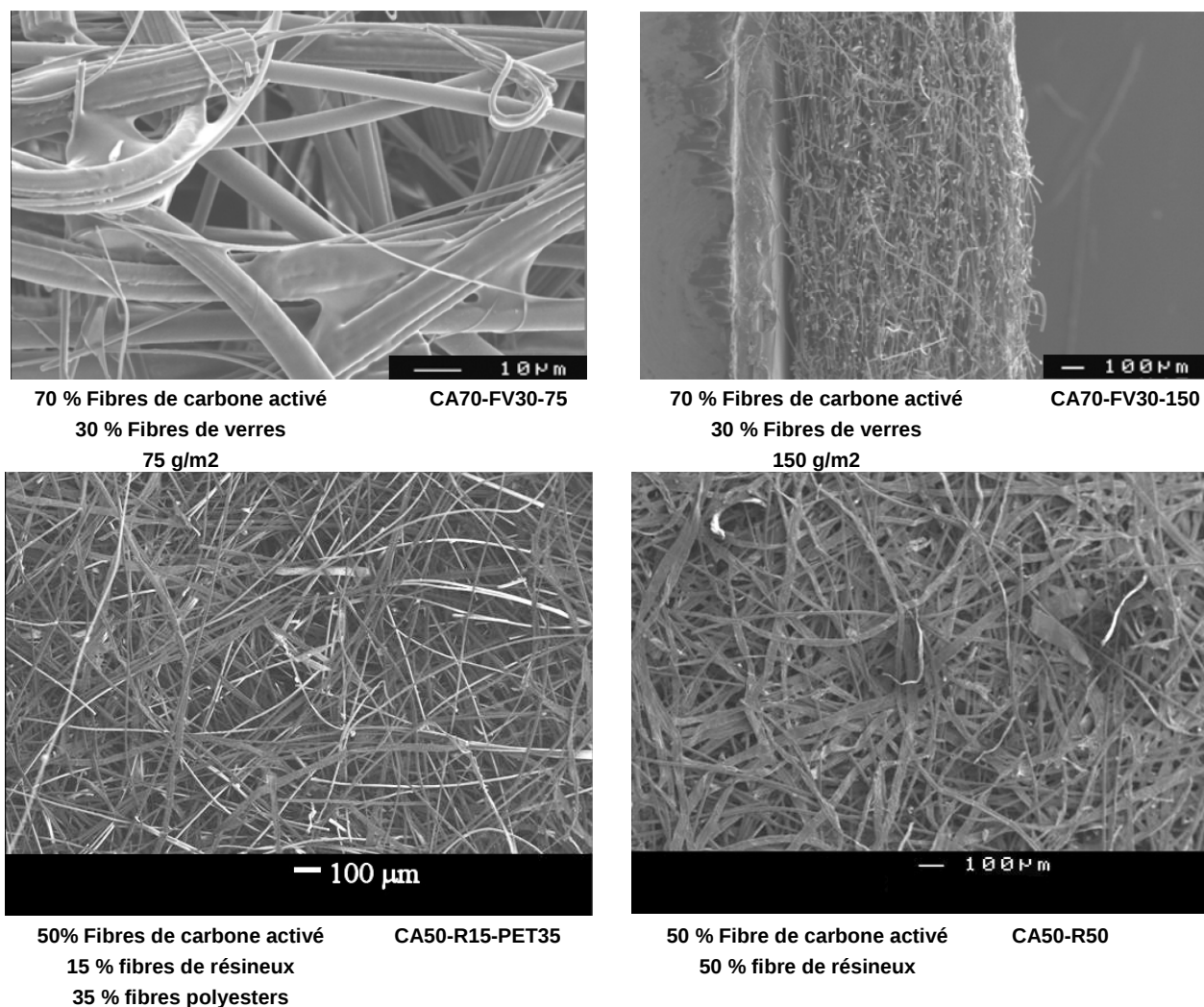


Figure 1. 16 Exemples de média non tissé pour le traitement combiné (Agnès Rochereau, 2007)

L'objectif principal de ces travaux est de trouver une formulation de média permettant de préserver des capacités unitaires d'adsorption satisfaisantes tout en lui conférant une bonne habilité à la filtration. Pour atteindre ce but, nous avons caractérisé un grand nombre de matériaux, faisant varier différents paramètres de leur fabrication (nature et caractéristiques des fibres, ratio de fibres, utilisation de liants).

Ainsi, l'influence de ces paramètres sur les capacités d'adsorption, et les efficacités de filtration, pourront être analysées en vue d'optimiser la formulation de ces matériaux.

Ces médias non-tissés seront alors comparés à un média non-tissés 100 % fibres de carbone, le FC-1201 (développé initialement pour l'adsorption) et à des médias filtrant commerciaux.

4.3 Caractéristiques de structure des médias combinés

Formulés et réalisés pour être des médias filtrants, les caractéristiques de structure et de porosité inter-fibres sont essentielles pour analyser les résultats de filtration. Différents types de mélanges ont été réalisés (Figure 1. 17), à base de fibre de carbone activé (CA) et de fibres cellulosiques de résineux (R).

- à différents taux de mélanges,
- avec différents degrés de raffinage des fibres de résineux (SR),
- avec ou sans apport de liant du type amidon (A) ou résine kymène (K),
- avec ou sans incorporation de fibres synthétiques (PET = fibres de polyester, V = fibres de viscose).

Quelques caractéristiques de structure sont données à titre d'exemple pour quelques médias. Elles sont étroitement liées aux caractéristiques dimensionnelles (longueur et diamètre) des fibres utilisées. Les matériaux spécialement formulés pour le traitement combiné ont un taux de vide beaucoup plus élevé (plus de 85 % contre 57 avec le feutre) et des diamètres de pores plus faibles (compris entre 45 et 50 μm comparé aux 66 μm du feutre).

	Armure	Grammage (g.m ⁻²)	Epaisseur (mm)	$\rho_{\text{apparente}}$ (kg.m ⁻³)	Porosité inter- fibres (%)	Taille de pores inter- fibres (μm)
FC-10	Feutre	142	1,80	79	57	65
FC-12	Feutre	146	2,55	57 57 CA	54	66
FC-15	Feutre	137	2,6	52,7	52	65
CA30-FV70-150	“papier”	150	1,2	125 37,5 CA	68	49
CA50-FV50-150	“papier”	150	1,6	94 47 CA	67	37
CA30-FV70-75	“papier”	75	0,65	115 35 CA	68	43
CA50-FV50-75	“papier”	75	0,75	100 50 CA	65	48
CA40-R60	“papier”	83	0,442	188 75 CA	85	43
CA60-R40	“papier”	75	0,493	152 91 CA	90	49
CA50-R15- PET35	“papier”	82	0,487	168 84 CA	88	47
CA50-R50- 19SR	“papier”	75	0,47	160 80CA	70,0	49
CA50-R50- 28SR	“papier”	72	0,36	20 100 CA	63	43
CA50-R50- 28SR	“papier”	71	0,44	160 80 CA	72,5	44
CA45-R15- PET34-K5-C1	“papier”	76	0,48	158 71 CA	88,6	46

Tableau 1. 13 Caractéristiques globales de quelques matériaux (Agnès Rochereau, 2007)
 (CA : fibres de carbone activé, R : fibres de résineux, PET : fibres polyester) + % massique
 SR : degré de raffinage, K : résine kymène, C : CMC, A : amidon

On peut observer que la taille de pores inter-fibres diminue avec le degré de raffinage des fibres de résineux, et avec la diminution de la proportion de fibres de carbone activé.

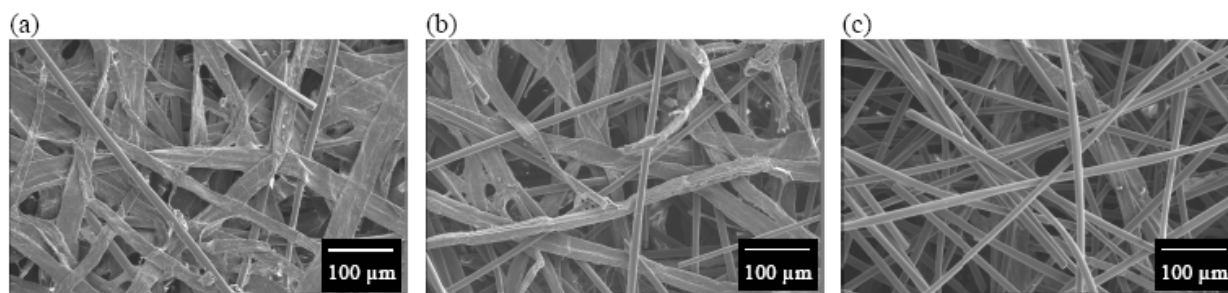


Figure 1. 17 Observation MEB : influence de la proportion de fibres de carbone activé :
(a) CA20-R80-SR16 ; (b) CA50-R50-SR16 ; (c) CA80-R20-SR16

Ces caractéristiques essentielles pour l'interprétation des efficacités de filtration, celles de résistances viennent en complément à des fins de mise en œuvre des matériaux.

Bien évidemment les caractéristiques classiques pour un adsorbant de structure poreuse intra-fibres sont évaluées sur les fibres de carbone activé utilisées.

5 La perte de charges comme une propriété intrinsèque des matériaux

L'étude des propriétés aérodynamiques d'un matériau poreux peut être un sujet de recherches à elle seule, faisant le lien entre les caractéristiques de structure du solide et la structure de l'écoulement au travers du système. A l'échelle d'un procédé de traitement mettant en œuvre tel matériau, les questions essentielles auxquelles il faut répondre sont :

Quelle est la répartition du fluide au sein du système ?

Quel est le niveau de pertes de charge du système ?

La réponse à la première question permet de s'assurer de la bonne efficacité du système limitant les passages préférentiels et les zones mortes conduisant à une bonne utilisation du matériau poreux, la réponse à la seconde question relève davantage de l'ingénierie du procédé.

Ces deux aspects sont en réalité liés et dépendent autant des caractéristiques intrinsèques du matériau que de sa mise en œuvre.

Pour répondre à ces questions, la démarche adoptée consiste à caractériser le média par des mesures de perte de charge (Figure 1. 18) en configuration plane transversale au flux (Subrenat et al., 2000). La perméabilité (α) et le facteur de résistance inertiel (C) en sont alors déduit et caractérisent le matériau du point de vue de l'écoulement. L'optimisation de la géométrie de mise en œuvre sera étudiée par

simulations numériques d'écoulement, pour lesquelles le média est modélisé comme un solide poreux aux paramètres physiques définis (α et C).

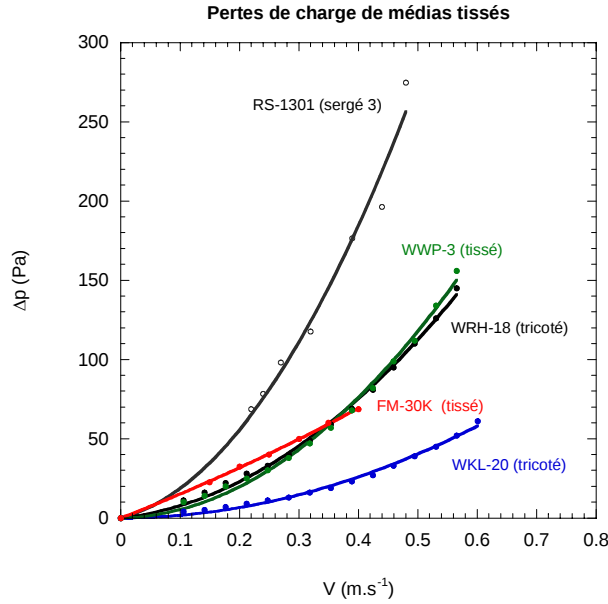


Figure 1. 18 Courbes de pertes de charge

Si l'on observe le niveau de pertes de charge des médias tissés, initialement développés pour le traitement des COV, celui-ci a été nettement diminué au cours des années. Chronologiquement, le RS-1301 (au plus fort niveau de pertes de charge) a été le premier média étudié. Puis, des matériaux tricotés ont été élaborés, réduisant ainsi la perte de charge du fait d'une diminution du grammage, de l'épaisseur et une augmentation du taux de vide. Mais ces matériaux sont restés difficiles à mettre en œuvre en raison de leur élasticité. Nous nous sommes donc orientés vers des médias tissés (WWP-3 et FM-30K) ayant des épaisseurs et des grammages proches des matériaux tricotés. Ainsi, des faibles niveaux de pertes de charge ont pu être préservés tout en ayant une armure plus facile à mettre en œuvre.

A partir de ces courbes expérimentales, un modèle très classique de perte de charge dans un milieu poreux (Dullien, 1975 cité par Macdonald et al., 1979) permet d'évaluer la perméabilité (terme linéaire lié au effets de viscosité) et le facteur de résistance inertielle (terme quadratique lié au effets d'inertie) :

$$\Delta p = \frac{\mu e}{\alpha} V + \frac{\rho C e}{2} V^2$$

Où V est la vitesse superficielle, μ est la viscosité dynamique, ρ la masse volumique du fluide, α la perméabilité et C le facteur de résistance inertielle du matériau poreux

Quelques valeurs en sont données dans le Tableau 1. 14. Ces deux paramètres, font ainsi partie des caractéristiques fonctionnelles d'un matériau et seront utilisés par la suite, dans l'évaluation de la perte de charge d'un filtre et la simulation numérique d'écoulement au travers d'une géométrie complexe.

	Armure	Perméabilité (α) $\times 10^{11} \text{ (m}^{-2}\text{)}$	Facteur de résistance inertielle (C) $\times 10^6 \text{ (m}^{-1}\text{)}$
Tissus (100 % Fibres de carbone activé)			
RS-1301	Sergé 3	4,5	2,0213
WRH-18	Tricoté	18,2	149,5
WKL-20	Tricoté	704,6	0,63
WWP-3	Tissé	115,3	1,616
FM-30-K	Tissé	5,1	0,30
Non tissés			
FC-1201 (CA100)	Feutre	30,7	0,0118
CA40-R60	“papier”	1,7	0,188
CA60-R40	“papier”	5,2	0,0186

Tableau 1. 14 Perméabilité et facteur de résistance inertielle de quelques matériaux étudiés.

Les médias non-tissés, dédiés au traitement combiné, possède une perméabilité plus faible que les médias tissés, dédiés à l'adsorption de COV. Cela est dû à leurs tailles des pores inter-fibres plus faibles.

6 Conclusion

Le choix et la formulation des matériaux étudiés reposent sur le potentiel d'utilisation de matériaux originaux.

Pour le traitement des émissions de COV, l'idée est d'utiliser un adsorbant qui n'avait pas réellement été conçu pour cela : les tissus de carbone activé et surtout de mettre en œuvre un mode de régénération jamais utilisé industriellement : le chauffage par effet Joule.

L'idée principale pour le traitement de composés toxiques et inorganiques est d'imprégner des adsorbants carbonés fibreux par électro-sorption d'une phase métallique. Cette technique utilisée en métallisation de surface et en traitement d'eau, ne l'avait pas été pour fonctionnaliser un adsorbant.

Enfin, le traitement combiné des molécules et particules de l'air s'appuie sur la l'utilisation de fibres carbonées adsorbantes pour former un « papier » qui soit aussi filtrant.

La caractérisation de ces matériaux a pour première raison d'être, l'analyse éclairée des propriétés d'usage. Faire le lien entre des caractères intrinsèques du matériau et une capacité fonctionnelle, permet de choisir au mieux le matériau et de l'optimiser.

Une deuxième raison à cette caractérisation est de ne pas rendre tributaire le procédé d'un matériau en particulier. En effet, un des dangers lorsque l'on étudie et développe un procédé de traitement utilisant les propriétés particulières d'un solide poreux, c'est de pas être en mesure de substituer le matériau (un lot, une production, un fournisseur) par un équivalent. La notion d'équivalent se traduit par des caractéristiques similaires en vue de propriétés d'usage proches. La notion de matériau générique doit émerger au fur et à mesure de l'avancée des travaux.

Enfin, l'efficacité d'un procédé de traitement est le résultat de propriétés d'un matériau, de sa mise en œuvre et des conditions opératoires de fonctionnement. Nous avons donc cherché au travers des caractérisations à extraire des données intrinsèques au média, et des règles de comportement, permettant la conception et la mise en œuvre de celui-ci. De plus, il s'agit aussi de prévoir les paramètres de fonctionnement du procédé répondant à un cahier des charges.

Dans les domaines du traitement des composés volatils, les matériaux étudiés seront volontiers comparés à ceux les plus utilisés : les charbons actifs en grain. Le Tableau 1. 15 rassemble quelques caractéristiques d'un grain qui nous servira de référence.

Désignation	NC-60
T° carbonisation (°C)	≈ 900
Mode activation	CO ₂
T° activation (°C)	≈ 900
Diamètre de grains (mm)	0,6
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	969
Vol. microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,327
Vol. mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,019
Vol. poreux total (cm ³ .g ⁻¹)	0,346
% de volume microporeux	94,5
Ø médian des pores (Å)	6,8
Fonctions acides de surface (meq.g ⁻¹)	
GI	0
GII	0
GIII	0,45
GIV	0
Total	0,45
Fonctions basiques de surface (meq.g ⁻¹)	0,6
pH	8,43

Tableau 1. 15 Caractérisations de grains de charbons actifs

Au fur et à mesure de l'avancement des travaux, le champ des caractérisations s'est étendu, en fonction de la famille de matériau et des contraintes de l'application. Il couvre autant les caractéristiques de structure macro et microscopique des matériaux que de leurs propriétés physico-chimiques. Cette diversité de caractéristiques est illustrée sur le diagramme ci-dessous (Figure 1. 19).

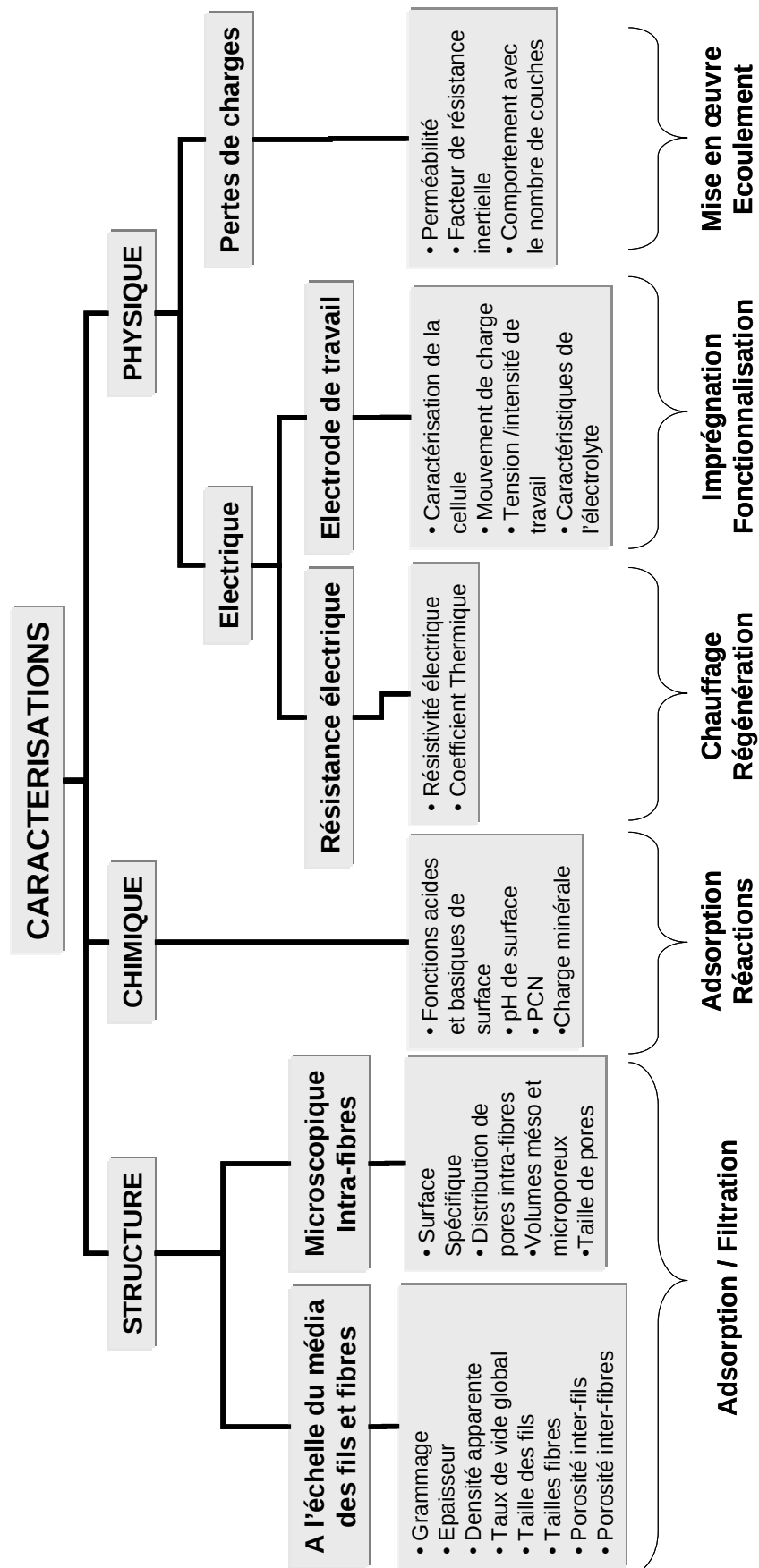


Figure 1. 19 Diagramme des caractérisations de matériaux

Le génie des procédés est l'ensemble des disciplines et techniques utiles et nécessaires à l'étude de processus physico-chimiques.

Chapitre 2

Propriétés d'usage

L'étude des propriétés d'usage est une des étapes les plus importantes, qui conduit du matériau au procédé. Elle permet d'apprécier les mécanismes physiques et chimiques qui seront exploités dans le procédé. Cela permet aussi d'optimiser le matériau, en fonction des contraintes de l'application envisagée. Enfin, ces propriétés mesurées expérimentalement constituent une banque de données pour le dimensionnement de futurs systèmes de traitement.

1 Adsorption - désorption de COV sur tissu de carbone activé

La caractérisation des tissus de carbone activé permet d'envisager leur utilisation pour le traitement des Composés Organiques Volatils (COV). Leur structure poreuse doit leur conférer des propriétés d'adsorption et leurs caractéristiques électriques, la possibilité de les chauffer électriquement comme mode régénération. Adsorption et électro-désorption sont les propriétés d'usages que nous avons ici choisi d'étudier.

1.1 Adsorption

1.1.1 Équilibres d'adsorption

Concernant les propriétés d'adsorption, une approche classique est mise en œuvre. Elle consiste à étudier les équilibres d'adsorption en réacteur statique. Ils permettent, en effet, de comparer des adsorbants entre eux, d'évaluer les capacités maximales de traitement et les facteurs influents sur cette capacité. Ces facteurs peuvent être autant des caractéristiques du matériau (structure poreuse, chimie de surface,...) que celles de la matrice gazeuse (taux d'humidité, température,...).

Il existe de nombreuses équations mathématiques, plus ou moins empiriques, modélisant les équilibres d'adsorption. Notre objectif n'étant pas ici de prévoir une isotherme mais seulement d'en rendre compte (en particulier pour la prévision des courbes de percée en système dynamique), nous utilisons des modèles simples, à deux ou trois paramètres : le modèle de Freundlich, de Langmuir et celui de Langmuir Freundlich.

Établie de façon empirique, l'équation de Freundlich (1915) traduit la variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction se justifie par une hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et par la

possibilité d'interactions intermoléculaires (adsorption multicouche). Ce modèle ne prévoyant pas de capacité maximale d'adsorption, son domaine d'application est donc restreint aux faibles concentrations. Il s'écrit :

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad \text{où } K \text{ et } n \text{ représentent les constantes du modèle} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Le modèle de Langmuir repose sur des considérations cinétiques issues de la théorie d'Adams-Boharts. Il rend compte de l'équilibre thermodynamique entre les taux d'adsorption et de désorption. Il suppose l'existence d'un seul type de site d'adsorption, et néglige les forces intermoléculaires. L'équation de Langmuir (1938) s'écrit :

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad \text{où } q_m \text{ représente la capacité maximale d'adsorption et } b \text{ la constante d'équilibre} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Il est un des modèles les plus simples permettant de décrire une isotherme sur une large gamme de concentration. La Figure 2. 1 présente des exemples d'isothermes modélisées par l'une et l'autre de ces équations.

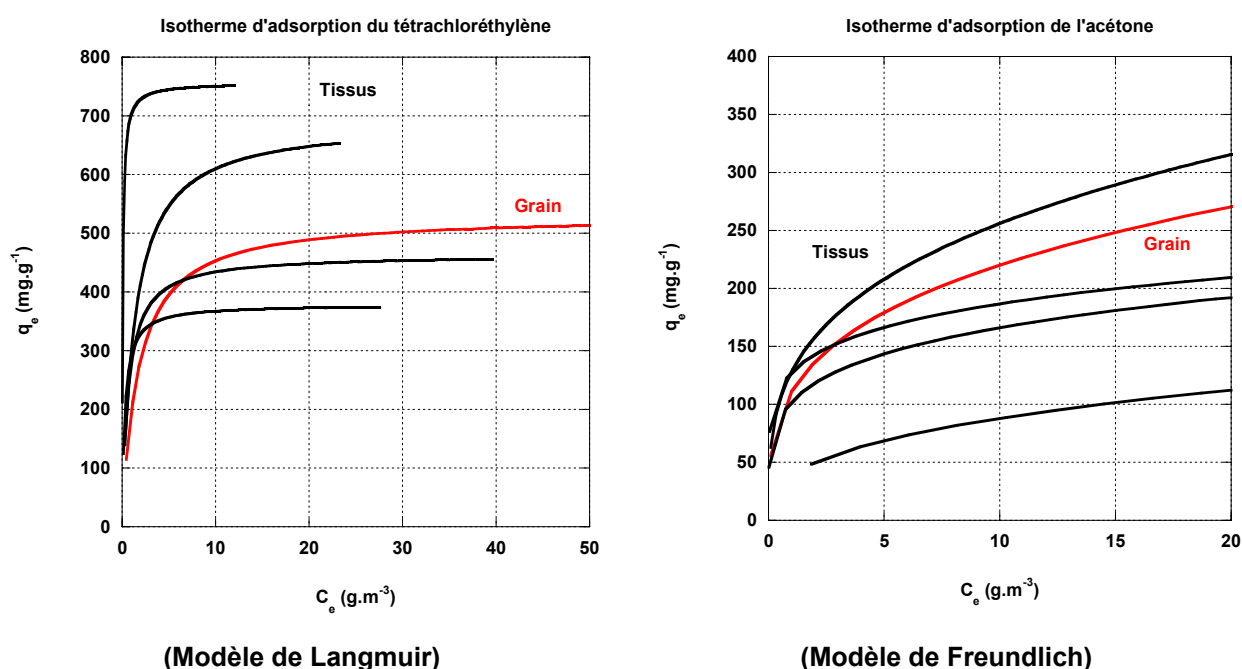


Figure 2. 1 Exemples d'isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir et de Freundlich (cas du tétrachloréthylène et de l'acétone à 25°C)

Si le modèle de Langmuir décrit bien la saturation du matériau aux fortes concentrations, il décrit moins bien l'équilibre aux faibles concentrations, à contrario du

modèle de Freundlich. Ainsi, nous leur préférons le modèle de Langmuir-Freundlich décrivant très bien l'isotherme sur la plus large gamme de concentrations. Il suppose que le paramètre b de Langmuir dépend de la gamme de concentration à l'équilibre (Baudu, 1991). Son équation est donnée par :

$$q_e = \frac{b_0 q_m^{LF} C_e^{1/n}}{1 + b_0 C_e^{1/n}} \quad \text{où } q_m^{LF} \text{ représente la capacité maximale d'adsorption et } b_0 \text{ et } n \text{ sont les constantes du modèle.} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Le Tableau 2. 1 rassemble les capacités maximales d'adsorption de quelques composés vis-à-vis d'un tissu. Ces résultats illustrent que ces matériaux possèdent :

- des capacités d'adsorption élevées (comprise entre 250 et 750 mg.g⁻¹) et comparables aux meilleurs adsorbants couramment utilisés ;
- une bonne affinité avec de nombreux composés aux propriétés chimiques très variées.

	Paramètre de Langmuir			Paramètres de Langmuir-Freundlich			
	q_m	b	R^2	q_m^{LF}	b_0	$1/n$	R^2
Acétate d'éthyle	467,9	1,066	0,980	436,4	1,362	2,493	0,995
Acétone	272,3	0,060	0,991	252,8	0,026	1,418	0,999
Benzène	418,4	3,517	0,972	478,1	1,740	0,527	0,996
Chloroforme	630,4	0,839	0,983	688,7	0,738	0,733	0,991
Dichlorométhane	503,8	0,179	0,988	570,0	0,199	0,785	0,991
Disulfure de carbone	316,9	0,405	0,989	326,2	0,421	0,899	0,991
Ethanol	419,5	0,584	0,998	410,3	0,588	1,082	0,999
Forane	481,8	0,768	0,971	567,5	0,653	0,572	0,997
Méthanol	407,4	2,483	0,969	465,0	1,372	0,577	0,993
4-Méthyl 2-pentanone	402,0	0,656	0,995	382,0	0,658	1,251	0,999
Pentane	258,6	5,029	0,983	304,1	1,195	0,413	0,998
Tétrachloréthylène	753,1	13,644	0,970	1103,2	1,275	0,304	0,991
Toluène	454,6	9,759	0,968	564,7	1,432	0,394	0,994
Trichloréthylène	680,6	4,067	0,983	744,3	1,858	0,599	0,997

Tableau 2. 1 Adsorption de différents COV vis-à-vis du RS-1301
(paramètres des modèles de Langmuir et de Langmuir-Freundlich)

Le Tableau 2. 2 présente les paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich des équilibres d'adsorption de différents charbons actifs dont un en grain (le NC-60) et six autres en tissus. Les capacités d'adsorption (ici, une cétone, un composé aliphatique et une molécule chlorée) sont suffisamment élevées pour envisager une utilisation des

adsorbants fibreux dans un procédé de traitement. La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis-à-vis d'un composé dépend d'un grand nombre paramètres physico-chimiques, caractéristiques de l'adsorbant mais aussi du composé lui-même. Difficile donc d'expliquer et de prévoir une isotherme, à moins de déployer des moyens très spécifiques, comme cela a été fait en traitement d'eau avec une approche statistique par réseaux de neurones (Faur - Brasquet, 2001). Cela ne sera pas notre propos.

	RS-13	WRH-18	WKL-20	WWP-3	FM-30 K	FM-10	NC-60
Acétone							
q_m^{LF}	252,8	324,9	867,2	245,2	611,8	674,3	474,5
b_0	0,026	0,508	0,172	1,311	0,207	0,097	0,280
$1/n$	1,42	0,397	0,399	0,698	0,291	0,267	0,639
R^2	0,998	0,994	0,993	0,995	0,997	0,969	0,996
Toluène							
q_m^{LF}	564,7	198,7	529,0	668,3	666,70	199,5	468,3
b_0	1,432	0,875	0,501	0,622	0,505	0,914	0,838
$1/n$	0,394	0,884	0,422	0,380	0,067	0,559	2,308
R^2	0,994	0,995	0,990	0,994	0,997	0,977	0,990
Tétrachloréthylène							
q_m^{LF}	762,8	311,8	412,4	656,1	446,2	873,9	491,2
b_0	11,18	0,627	1,834	0,827	0,78	0,749	0,486
$1/n$	0,953	0,674	0,661	1,230	0,290	0,537	3,938
R^2	0,998	0,993	0,995	0,985	0,92	0,984	0,999

**Tableau 2. 2 Adsorption de quelques COV vis-à-vis de différents adsorbants
(paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich)**

L'ensemble de ces paramètres, obtenus à partir des courbes expérimentales d'équilibre, est pour nous une base inestimable de données d'adsorption.

Ils nous permettront d'évaluer la faisabilité d'utilisation des tissus dans des applications en traitement de COV, dont la diversité des polluants et des concentrations est grande.

De façon générale, ces résultats montrent :

- que la texture du matériau (granulaire ou fibreux) n'a pas d'impact sur les équilibres d'adsorption,
- que la structure très microporeuse de ces fibres induisent des niveaux de capacité à saturation très élevés, en raison du phénomène de condensation capillaire.
- Certains tissus révèlent des capacités d'adsorption très élevées dès les faibles

concentrations (paramètre de b de Langmuir élevé, valeur de $1/n$ faible)

Malgré de bonnes capacités d'adsorption, les matériaux fibreux ne se singularisent pas des autres adsorbants. Mais pour autant les équilibres ne font que rendre compte de l'affinité entre un composé et un adsorbant. Un autre aspect tout aussi essentiel dans les performances d'un procédé réside dans la cinétique transfert de la phase fluide vers la phase adsorbée.

1.1.2 Cinétiques de transfert

Les cinétiques d'adsorption des gaz ont été pendant longtemps peu étudiées. En raison du peu d'évolution dans la texture des matériaux.

Celles-ci sont en revanche bien plus étudiées :

- en traitement d'eau, où les cinétiques de transfert sont plus lentes et où les systèmes de traitement sont souvent en réacteur discontinu ;
- dans l'étude des systèmes de traitement par transfert et réactions, comme par exemple en catalyse.

En raison de la texture inhabituelle des adsorbants fibreux, nous nous sommes davantage intéressés à ces aspects cinétiques.

Expérimentalement, une cinétique de transfert est obtenue en suivant la concentration au cours du temps dans un réacteur dans lequel un échantillon d'adsorbant est confiné (Exemples de cinétiques d'adsorption de l'acétone Figure 2. 2).

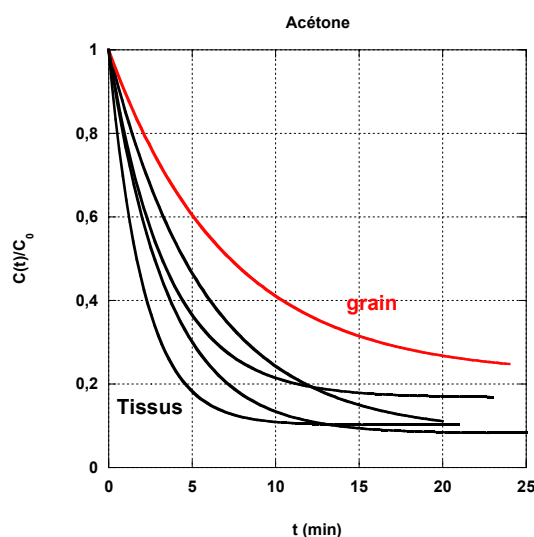


Figure 2. 2 Cinétiques d'adsorption de l'acétone sur du charbon en grain et en tissu
($C_0 = 1 \text{ g.Nm}^{-3}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Les courbes ainsi obtenues rendent compte de la cinétique globale de transfert.

Elle peut donc être analysée en tant que telle, ce que permettent des approches comme celles de la vitesse initiale de transfert ou de la force motrice linéaire.

La vitesse initiale de transfert (Baudu ; 1991) donnée par la relation :

$$\gamma = -\frac{1}{C(t=0)} \frac{V}{M} \left(\frac{dC(t)}{dt} \right)_{t=0} \quad \text{où } C \text{ est la concentration dans le réacteur} \quad \text{Eq. 2.4}$$

La force motrice linéaire (Tien, 1994), exprime la variation de quantité adsorbée comme une fonction linéaire de la capacité restante :

$$\frac{\partial q(t)}{\partial t} = k_{LDF} (q_e - q(t)) \quad \text{où } K_{LDF} \text{ et } q_e \text{ sont les paramètres du modèle} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Comme cela est illustré par les valeurs de vitesse initiale et de coefficient de transfert global présentées dans le Tableau 2. 3, la cinétique de transfert globale a toujours été observée comme plus rapide pour les tissus que pour les grains, dans les cas où celle-ci est contrôlée par la cinétique de diffusion externe.

Adsorbant	$\gamma \times 10^3$ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	$K_{LDF} \times 10^3$ (s^{-1})
Acétone		
RS-13 (fibres)	1,6	3,4
VS-15 (fibres)	1,6	3,2
WWP-3 (fibres)	3,5	2,8
WRH-18 (fibres)	6,0	4,3
WKL-20 (fibres)	5,8	7,7
NC-60 (grains)	0,4	2,0
Toluène		
RS-13 (fibres)	1,8	2,8
VS-15 (fibres)	2,0	4,4
WWP-3 (fibres)	1,9	4,0
WRH-18 (fibres)	2,7	4,1
WKL-20 (fibres)	1,9	5,2
NC-60 (grains)	1,6	1,8
Dichlorométhane		
RS-13 (fibres)	5,1	1,6
VS-15 (fibres)	4,9	1,6
WWP-3 (fibres)	1,9	3,8
WRH-18 (fibres)	2,0	5,3
WKL-20 (fibres)	2,8	8,0
NC-60 (grains)	1,3	1,2

Tableau 2. 3 Coefficients de transfert global

Dans certaines conditions opératoires d'essais, Morris et Weber (1962), ainsi que McKay (1986), ont montré que lorsque la cinétique d'adsorption est essentiellement due à la diffusion interne (forte agitation turbulente dans le réacteur), la variation de la concentration de la phase gazeuse est proportionnelle à la racine carrée du temps (loi de Fick). Cette loi est vérifiée lorsque la quantité adsorbée (q) reste inférieure à 20 % de la capacité maximale d'adsorption. Ils introduisent ainsi le coefficient de diffusion interne K_w , dans la relation :

$$C(t) = C_0 - K_w t^{1/2} \quad \text{où } K_w \text{ est la constante de diffusion interne de Weber} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Dans le cas contraire, Spahn (1975) et Schlünder (1986) introduisent le coefficient de diffusion externe (k_s) dans la formulation de la variation au cours du temps de la concentration de la phase gazeuse :

$$-\ln \frac{C(t)}{C_0} = \frac{k_s A_{\text{diff.}}}{V} t \quad \text{où } V \text{ est le volume du réacteur} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Ainsi, selon les conditions opératoires, on observe soit la cinétique de diffusion externe comme facteur limitant, soit celle de diffusion interne. On observe alors (Tableau 2. 4) des vitesses de transfert intra-poreuses du même ordre de grandeur pour l'ensemble des tissus que pour le grain (aux différences de structure poreuse près).

En revanche, les cinétiques de transfert externe sont toujours plus rapides pour les tissus que pour les grains. En effet, le terme cinétique $k_s \cdot A_{\text{diff.}}$ est fonction de la surface externe du matériau. Il est évident que celle des matelas fibreux est bien plus importante que celle des lits de grains. On peut estimer l'ordre de grandeur de la surface volumique d'un grain NC-60 de 1 mm de diamètre avec un tissu comme le WWP-3, en s'appuyant sur des données de caractérisation des matériaux telles que les diamètres de fils, de fibres et de grains, ainsi que les différentes porosités (cf. Tableau 1.1). Ainsi on trouve, une surface externe volumique comprise entre 10 et 20 mm⁻¹ pour le lit de grains et comprise entre 50 et 60 mm⁻¹ pour le tissu. L'ordre de grandeur du rapport des surfaces externes grain/tissu est bien celui du terme $k_s \cdot A_{\text{diff.}}$ des cinétiques de transfert externe.

	K_W ($\text{mg.m}^{-3}.\text{min}^{-1/2}$)	$k_s.A_{\text{diff.}}$ ($\text{m}^3.\text{min}^{-1}$)
Diffusion	interne	externe
	Acétone	
RS-13 (fibres)	2,0	17
WWP-3 (fibres)	2,5	24
VS-15 (fibres)	2,4	34
WKL-20 (fibres)	3,5	36
WRH-18 (fibres)	3,0	30
NC-60 (grains)	2,0	12
	Toluène	
RS-13 (fibres)	2,4	20
WWP-3 (fibres)	2,2	18
VS-15 (fibres)	2,3	18
NC-60 (grains)	2,3	16
	Dichlorométhane	
RS-13 (fibres)	3,0	63
WWP-3	2,5	58
VS-15 (fibres)	3,3	79
NC-60 (grains)	3,4	30
	Acide Acétique	
WWP-3 (fibres)	3,5	140
RS-13-V (fibres)	2,7	81
VS-15 (fibres)	4,5	124
NC-60 (grains)	1,1	19

Tableau 2. 4 coefficients de transfert externe et intra –poreux

Les études en réacteurs statistiques ont ainsi permis de mettre en évidence les bonnes propriétés d'adsorption des tissus de carbone activé, vis-à-vis de nombreux COV. Elles permettent aussi de disposer de données et de modèles d'adsorption qui seront utiles pour les simulations et les dimensionnements de systèmes d'adsorption en dynamique. Comparé à des grains, leurs capacités d'adsorption à l'équilibre sont équivalentes, les cinétiques de transfert externe sont plus rapides avec les tissus.

1.2 Électro-désorption

Les caractéristiques électriques des tissus laissent entrevoir la possibilité de chauffer ces matériaux par effet Joules et ainsi de régénérer le matériau des composés adsorbés. Dans ce cadre, nous avons étudié deux aspects : la qualité de l'échauffement du matériau et les caractéristiques de concentration et de débit du désorbat.

1.2.1 Chauffage électrique

La question essentielle est ici la maîtrise de l'échauffement du matériau et en particulier la distribution de température. Le premier constat des essais de chauffage est que la distribution de température est directement liée à l'homogénéité de l'activation du matériau et donc de surface spécifique et de volume poreux. En effet, lorsque localement l'activation est moindre, la densité de carbone est plus importante. La résistivité est alors plus faible. Sous une tension constante, l'intensité et donc la puissance dissipée est alors plus élevée. Le tissu est localement plus chaud (Figure 2. 3).

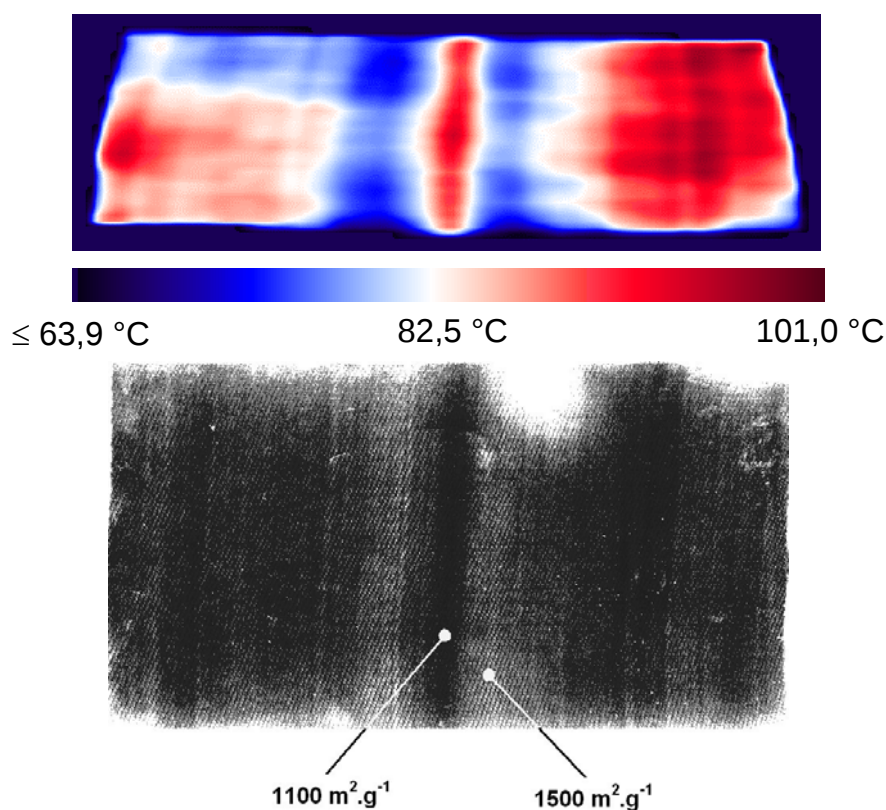


Figure 2. 3 Échauffement d'un tissu à l'activation inhomogène

L'étude sur de nombreux matériaux (Subrenat et Le Cloirec, 2003) a montré qu'à l'exception de deux matériaux, l'ensemble des tissus étudiés possédaient une bonne homogénéité d'échauffement. Un critère d'homogénéité (a_σ) a ainsi été défini. Il est donné par la relation :

$$\sigma(T) = a_\sigma (T - T_a) \quad \begin{array}{ll} \sigma(T) & : \text{l'écart-type de la distribution de température,} \\ T & : \text{la température moyenne du matériau,} \\ T_a & : \text{la température ambiante.} \end{array} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Une valeur inférieure ou égale à 0,2 de ce critère, permet d'envisager un chauffage de bonne qualité et assure la sécurité du système. Les écarts maximum de

température à leur surface n'excèdent pas alors 10°C (Figure 2. 4).



Figure 2. 4 Échauffement homogène d'une pièce de tissu

De plus, un modèle simple de pertes thermiques par rayonnement et convection naturelle a permis d'estimer la surface d'échange thermique d'une pièce de tissu. Cette surface d'échange (notée A_{th}) est donnée par la relation :

$$P = A_{th} \left[5,67 \cdot 10^{-8} (T^4 - T_a^4) + 2,16 (T - T_a)^{1,25} \right] \quad \begin{array}{ll} P & : \text{la puissance électrique dissipée} \\ T & : \text{la température du matériau} \\ T_a & : \text{la température ambiante} \end{array} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Pour tous les matériaux testés, cette surface d'échange a toujours été très proche de la surface de visuelle du média mis en œuvre.

1.2.2 Qualité du désorbat

Ici, il s'agit d'étudier la qualité du désorbat en fonction des conditions opératoires de régénération. L'objectif est ensuite d'optimiser ces conditions en termes de débit, de concentration et de durée. Le désorbat étant destiné à être retraité par condensation ou oxydation thermique, on cherchera à obtenir le débit le plus faible et la concentration la plus élevée possible, dans un temps de régénération raisonnable.

Pour ce faire, des adsorptions suivies d'électro-désorptions en système dynamique ont été réalisées (Subrenat et Le Cloirec, 2004) pour de nombreux tissus et de nombreux COV.

Les profils de concentration se présentent comme des pics de concentration dont la décroissance est ensuite plus ou moins rapide (Figure 2. 5). La vitesse de balayage du gaz vecteur est un paramètre particulièrement sensible. Si elle est trop élevée, le composé désorbé est dilué. Si elle est faible, la cinétique de transfert est ralentie. En

effet, avec ce mode de régénération, contrairement au chauffage par fluide caloporteur, le débit n'est pas directement corrélé à la cinétique de chauffe.

Ajoutée à la faible inertie thermique de ces matériaux, les régénérations sont de très courte durée, quelques dizaines de minutes pour désorber la quantité de solvant chargée sur l'adsorbant.

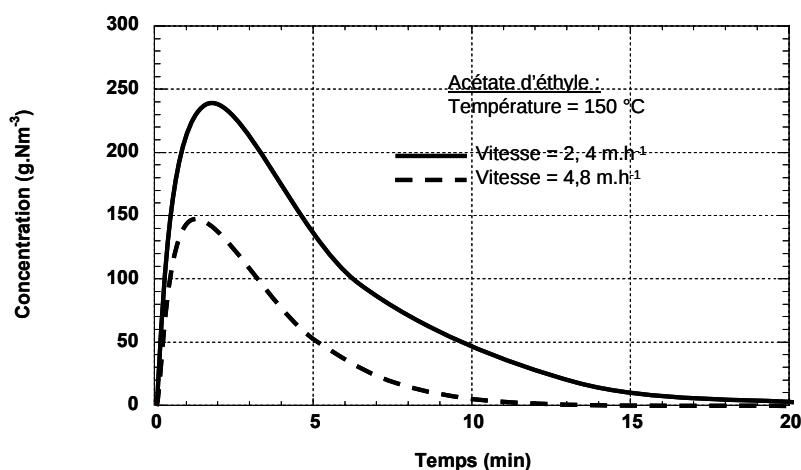


Figure 2. 5 Concentration du désorbat durant une phase de régénération

2 Transfert-réactions de composés odorants et/ou toxiques

L'étude des mécanismes de transfert et réactions de composés inorganiques et/ou toxiques est un très vaste sujet d'étude. Il est d'autant plus vaste que :

- la nature chimique des composés est variée ;
- la gamme de matériaux utilisables est large ;
- les mécanismes d'interactions-réactions sont pratiquement spécifiques à chaque couple adsorbant/composé et aussi nombreux et complexes que les conditions de traitements possibles.

Face à cette diversité, nous avons choisi de restreindre nos travaux à quelques composés ciblés et quelques matériaux en particuliers. La démarche est d'étudier les mécanismes réactionnels sur des matériaux relativement classiques, afin de les promouvoir par l'utilisation de nouveaux matériaux mieux formulés.

Les matériaux utilisés sont de deux natures différentes :

- des adsorbants vierges ;
- des adsorbants imprégnés d'une phase métallique.

Ils ont deux aspects différents :

- des formes granulaires,
- des formes textiles.

Les modes d'imprégnations utilisés sont de deux natures différentes :

- par immersion pour les grains et les tissus,
- par électro-déposition pour les tissus.

On peut observer que les études généralement menées sur ce sujet s'appuient sur des adsorptions en système dynamique. Pour approcher les mécanismes réactionnels et les facteurs influant sur les performances de traitement, nous avons choisi une autre méthodologie, qui est c d'abord sur des traitements en réacteur statique. Nous avons vu l'importance des cinétiques de transfert sur l'adsorption des COV, et l'intérêt de cinétiques rapides. Dans les cas de transfert avec réactions, intervient une étape supplémentaire dans le processus qui peut être une étape limitante. De plus, l'imprégnation peut éventuellement modifier la structure poreuse et l'accessibilité aux sites actifs, et de ce fait modifier la cinétique de transfert interne. C'est à ces questions que nous avons voulu essayer d'apporter des éléments de réponse.

Nous avons donc mené sur plusieurs années deux grandes études. L'une sur une gamme relativement large de composés, avec des charbons en grains. Ces travaux ont essentiellement servi à étudier l'influence de la charge minérale sur les cinétiques de transfert et à déterminer le facteur limitant du transfert.

Un autre programme a été conduit sur quelques composés modèles (H_2S et NH_3) avec l'objectif :

- d'approfondir l'étude des mécanismes réactionnels de ces deux composés ;
- de développer de nouveaux adsorbants : des tissus imprégnés par électro-déposition.

2.1 Grains de charbons actifs imprégnés en voie humide : influence de la charge minérale sur les cinétiques de transfert

Comme en traitement des COV, l'étude des propriétés de traitement des matériaux est faite par l'analyse des isothermes en réacteur statique et des cinétiques de transfert (Louvét, 2006). Des charbons actifs imprégnés, ou non, sont utilisés pour apprécier l'influence de la charge minérale (0 %, 5 % et 10 % en masse) sur le traitement de nombreux composés : acide cyanhydrique, acide chlorhydrique, chlore gazeux, phosgène, cyclohexane, sulfure d'hydrogène, ammoniac, dioxyde de soufre, oxyde d'éthylène, et acrylonitrile.

Les isothermes d'adsorption ont montré que la charge minérale permettait d'augmenter les capacités de traitement, induisant des mécanismes réactionnels des composés étudiés. L'exception prévisible est le cyclohexane simplement adsorbé. Dans ce cas, la charge minérale réduit le volume et la surface poreuse accessible.

L'étude des cinétiques de traitement réalisées à différentes concentrations initiales (typiquement entre 2,5 et 40 g.Nm⁻³) permet d'identifier le facteur cinétique limitant entre :

- le transfert externe,
- la diffusion intra-poreuse et les cinétiques réactionnelles.

Pour exemple, la concentration initiale en H₂S n'influe pas sur la cinétique globale de transfert (Figure 2. 6). Ceci montre que le facteur limitant est la cinétique d'oxydation/complexation, plus lente que la cinétique de transfert externe.

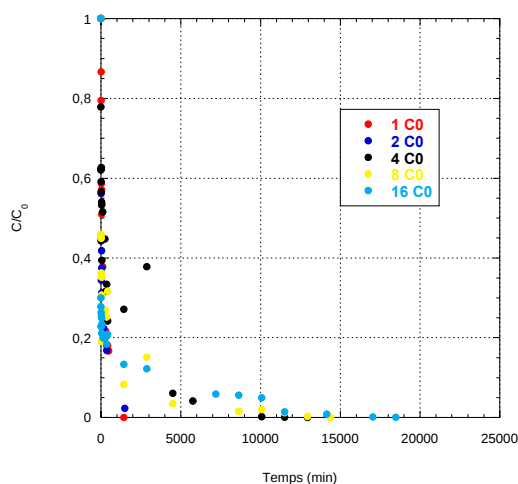
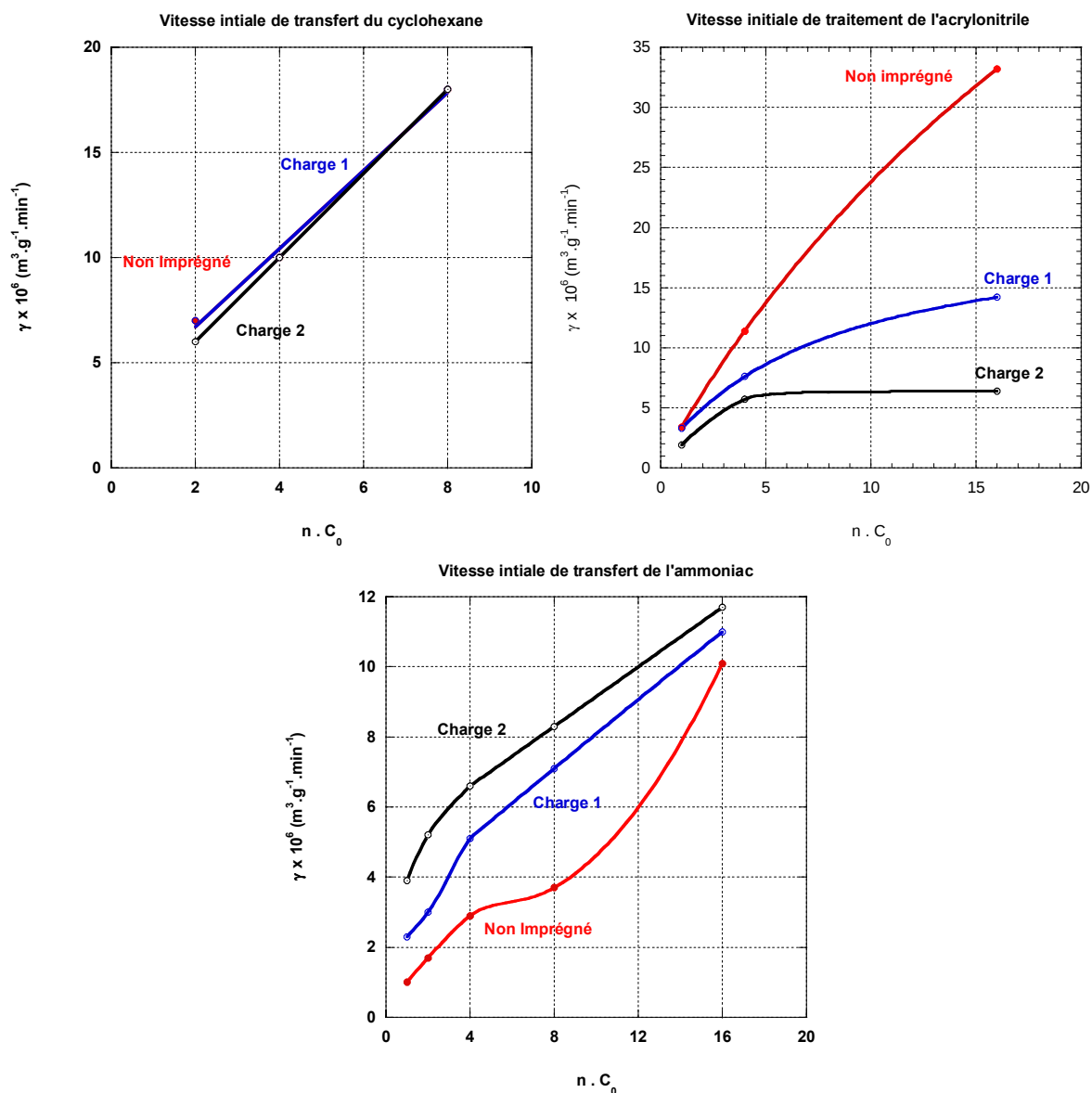


Figure 2. 6 Exemple de cinétiques de transfert de l'H₂S sur un charbon actif imprégné (C₀ = 2500 mg.Nm⁻³)

Pour illustrer la nature des informations obtenues au travers de ces cinétiques de traitement, la Figure 2. 7 présentent l'évolution de la vitesse initiale de traitement avec la concentration initiale de polluant dans le réacteur.

Ainsi la cinétique de transfert globale du cyclohexane est limitée par le transfert externe, sans influence de la charge minérale dans notre cas. Les cinétiques de transfert de l'acrylonitrile les plus rapides, sont obtenues avec le charbon non imprégné. Le transfert est donc plus rapide lorsque la porosité est laissée libre (sans charge minérale d'imprégnation). Dans ce cas, la diffusion moléculaire est facilitée du fait de l'ouverture et du diamètre des pores plus important. La vitesse de transfert augmente alors avec la concentration initiale. Le transfert externe est dans ce cas le facteur limitant. Lorsque la charge minérale est importante et aux concentrations élevées, la vitesse de transfert est

alors limitée par la diffusion intra-poreuse. La charge minérale et l'obstruction des pores ralentissent la diffusion de l'acrylonitrile dans la porosité.



**Figure 2.7 Vitesse initiale de transfert de quelques composés
(différentes charges minérales imprégnées et différentes concentrations initiales)**

L'étude des cinétiques de transfert de l'ammoniac montre que les cinétiques globales de transfert augmentent avec la charge minérale et avec la concentration initiale.

A forte concentration, on note que les vitesses de transfert sont pratiquement équivalentes pour les trois charbons. En effet, la réaction chimique est très rapide pour les matériaux imprégnés. La cinétique est donc liée à la vitesse de transfert. Pour le

charbon neuf, il y a peu de réaction chimique et la cinétique d'élimination est gouvernée à la fois par la réaction surface-ammoniac et par le transfert. Lorsque la concentration devient très importante, la résistance au transfert n'est plus une étape limitant dans le système, les écarts entre les différentes charges minérales s'amointrissent.

Ainsi, avec la connaissance des caractéristiques intrinsèques des charbons, l'étude des cinétiques de transfert dans différentes conditions opératoires ont permis d'approfondir la connaissance des facteurs influant sur les cinétiques de traitement. Les isothermes d'équilibre complètent ces données expérimentales pour infirmer ou confirmer les mécanismes réactionnels suggérés dans la littérature.

Prenons par exemple le cas exemplaire de l' H_2S (Figure 2. 8). Les cinétiques de transfert sont ralenties par la charge minérale. Les plus rapides sont donc obtenues avec le matériau non imprégné. Ceci s'explique par la surface très active du charbon non imprégné, due à la présence de groupements oxygénés de surface basiques. Néanmoins, les capacités de traitement augmentent bien évidemment avec la charge minérale. Entre 0 et environ 45 % d'humidité relative, la présence de vapeur d'eau ralentit la cinétique de transfert, en raison de la compétition à l'adsorption. Au delà, la formation d'un film liquide favorise alors un mécanisme de transfert plus rapide : la dissolution de l' H_2S en ion HS^- dans le film liquide.

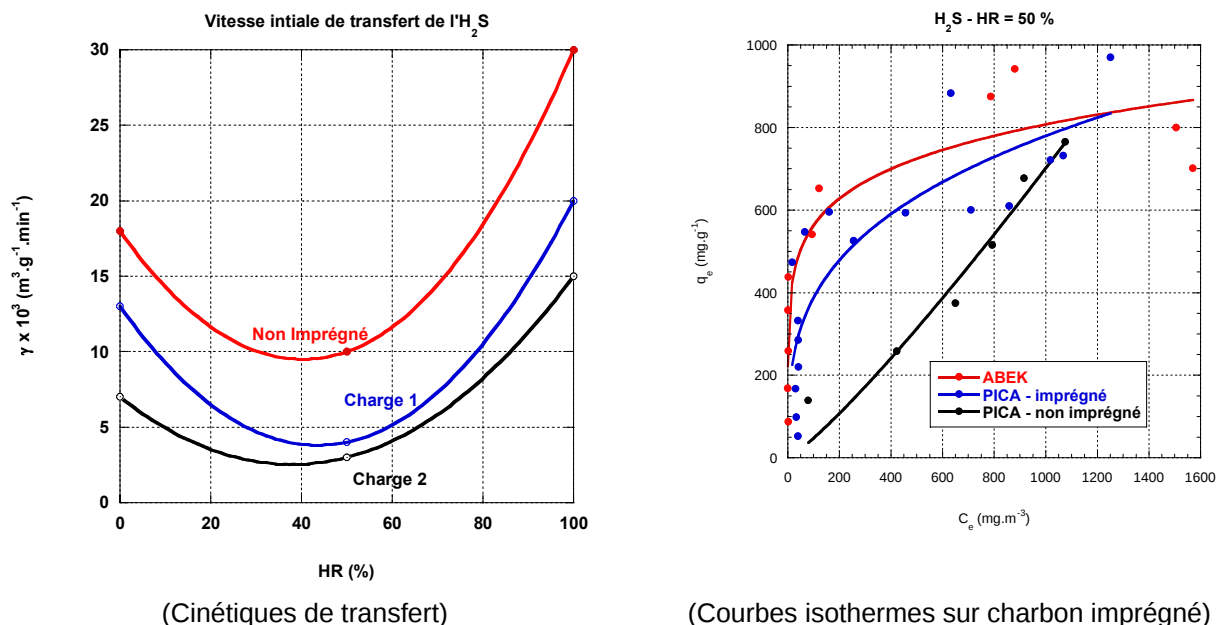


Figure 2. 8 Influence de l'humidité relative et de la charge minérale sur les cinétiques et isothermes de traitement de l' H_2S

Ainsi, l'analyse des cinétiques de transfert et des courbes isotherme ont permis de définir les mécanismes prédominants et les facteurs cinétiques limitant pour quelques composés. L'ensemble des résultats obtenus sont résumés et présentés dans le Tableau 2. 5.

Il apparaît très clairement que l'étape de diffusion interne, plus lente en présence d'une forte charge minérale, est souvent le facteur limitant de la cinétique globale de transfert. Cela est d'autant plus vrai que concentration en polluant est élevée.

Nous devons ainsi rompre avec certains réflexes et chercher à obtenir des cinétiques de transfert rapides autant que de la capacité de traitement importante. En traitement dynamique, la capacité à l'équilibre n'est en pratique pas atteinte. En revanche, des cinétiques plus rapides permettent des temps de séjours plus courts, des niveaux d'émissions plus bas et des épaisseurs critiques plus faibles.

Fort de ce constat, nous avons donc choisi d'étudier :

- l'utilisation de fibres de carbone activé à surfaces externes élevées, pour favoriser le transfert externe ;
- d'autres techniques d'imprégnations, moins pénalisantes d'un point de vue de la cinétique de transfert internes.

Mécanismes proposés	Cinétique
Ammoniac (NH₃)	
Réactions acido-basiques aux faibles concentrations. + adsorption par liaisons hydrogènes avec les autres aux fortes concentrations en NH ₃ . + Réactions acido-basiques en présence de groupements oxygénés acides. + Réactions d'oxydation en présence de sels métalliques.	- Contrôlée par l'étape de transfert en phase gazeuse et les réactions acido-basiques aux faibles concentrations. - Ralentie par la compétition avec l'eau aux fortes concentrations
Acrylonitrile (C₃H₃N)	
Polymérisation très exothermique (Absence de réaction chimique) Pas de réactions chimiques avec les sites actifs	- Gouvernée par la diffusion interne et l'accessibilité aux pores, ralentie par la présence d'une forte charge minérale
Oxyde d'azote (NO et NO₂)	
Peu d'influence de la charge minérale + Réaction d'oxydation du NO en NO ₂ catalysée par la présence d'eau et d'oxygène	- Gouvernée par la diffusion interne et l'accessibilité aux pores, ralentie par la présence d'une forte charge minérale.
Cyclohexane (C₆H₁₂)	
Simple adsorption sans influence de l'imprégnation	- Contrôlée par le transfert externe et interne (aux fortes concentrations), ralentie par la charge minérale.
Acide Cyanhydrique (HCN)	
Chimisorption et conversion Capacité de traitement augmente avec la charge minérale	- Gouvernée par l'étape de transfert en phase gazeuse
Oxyde d'éthylène (CH₄O)	
polymérisation accélérée par la présence d'oxydes et sels métalliques et les sels halogénés + réactions de décomposition en présence de carbone + Formation d'hydrates avec l'eau, pouvant boucher la porosité + réactions fortement exothermiques avec les groupements oxygénés acides et basiques	- Gouvernée essentiellement par le transfert externe et interne étant donné la rapidité des cinétiques de réactions. - Ralentie par la présence d'une forte charge minérale et aussi l'obstruction des pores par les hydrates formés.
Acide Chlorhydrique (HCl)	
réactions acido-basiques + réactions de complexation avec des oxydes métalliques	- Gouvernée par la diffusion interne et donc le diamètre des pores et leur accessibilité, ralentie par une forte charge minérale.
Oxyde de soufre (SO₃)	
réactions d'oxydation formant de l'acide sulfurique, favorisées par la présence d'eau (Consommatrice d'H ₂ O)	-
Chlore gazeux (Cl₂)	
Réaction conduisant à la formation de chlorure de carbone et d'acide chlorhydrique + Réactions avec des sels métalliques	-
Phosgène (COCl₂)	
Adsorption + réactions avec les sites hydroxyles de surface et les oxydes métalliques.	- Gouvernée par les cinétiques de transfert et de réactions.
Sulfure d'hydrogène H₂S	
(HR < 50 %) réaction oxydation et/ou complexation en présence d'une phase métallique.	- Contrôlée par l'étape d'adsorption.
(50 % < HR < 60 %) Adsorption compétitive + réactions d'oxydation en présence d'une phase métallique.	- Contrôlée par l'étape d'adsorption. - Plus lente en raison d'une compétition à l'adsorption avec l'eau.
Transfert dans le film liquide + dissolution dissociative + oxydation en présence d'une phase métallique (HR > 60 %)	- Contrôlée en atmosphère humide par l'étape de dissolution (plus rapide).

Tableau 2. 5 Mécanismes réactionnels et étapes limitantes des cinétiques de transfert de quelques composés

2.2 Tissus de carbone activé électro-imprégnés : influence de la texture du matériau et de la morphologie de l'imprégnant

Dans le cadre de cette étude, nous avons limité le nombre de composés étudiés, pour nous concentrer sur les mécanismes réactionnels, l'influence de la forme de l'adsorbant et de la méthode d'imprégnation. Le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3) sont les deux composés qui ont été choisis. Il s'agit là d'un gaz acide et d'un gaz basique couramment rencontrés dans les nuisances olfactives et les problèmes de sécurité. Ce sont aussi deux molécules cibles, de par la richesse et la complexité des mécanismes de transfert et de réactions dans lesquels elles peuvent être impliquées.

Nous avons pris le parti pris de ne pas nous attarder sur le choix de l'imprégnant, déjà très largement étudié, mais de nous attacher à l'étude de l'influence de la forme textile d'adsorbant et de celle de la méthode d'imprégnation.

Les travaux ont donc été conduits avec pour objectif :

- une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels de l' H_2S et de NH_3 en présence d'un adsorbant imprégné ;
- la formulation de matériaux imprégnés pour de meilleures performances de traitement.

2.2.1 Traitement de l' H_2S

L'élimination de l' H_2S sur charbons actifs en grain a été largement étudiée. Deux types de mécanismes sont proposés, suivant le taux d'humidité de la matrice gazeuse.

En atmosphère sèche et à pH supérieur à 4,5, il s'agirait de mécanismes d'oxydo-réduction catalytique (Cariaso et al., 1975 ; Furminsky 1997) favorisés par la présence de groupement oxygéné basique (Skokova et Radovic, 1996).

En atmosphère humide, une étape de dissolution dans le film liquide précède des mécanismes radicalaires (Klein et Henning, 1984 ; Adib et al., 1999 ; Bandoz, 1999)., formant des sulfates en milieu acide (Selleck et al., 1952) et des polysulfures en milieu basique (Steijns et al., 1976-a).

Le rôle auto-catalytique du soufre élémentaire formé reste un point de controverse. Alors qu'il est suggéré par certains auteurs (Kato et al., 1995 ; Steijns et al., 1976-b), il est réfuté par d'autres (Iwasawa et al., 1977 ; Coskun et Tolerson, 1980). Le dépôt de soufre est alors associé à une diminution de la surface poreuse et de l'activité catalytique de l'adsorbant, donc une baisse de capacité de traitement (Meeyo et al., 1997).

Il est évidemment très difficile d'obtenir des preuves directes d'un mécanisme réactionnel. C'est davantage en faisant varier les caractéristiques de l'adsorbant et de la matrice gazeuse et en mesurant alors les variations de capacités de traitement, que l'on peut fournir des exemples infirmant un mécanisme ou au contraire le confortant. Le

dosage des formes soufrées présentes dans la porosité des adsorbants après des adsorptions en réacteurs statiques a été un élément nouveau dans la compréhension des mécanismes réactionnels (Le Leuch, Subrenat et Le Cloirec, 2003).

Ainsi, de nombreuses cinétiques de transfert et équilibre adsorption ont été réalisées, faisant varier :

- les propriétés physicochimiques de l'adsorbant et la composition de la matrice gazeuse ;
- les méthodes d'imprégnation, le taux et la nature de la charge minérale.

Les résultats ont en premier lieu permis de confirmer certains mécanismes réactionnels (Le Leuch, 2003).

Afin d'observer un éventuel rôle catalytique du soufre, (exemple Figure 2. 9) des points d'isotherme (notés iso 2) sont réalisés avec l'échantillon de matériau ayant servi au point noté iso 1, après avoir été dégazé. Elles montrent l'effet auto-catalytique du soufre formé, effet obtenu à partir de 2 mmol de H_2S adsorbé, et inhibé en présence d'eau. Ainsi, les effets du soufre formé peuvent être très différents selon le taux d'humidité, la charge en soufre, mais aussi selon les caractéristiques de l'adsorbant. Dans un premier temps, lorsque le dépôt de soufre augmente, l'activité des matériaux à faible capacité intrinsèque oxydante augmente aussi.

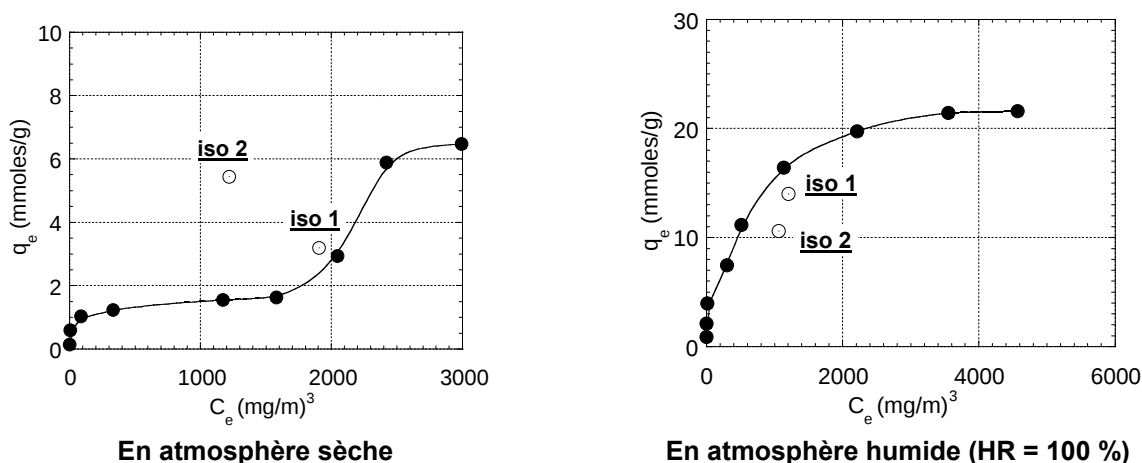


Figure 2. 9 Exemple d'isothermes obtenues avec un tissu de carbone activé non imprégné

L'activité du soufre formé est confirmée par la présence de cristaux orthorhombiques S_8 à la surface de la fibre (Figure 2. 10).

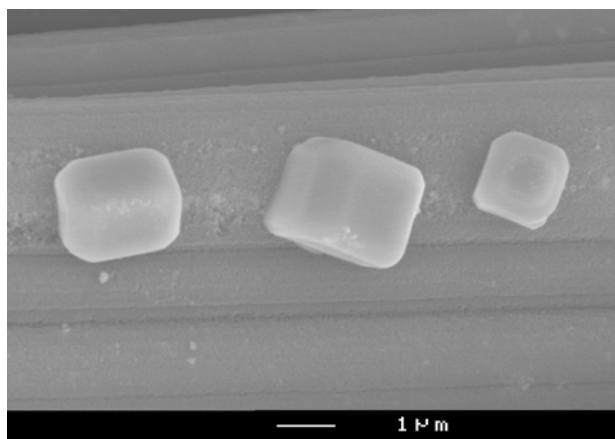


Figure 2. 10 Observation en Microscopie Electronique à Balayage de cristaux de soufre formé en surface des fibres

Le dosage des sous-produits soufrés (Figure 2. 11) aura aussi contribué à conforter quelques mécanismes. Les bilans molaires du soufre montrent une proportion moins importante de produits de réaction sur tissus vierges que sur tissus imprégnés. Pour ces derniers, les proportions en ions sulfates sont plus importantes au détriment de la formation du soufre élémentaire. Ainsi les composés métalliques constituent des sites actifs dans la réaction d'oxydation de l' H_2S et plus particulièrement dans l'oxydation du soufre formé. Enfin, on aura observé des taux de conversion plus importants avec les tissus électro-imprégnés qu'avec ceux imprégnés en voie humide. Les capacités de traitement et les taux de conversion des matériaux non imprégnés sont d'autant plus élevées que leur pH de surface est grand.

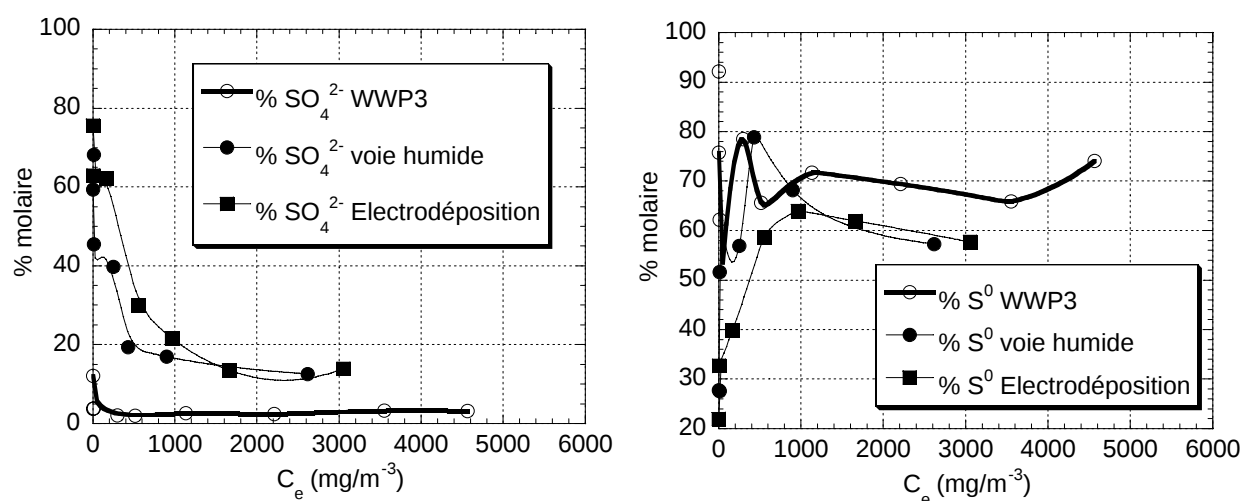
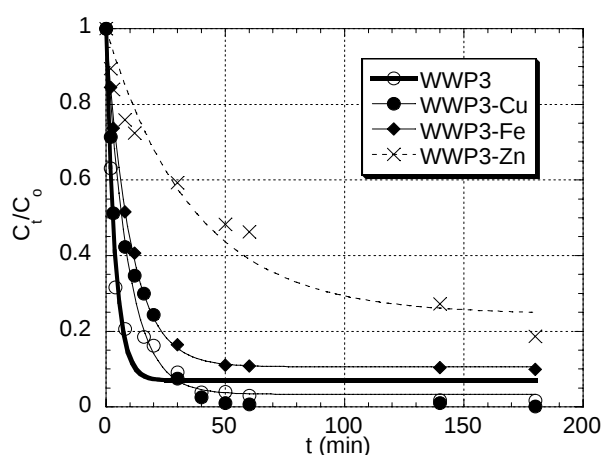


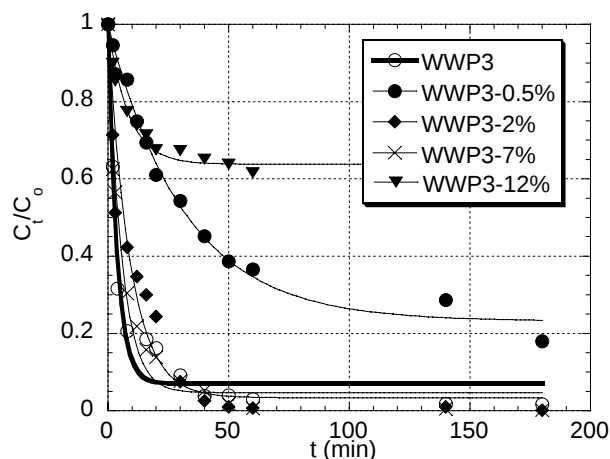
Figure 2. 11 Bilan du soufre

Les cinétiques de traitement, comme celles présentées sur la Figure 2. 12, peuvent être modélisées par une équation simple basé sur un modèle d'ordre premier :

$$C(t) = C_e (1 - e^{-t/\tau}) \quad \begin{array}{ll} C_e & : \text{la concentration en H}_2\text{S finale} \\ \tau & : \text{le temps caractéristique de la cinétique globale} \end{array} \quad \text{Eq. 2.10}$$



**Imprégnation en voie humide à 2 % massique
activé à 200°C**



Imprégnation en voie humide de cuivre

Figure 2. 12 Cinétiques de traitement de l'H₂S sur tissu de carbone activé imprégnés en voie humide

Le Tableau 2. 6 rassemble quelques valeurs de ce temps caractéristique pour différents matériaux et conditions opératoires. Le lecteur pourra y trouver les arguments quantitatifs qui montrent que :

- La cinétique de transfert externe n'est pas le facteur limitant.
- La présence d'oxygène accélère les cinétiques de traitement, favorisant les réactions d'oxydation de l'H₂S (1). Le taux de conversion de l'H₂S augmente en effet avec le taux d'oxygène (Meeyoo et al., 1997).
- Une humidité relative de 50 % accélère les cinétiques pour les matériaux à faible diamètre de pores (2) où une condensation est possible, contrairement aux adsorbants à diamètre de pores plus élevés (3).
- Les cinétiques réactionnelles sont plus rapides avec le Cuivre (4).
- La température d'activation ne modifie pas de façon significative les cinétiques. Celles-ci sont sans doute gouvernées par l'étape de transfert interne (5).
- Entre 0 et 7 % massique, les cinétiques sont d'autant plus rapides que la charge minérale est importante, au-delà de 7 %, c'est le moindre accès aux pores qui ralentit

la cinétique (6).

	Azote	Air sec	Air humide (HR : 50%)
	Non imprégnés		
RS-13	11,6⁽¹⁾	5,8^{(1) (2)}	16,6⁽³⁾
VS-15	8,6⁽¹⁾	5,1^{(1) (3)}	12,3⁽³⁾
NC-60	14,0⁽¹⁾	5,4^{(1) (3)}	13,1^{(2) (3)}
WWP3	7,9	5,0^{(2) (7)}	3,6^{(2) (7)}
	Imprégnation en voie humide		
WWP3-Fe-2%-200°C			10,3⁽⁴⁾
WWP3-Zn-2%-200°C			36,5⁽⁴⁾
WWP3-Cu-2%-200°C		26,5⁽⁷⁾	19,1^{(4) (7)}
WWP3-Cu-0,5 %-200°C			31,6⁽⁶⁾
WWP3-Cu-2 %-200°C			9,1⁽⁶⁾
WWP3-Cu-7 %-200°C			5,7⁽⁶⁾
WWP3-Cu-12 %-200°C			8,4⁽⁶⁾
WWP3-Cu-2%-100°C			15,5⁽⁵⁾
WWP3-Cu-2%-200°C			19,1⁽⁵⁾
WWP3- Cu-2%-300°C			19,6⁽⁵⁾
	Electro-imprégnation		
WWP3-Cu-ELEC-2%-200°C		6,1⁽⁷⁾	3,1⁽⁷⁾

Tableau 2. 6 Temps caractéristique de cinétiques de traitement de l'H₂S
 nomenclature : adsorbant-imprégnant-charge-température d'activation
⁽ⁿ⁾ : commenté dans le texte

Le fait le plus remarquable est sans aucun doute celui de retrouver une cinétique de traitement aussi rapide avec le tissu électro-déposé (7) qu'avec le matériau non imprégnés. En revanche, à même charge minérale, l'imprégnation en voie humide a pour conséquence un ralentissement important du transfert. L'imprégnation par électro-déposition conduit à la formation de particules plus petites et mieux dispersées que l'imprégnation en voie humide. Ainsi, la porosité reste accessible, la surface de catalyseur plus importante.

2.2.2 Traitement de l'ammoniac

La démarche adoptée dans l'étude du traitement de l'ammoniac est similaire à celle de l'H₂S. Des cinétiques de transfert et des équilibres d'adsorption sont réalisés avec différentes matrices gazeuses, et pour différents adsorbants non imprégnés, imprégnés par différentes phases métalliques et différents mode d'imprégnation. Les valeurs du temps caractéristiques des cinétiques et les paramètres d'équilibres du

modèle de Langmuir-Freundlich sont rassemblés dans le Tableau 2. 7.

	τ (min)	q_m (mg.g ⁻¹)	b_0 (m ³ .mg ⁻¹) ^{1/n}	1/n
Air Humide				
WWP3	15,8	73	3,56.10⁻⁴	1,05
WWP3-Zn-2%-300°C	2,4	120	1,89.10⁻⁶	1,94
WWP3-Fe-2%-300°C	9,3	154	2,57.10⁻⁵	1,81
WWP3-Cu-2%-300°C	16,6	97	0,0013	0,61
WWP3- Fe-7%-300°C	8,4	199	2,62.10⁻⁶	2,02
WWP3- Fe-12%-300°C	7,7	215	2,50.10⁻⁷	2,60
WWP3-Fe-2%100°C	9,3	119	1,31.10⁻⁸	2,99
WWP3-Fe-2%200°C	6,9	139	8,08.10⁻¹⁰	3,45
WWP3-ELEC-Fe-2%-300°C	16,4	204	1,102.10⁻⁶	2,06
Air Sec				
WWP3	16,4	64	1,758.10⁻⁴	1,18
WWP3-Fe-2%-300°C	11,1	233	2,548.10⁻³	0,79
WWP3-ELEC-Fe-2%-300°C	7,1	487,5	5,45.10⁻⁴	0,85

Tableau 2. 7 Paramètres de modélisation des cinétiques et équilibres d'adsorption de l'ammoniac
(nomenclature : adsorbant-imprégnant-charge-température d'activation)

Les conclusions essentielles de cette étude sont que :

- La capacité de traitement d'un tissu non imprégné croît avec la concentration en fonctions acides de surface.
- L'imprégnation de la phase métallique augmente pour beaucoup la capacité de traitement d'un matériau ;
- la cinétique de transfert est d'autant plus rapide que la charge minérale est élevée (entre 0 et 12 %) ;
- La capacité de traitement augmente avec la température d'activation de la phase métallique.

Ces constats, très différents de ceux faits pour l'H₂S, nous ont conduits à quelques hypothèses sur les mécanismes réactionnels de l'ammoniac. Le mécanisme privilégié est sans doute une de complexation de l'ammoniac sur le fer. Il se forme d'autant plus de complexes que la surface de fer est importante au sein de la porosité. Cette réaction serait le facteur limitant de la cinétique de transfert, et non celle de diffusion interne. Néanmoins, au fur et à mesure de la formation du complexe, la structure poreuse en est modifiée. Ainsi, les cinétiques sur les matériaux électro-imprégnés sont moins rapides que sur les imprégnés en voie humide, mais leur capacité de traitement sont supérieures (Figure 2. 13).

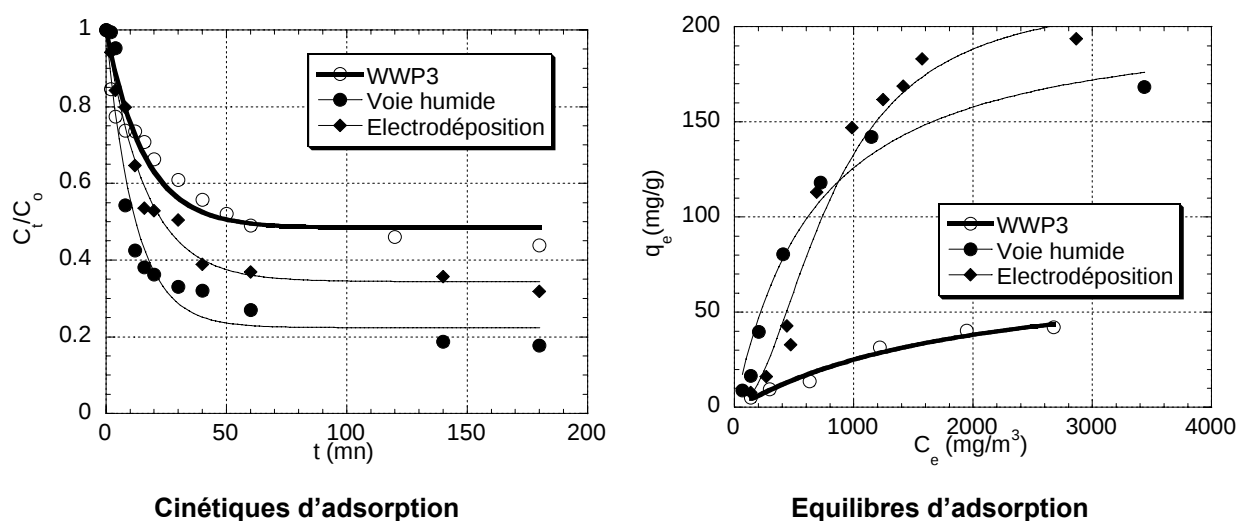


Figure 2. 13 Adsorption d'ammoniac en réacteur statique sur tissu imprégné de Fer à 2% activé à 300°C en atmosphère humide (HR=50%)

3 Traitement combiné molécules particules

Les matériaux formulés pour cette application ont la particularité d'être composés de fibres de différentes natures dont des fibres non poreuses et donc inertes d'un point de vue de l'adsorption.

L'expérience acquise dans les domaines du traitement des COV et des composés toxiques sur matériaux fibreux, aura permis de cibler rapidement le champ d'étude en traitement combiné. D'un point de vue du traitement des COV, aspect auquel je me suis le plus attaché, les points essentiels étudiés concernent en premier lieu les aspects matériaux avec :

- L'impact du mélange de fibres sur les cinétiques de transfert ;
- les épaisseurs critiques de ces matériaux, qui doit rester faible pour des questions de pertes de charges en traitement des particules ;
- les niveaux d'émission en adsorption dynamique, celles-ci pouvant être impactées par la présence de fibres non poreuses.

Les domaines d'applications du traitement combiné nous ont conduits à nous intéresser à des domaines plus faibles de concentration que celle du traitement des émissions industrielles de COV.

D'un point de vue de la filtration particulaire, l'essentiel du travail consiste à évaluer l'impact des paramètres de formulation du média sur les efficacités de filtrations, en commençant évidemment par des matériaux non tissés 100% fibres de carbone activé

(noté FC). A ce stade des travaux, le comportement en adsorption et en filtration des matériaux sont étudiés conjointement mais séparément.

3.1 Étude de l'adsorption sur médias combinés

La même démarche d'étude en réacteur statique que celle déployée pour l'étude de l'adsorption de COV, et des transferts et réactions de composés toxiques, est ici mise en œuvre. Cependant, l'accent est mis ici sur l'étude d'une grande variété de matériaux et non de composés. Nous avons donc choisi le toluène comme molécule modèle.

Ainsi, l'étude sur les différents matériaux (présenté au chapitre I) montre que :

- les vitesses de transfert global ne sont pas affectées par la présence de fibres autres que les fibres adsorbantes ;
- les fibres adsorbantes conservent leur capacités intrinsèques d'adsorption, cela malgré les traitements liés à la fabrication du matelas fibreux, et aux interactions avec les autres fibres ;
- La porosité des fibres est en revanche obstruée par la présence d'amidon dans le mélange fibreux.

Les équilibres d'adsorption révèlent des capacités de traitement élevées (quelques dizaines de mg/g) à des concentrations de quelques mg.m⁻³. Cela est confirmé par les adsorptions en système dynamique (Tableau 2. 8).

V (m.s⁻¹)	0,37		0,37	
C₀ (mg.m⁻³)	38		307	
HR (%)	14		50	
	q_p (mg.g⁻¹)	q_{sat} (mg.g⁻¹)	q_p (mg.g⁻¹)	q_{sat} (mg.g⁻¹)
FC-10	149	195	92	249
FC-12	140	192	173	264
FC-15	166	207	200	291
WWP-3	154	223	105	238
WRH-18	104	166	88	208
WKL-20	127	235	20	214

Tableau 2. 8 Capacité d'adsorption de différents médias carbonés vis-à-vis du toluène

Une chute très importante des capacités d'adsorption avec l'humidité relative est observée, d'autant plus que la concentration traitée est faible (Tableau 2. 9).

V (m.s ⁻¹)	0,37		0,37	
C ₀ (mg.m ⁻³)	38		38	
HR (%)	14		50	
	q _p (mg.g ⁻¹)	q _{sat} (mg.g ⁻¹)	q _p (mg.g ⁻¹)	q _{sat} (mg.g ⁻¹)
FC-10	149	195	72	154
FC-12	140	192	59	140
FC-15	166	207	67	140

Tableau 2. 9 Effet de l'humidité relative sur les capacités d'adsorption en dynamique

Il est bien évident pour garantir une qualité d'adsorption optimale, la plus grande proportion de fibres activées est souhaitable. Les adsorptions en dynamique indiquent des percées immédiates pour des taux inférieurs à 30 % de fibres de carbone activé. Pour exemple, la percée du matériau référencé CA20-R80, à 20 % de fibres de carbone activé, est immédiate (Figure 2. 14).

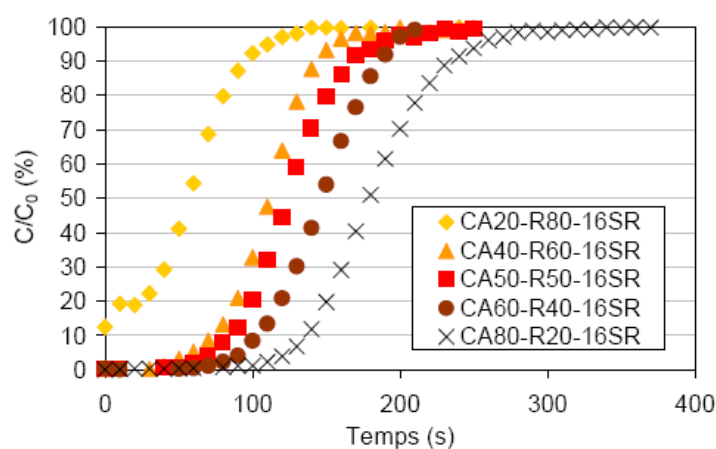


Figure 2. 14 Courbe de percée en fonction de la teneur en fibre de carbone activé (de 20 à 80 %)

Dans tous les cas, la proportion de fibres de carbone activé est suffisante, l'épaisseur critique des médias est toujours inférieure à l'épaisseur d'une couche du matériau, comme en témoignent les quelques exemples donnés dans le Tableau 2. 10.

Média	h_0 (mm)	Epaisseur 1 couche (mm)
FC-10	0,3	1,8
FC-12	0,6	2,55
FC-15	0,5	2,6
CA30-FV70-150	0,2	1,2
CA30-FV70-75	0,8	0,65
CA40-R60	$\leq 0,1$	0,442
CA60-R40	$\leq 0,1$	0,493
CA50-R15-PET35	0,3	0,487

Tableau 2. 10 Epaisseur critique de quelques média non –tissé

3.2 Étude de la filtration sur médias combinés

Un média filtrant se caractérise par :

- son efficacité de filtration en fonction de la nature et de la taille des particules,
- l'évolution de la perte de charge en fonction de la quantité de particules collectées.

Évidement, on recherche toujours :

- les niveaux de pertes de charge les plus bas,
- des efficacités les plus élevées possibles,
- une durée de vie du filtre (conditionnée par une valeur maximale de perte de charge) compatible avec les contraintes économiques et techniques de l'application.

Un grand nombre de matériaux sont donc testés, afin de pouvoir définir quels sont les paramètres de fabrication qui influent sur les pertes de charge et l'efficacité de filtration.

Nous avons donc 3 familles de matériaux non tissé

- Les feutres (FC) 100 % fibres de carbone activé
- Les mélanges Fibres de Carbone Activé (CA) et fibres cellulosiques de résineux (R), à différents ratios massiques, avec différents degrés de raffinage des fibres de résineux, avec ou sans amidon ou fibres synthétiques
- Les mélanges Fibres de Carbone activé et Fibres de Verres (FV).

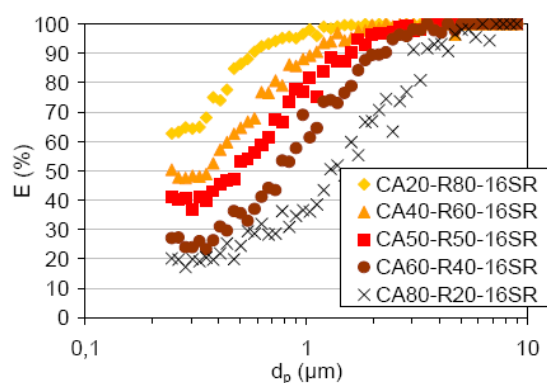
Il est à noter que le seuil de coupure de l'ensemble des médias, tissés et non tissés, 100 % fibre de carbone activé ou fibres mélangées est aux environs de 3 μm . Ainsi, les discussions qui suivent concerne la collection de particules d'un diamètre

compris typiquement entre 0,3 et 3 μm .

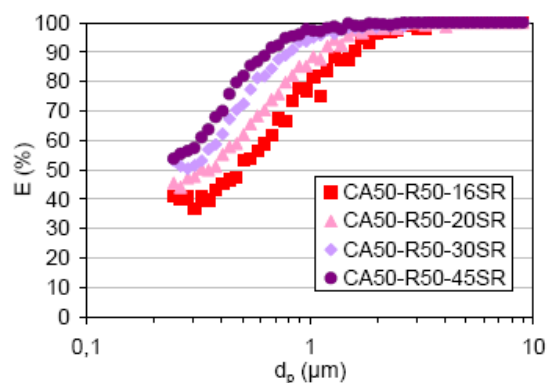
Les efficacités de filtrations mesurées expérimentalement sont directement liées à l'ouverture des pores inter-fibres. Plus cette porosité est fermée, plus l'efficacité est élevée. Ainsi pour les matériaux tissés, c'est la porosité inter-fils très grande qui pénalise ce type de matériaux. Les médias non tissés 100 % fibres de carbone ont ensuite les efficacités les plus faibles. Les papiers incluant des fibres de verre, dont les ouvertures de pore sont les plus faibles, sont les plus efficaces en filtration. Leurs pertes de charge sont de fait les plus élevées.

On aura ainsi pu observer que l'efficacité de filtration augmente lorsque :

- la proportion de fibres de carbone activé diminue,
- le degré de raffinage est plus élevé.



Effet de la proportion de fibres de carbone



Effet du degré de raffinage des fibres de résineux

Figure 2. 15 Efficacité de filtration de différents médias

De même, le niveau de perte de charge augmente avec le degré de raffinage, en raison d'un plus grand nombre de liaisons inter-fibres fermant la structure. Il diminue avec une plus grande proportion de fibres de carbone, ouvrant davantage les pores.

Le Tableau 2. 11 présente les meilleures valeurs d'efficacité initiale globales, obtenues avec les différentes familles de matériaux.

Média	E_{ini} (%) numéraire	Δp_{ini} à $0,05 \text{ m.s}^{-1}$
Feutre 100 % Ca	74	195
Tissu 100 % CA	54	76
Papier CA30-FV70-75	98,6	596
Papier CA50-FV50-75	68	111

Tableau 2. 11 Meilleure performance en filtration de quelques familles de matériaux

Ainsi, il a été possible de relier les paramètres de fabrication du média à ceux de la structure du matériau dont découlent directement les propriétés d'usage à savoir :

- la capacité d'adsorption du média combiné en fonction du taux de fibres de carbone activé ;
- Les efficacités de filtration associées aux pertes de charge du médias, en fonction de la nature des fibres non adsorbantes, de leur qualité et de leur proportion.

4 Conclusion

L'exploration des propriétés d'usage de nos matériaux, éclairée par la connaissance de leurs caractéristiques intrinsèques (Figure 2. 16), a permis :

- d'optimiser les choix et les formulations des médias en vue d'une application spécifique ;
- de définir les contours de chacun des domaines d'utilisation ;
- d'établir des lois de comportement de certaines propriétés physiques, qui seront utiles à l'étude des mises en œuvre et au dimensionnement des systèmes ;
- d'évaluer l'intérêt apporté par un nouveau matériau dans chacun des domaines d'utilisation envisagé.

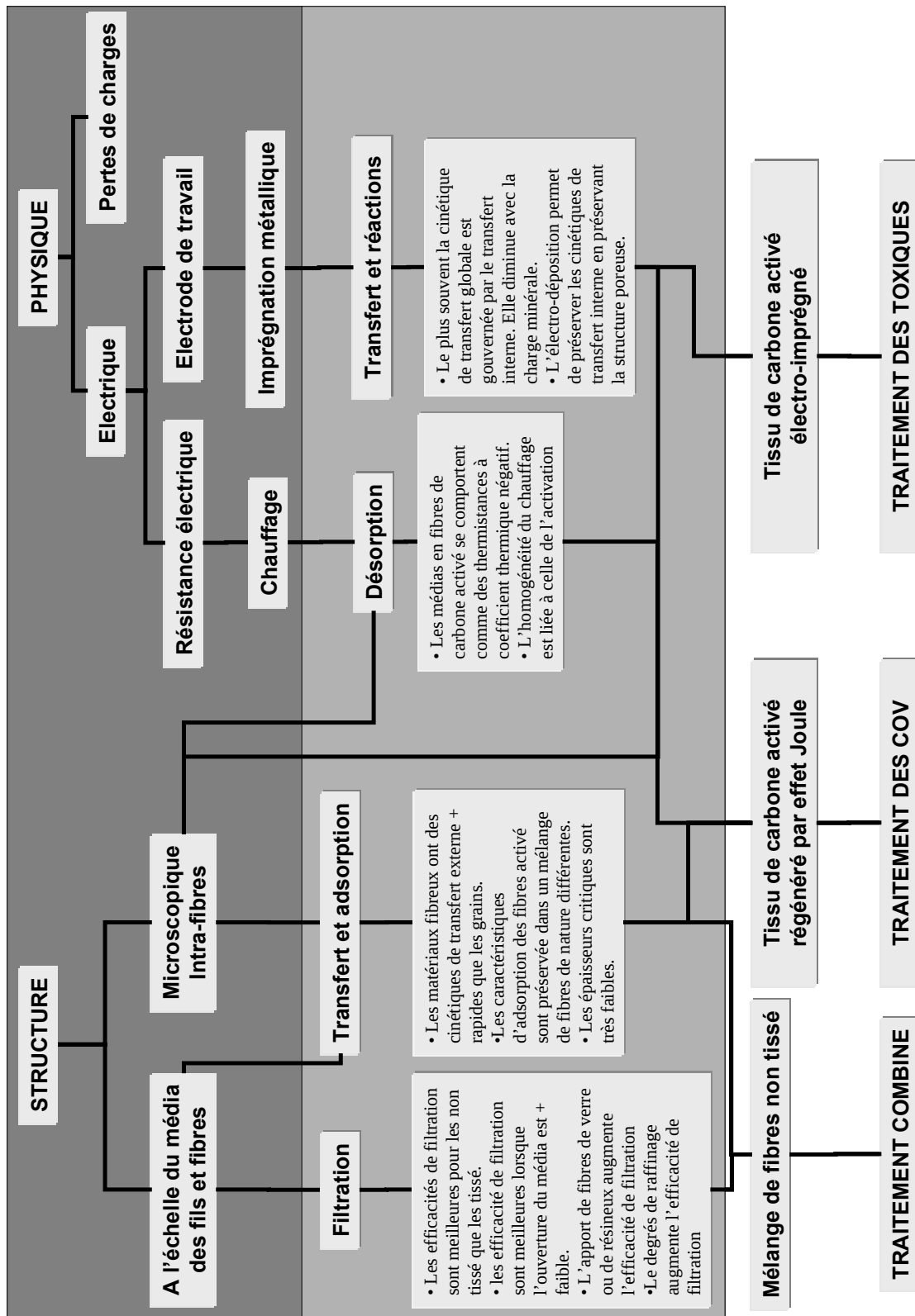


Figure 2. 16 Caractéristiques intrinsèques des matériaux et leurs propriétés d'usage

L'étude des mécanismes physico-chimiques a montré que :

- les matériaux fibreux possédaient des cinétiques de transfert externe 3 à 6 fois plus rapide que les matériaux granulaires, en raison de leur grandes surfaces externe ;
- les cinétiques de diffusion interne était le plus souvent l'étape limitante ;
- la morphologie de la phase métallique imprégnée modifiait la cinétique globale de traitement par transfert/réactions des composés inorganiques ;
- les efficacités de filtration étaient directement liées aux caractéristiques de porosité inter-fibres du média.

Des liens ont ainsi pu être établis entre les caractéristiques des matériaux et leurs propriétés d'usages. Cela a permis de clairement dédier une famille de matériau à une application particulière.

Pour le traitement des COV, l'utilisation des tissus de carbone activé est envisageable en raison de leurs bonnes propriétés d'adsorption et de régénération par courant électrique

Pour le traitement des composés toxiques et inorganiques sur charbons imprégnés, il a été montré que le plus souvent, l'accès aux sites actifs était le facteur limitant des cinétiques de transfert. L'électro-déposition d'une phase métallique comme mode d'imprégnation est alors apparue comme préservant la porosité du support poreux et donc la vitesse de transfert interne.

En traitement combiné, il a été possible de formuler des médias aux propriétés d'adsorption et de filtration prometteuses.

Le génie des procédés consiste à adapter des méthodes développées en laboratoire, à un usage industriel.

Chapitre 3

Mise en œuvre des matériaux et applications industrielles

S i le travail réalisé sur les aspects matériaux et propriétés d'usage permet entre autre de déterminer les choix de matériaux pertinent au regard d'une application envisagée. L'étude de la mise en œuvre prépare à leur utilisation dans des systèmes industriels. Ici, l'objet des travaux est le développement de procédés de traitement, et de sa mise à l'épreuve des conditions de l'application.

1 Les différents aspects de la mise en œuvre

L'étude de la mise en œuvre des matériaux est une étape de plus vers l'application. Elle permet de passer de l'éprouvette de laboratoire au système industriel. Comparé à l'étude des propriétés d'usage, l'échelle d'expérimentation, les outils et moyens d'investigation sont différents. Les aspects liés au traitement dynamique et en continu d'un effluent sont maintenant abordés.

Les questions posées sont d'une autre nature. Alors que l'on se demandait quelles étaient les caractéristiques induisant telles propriétés, les questions liées à la mise en œuvre sont d'un autre ordre :

Quelle vitesse de passage du fluide peut-on accepter dans le matériau ?

Quelle épaisseur de matériau doit-on mettre en œuvre ?

Comment réduire les niveaux de pertes de charge ?

Une géométrie de filtre ne dégrade t-elle pas l'efficacité intrinsèque du matériau ?

Ayant chauffé des pièces de tissus de quelques dizaines de cm^2 , sera-t-il possible d'en chauffer plusieurs dizaine de m^2 ?

Voilà donc les enjeux des études concernant la mise œuvre des médias.

Les matériaux envisagés sont des médias fibreux qu'il faut agencer dans le système sous forme de filtres, traversés par le fluide. Le premier aspect étudié concerne donc les questions liées au traitement dynamique. L'étude de la structure de l'écoulement dans des géométries complexes permettra dans un deuxième temps d'évaluer et

d'optimiser des conceptions de filtres. Enfin, l'application spécifique du traitement des COV nécessite de prendre en compte les aspects électriques dans la mise en œuvre des tissus de carbone activé.

L'application et ses contraintes spécifiques obligent à orienter et cerner les études dans un cadre relativement restreint. Cela doit aussi être le moyen de développer et de valider des outils plus génériques d'investigation et de modélisation. Ceux-ci permettent des explorations paramétriques sur toutes sortes de géométries de filtres, ainsi que la conception et le dimensionnement de procédés pour de très nombreuses applications particulières.

1.1 Le traitement en système dynamique

1.1.1 Que deviennent les capacités de traitement de médias fibreux ?

Dans les procédés industriels utilisant des matériaux poreux granulaires, il est habituel de mettre en œuvre des hauteurs de garnissage de quelques mètres. Ceci est impensable avec des adsorbants se présentant sous la forme de médias fibreux, caractérisé par des épaisseurs très faibles (inférieure au millimètre). La question essentielle est donc :

Combien de couches de médias va-t-il falloir mettre en œuvre dans le système ?

La réponse est obtenue par une approche expérimentale. Les couches de tissu sont donc disposées transversalement au flux (Figure 3. 1). Les paramètres influents (vitesse superficielle, humidité, concentration) sont parfaitement contrôlés.

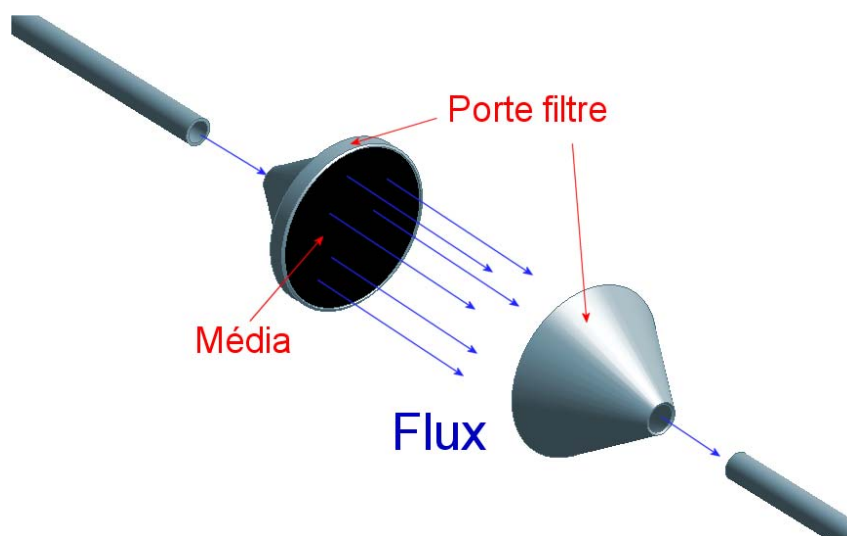


Figure 3. 1 Schéma de principe des adsorptions en dynamique

Rappelons qu'un temps de percée est donné par le rapport entre le flux massique de solvant et la capacité d'adsorption de la masse de d'adsorbant mise en œuvre. Mais pour atteindre ce temps de percée avec un niveau de rejet non significatif, une épaisseur minimale de matériau (h_0) doit être traversée (Figure 3. 2).

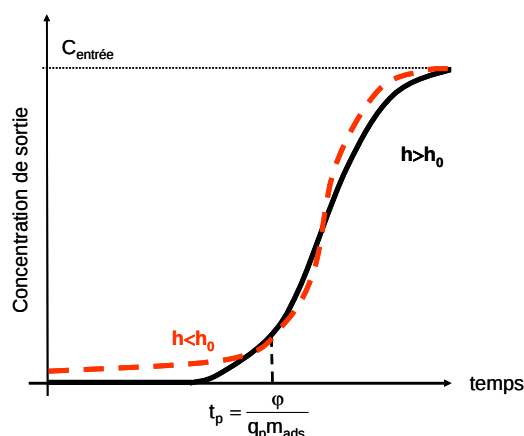


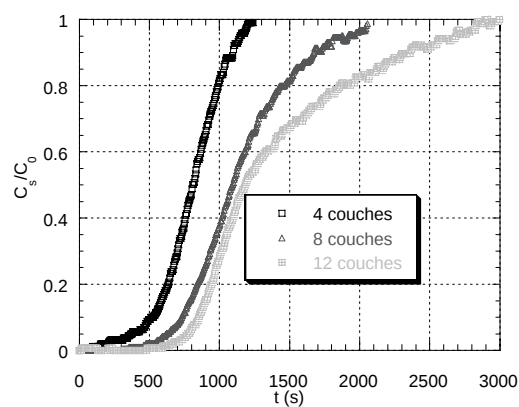
Figure 3. 2 Courbes de percée et épaisseur critique

L'épaisseur critique est ainsi définie comme l'épaisseur pour un temps de percé égal à 0. Elle est donnée par le model d'Adams-Bohart :

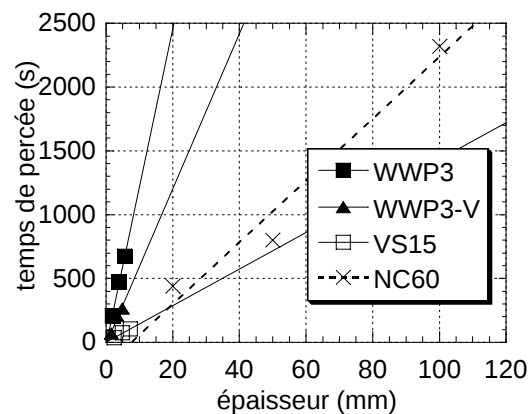
$$t_p = \frac{q_0}{U_0 C_0} (h - h_0) \quad \text{Eq 2.8}$$

t_p : le temps de percée (s).
 q_0 : la capacité maximale d'adsorption du matériau en dynamique (mg.m^{-3}).
 U_0 : la vitesse débitante (m.s^{-1}).
 h : l'épaisseur d'adsorbant mis en œuvre (m).
 C_0 : la concentration en COV (mg.m^{-3}).

Ainsi, le tracé du temps de percée en fonction de l'épaisseur d'adsorbant traversée (Figure 3. 3) permet d'évaluer l'épaisseur critique pour un couple composé/adsorbant.



Adsorption dynamique d'H₂S sur WWP-3



Temps de percée VS épaisseur d'adsorbant

Figure 3. 3 Epaisseur critique pour l'adsorption d'H₂S

Le Tableau 3. 1 présente des valeurs d'épaisseurs critiques obtenues pour quelques composés et adsorbants.

	Epaisseur critique h_0 (mm)	Epaisseur d'une couche	Nombre de couches minimum
Acétone ($C_0 = 2 \text{ g.m}^{-3} - U_0 = 0,1 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP-3	1,7	0,47	4
RS 13	1,9	0,61	4
VS-15	2,1	0,61	4
NC-60	44,0	-	-
Acide acétique ($C_0 = 1 \text{ g.m}^{-3} - U_0 = 0,1 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP-3	1,20	0,47	3
RS 13	0,80	0,61	2
VS-15	1,22	0,61	2
NC-60	18,0	-	-
Tétrachloréthane ($C_0 = 1,2 \text{ g.m}^{-3} - U_0 = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP-3	1,2	0,47	3
WRH-18	1,4	0,41	4
WKL-20	1,7	0,42	4
NC-60	26,2	-	-
Tétrachloréthane ($C_0 = 1,2 \text{ g.m}^{-3} - U_0 = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP-3	1,1	0,47	3
WRH-18	0,6	0,41	2
WKL-20	1,7	0,42	4
NC-60	27,8	-	-
Toluène ($C_0 = 38 \text{ mg.m}^{-3} - U_0 = 0,3 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP-3	1,1	0,47	3
WRH-18	1,1	0,41	3
WKL-20	1,3	0,42	4
FC-12	1,0	2,0	1
H_2S ($C_0 = 38 \text{ mg.m}^{-3} - v = 1 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP-3	0,09	0,47	1
RS-13	0,55	0,61	1
VS-15	0,12	0,61	1
NC-60	7,63	-	-
NH_3 ($C_0 = 73 \text{ mg.m}^{-3} - v = 1 \text{ m.s}^{-1}$)			
WWP3	0,087	0,47	1
RS-13	1,121	0,61	3
VS15	2,251	0,61	4
NC-60	19,155	-	-

Tableau 3. 1 Epaisseurs critiques de quelques tissus et d'un grain (NC-60)

Les épaisseurs minimales à mettre en œuvre sont beaucoup plus faibles pour les tissus que pour les grains, de l'ordre du millimètre comparé à quelques centimètres. Cela s'explique par les cinétiques de transfert global, plus rapides pour les adsorbants fibreux que pour les adsorbants granulaires. Pour des concentrations inférieures à 2 g.Nm^{-3} , cette épaisseur critique représente moins de 4 couches de tissu.

Les courbes de percées permettent aussi de générer des données de mise en œuvre et de dimensionnement des futurs systèmes. Nous avons en particulier étudié les effets de la concentration et de la vitesse superficielle de passage. Un très grand nombre d'adsorptions en dynamique a donc ainsi été réalisée avec :

- les différents tissus déjà présentés ;
- à différentes vitesses superficielles de passage (typiquement entre $0,1$ et 1 m.s^{-1}) et de concentration (typiquement de 10 mg.Nm^{-3} à 10 g.Nm^{-3}) ;
- de nombreux composés (comme par exemple l'acétone, le toluène, des composés chlorés, des gaz acides)

Dans le domaine du traitement des COV, il aura été mis en évidence que (Tableau 3. 2) :

- les capacités d'adsorption sont encore importantes jusqu'à des vitesses de passage de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$;
- les capacités de traitement sont encore élevées aux faibles concentrations (de l'ordre de la dizaine de mg.m^{-3}).

Ces résultats confirment les observations faites en réacteurs statiques, à savoir des capacités d'adsorption à l'équilibre très élevées dès les faibles concentrations, et des cinétiques de transfert très rapides.

Composé	Adsorbant	C _{entrée} (g.Nm ⁻³)	V (m.s ⁻¹)	q _p (mg.g ⁻¹)	q _s (mg.g ⁻¹)
Acétone	RS-13	1	0,1	54	82
		2	0,1	100	151
		10	0,1	210	290
Tétrachloréthylène	RS-13	10	0,1	390	600
	WWP-3	1	0,3	180	210
	WKL-20	1	0,3	80	170
	WRH-18	1	0,3	160	210
Dichlorométhane	RS-13	10	0,1	320	360
	WWP-3	3	0,4	100	190
	WKL-20	3	0,4	80	180
	WRH-18	3	0,4	130	190
Toluène	WWP-3	0,3	0,5	160	260
		0,3	0,4	130	244
		0,04	0,4	154	223
	WKL-20	0,3	0,5	170	200
		0,04	0,4	130	235
	WRH-18	0,3	0,5	100	200
		0,04	0,4	104	166

Tableau 3. 2 Capacités d'adsorption en système dynamique de quelques Composés Organiques Volatils

Dans le domaine du traitement des composés inorganiques et toxiques, nous avons observé des capacités de traitement en dynamique (à la percée et à saturation) bien plus faibles que celles d'équilibre. En effet, les réactions chimiques induites par les fonctions de surface ou les imprégnants, permettent en réalité des capacités de traitement très élevées mais sur de très longues durées. En système dynamique, le temps de contact est trop court, même à saturation du matériau. On ne retrouve donc pas les capacités d'équilibre obtenues en quelques dizaines d'heures.

Un des résultats les plus intéressants est sans aucun doute la meilleure capacité de traitement des matériaux imprégnés par électrodéposition comparés à ceux imprégnés en voie humide (voir les quelques valeurs dans le Tableau 3. 3)

Ainsi, les tissus de carbone activé se classent par capacité de traitement croissante de la façon suivante :

Non Imprégné < Imprégné en Voie Humide < Imprégné par Electrodéposition

Conformément aux études en réacteurs statiques, les nanoparticules métalliques obtenues par électrodéposition permet d'augmenter les cinétiques de transfert interne. Ainsi, les capacités de traitement en dynamique de composés tels que l' H_2S et NH_3 sont augmentée.

En revanche, les meilleures capacités de traitement avec les matériaux imprégnés par électrodéposition comparée à ceux imprégnés en voie humide ne sont pas observées sur les isothermes d'équilibre. Le traitement en dynamique est donc bien une situation hors équilibre, ou la performance de traitement est liée à la cinétique de transfert.

	C_0 (mg.m ⁻³)	V (m.s ⁻¹)	q_p (mg.g ⁻¹)	q_{sat} (mg.g ⁻¹)
	H₂S			
WWP-3	38	0,5	8	17
WWP-3-Cu-2%-200°C	38	0,5	10	34
WWP3-ELEC-Cu-2%-200°C	38	0,5	14	46
	NH₃			
WWP-3	73	0,5	7	11
WWP-3-Fe 2%-200°C	73	0,5	15	38
WWP3-ELEC-Fe-2%-200°C	73	0,5	24	41

Tableau 3. 3 Capacités d'adsorption en système dynamique de quelques composés inorganiques

1.1.2 Comment prévoir une courbe de percée ?

Si générer des données expérimentales de capacité de traitement est une approche inévitable, pour concevoir et dimensionner des systèmes à vocation industrielle, il est aussi très intéressant de développer et de valider des modèles de prévision. Ils faciliteront l'exploration paramétrique des configurations industrielles, et d'anticiper sur le fonctionnement des systèmes imaginés.

En raison des très faibles concentrations visées dans le programme de traitement combiné de l'air intérieur, et donc des grandes difficultés de mesure, nous avons voulu juger de la pertinence d'un modèle simple de prévision d'une courbe de percée (Lorimier, 2005).

Le système d'équations à résoudre s'appuie sur un bilan matière dans lequel la dispersion axiale est négligée :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{\text{adsorbant}} \frac{\partial q}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad \text{Eq. 3.1}$$

Accumulation du
polluant dans la porosité
extra-fibre
Accumulation du
polluant dans la porosité
intra-fibre
Flux de matière transporté
par convection

Le modèle cinétique de la force motrice linéaire :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{\text{LDF}} (q_e - q) \quad \text{Eq. 3.2}$$

où K_{LDF} est le plus souvent considéré comme un paramètre ajustable (Tien, 1994 ; Murillo et al., 2004)

L'équation d'équilibre de Langmuir-Freundlich :

$$q(C) = \frac{b_{\text{LF}} q_m^{\text{LF}} C_e^{1/n}}{1 + b_{\text{LF}} C_e^{1/n}} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Sa résolution s'appuie donc sur les courbes expérimentales de cinétique et d'équilibre.

La Figure 3. 4 présente les meilleurs et les plus mauvais résultats obtenus. Si cette approche bien connue, donnant souvent de très bons résultats (Brosillon et al., 2001), n'est pas critiquable en soi, elle nécessite une très grande précision dans l'évaluation des paramètres physiques du modèle (épaisseur de matériau, taux de vide,...). De plus, une très bonne concordance entre les conditions d'isotherme et celles de traitement dynamique (taux d'humidité, température,...) doit être obtenue, de même qu'une grande précision dans les mesures de concentrations. C'est donc aux concentrations les plus faibles et pour les médias les moins épais, que la prévision est la moins satisfaisante.

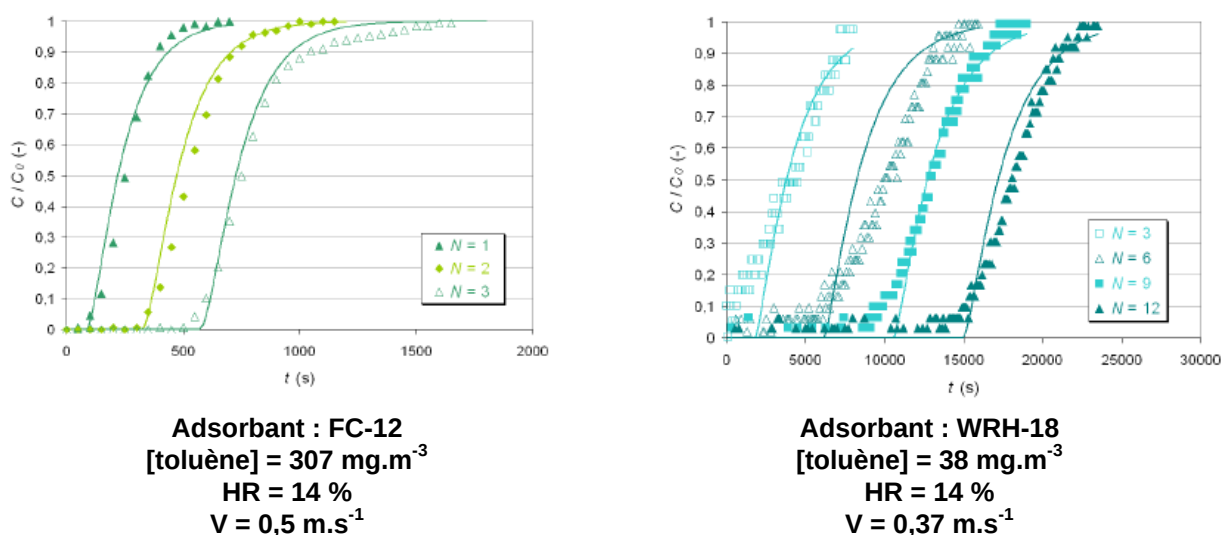


Figure 3. 4 Modèle de prévision des courbes de percée

Néanmoins, dans des conditions plus faciles à maîtriser et en apportant un soin particulier à la génération des données expérimentales nécessaires, ce type de modélisation peut fournir de très bonnes prévisions en traitement dynamique.

1.2 Conception et géométries de filtres

1.2.1 Quelles géométries de filtres ?

Si nous connaissons alors, les capacités de traitements des matériaux, les vitesses superficielles préférables, les épaisseurs de médias à disposer, la question à laquelle il faut maintenant répondre est :

Comment allons-nous insérer au mieux ces médias dans les systèmes de traitement ?

Quels sont les critères de conception des filtres ?

Quelles sont alors les géométries de filtres adaptées à nos applications ?

Ces questions ne manquent pas d'originalité lorsqu'il s'agit d'un adsorbant souple de type textile, alors qu'elles sont depuis longtemps posées dans le domaine de la filtration mécanique. Néanmoins, la façon d'y répondre pourra ici être assez différente en raison des importantes épaisseurs que nous mettrons en œuvre comparé à celles des papiers filtres.

Les données de pertes de charge et de traitement dynamique sont obtenues sur des couches planes de médias, parfaitement disposées transversalement au flux. La totalité de la surface et de la masse de tissu est dans ce cas sollicitée. Ainsi, en abordant

des géométries plus complexes, c'est la structure de l'écoulement dans le système qui est alors le critère d'évaluation. Une distribution homogène de la vitesse débitante sur la surface de contact du filtre est une garantie de bonne utilisation du matériau.

Pour aborder ces questions, deux approches sont conjointement mises en œuvre : l'approche expérimentale et celle de la simulation numérique d'écoulement.

D'un coté la réalisation de prototypes à échelle réduite pour des mesures de capacités d'adsorption en dynamique et de pertes de charges, de l'autre la construction et l'utilisation de modèles mathématiques pour le calcul du champ des vitesses et des pressions dans le système.

Au-delà de l'utilisation optimale de la masse de matériaux mise en œuvre et de la bonne répartition du fluide, une géométrie de filtre n'est réellement intéressante que si elle répond aux contraintes de l'application, comme par exemple l'encombrement, et la forme du réacteur.

Prenons par exemple le domaine du traitement des émissions industrielles de COV. L'objectif était de concevoir des filtres possédant les caractéristiques suivantes :

- contenir des quantités importantes de tissu dans un faible encombrement ;
- développer des sections de passage ou mettre en œuvre un nombre de couches important ;
- intégrable facilement dans un réacteur.

Pour répondre à ces spécifications, nous nous sommes orienté vers deux géométries de filtres (Figure 3. 5) : le filtre cylindrique plissé (a) et enroulé (b).

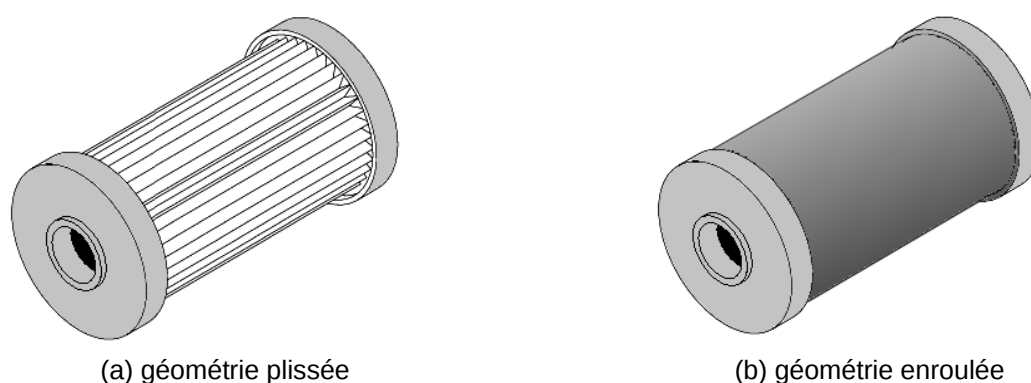


Figure 3. 5 Les filtres cylindriques

L'intérêt des géométries cylindriques est en effet :

- la compacité du filtre ;
- les grandes surfaces développées en géométrie plissée et le grand nombre de couches en configuration enroulée ;
- la modularité du système (Figure 3. 6), dans le sens où l'on peut disposer les filtres en parallèle (a) ou en série (b), suivant le débit et la concentration à traiter.

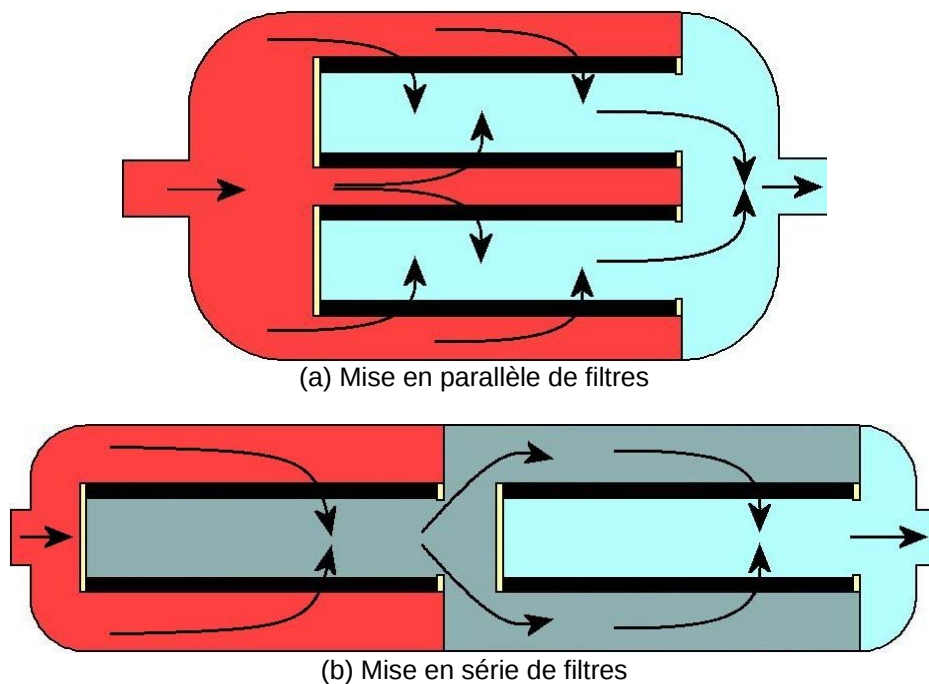


Figure 3. 6 Les différentes dispositions de filtres

Les mesures expérimentales de pertes de charge (Subrenat et al., 2000) sur quelques prototypes de filtres (plissés à différents nombre de plis, et enroulés) dans différentes configurations (en parallèle et en série), sont une première évaluation de la pertinence de telles mises en œuvre. De plus, concernant les filtres plissés, elles auront mis en évidence un phénomène de recouvrement du média au sommet et creux de plis (Figure 3. 7).

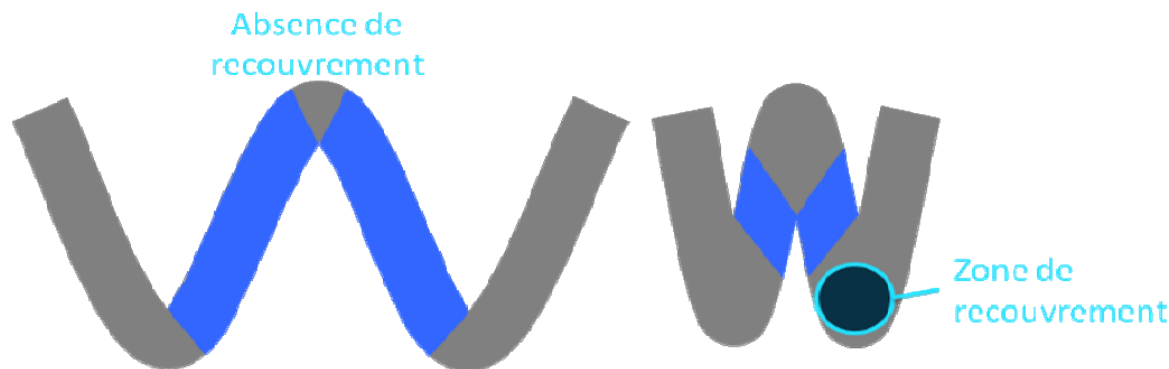


Figure 3. 7 Recouvrement du tissu dans une géométrie plissée

Ces mesures sont aussi le moyen de valider les modèles numériques utilisés pour les études paramétriques.

1.2.2 Comment prévoir la perte de charge d'un filtre et la bonne répartition du fluide au travers du média ?

Même si des techniques de visualisation de l'écoulement et de mesures de champs des vitesses existent, comme par exemple la Vélocimétrie par images de particules, elles ont en pratique, des contraintes de mise en œuvre incompatibles avec les systèmes étudiés ici. L'outil numérique permet donc d'accéder à des informations parfois impossibles à obtenir expérimentalement.

Pour ce faire, la méthode des volumes finis (Patankar, 1980), sur laquelle est basée le logiciel de thermo-mécanique des fluides numérique Fluent® (Fluent user's guide, 1995), est utilisée.

La méthode de discrétisation par volumes finis permet la résolution dans un volume de contrôle d'un système d'équations de conservation bâties sous le formalisme général suivant (pour une variable Φ) :

$$\frac{\partial(\rho \Phi)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{V} \Phi) = \nabla(\Gamma \nabla \Phi) + S', \quad \text{Eq. 3.4}$$

ρ : masse volumique
 $\vec{V}$: vecteur vitesse
 Γ : coefficient de diffusion
 S' : terme de source (ou de puits)
 t : temps

Ce formalisme est ensuite adapté à la résolution de l'équation de continuité et des équations de Navier-Stokes. L'écoulement est de plus turbulent et l'utilisation du modèle de fermeture k- ϵ (voir par exemple Mohammadi et Pironneau, 1994) rend nécessaire la

résolution de deux équations supplémentaires de transport des entités k et ε (énergie cinétique de turbulence et dissipation turbulente). Le couplage vitesse-pression est résolu par l'algorithme SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations). L'interpolation est réalisée sur les frontières des cellules avec un schéma en loi puissance ; un algorithme multigrille est utilisé pour la pression.

L'écoulement modélisé est donc turbulent et stationnaire. Le puits de quantité de mouvement, créé par le milieu poreux et intervenant comme force volumique dans les équations de Navier-Stokes, est modélisé comme suit :

$$\vec{\nabla}p = \frac{\mu}{\alpha} \vec{V} + \frac{\rho C}{2} \vec{V}|\vec{V}|, \quad \begin{array}{l} \alpha \text{ est la perméabilité du média poreux (m}^2\text{)} ; \\ C \text{ est le facteur de résistance inertiel du média (m}^{-1}\text{)} ; \\ \mu \text{ est la viscosité dynamique du fluide ;} \\ \rho \text{ est la masse volumique du fluide.} \end{array} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Les termes α et C , caractérisant le matériau sont obtenus par identification des termes des 2 équations :

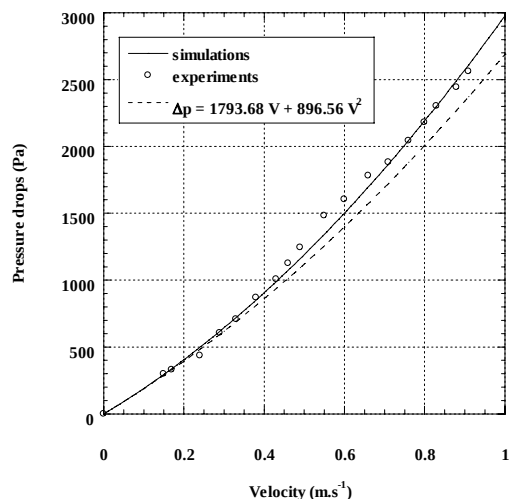
$$\Delta p = \frac{\mu}{\alpha} \int_{x_1}^{x_2} V(x) dx + \frac{\rho C}{2} \int_{x_1}^{x_2} V^2(x) dx \quad \begin{array}{l} X_1 \text{ est la position de la surface de sortie du} \\ \text{fluide dans média} \\ X_2 \text{ est la position de la surface d'entrée du fluide} \\ \text{dans le média} \end{array} \quad \text{Eq. 3.6}$$

avec une courbe expérimentale de perte de charge occasionnée par la même épaisseur de média obtenue en configuration plane :

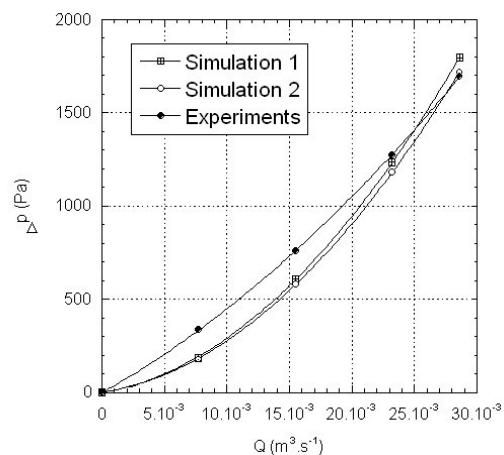
$$\Delta p = a_1 V + a_2 V^2 \quad (\text{Cf. chapitre 1}) \quad \text{Eq. 3.7}$$

Cette méthode ne permet évidemment pas de simuler la structure de l'écoulement dans le matériau fibreux, ce qui est peut être illusoire, mais celle en amont et en aval du média.

Ainsi, nous avons réalisé des simulations numériques d'écoulement sur des représentations en 2-D (Baléo, Subrenat et Le Cloirec, 2000) puis en 3-D (Subrenat et al., 2003) de nos systèmes de filtres. Une très bonne adéquation est constatée entre les valeurs de pertes de charge ainsi prévues et celles mesurées expérimentalement (Figure 3. 8). Cela permet d'accorder une bonne confiance aux résultats issus des modèles numériques et d'utiliser cet outil pour des études paramétriques.



Simulation en 2-D
(2 série de 5 Filtres enroulés)



Simulation en 3-D
(un filtre plissé)

Figure 3. 8 Comparaison des valeurs expérimentales et issues des calculs numériques de pertes de charge dans des systèmes de filtres

Les simulations en 2-D (Figure 3. 9) permettent d'étudier l'influence sur la distribution de l'écoulement dans le filtre, de paramètres tels que :

- le diamètre du réacteur comparé à celui du filtre,
- la mise en en série et en parallèle de plusieurs filtres.

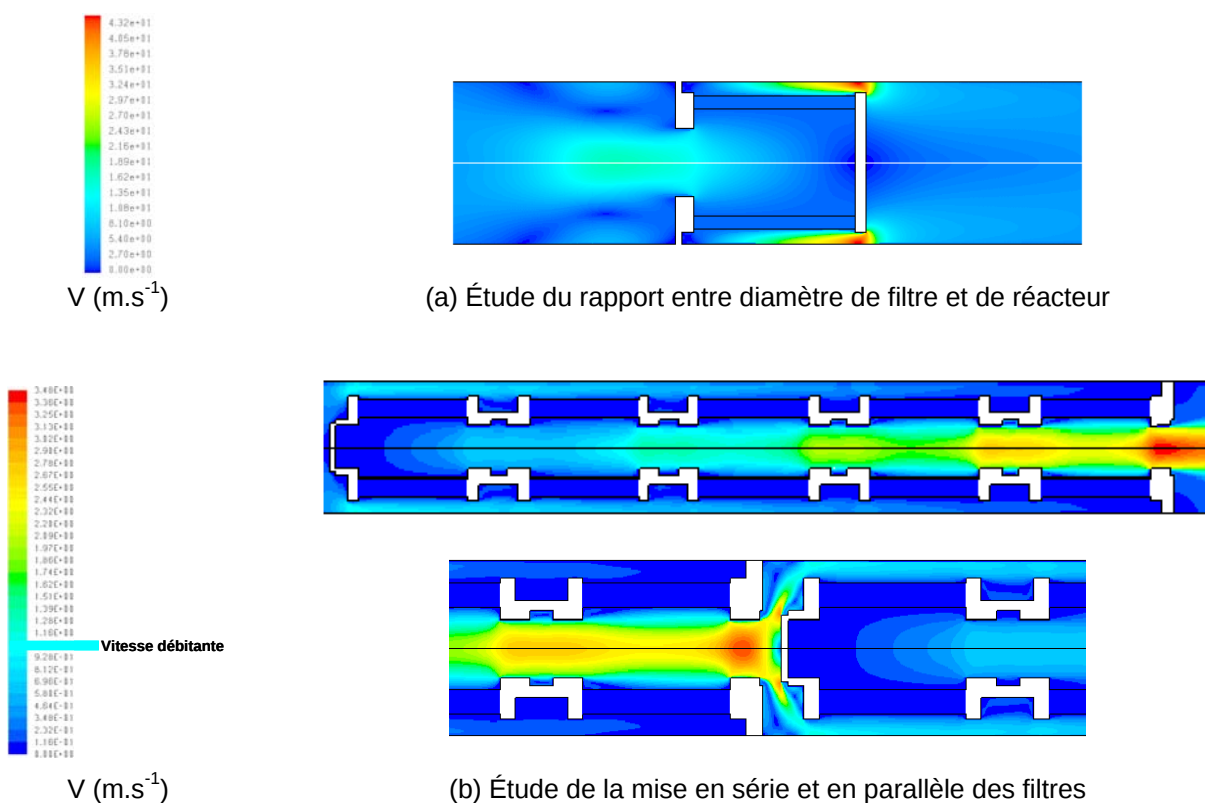


Figure 3. 9 Champs de vitesses obtenus par simulation numériques en 2-D

Ainsi, la vitesse débitante au travers du média reste faible et homogène malgré les mises en série et en parallèle, à condition de respecter un rapport de diamètre : Réacteur / filtre $\approx 1,5$

L'utilisation d'un modèle en 3 dimensions permet d'obtenir des informations plus précises sur la structure de l'écoulement dans les filtres plissés. La plus intéressante concerne la distribution de la vitesse débitante à la surface d'entrée du média poreux, dans une géométrie aussi complexe. On y visualise (Figure 3. 10) :

- les zones mortes, où le matériau ne participe pratiquement pas au traitement ;
- les zones de sur-vitesse, où le temps de séjour est plus faible et la capacité de traitement en dynamique moindre.

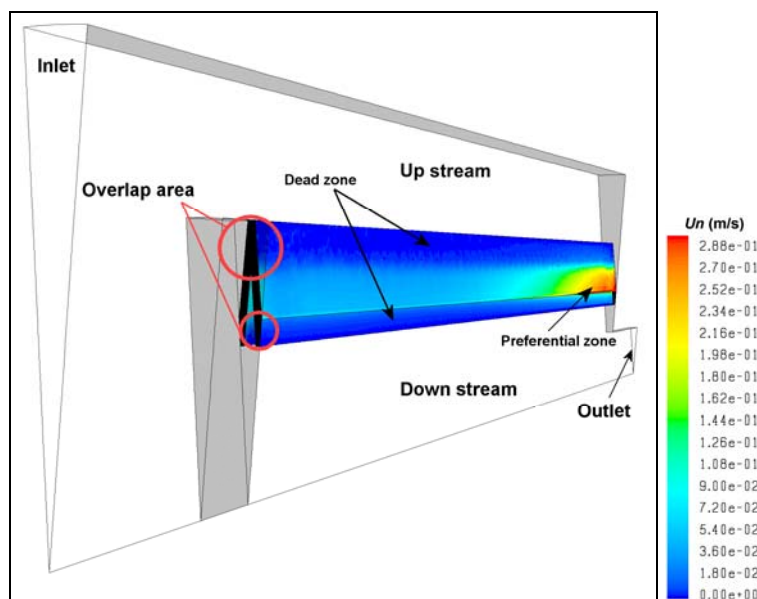


Figure 3. 10 Simulation numérique en 3-D d'un filtre plissé (Subrenat et al., 2003)

Les principaux apports de cette approche sont :

- la pertinence d'une géométrie cylindrique de filtres;
- celle de la répartition du fluide dans une géométrie plissée, en fonction de l'angle de plis.

Les deux objectifs initiaux qui étaient l'étude et la validation de géométrie de filtre mais aussi la mise au point d'un outil de conception, sont de nouveau atteints.

1.3 Mise en œuvre du chauffage électrique des tissus de carbone activé

A ce stade des travaux, nous disposons d'un certain nombre d'outils de conception de filtres et de dimensionnement des installations s'appuyant sur :

- les capacités de traitement et la prévision des courbes de percée ;
- la structure de l'écoulement dans des géométries complexes et la prévision des pertes de charge.

Concernant le chauffage électrique des tissus, nous disposons de caractérisations électriques permettant d'estimer la résistance électrique d'un filtre et son évolution avec la température, mais à ce stade, seulement de petits échantillons plats (10 cm x 10 cm) de tissus ont été chauffés. Les questions scientifiques abordées ici sont aussi des questions technologiques :

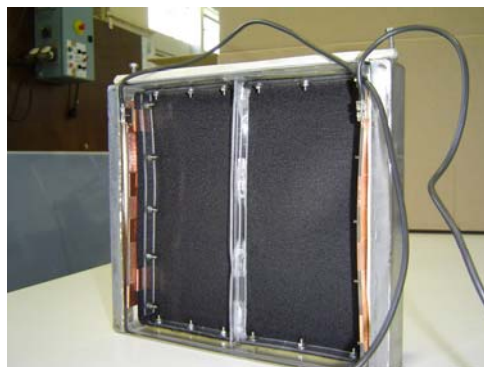
Le chauffage de grandes pièces de tissus sera-t-il toujours homogène ?

Comment alimenter en courant une mise en œuvre complexe ?

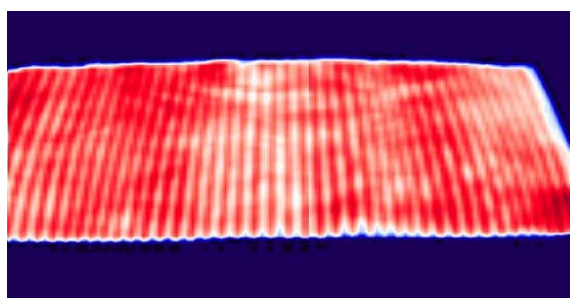
La configuration enroulée ou plissés ne provoquera-t-elle pas des points chauds ?

Néanmoins, si l'on souhaite aller plus loin dans les travaux de recherche par l'étude de procédés échelle 1 en conditions réelles d'utilisation, ces questions doivent trouver leurs réponses. Pour ce faire, des prototypes d'essai ont été réalisés et ont fait l'objet de tests de chauffage et de régénération. Nous avons respecté une certaine graduation dans la complexité des mises en œuvre, utilisant (Figure 3. 11) :

- des filtres plans multi-couches (a) ;
- des filtres plissés dans un cadre plan (b).



Prototype de filtres plans multi-couches alimenté en courant



Thermogramme d'un filtre plissé dans un cadre plan

Figure 3. 11 Chauffage électrique dans des géométries complexes

Le constat général est que toutes les mises en forme étudiées se comportent telles que les caractérisations électriques des tissus le prévoyaient, à savoir :

- la résistance des filtres est conforme aux prévisions ;

- le chauffage électrique est homogène pour les différentes géométries (enroulé, plissé), et cela sur de grandes dimensions (jusqu'à 1 mètre linéaire de média).

Enfin, la dernière étude de faisabilité industrielle, réalisable en laboratoire a consisté en la réalisation de cycles adsorption et désorption électrothermique sur des prototypes à échelle réduite (Subrenat et Le Cloirec, 2004), dont un filtre cylindrique enroulé (Figure 3. 12).

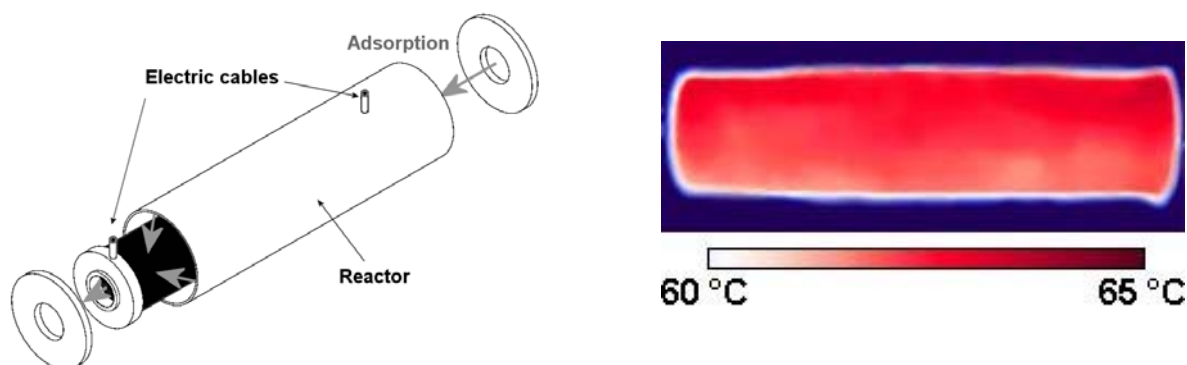


Figure 3. 12 Mise en œuvre d'un filtre prototype : schéma et thermogramme

Les principales données caractéristiques mesurées sont rassemblées dans le Tableau 3. 4.

Géométrie du filtre	
longueur (mm)	250
Diamètre externe (mm)	55
Section de passage (m ²)	0,043
Nombre de couches	10
Références du tissu	WWP-3
Masse de tissu	66
Caractéristiques électrique et thermiques	
Résistance électrique à 20°C (Ω)	9,6

Tableau 3. 4 Filtres prototype : grandeurs mesurée

Les résultats obtenus ont confirmé la pertinence de prévisions de comportement électrique, de capacité d'adsorption, de mise en œuvre de la désorption.

La prochaine et dernière étape concernant l'utilisation des tissus de carbone activé

électriquement régénéré sera celle des unités industrielles sur site.

2 Vers les applications industrielles

2.1 Différentes façon d'aborder l'application industrielle

Si l'ensemble des résultats d'étude qui ont été menées ont un caractère assez général, ils sont conduits dans le cadre d'une ou des plusieurs applications dans le domaine du traitement.

Le procédé étudié et envisagé répondra-t-il au cahier des charges des conditions réelles d'utilisation initialement envisagées ?

Sera-t-il aussi performant que prévu ?

Ces questions sont cruciales lorsque l'on souhaite répondre de façon opérationnelle à une problématique donnée. La formulation et la caractérisation des matériaux, l'étude de leurs propriétés d'usage et de leur mise en œuvre, préparent à leur intégration en conditions réelle d'utilisation. Néanmoins, le premier système sur site industriel est toujours une phase décisive et risquée. Elle implique en général des partenaires industriels, nécessitant qu'ils investissent des moyens parfois importants. Il y a donc un risque à ce lancer dans le transfert de technologie. Les difficultés sont toutes autres, les enjeux et les satisfactions aussi. Pour ce dernier saut, il est donc indispensable d'évaluer au mieux les chances de succès et les risques d'échec, à une utilisation en conditions réelles de fonctionnement, souvent moins idéale et moins bien contrôlée que celle du laboratoire.

Quelle est donc la problématique des conditions réelles d'utilisation ?

Les réponses sont :

- les caractéristiques de la matrice gazeuse à traiter et en particulier lorsque celle-ci sont très variables et contiennent parfois de nombreux composés.
- L'échelle du système, lorsqu'il s'agit de traiter des effluents de plusieurs milliers de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.
- Les contraintes réglementaires, les questions de sécurité des installations, des problèmes d'ingénierie, des contraintes économiques, des questions de fiabilité du système, et tout ce que je ne saurais imaginer au départ comme difficultés simplement techniques.

Selon la nature de l'application, son avancement ainsi que les aspects encore

critiques du système, il peut y avoir différentes façon d'aborder l'utilisation en conditions réelle.

Dans certains cas, comme la protection individuelle contre les toxiques de guerre et industrielle, les essais in situ ne peuvent pas être une étape de validation. Celle-ci doit être évidemment menée en laboratoire.

Dans d'autres cas, une étape intermédiaire sur maquette, utilisée dans des conditions proches du réel, peut être intéressante. A ce jour, c'est le cas des applications en traitement combiné particules/molécules de l'air. Les éventuelles interactions entre filtration et adsorption sont un point encore obscure.

Enfin, il est un domaine d'application suffisamment mature pour réaliser les premières intégrations sur site. C'est le cas du traitement des émissions industrielles de COV. Le point critique est le changement d'échelle, et les nombreux problèmes d'ingénierie. D'un point de vue scientifique, il s'agit alors :

- de valider nos modèles de dimensionnement du système et de prévision de son fonctionnement ;
- d'adapter et d'optimiser les conditions opératoires de fonctionnement.

Si les moyens et outils mis en œuvre dans ces trois exemples sont très différents, l'idée n'en demeure pas moins la même, mettre à l'épreuve des conditions réelles d'utilisation le système imaginé. L'objectif est valider la faisabilité du procédé, l'améliorer, l'optimiser et l'adapter aux contraintes de l'application. C'est aussi l'occasion de faire un point sur l'avancement des différents programmes en cours.

2.2 Conditions de laboratoire en traitement des composés inorganiques

2.2.1 Les impératifs de l'application

Le domaine d'application que nous avons prioritairement ciblé est celui de la protection des personnes vis-à-vis des composés toxiques de guerre ou industriels. Il peut s'agir de protection individuelle, ou de traiter des zones confinées (véhicules, zone médicalisées mobiles,...). Cette approche intéresse en priorité les militaires, les pompiers, la sécurité civile et toute personne pouvant intervenir en zone contaminée ou être exposée.

Dans ce type d'application, le procédé envisagé est assez simple dans sa mise en œuvre. Il s'agit en effet de traiter l'air vicié avec des adsorbants spécifiques utilisés à fond

perdu. L'efficacité du système repose sur la formulation et le choix du ou des adsorbants. Étant donné la nature de cette application, on ne peut imaginer d'essai in situ. Le système doit être parfaitement validé en laboratoire avant toute utilisation.

2.2.2 La méthode

Les conditions réelles d'usage du système sont assez vastes, de part la nature des toxiques à traiter, le taux d'humidité et la température de l'air pollué. Néanmoins, les critères de validation d'un tel système sont assez bien définis, en termes de performance et de conditions d'essais. Les différents composés, pour lesquels le système est prévu, sont testé un à un puis en mélange.

Cette démarche est rendue possible grâce à la nature même et à la simplicité de mise en œuvre du procédé. Le seul élément du système à valider est le matériau poreux. Il s'agit ensuite d'obtenir les données de dimensionnement pour concevoir les filtres. La validation et l'étude des propriétés d'usage d'adsorbants dédiés au traitement des toxiques relève des mêmes moyens expérimentaux (Figure 3. 13).

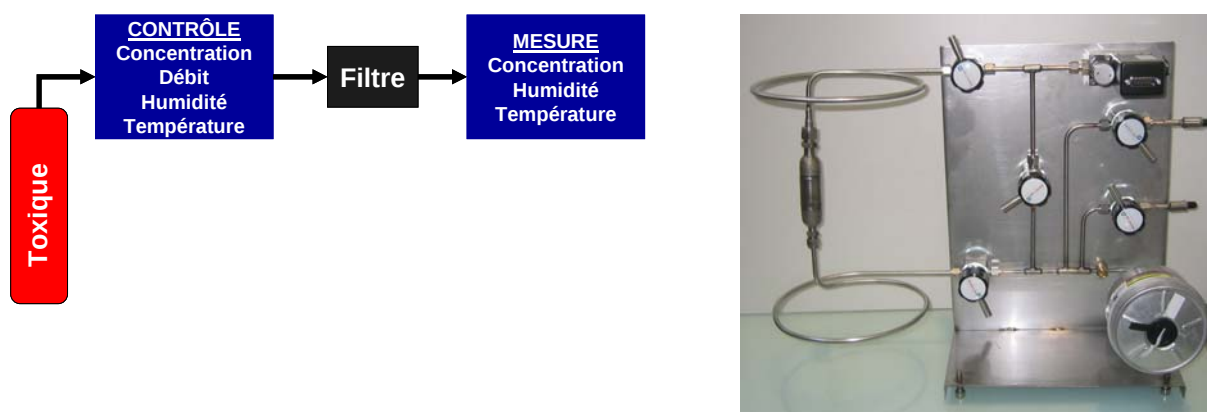


Figure 3. 13 Mise en œuvre d'adsorbants dédiés au traitement des composés toxiques

Les résultats que l'on peut ainsi obtenir sont des courbes de percée pour des conditions d'utilisation bien déterminées (Figure 3. 14). Elles permettent l'extrapolation à des filtres, qui une fois dans leur version définitive seront évalués et testés dans ces mêmes conditions. Il apparaît dans certains cas (acide cyanhydrique) que le niveau d'émission avant la percée n'est pas nul mais de quelques dixièmes de milligramme / m³. Ce niveau est sans doute lié à aux cinétiques de transfert interne plus lente.

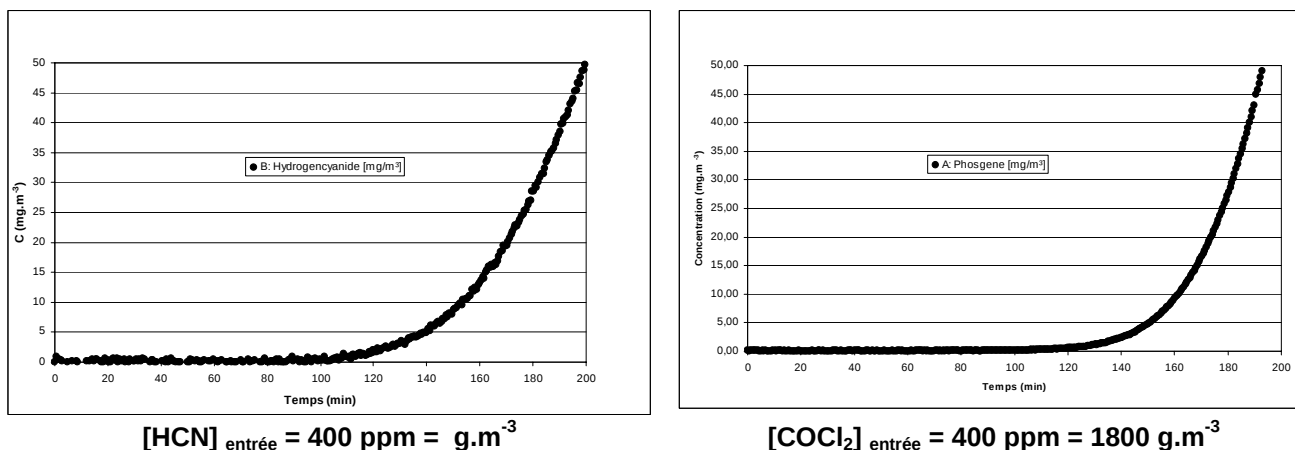


Figure 3. 14 traitement de composés toxiques en système dynamique

Ainsi, après avoir étudié les mécanismes de transfert et de réactions de composés inorganiques sur des adsorbants imprégnés, la meilleure façon de passer à l'application est de se conformer aux pratiques de validation de cartouches filtrante de protection. Il s'agit d'essais normalisé en système dynamique. L'utilisation d'analyseur au seuil de détection très bas (de l'ordre du ppb) pour ces essais a permis de une grande précision dans la mesure des concentration en sortie des filtres et ainsi une corrélation avec la cinétiques de transfert plus ou moins rapide.

2.2.3 Etat d'avancement du programme

A ce jour, les méthodes expérimentales permettant d'étudier les mécanismes de transfert et réactions sont maîtrisées. L'approche consistant à privilégier l'étude cinétique a montré son intérêt dans la formulation et l'optimisation des matériaux imprégnés. Les moyens d'essais en système dynamique sont de plus opérationnels. Le savoir faire ainsi acquis dans ce domaine nous incite à continuer sur la voie des études sur les mécanismes réactionnels et sur la formulation et optimisation de matériaux imprégnés. Le travail exploratoire sur l'électrodéposition d'une phase métallique sur tissu de carbone activé semble très prometteur.

L'ensemble de ces aspects seront développés dans le chapitre consacré aux perspectives.

2.3 Au plus près des conditions réelles en traitement combiné

2.3.1 Contexte de l'application

Le traitement combiné de particules et molécules de l'air s'intéresse plus particulièrement au traitement des ambiances confinées (véhicules, bâtiments, salles grises ou blanche,...). La problématique liée aux conditions réelles d'utilisation ne réside pas dans les questions de mise en œuvre du média. La mise en forme des filtres est assez bien connue et nos outils d'exploration et de validation de géométries (cf. simulations numériques d'écoulement) ont été éprouvés par ailleurs. Ainsi c'est sur les aspects efficacité de traitement que les systèmes industriels envisagés sont abordés. Même si la formulation de matériaux mérite encore des avancées, nous avons obtenu des médias suffisamment intéressants du point de vue de l'adsorption et conjointement de la filtration, pour les mettre à l'épreuve des conditions d'application.

2.3.2 Méthode et premiers résultats

Dans le cadre des travaux de formulation des médias, nous avons étudié l'impact de paramètres de fabrication sur les caractéristiques du matériau et sur ces propriétés d'adsorption et indépendamment de filtration. S'il paraît évident que l'adsorption n'aura pas d'influence sur les efficacités de filtration, l'inverse l'est beaucoup moins. C'est donc la mise en présence du média, aux deux types de polluants simultanément, qui est à ce stade, le point essentiel de l'approche applicative. Ayant montré que les fibres adsorbantes conservaient leur capacités d'adsorption une fois intégrées au média, nous étudions en priorité l'influence de la nature et des caractéristique des particules filtrées. Un banc d'essai permettant a été conçu et réalisé dans ce but (Figure 3. 15).

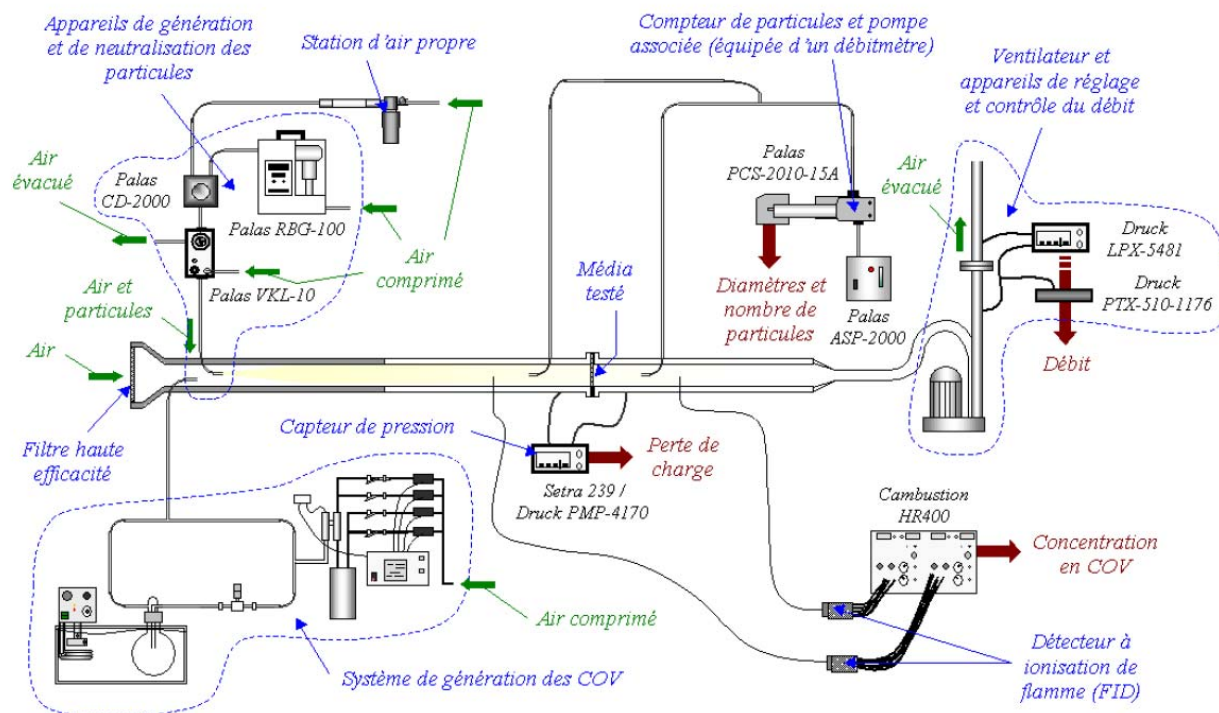


Figure 3. 15 Schéma du banc d'essai de traitement combiné (d'après Lorimier, 2005)

Les résultats obtenus (Figure 3. 16) montrent une possible influence du colmatage progressif du filtre par certaines particules sur les capacités de traitement en dynamique.

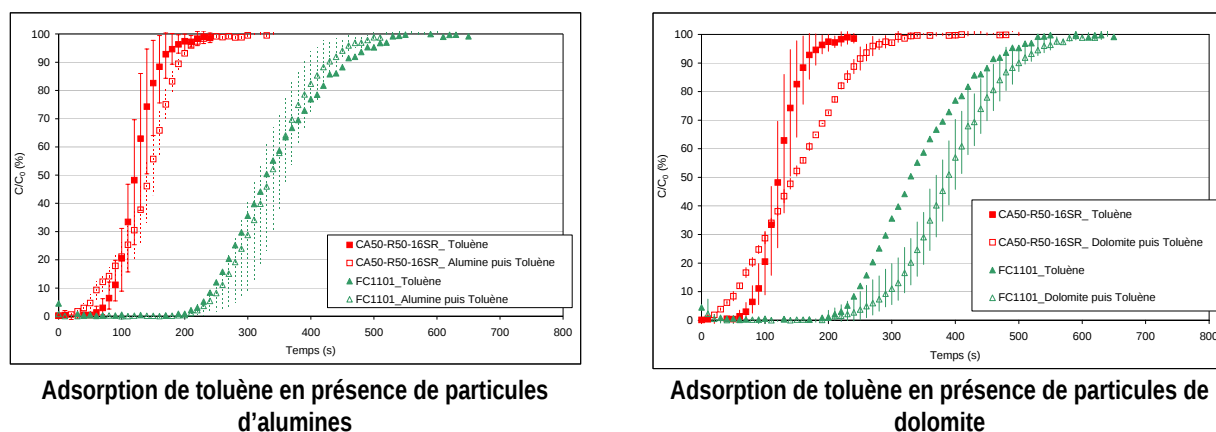


Figure 3. 16 Influence de la nature des particules filtrées sur l'adsorption du toluène

Selon la nature des particules et le type de matériau, la capacité d'adsorption peut :

- ne pas être modifiée avec la filtration de particules d'alumines ;
- être réduite avec la filtration de particules de dolomite sur un média combiné ;
- être augmentée avec la filtration de particules de dolomite sur un média 100 % fibres de carbone activé.

Beaucoup d'hypothèses pourraient être avancées pour expliquer ce phénomène, mais ces premiers résultats ne permettent pas encore d'exprimer de certitudes. Il faut donc aller plus loin dans l'investigation. Modestement, nous en resterons pour l'instant au stade du simple constat.

2.3.3 État d'avancement du programme

La confrontation à des conditions proches des conditions réelles d'utilisation soulève ici un grand nombre de questions, et n'est pas encore une phase de validation du procédé.

Quelles sont les mécanismes influençant la capacité d'adsorption ?

Comment remédier aux effets négatifs ?

Comment gérer cet impact in situ où la nature des particules est incroyablement diverse et variée ?

Ses questions trouveront elles des réponses favorables ?

Dans un premier temps, nos efforts doivent sans doute se focaliser sur la première question, pour comprendre l'origine de cette influence. Après cela, il sera opportun de juger si le problème est gérable ou pas, et si des voies de solutions sont envisageables ou pas.

En parallèle d'autres procédés peuvent être explorés. Ils seront décrits dans le chapitre consacré aux perspectives de recherche.

3 Des réalisations industrielles en traitement des émissions de COV

3.1 Contexte

L'étude d'un nouveau procédé de traitement des COV sur tissu de carbone activé aura été ma première activité de recherche. Débutée à la fin des années 90, c'est une activité qui continue d'occuper une partie de mon temps dans de nouvelles

problématiques scientifiques et de nouveaux développements applicatifs. Etant la plus ancienne, ce n'est pas un hasard si c'est aussi l'application la plus avancée en terme de développement industriel. Une fois les caractéristiques des tissus de carbone activé maîtrisés, leurs propriétés d'usages connues, et les outils permettant de dimensionner des systèmes établis, nous avons alors les connaissances et les outils pour guider une réalisation industrielle à échelle 1. L'intégration de ce procédé sur des sites industriels a été possible aussi grâce aux industriels qui se sont impliqués. C'est un travail d'équipe, où chacun a œuvré pour réussir cette entreprise.

Notre contribution auprès d'eux est avant tout de participer aux adaptations du système, dictées par les contraintes d'utilisation sur site et de les valider. Elle consiste aussi à dimensionner les adsorbeurs et établir les conditions opératoires de fonctionnement des premières installations.

3.2 Principe de fonctionnement du procédé

Le procédé global repose sur l'association en série de deux opérations unitaires de traitement :

- l'adsorption régénérative sur tissu de carbone activé,
- la condensation cryogénique.

Les limites d'utilisation de la condensation sont la concentration et le débit d'entrée. Le niveau d'émission est quand à lui dicté par la courbe de pression de vapeur saturante du composé et donc par la température de l'échangeur. Abaisser le seuil de rejet équivaut à abaisser la température et donc augmenter la consommation d'azote liquide (Figure 3. 17). Il paraîtrait même que des niveaux de l'ordre de 2 ou 20 mg.Nm⁻³ sont en pratique très difficilement accessibles.

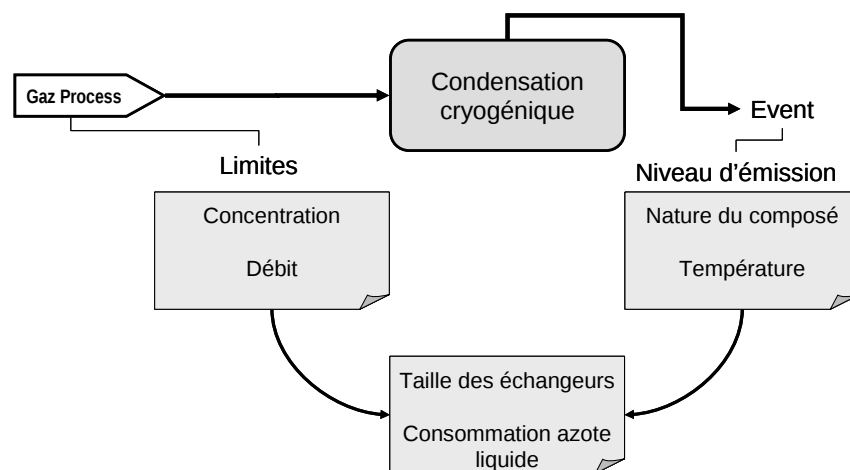


Figure 3. 17 Les enjeux de la condensation cryogénique

Comment repousser les limites d'utilisation des condenseurs cryogéniques, respecter les récents seuils d'émissions particulièrement bas, tout en réduisant les coûts de fonctionnement ?

La réponse proposée ici consiste en des traitements de concentration en amont du condenseur et de finition en aval, utilisant des filtres en tissu de carbone activé régénéré par effet Joule. Ce mode de chauffage, doit permettre des cycles de régénération rapides, permettant de limiter la quantité d'adsorbant à mettre en œuvre. De plus, cette technique de régénération doit permettre un gain énergétique comparé au régénération par fluide chaud. L'énergie est ici directement injectée au cœur du matériau au niveau des sites d'adsorption, évitant les successions de transfert thermique.

Deux modes de fonctionnement sont donc possibles :

- L'un consiste à utiliser les adsorbeurs en post-traitement de l'évent du condenseur cryogénique (Figure 3. 18). Dans ce cas, le produit de désorption, en raison de son faible débit, peut être retraité par le condenseur avec l'effluent industriel. Cette configuration est destinée au traitement de débits et de concentration adaptés aux échangeurs cryogéniques, typiquement en deçà de $5\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et au delà de $5\text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$.

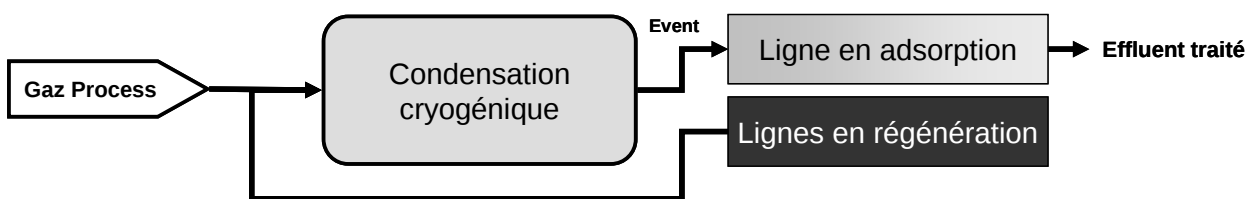


Figure 3. 18 Post-traitement de l'évent d'un condenseur cryogénique

- A l'inverse, lorsque le débit est trop élevé et la concentration trop faible (typiquement en deçà de $1\text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$) pour envisager un traitement direct par condensation, le pré-traitement par adsorption et désorption (Figure 3. 19) doit permettre de concentrer l'effluent et de réduire le débit.

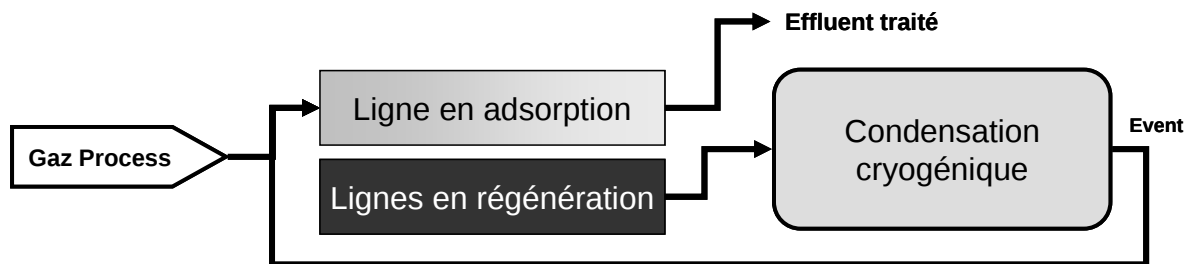


Figure 3. 19 Pré-traitement en amont du condenseur cryogénique

Voilà donc sur le papier comment les filtres vont s'intégrer. L'environnement dans lequel le procédé doit fonctionner impose des contraintes pouvant être loin de celles du laboratoire. Il faut en effet prendre en compte des aspects de sécurité, de réglementation et de coût plus nombreux et plus sévères. Pour parvenir à de telles réalisations, le meilleur moyen est de commencer par travailler sur un vrai premier cahier des charges, avec l'appui et le regard critique de ses partenaires industriels.

La première étape consiste en la mise au point et la réalisation de filtres en tissu de carbone activé intégrant une quantité de tissu importante et répondant au premier cas pour lequel ils sont conçus. Cette mise au point est menée en même temps que l'intégration de ces filtres dans la première unité de traitement. Celle-ci permettra :

- de valider les choix techniques et éventuellement les corriger ;
- de valider les modèles et méthodes de conception de filtre et de prévision du fonctionnement et des performances du système ;
- d'évaluer la pérennité du procédé.

D'un point de vue scientifique, il sera intéressant d'observer la concordance entre les prévisions de nos outils et expériences de laboratoire prévoient et la réalité d'une réalisation.

3.3 La mise au point des filtres

L'objectif général est de disposer la plus grande quantité de tissu possible dans un faible encombrement. De plus, il est adéquate que la résistance électrique du filtre soit de l'ordre de quelques unités afin d'éviter l'utilisation de tension et d'intensité de courant trop élevées.

Certains aspects des géométries proposées sont dictés par les études menées en amont, d'autres par des contraintes techniques de fabrication et de production.

Deux géométries de filtres sont envisagées :

- une géométrie enroulée, permettant de disposer facilement d'une grande quantité de tissu et d'un grand nombre de couches.
- Une géométrie plissée, permettant de développer une grande section de passage du fluide et donc de faibles pertes de charge.

Le propos ne sera pas ici de dévoiler tous les détails, difficultés de conception, et astuces techniques qui ont été mis en œuvre, mais de montrer la bonne adéquation entre les prévisions de dimensionnement et les réalisations.

3.3.1 Les filtres enroulés

Cette géométrie consiste à enrouler le tissu autour d'une structure cylindrique. Il intègre le dispositif d'alimentation électrique du tissu et des sondes de température.

Les deux paramètres essentiels à évaluer sont :

- la perte de charge,
- le comportement de la résistance électrique.

Ceux-ci peuvent être prévus, connaissant les caractéristiques du tissu, la géométrie du filtre, en utilisant les modèles développés préalablement. Un exemple de tels calculs sont donnés sur la Figure 3. 20. En particulier, la variation de résistance électrique en fonction de la température, permettra de définir le système d'alimentation électrique de filtres, et de contrôle-commande des régénérations.

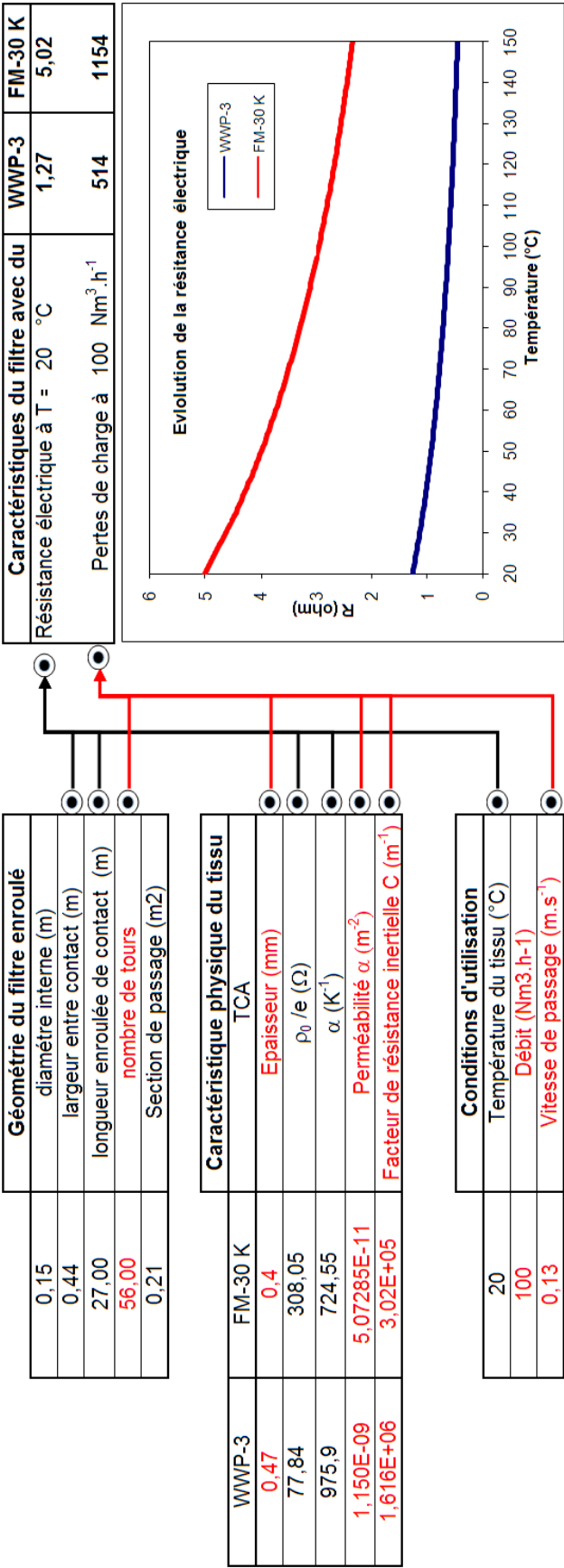


Figure 3. 20 Prévission de la résistance électrique d'un filtre enroulé

Parmi toutes les dimensions possibles d'un tel filtre, il n'y a point d'optimum. C'est un compromis entre toutes les contraintes de l'application et les nécessités du procédé qu'il faut choisir. Celui que nous avons choisi contient environ 15 m² de tissu, ce qui représente entre 1,4 et 1,6 kg de tissu.

La Figure 3. 21 présente une photographie d'un tel filtre réalisé par la société Sofrance.



Figure 3. 21 Réalisation d'un filtre enroulé par la société Sofrance (Nexon, France)

3.3.2 Les filtres plissés

De la même façon, une géométrie plissée a été définie et mise au point. Elle doit répondre à des applications de débit plus important. La structure plissée permet ainsi d'augmenter la section de passage du fluide et ainsi d'accroître le temps de séjours, en réduisant la perte de charge. Les estimations de pertes de charge du tissu et de résistance électrique d'un tel filtre sont présentées sur la Figure 3. 22.

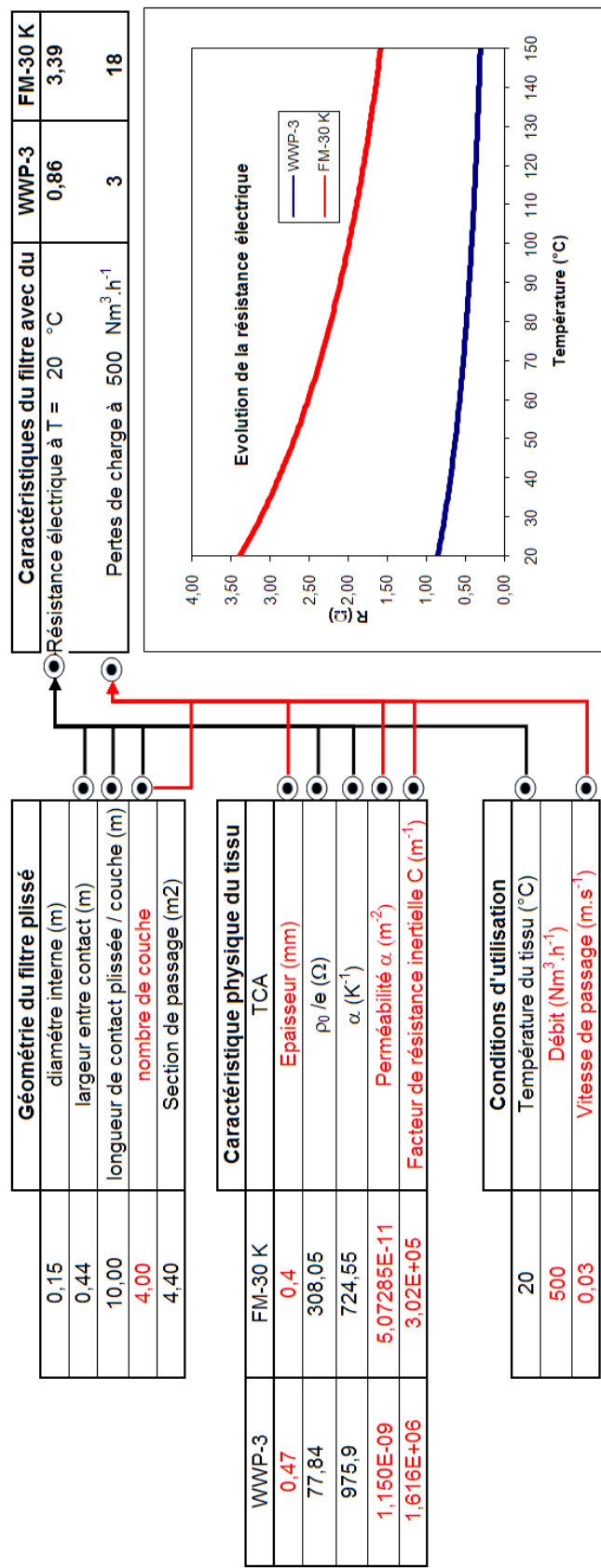


Figure 3. 22 Prévision de la résistance électrique d'un filtre plissé

Ce filtre est constitué de 4 couches de tissus superposées et plissées ensemble. Cette faible épaisseur est choisie pour des raisons de mise en œuvre, mais aussi pour limiter la perte de charge et l'inertie thermique du système. Elle est compatible avec les épaisseurs critiques qui ont été observées dans l'étude des propriétés d'usage. La section de passage développée est de $4,4 \text{ m}^2$. Un tel filtre contient entre 1,8 et 2,0 kg de tissu.

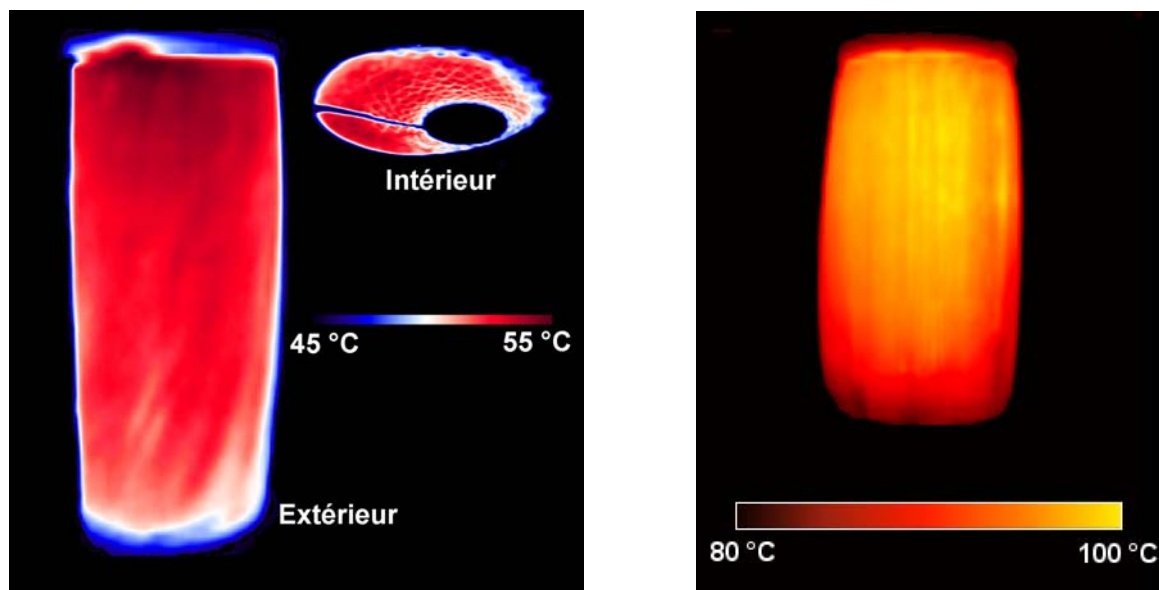
La réalisation d'un tel filtre par la société Sofrance est présentée sur la Figure 3. 23.



Figure 3. 23 Réalisation d'un filtre plissé par la société Sofrance (Nexon, France)

3.3.3 Validation des filtres

La validation des filtres ainsi réalisés consiste en des mesures de résistance électrique et d'homogénéité du chauffage électrique. A $\pm 10\%$, la résistance électrique des filtres est conforme aux prévisions. De plus, comme en témoignent quelques images réalisées au moyen d'une caméra Infrarouge (Figure 3. 24), le chauffage est d'une homogénéité très satisfaisante.



Chauffage d'un filtre enroulé

Chauffage d'un filtre plissé

Figure 3. 24 Photographie en infrarouge de filtres chauffés électriquement

En revanche, la prévision simpliste de la perte de charge n'est pas en bonne adéquation avec les mesures réalisées sur les filtres. Cela est d'autant plus vrai pour les filtres plissés. Pour accéder à un niveau de prévision satisfaisant, il est nécessaire d'utiliser des outils de simulations numériques d'écoulement, en décrivant au mieux la géométrie du filtre.

Au-delà de ces aspects scientifiques, il aura fallu aussi traiter de nombreux aspects techniques, de câblage, d'étanchéité, de certification ATEX, de fabrication pour parvenir à un filtre pouvant être intégré sur site en zone classée 0. Le savoir faire des industriels est alors un atout majeur.

3.4 Conception et dimensionnement des installations

Le propos est ici de présenter succinctement la méthode utilisée pour dimensionner et prévoir les conditions opératoires de fonctionnement de futures installations. Elle s'appuie sur l'ensemble des caractérisations de matériaux et d'étude des propriétés d'usage.

Au regard du cahier des charges d'un futur utilisateur, le positionnement des filtres, en amont ou en aval de la condensation cryogénique, est facilement déterminé. Dans le premier cas, les caractéristiques de l'effluent à prendre en compte pour les filtres,

sont celles de l'émission industrielle, dans l'autre ces sont celles de la sortie du condenseur.

Dans tous les cas, il faut pouvoir fournir à l'intégrateur du système les éléments techniques suivants :

- durée des cycles adsorption – désorption,
- nombre de filtres par ligne de traitement,
- procédure de régénération, (modalités, température, débit de gaz vecteur),
- puissance électrique nécessaire.

Sans rentrer dans trop de détails, le dimensionnement des adsorbants repose sur une estimation de la durée de la procédure de régénération. Celle-ci s'appuie essentiellement sur l'expérience acquise. A partir de là :

- le nombre de filtres est alors fonction du flux massique de solvant à traiter et de la capacité d'adsorption en cycle du tissu. Cette dernière est estimée sur la base des isothermes d'équilibre et des capacités de traitement en dynamique.
- La température de régénération est choisie essentiellement en fonction des propriétés physico-chimiques du composé adsorbé.

La puissance électrique nécessaire est estimée en faisant le bilan énergétique du système pendant les différentes étapes de la régénération (Tableau 3. 5).

Augmentation de température du tissu	$m C_p \Delta T$	m : masse d'adsorbant C_p : capacité calorifique de l'adsorbant ΔT : élévation de température
Désorption du composé	$\Delta H_{ads} Q_{ads}$	ΔH_{ads} : Energie d'adsorption Q_{ads} : quantité adsorbée
Pertes thermique	W_{perte}	Repose sur l'expérience d'Air Liquide

Tableau 3. 5 Énergie nécessaire à une phase de régénération

Un exemple d'un tel dimensionnement est donné sur la Figure 3. 25.

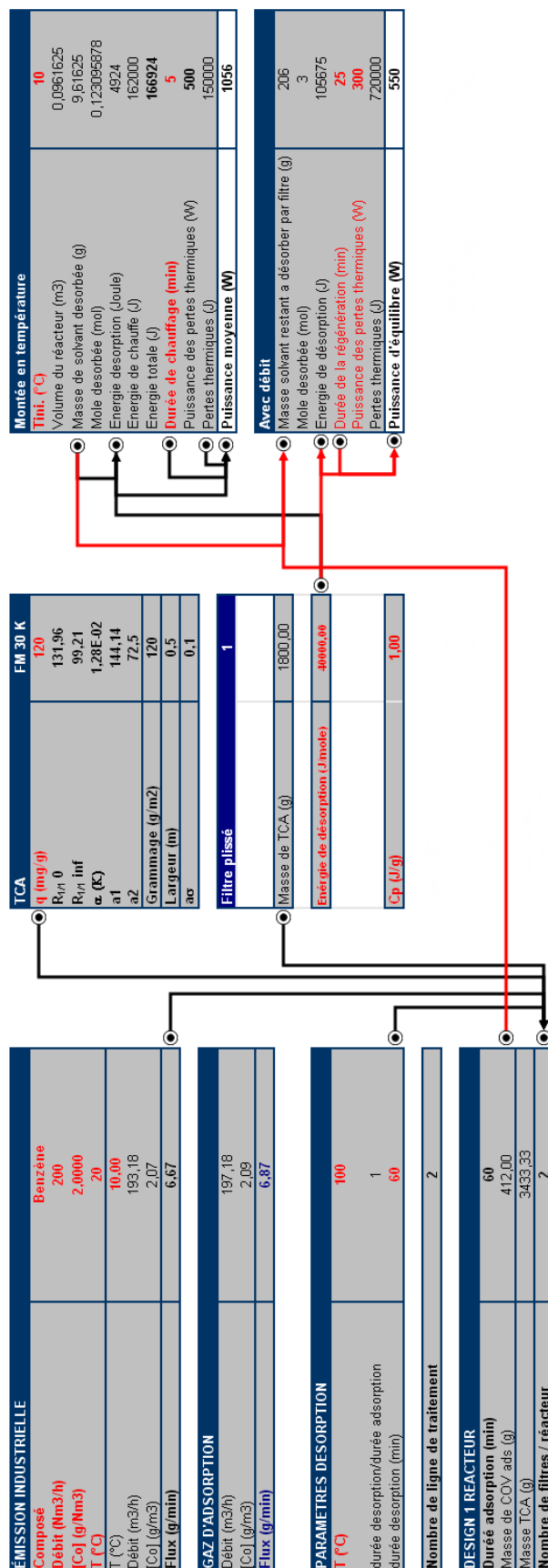


Figure 3. 25 Estimation des puissances nécessaire en régénération

Sur cet exemple, la puissance nécessaire dont il faudrait disposer est de l'ordre de 1 000 à 1 500 watts en phase de montée en température (pendant 10 minutes environ) et de l'ordre de 200 à 500 watts à l'équilibre à la température de désorption.

A partir de ces valeurs, un mode d'alimentation électrique peut être déterminé. La prévision de la variation de la résistance électrique du filtre (Figure 3. 20 et Figure 3. 22) avec la température, nous permet de définir les caractéristiques électriques de l'alimentation (tension et intensité).

Ces quelques éléments de conception et dimensionnement illustre l'intérêt des études sur les caractéristiques et les propriétés d'usage des matériaux mis en œuvre. De cette bonne connaissance du matériau dépend le succès des premières installations.

3.5 La première installation industrielle de traitement sur tissu de carbone activé

Cette première intégration de filtres en tissu de carbone activé dans un système industriel de traitement réalisé par Air Liquide (Figure 3. 26), a été un moment rare et particulier. Elle intervient 7 ans après le tout début de mon activité de recherche sur ce sujet.



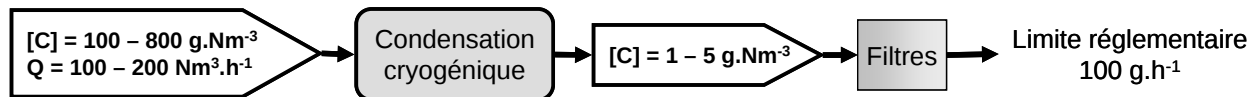
1^{ère} Installation de traitement sur site



Les 2 adsorbeurs contenant chacun 1 filtre

Figure 3. 26 La première intégration des filtres en tissu de carbone activé dans une unité industrielle de traitement

Les adsorbeurs sont ici utilisés en post-traitement d'un condenseur cryogénique. Le composé traité est du chlorure de méthylène, le débit est compris entre 100 et 200 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$, la concentration en amont des filtres entre 1 et 5 $\text{g}.\text{Nm}^{-3}$. Le faible débit de désorption (7 $\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$) est facilement renvoyé en tête du condenseur.



La Figure 3. 27 présente des copies d'écran des panneaux de contrôle-commande de l'installation en fonctionnement.

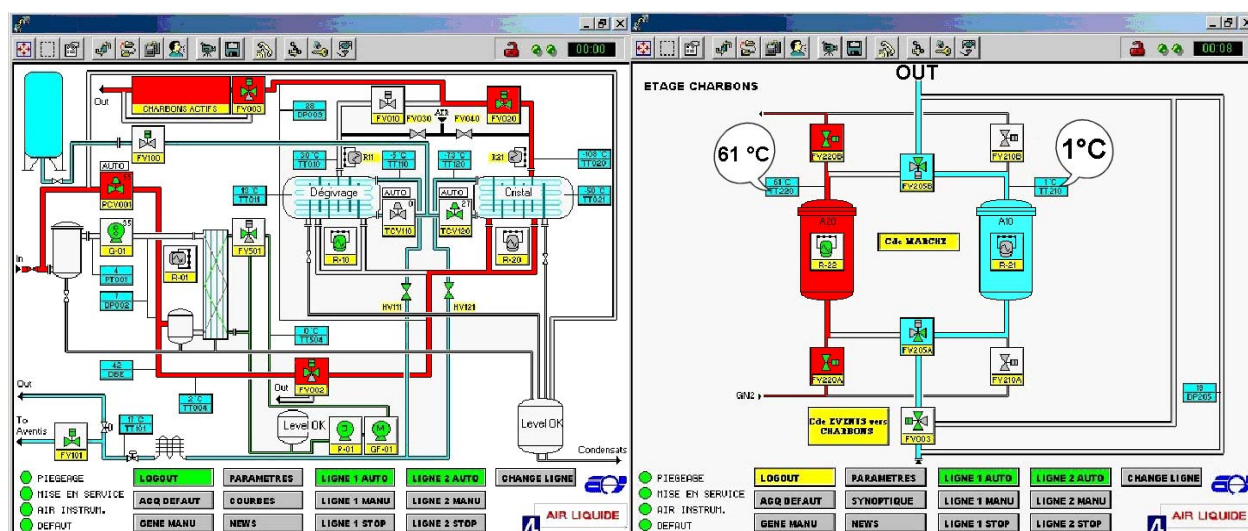


Figure 3. 27 Panneau de contrôle-commande de l'installation

Les mesures réalisées (Figure 3. 28) ont permis de valider l'ensemble des calculs de dimensionnement et de prévisions des conditions opératoires de fonctionnement des filtres. En fonctionnement normal, et pour une concentration moyenne de 6 $\text{g}.\text{Nm}^{-3}$ en entrée de filtres, celle en sortie est de 13 $\text{mg}.\text{Nm}^{-3}$. Pour un flux massique en entrée de 240 $\text{g}.\text{h}^{-1}$ celui en sortie est de 0,6 $\text{g}.\text{h}^{-1}$.

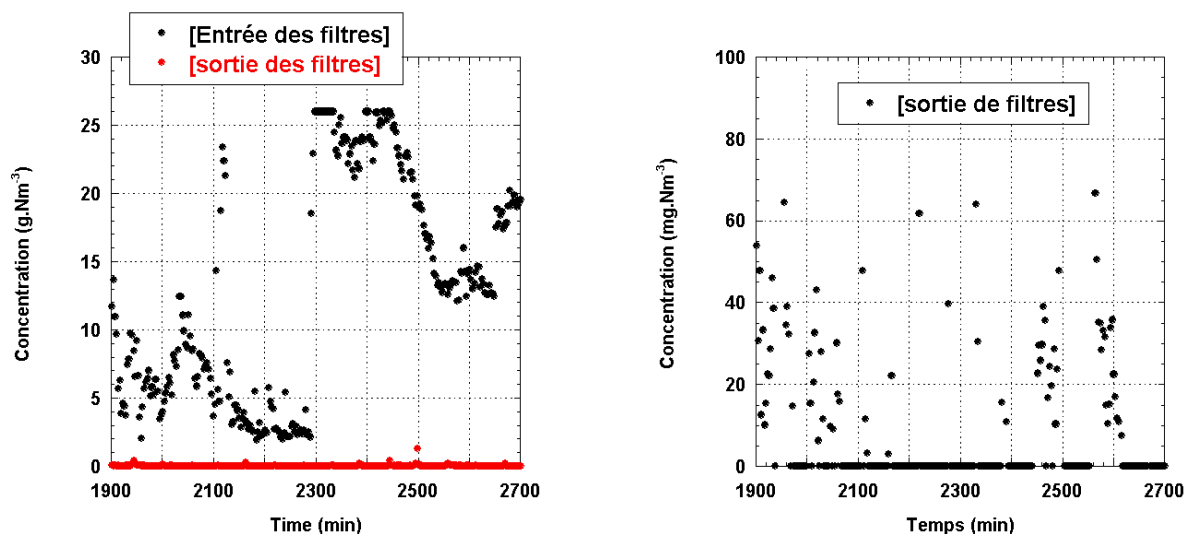


Figure 3. 28 Performances du procédé par adsorption –désorption sur filtres en tissu de carbone activé

En quelques années de fonctionnement, ces filtres n'ont pas subi de dommage et le système par adsorption-désorption n'a pas nécessité de maintenance particulière.

3.6 Avancement du programme

Après quelques années de fonctionnement de la première installation, quelques autres systèmes ont été réalisés. Ils intègrent des configurations de réacteurs à deux ou trois adsorbants, utilisés de nouveau en post-traitement du condenseur mais aussi en pré-traitement (Figure 3. 29). Progressivement, des débits plus importants sont traités par les filtres (jusqu'à $1\,000\text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$).



Installation de traitement à 3 adsorbeurs en post-traitement



Installation de traitement à 2 adsorbeurs en pré-traitement

Figure 3. 29 Autres installations de traitement réalisées par Air Liquide
(Débit à traiter $500 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $C_{\text{entrée des filtres}} = 1 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ de dichlorométhane)

Le principal résultat que nous observons est la bonne fiabilité des prévisions quant au dimensionnement, au fonctionnement et aux performances des systèmes. Sans doute que de nouvelles installations verront le jour, et que le domaine d'utilisation de cette technologie sera amené à s'étendre au fur et mesure de l'expérience acquise. Pour certaines, des études sont encore à réaliser.

4 Conclusion

L'étude de la mise en œuvre des matériaux est une étape de plus vers le procédé. Aux nécessités de chaque application, elle doit répondre par une ou plusieurs géométries de filtres. Chaque étude menée dans le cadre d'une application particulière doit être l'occasion de développer des outils et méthodes :

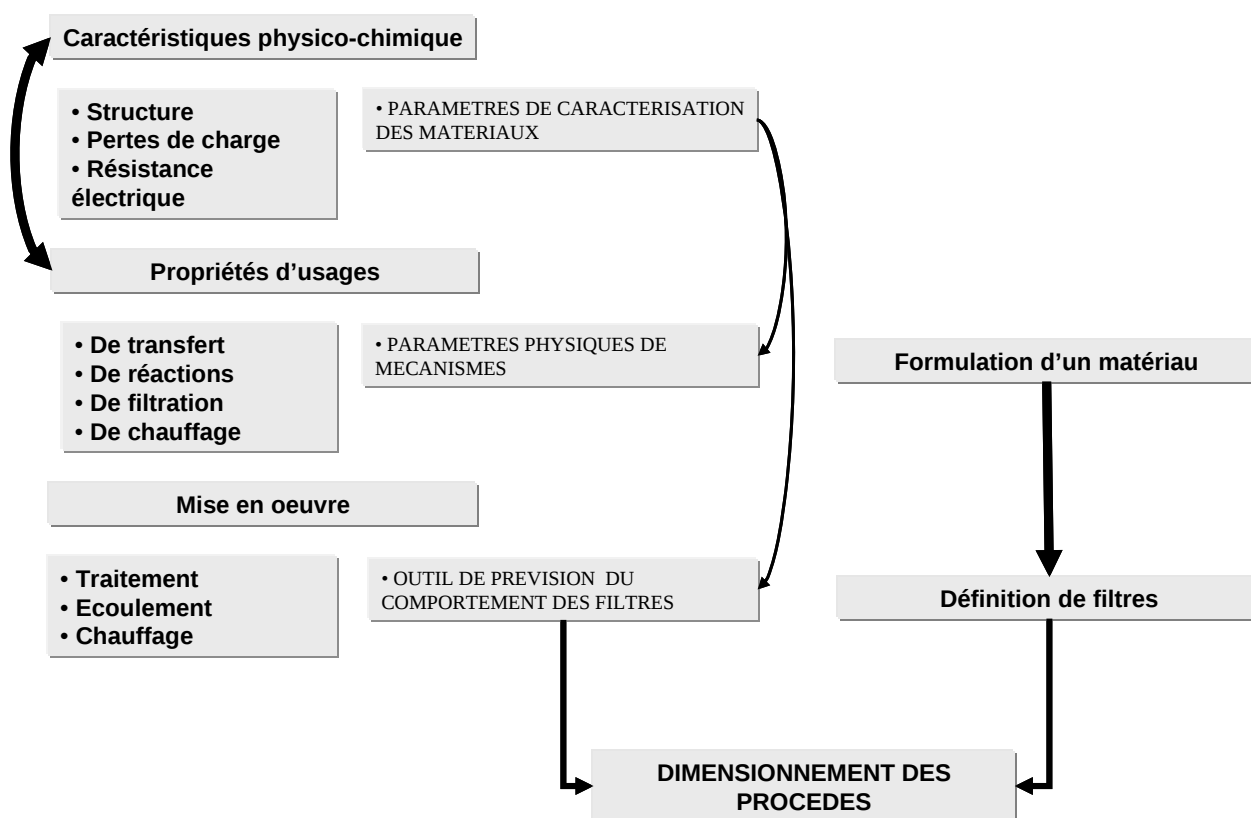
- d'étude de nouvelles applications et nouvelles géométrie ;
- de dimensionnement des systèmes de traitement en fonction du cahier des charges ;
- de prévisions des conditions et des modalités de fonctionnement.

Ces modèles de prévision, allant du simple calcul de la résistance électrique d'un

filtre, aux simulations numériques d'écoulement et la prévision d'une courbe de percée utilisent à la fois :

- des paramètres de caractérisation du matériau (résistivité électrique par exemple)
- des paramètres de propriétés d'usage (isothermes d'adsorption et cinétiques de transfert).

De plus, même validés dans le cadre d'applications précises, ils conservent un caractère général permettant de s'intéresser à d'autres sujets d'application et d'autres contraintes d'utilisation. Ainsi, les caractéristiques des matériaux associées à la connaissance de leurs propriétés d'usage et disposant d'outil de prévisions et de dimensionnement doivent aider à franchir le pas entre les systèmes de laboratoire et les réalisations industrielles.



Les études menées sur les aspects applicatifs des procédés envisagés consistent essentiellement à les confronter aux conditions réelles d'utilisation. Ils intègrent les différents aspects qui ont été étudiés préalablement de façon disjointe et indépendante, comme par exemple :

- l'adsorption sur tissu de carbone activé et leur chauffage électrique ;
- l'adsorption et la filtration sur un média unique ;
- les propriétés d'usages et la mise en œuvre.

Les aspects de cette démarche sont à la fois l'étude de système complexe et la validation de modèle de conception et de prévision du fonctionnement des systèmes.

Différentes manière d'aborder les applications sont possibles :

- en conditions de laboratoire parfaitement maîtrisées ;
- en simulant des conditions proches des conditions réelles ;
- dans l'environnement réel de l'application.

La maturité de chaque programme, ainsi que les verrous scientifiques et techniques restant à lever dictent le choix d'une approche ou d'une autre. L'analyse de premiers résultats ainsi obtenus, indique dans quelle direction aller pour continuer d'optimiser le système et le rendre plus performant. Il peut s'agir :

- de s'intéresser de nouveau à la formulation du matériau (comme en traitement de toxiques) ;
- d'étudier un phénomène physique (comme l'interaction entre la capture de particules et la capacité d'adsorption) ;
- ou encore optimiser la mise en œuvre et les conditions opératoires de fonctionnement.

Le génie des procédés est confronté à la compréhension et à la modélisation de phénomènes complexes. Il s'agit par nature d'une science des systèmes.

Conclusion et Perspectives

Ce manuscrit d'habilitation à diriger des recherches constitue un bilan d'activités, et tente d'en retranscrire les différents cheminements. Ces activités ont été réalisées dans un laboratoire orienté vers l'industrie et relèvent d'une démarche de recherche finalisée. Néanmoins des aspects plus fondamentaux ont une part importante dans ce travail. De plus, si l'approche mise en œuvre est avant tout expérimentale, la modélisation de certains phénomènes et mécanismes permettra de concevoir et d'optimiser les systèmes de traitement.

1 Conclusion

L'ensemble de ce travail, consacré à l'étude et au développement de nouveaux procédés de traitement d'air, a été décliné en 3 domaines d'applications :

- traitement des COV,
- traitement des composés inorganiques,
- et traitement combiné molécules et particules de l'air.

Il est organisé autour de deux approches complémentaires, une approche matériau et une approche système, le lien étant fait entre autre par les études de mise en œuvre (Figure 4. 1).

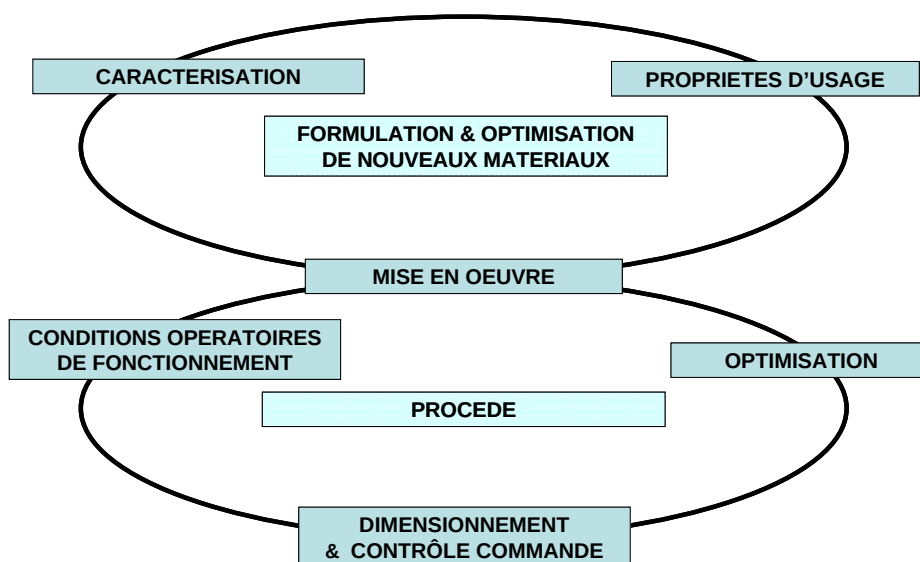


Figure 4. 1 Organisation des activités de recherche

Le principe général mis en avant dans ces procédés est celui du transfert des

polluants de la phase fluide vers une phase solide. C'est donc à l'origine de chaque étude une approche matériau qui est mise en avant. L'objectif premier est la formulation et l'utilisation de nouveaux matériaux pour assurer les traitements souhaités. Cela est fait en faisant le lien entre les caractéristiques physiques et chimiques du matériau et ses propriétés d'usage. Ainsi, des connaissances supplémentaires dans le domaine des mécanismes de transfert et de réactions sont apportées au cours des différents programmes.

De ce point de vue, la contribution de ce travail a été de mettre en avant 3 nouveaux matériaux pour ces différentes applications :

- Les tissus de carbone activé,
- les médias imprégnés par électro-déposition d'une phase métallique,
- les médias constitués d'un mélange de fibres de nature différentes.

Le caractère novateur de ces matériaux, aura nécessité de construire un ensemble de connaissances alors peu exploré dans la littérature. Citons par exemple :

- les propriétés électriques des tissus de carbone activé pour le chauffage et l'électro-sorption de sels métalliques,
- les aspects écoulement et mise en œuvre de ces médias fibreux,
- les caractéristiques et propriétés d'usage des médias combinés.

De plus, une méthodologie de mesures de grandeurs physiques caractérisant un matériau, utilisée dans des modèles de prévision du comportement de systèmes plus complexes est mise en place. De ce point de vue, le domaine le plus abouti est celui de l'utilisation des tissus de carbone activé en traitement des COV. Cette approche globale permet de passer du matériau au procédé (Figure 4. 2), et d'adapter rapidement le système à de nouvelles obligations.

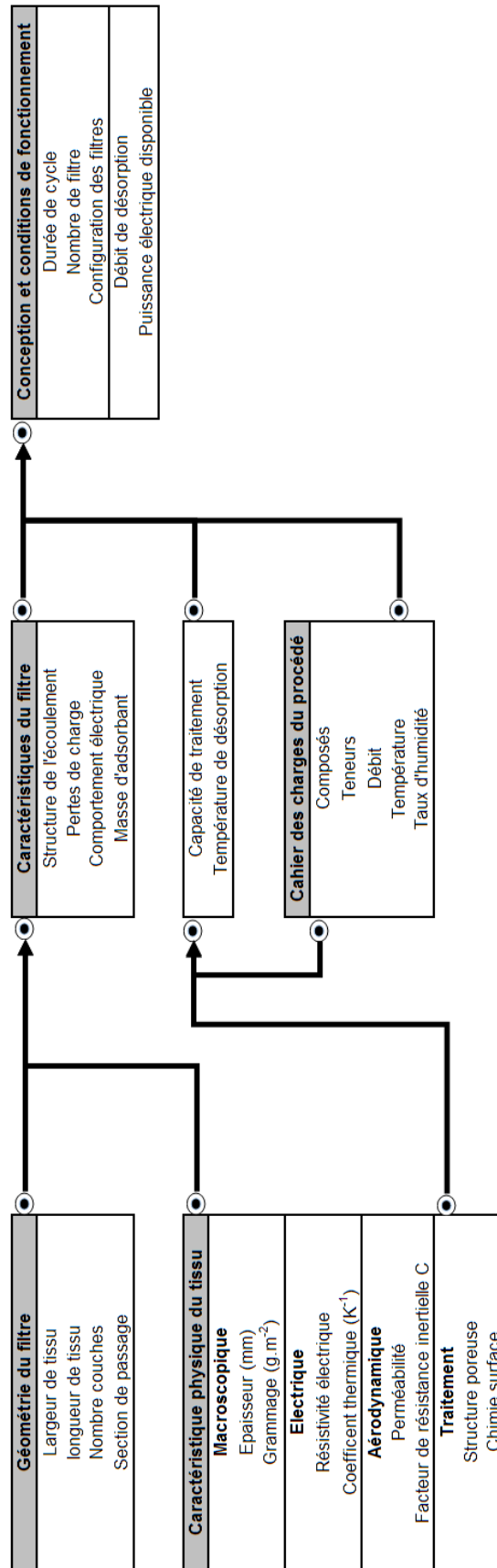


Figure 4. 2 Du matériau au procédé : exemple

Cette approche globale permet aussi d'aborder de façon concrète les aspects applicatifs, intégrant la mise en œuvre du solide poreux, ainsi que le fonctionnement et l'optimisation du procédé dans lequel il est intégré. De ce fait, les travaux conduits constituent une contribution au développement industriel. Le plus bel exemple reste à ce jour les filtres en tissu de carbone activé électro-thermiquement régénérés.

C'est dans un contexte de préoccupations environnementales et énergétiques fortes que cette technologie connaît ses premières réalisations industrielles. Elle répond à des problématiques d'émission de solvants à l'atmosphère, mais constitue aussi un gain énergétique comparé à d'autres systèmes de régénération.

A ma connaissance, les systèmes de traitement sur site industriel présentés dans ce manuscrit constituent la première utilisation en conditions réelles de ce média pour le traitement des émissions canalisées de COV.

L'ensemble de ce travail représente pour moi un ensemble d'expériences et de connaissances dans des domaines scientifiques assez variés, mettant en œuvre des outils et des techniques tout aussi diverses. C'est en m'appuyant sur ces acquis que les perspectives d'étude sont imaginées. Tout d'abord, de nombreuses questions et de nombreux aspects sont restés en suspens. Les programmes développés ont matière à être prolongés dans le but :

- de comprendre davantage les phénomènes physiques impliqués ;
- d'adapter et d'optimiser encore les matériaux et les procédés ;
- de s'intéresser à de nouveaux domaines d'application.

Enfin, les différentes avancées et outils qui ont été établis à l'occasion de différents programmes pourront être réassociés en vue de répondre à de nouveaux besoins et applications. Ils recouvrent les domaines de :

- la caractérisation de matériaux poreux ;
- l'imprégnation de phase métallique ;
- les mécanismes de transfert et réactions ;
- la mécanique des fluides et la simulation numérique d'écoulement ;
- la mise en œuvre et l'optimisation de procédés.

2 Perspectives

Si au départ mes activités de recherche se sont concentrées sur l'utilisation de médias adsorbant fibreux dans des procédés de traitement d'air par adsorption, elles se sont enrichies au fil du temps d'activité dans les domaines :

- des mécanismes réactionnels possibles entre un composé et une surface active ;
- de la purification de gaz et la séparation de composés.

Ainsi, les perspectives de travail sont à la fois des prolongements des études déjà initiées et aussi des nouveaux projets. Elles pourront se décliner en domaine d'application suivant des approches matériaux, mise en œuvre et procédé.

En dix ans, le contexte général en matière d'environnement et de préoccupations politiques a évolué. Si la réduction des émissions de COV et de précurseur aux gaz à effet de serre est plus que jamais d'actualité. La compétitivité économique et technique liée à une mondialisation avérée est aussi à prendre en compte. Ainsi, la performance et la qualité des outils des productions doit être maintenue, le coût des traitements d'effluents doit être sans cesse réduit. Une attention croissante sera portée aux impacts environnementaux globaux et aux transferts de pollution. La toxicité des produits intervient maintenant avec de plus en plus d'acuité. Prenons l'exemple du benzène, maintenant interdit d'usage jusque dans les laboratoires à moins de conditions de mise en œuvre et d'autorisation spécifiques. La nouvelle réglementation européenne sur les substances chimiques (REACH¹), adoptée en décembre 2006 et en application depuis le 1^{er} juin 2007, montre l'attention sans cesse accrue des pouvoirs publics sur ce sujet. Le traitement des effluents intégré aux outils de production pourra faire partie des mesures de gestion des risques des substances permettant des améliorations pratiques en matière de protection et de sécurité chimique. Ainsi les problématiques abordées dans ces travaux sont plus que jamais d'actualité.

Si la protection de l'environnement était en premier lieu au cœur des préoccupations et des réglementations, la protection des individus et des personnels y prend une part de plus en plus importante.

Enfin, dans ce contexte général, la valorisation et la réutilisation des effluents et produits devient un sujet d'intérêt. Citons pour exemple le potentiel d'utilisation des biogaz, et celui du CO₂ produit par les fours d'oxy-combustion. Néanmoins, la plus part de ces valorisations nécessite un conditionnement du gaz et donc des traitements particuliers de purification. Dans ce domaine aussi nous pouvons contribuer.

Enfin, dans le domaine du confort, le traitement de l'air devient un enjeu commerciale et marketing, comme par exemple le traitement l'air habitacle des véhicules, ou des odeurs dans les ambiances confinées.

A la lumière de cette rapide analyse des évolutions du contexte général il y a un intérêt certain à travailler sur :

- le développement et l'intensification de procédés de traitement, plus performants et

¹ Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

moins coûteux ;

- des systèmes complexes de grande capacité autant que sur de petits systèmes pour des traitements localisés ;
- sur les composés organiques mais aussi les composés inorganiques odorants et /ou toxiques ;
- sur le traitement des effluents mais aussi la purification des gaz.

2.1 La continuité des programmes

2.1.1 Traitement des COV

Le couplage des filtres en tissu à de la cryogénie est bien adapté au traitement de composés facilement condensables et s'applique bien à des installations relativement conséquentes.

Comment envisager d'élargir le champ d'utilisation des filtres en tissu ?

En étudiant son couplage à d'autres techniques de traitement comme :

- l'oxydation thermique. Le rôle des adsorbants est ici de pré-concentrer l'effluent. L'enjeu de l'étude est ici de contrôler de façon précise la concentration du désorbant. Il n'est plus question ici de régénérer les filtres le plus vite possible, mais de maintenir une concentration suffisante pour mettre le système d'oxydation en situation auto-therme.
- Une condensation à température modérée au moyen d'un groupe froid mécanique. Un tel système serait particulièrement bien adapté, de par sa simplicité de fonctionnement, au traitement de faible flux très localisé.

2.1.2 Traitement des composés inorganiques et toxiques

Les études que nous avons mené sur ce sujet, nous ont montré l'importance de la typologie et de la morphologie de l'imprégnant, et en particulier de l'accès aux sites actifs, sur les performances de traitement.

Quelle voie d'amélioration des performances pour les procédés de traitement des composés inorganiques par transfert-réactions ?

Certainement en travaillant sur la formulation du matériau poreux, en particulier sur le mode d'imprégnation. Les résultats des études préliminaires sur l'électrodéposition d'une phase métallique méritent que l'on continue de s'y intéresser. En particulier sur les corrélations entre les paramètres d'imprégnation (tension, courant, forme de la cellule d'électrolyse, concentration en ions, conductivité de la solution, durée d'imprégnation,...) sur la morphologie des particules métalliques déposées.

Ma plus grande ambition dans ce domaine est la maîtrise de cette technique appliquée à des géométries d'électrodes complexes, en vue d'imprégner des filtres déjà constitués.

2.1.3 Traitement combiné

On comprend aisément que du point de vue de l'adsorption, le meilleur média combiné est celui qui contient le maximum de fibres adsorbantes, et que les systèmes régénératif in situ permettent des durées de vie des filtres bien plus importantes.

Peut-on imaginer un média et un procédé 100 % fibres adsorbantes ayant des performances en filtration compatibles avec les applications possibles ?

Ma réponse est dans l'utilisation d'un tissu de carbone activé (100 % fibres adsorbantes), ayant le mode de tissage le plus adapté pour un traitement particulière. On sait néanmoins que les performances en filtration d'un tel média seront relativement modestes. Pour les améliorer, on peut imaginer de polariser le matériau afin d'accroître la capture des particules, elles aussi polarisées naturellement ou par un système amont. Le dispositif pourrait fonctionner en filtration transverse ou tangentielle. Ces nouveaux développements ne sont aujourd'hui qu'au stade conceptuel qu'il faudra valider par des études préliminaires.

2.2 De nouveaux programmes

2.2.1 Approche matériau

Les médias carbonés fibreux n'ont pas encore révélé tout leur potentiel d'utilisation. Leur texture fibreuse, développant de grande surface externe et interne, associée aux grandes possibilités de fonctionnalisation par imprégnation, voir métallisation des fibres par électrodéposition, permet de s'intéresser à de nouveaux domaines d'applications. Citons pour exemple :

- l'imprégnation par des sels d'argent pour un effet bactéricide ;
- l'imprégnation de titane, puis activation pour obtenir du dioxyde à l'effet catalytique.

Ainsi, le dépôt de nano particules sur un matériau à grande surface spécifique doit permettre une amélioration sensible des performances de traitement.

Ce type de technique pourrait tout aussi bien être appliqué sur des médias 100 % fibres de carbone activé, ou combiné.

Ces dernières années un intérêt croissant est apparu pour les monolithes de carbone. Il s'agit de structure carbonée solide traversé de micro-sillions permettant l'écoulement du fluide. La surface de ces sillions peut être poreuse, ou déposée d'un

catalyseur. Incontestablement ces matériaux ont du potentiel. Néanmoins de nombreux aspects concernant leur usage sont encore à étudier tel que :

- Les écoulements et les transferts dans des micro-canaux
- L'optimisation d'un traitement tangentiel
- l'inertie thermique de tels matériaux

2.2.2 Approche procédé

Le procédé traitement des COV développé, couplé à la condensation cryogénique est bien adapté au traitement de composés organiques dont le point d'ébullition est typiquement compris entre 30 et 200 °C.

Peut-on envisager le traitement de composés faiblement adsorbables à point bas point d'ébullition (comme les composés à phrase de risque) ?

Les possibilités de mise en œuvre des tissus de carbone activé et la simplicité du mode de régénération par effet Joule nous encourage à étudier un système intégrant dans le même réacteur, l'adsorption-régénération sur tissu et la condensation cryogénique. Ainsi, les phases de traitement réalisées à basse température pourraient permettre d'augmenter la capacité de traitement à des niveaux compatibles avec les contraintes de l'application.

Enfin le traitement des ions en solution aqueuse par électro-sorption fait parti des domaines d'application des tissus de carbone activé. Les connaissances, et l'expérience acquise dans l'étude et la maîtrise des propriétés électrique de ces matériaux et dans leur mise en œuvre, permettrait de contribuer au développement de cette technologie.

2.3 Evolution des outils et des moyens

Pour mener à bien ces activités de recherche, il ne suffit pas de les imaginer, il faut aussi se doter des outils et des moyens adaptés. Ils sont ici de deux ordres.

2.3.1 Evolution des moyens expérimentaux

L'étude des procédés de traitement des composés inorganiques et toxiques conduise à envisager des moyens expérimentaux très spécifiques (pour des raisons de sécurité). De plus, accrue par l'impact de la directive REACH, les besoins de la sphère publique et industrielle dans ce domaine sont croissants. Il est donc intéressant de continuer à faire évoluer les moyens dans ce sens.

2.3.2 Outils de modélisation

La modélisation numérique aura été abordée au travers des études sur la structure de l'écoulement dans des géométries complexes. Pour ce faire, le logiciel de mécanique des fluides Fluent a été utilisé avec bonheur.

Aujourd'hui de nouveaux outils sont disponibles. Il s'agit de logiciel de calcul et de simulation numérique multi-physique (ANSYS par exemple). Leur utilisation permet d'intégrer davantage d'aspect dans les systèmes étudiés (mécanique des fluides, thermique, réactions chimiques, multiphasique, résistance des matériaux, électromagnétisme,...). L'utilisation d'un tel outil peut être un apport intéressant dans l'étude des systèmes de traitement, mais aussi celui des cellules d'électro-sorption ou de traitement des ions en solution.

Références bibliographiques

- ADIB F., BAGREEV A., BANDOSZ T J. Effect of pH and Surface Chemistry on the Mechanism of H₂S Removal by Activated Carbons, *J. Col. Int. Sci.*, 1999, 216, 360-369.
- BAGREEV A., ADIB F., BANDOSZ T.J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H₂S removal from moist air streams, *Carbon*, 2001, 39, 1897-1905.
- BALEO J.N., SUBRENAT A. and LE CLOIREC P. Numerical simulation of flows in air treatment devices. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55, 1807-1816.
- BANDOSZ T.J. Effect of pore structure and surface chemistry activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, 1999, 37, 483-491.
- BAUDU M., LE CLOIREC P., MARTIN G. Thermal regeneration by joule effect of activated carbon used for air treatment. *Env. Tech.*, 1992,13 (5), 423.
- BAUDU M., LE CLOIREC P., MARTIN. Polluant adsorption onto activated. *Wat. Sci. Tech.*, 1991, 23 (7-9), 1659.
- BROSILLON S., MANERO M.H., FOUSSARD J.N., Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough curves, *Env. Sc. Tech.*, 35 (17), 3571-3575, 2001
- BRUNAUER S., EMMET P.H., TELLER E. Adsorption of gases in multi-molecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- BUTTRY D.A., PENG J.C.M., DONNET J., REBOUILLAT S. Immobilization of amines at carbon fiber surfaces, *Carbon*, 1999, 37, 1929-1940.
- CARIASO O.C., WALKER P.L. Oxidation of hydrogen sulfide over microporous carbons, *Carbon*, 1975, 13, 233-239.
- CARIASO O.C., WALKER P.L. Oxidation of hydrogen sulfide over microporous carbons. *Carbon*, 1975, 13, 233-239.
- COSKUN I., TOLLERSON E.L. Oxidation of low concentrations of hydrogen sulphide over activated carbon. *Can. J. Chem. Eng.*, 1980, 58, 72-76.
- COSKUN I., TOLLERSON E.L. Oxidation of low concentrations of hydrogen sulphide over activated carbon. *Can. J. Chem. Eng*, 1980, 58, 72-76.
- DALEY M. A., TANDON D., ECONOMY J., HIPPO E.J. Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and undirect methods. *Carbon*, 1996, 34 (10), 1191.

- DARVELL L.I., HEISKANEN K., JONES J.M., ROSS P.B., SIMELL P., WILLIAMS A. An investigation of alumina-supported catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia in biomass gasification, *Catalysis Today*, 2003, 81, 681-692.
- FAUR-BRASQUET C, LE CLOIREC P. Neural network modeling of organics removal by activated carbon cloths. *J. Env. Eng.*, 2001, 127 (10): 889-894.
- FLUENT USER'S GUIDE. Fluent inc. Centerra Ressource Park. 10 Cavendish Court. Lebanon, NH 03766, 1995.
- FU R., ZENG H., LU Y. The reduction property of activated carbon fibers. *Carbon*, 1993, 31 (7), 1089.
- FURMINSKY E. Activity of spent hydroprocessing catalysts and carbon supported catalysts for conversion of hydrogen sulphide. *Appl. Cat. A : General*, 1997, 156, 207-218.
- IWASAWA Y., OGASAWARA S. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide on polynaphthoquinone. *J. Cat.*, 1977, 46 (2), 132-142.
- KALIVA A.N., SMITH J.W. Oxidation of low concentration of hydrogen sulfide by air on a fixed activated carbon bed, *Can. J. Chem. Eng.*, 1983, 61, 208-212.
- KANEKO K., ISHII C., RUIKE M., KUNABARA H. Origin of super high surface area and microcrystalline structure of activated carbon. *Carbon*, 1992, 30 (7), 1075.
- KLEIN J., HENNIG K. Catalytic oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons. *Fuel*, 1984, 63, 1064-1067.
- LANGMUIR I. Modelisation of adsorption. *Phys. Rev.*, 1938, 6, 79.
- LE LEUCH L.M., SUBRENAT A., and LE CLOIREC P. H₂S adsorption and oxidation onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 2003, 19 (26), 10869-10877.
- LE LEUCH L.M., SUBRENAT A., and LE CLOIREC P. H₂S removal with activated carbon cloths. *The Review of Japan Macro-Engineers Society, Macro Review Special Issue*, Vol. 16 (1), 2003 (Serial No. 25), 309-313.
- LEE W.H., REUCROFT P.J. Vapor adsorption on coal and wood based chemically activated carbons: NH₃ and H₂S adsorption in the low relative pressure range, *Carbon*, 1999, 37, 21-26.
- LORIMIER C., Le Coq L., Le COQ L., SUBRENAT A., LE CLOIREC P. Combined filtration VOCs / particles on innovative fibrous media. Proceedings of the 9th World Filtration Congress, New Orleans (Louisiane – Etats-Unis), 18-22 Avril 2004.
- LORIMIER C., SUBRENAT A., LE COQ., LE CLOIREC Adsorption of toluene onto activated carbon fibre cloths and felts : Application to indoor air treatment. *Env. Tech.*, 2005, Vol. 26 (11), 1217-1230

- LOUVET A., GIRA C., LE CLOIREC P. and SUBRENAT A. Chemical interactions between charcoal's impregnant and Tic's in the gaseous phase. *First International Conference on Individual Protective Equipement*, University of Bath, England, september 21st – 23rd , 2006
- MACDONALD I.F., EL-SAYED M.S., MOW K., DULLIEN F.A.L. Flow through porous media-the Ergun equation revisited. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1979, 18 (3), 199.
- MCKAY G., BINO M.J., ALTEMEMI A. External mass transfer during the adsorption of various pollutants onto activated carbon. *Wat. Res.*, 1986, 20 (4), 435.
- MEEYOO V., TRIMM D.L., CANT N.W. Adsorption-reaction processes for the removal of hydrogen sulphide from gas streams. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 1997, 68, 411-416.
- MIKHALOVSKY S.V., ZAITSEV Y.P. Catalytic properties of activated carbons-I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulfide, *Carbon*, 1997, 35, 1367-1374.
- MOHAMMADI B., PIRONNEAU O. Analysis of the K-Epsilon turbulence model. *Res. Appl. Math. Series*, John Wiley and Sons, NY, 1994.
- MORRIS J. C., WEBER W. J. Removal of biologically-resistant pollutant from waste waters by adsorption. *Advances in wat. pollution res. Proceeding of 1st Int. Conf. Wat. Pollut. Res.*, 1962, 2, 231.
- MURILLO R., GARCIA T., AYLON E., CALLEN M.S., NAVARRO M.V., LOPEZJ.M., MATRAL A.M., Adsorption of phenanthrene on activated carbons: breakthrough curve modeling, *Carbon*, 42 (10), 2009-2017, 2004
- NIWA M., HABUTA Y., OKUMURA K., KATADA N. Solid acidity of metal oxide monolayer and its role in catalytic reactions, *Catalysis Today*, 2003, 87, 213-218.
- PATANKAR S.V. Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- POLOVINA M., KALUDEROVIC B., BABIC B. Ammonia adsorption on chemically modified activated carbon cloth, *J. Serb. Chem. Soc.*, 1998, 63, 653-659.
- PRZEPIORSKI J., YOSHIDA S., OYA A. Structure of K₂CO₃-loaded activated carbon fiber and its deodorization ability against H₂S gas, *Carbon*, 1999, 37, 1881-1890.
- ROCHEREAU A., BENESSE M., Le COQ L., SUBRENAT A., LE CLOIREC P. Efficiency of complex fibrous media for multi-pollutant treatment, *99th Air & Waste Management Ass. Conference & Exhibition*, New Orleans, USA, June 20-22, 2006

- ROCHEREAU A., BENESSE M., LE COQ L., SUBRENAT A., LE CLOIREC P. Efficiency of complex fibrous media for multi-pollutant treatment, 99th Air & Waste Management Ass. Conference & Exhibition, New Orleans, USA, June 20-22, 2006
- SELLECK F.T., CARMICHAEL L.T., SAGE B.H. Phase behavior in the hydrogen sulfide-water system. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 2219-2227.
- SKOKOVA K., RADOVIC L.R. On the role of carbon – oxygen surface complexes in the carbon / oxygen reaction mechanism, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 1996, 41, 143-147.
- SKOKOVA K., RADOVIC L.R. On the role of carbon – oxygen surface complexes in the carbon / oxygen reaction mechanism. *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 1996, 41 (1), 143-147.
- SPAHN H., SCHLUNDER U. The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch. tests- I – Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. *Chem. Eng. Sci.*, 1975, 30, 529.
- STEIJNS M., DERKS F., VERLOOP A.B., MARS P. II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxidation catalyzed by sulfur, *J. Cat.*, 1976, 42, 96-106.
- STEIJNS M., DERKS F., VERLOOP A.B., MARS P. II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxidation catalysed by sulphur. *J. Cat.*, 1976-b, 42, 96-106.
- STEIJNS M., KOOPMAN P., NIEUWHENHUIJE B., MARS P. III. An electron spin resonance study of the sulfur catalysed oxidation of hydrogen sulfide. *J. Cat.*, 1976-a, 35, 11-17.
- STEIJNS M., KOOPMANP., NIEUWHENHUIJE B., MARS P. III. An electron spin resonance study of the sulfur catalysed oxidation of hydrogen sulfide, *J. Cat.*, 1976, 35, 11-17.
- SUBRENAT A. and LE CLOIREC P. Industrial Applications of Adsorption onto Activated Carbon Cloths and Electro-thermal Regeneration. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130, 3, 249-257.
- SUBRENAT A. and LE CLOIREC P. Industrial Applications of Adsorption onto Activated Carbon Cloths and Electro-thermal Regeneration. *J. Env. Eng.*, 2004, 130, 3, 249-257.
- SUBRENAT A. and LE CLOIREC P. Thermal behavior of activated carbon cloths heated by Joule effect. *J. Env. Eng.*, 2003, 129,(12), 1077-1084.
- SUBRENAT A., BALEO J.N. and LE CLOIREC P. Analysis of Pressure Drops in Pleated Activated Carbon Cloth Filters. *J. Env. Eng.*, 2000, 156 (6), 562-568.

- SUBRENAT A., BALEO J.N. and LE CLOIREC P. Electrical and thermal behavior of activated carbon cloth heating by joule effect : air treatment application. In *Fundamentals of Adsorption 7*, 2002, K. Kaneto, H. Kanoh, Y. Hanzawa Editors, IK International, Chiba, Japon, 803 809.
- SUBRENAT A., BALEO J.N. and LE CLOIREC P. Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the Joule effect. *Carbon*, 2001, 39, 707-716.
- SUBRENAT A., BELLETTRE J. and Le CLOIREC P. 3-D numerical simulations of flows in a cylindrical pleated filter packed with activated carbon cloth. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58 (22), 4965-4973.
- SUZUKI M. Activated carbon fibers : fundamentals and applications. *Carbon*, 1994, 32 (4), 577.
- TIEN C. *Adsorption calculation and modeling* Butterworth / Heinemann, 1994.
- TRAVERT A., MANOILOVA O.V., TSYGANENKO A.A., MAUGE F., LAVALLEY J.C. Effect of hydrogen sulfide and methanethiol adsorption on acidic properties of metal oxides : an infrared study, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 10, 1350-1362.
- WANG P. H. Conversion of polyacrylonitrile fibers to activated carbon fibers : effect of activation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60 (7), 923.
- YAN R., LIANG D.T., TSEN L., TAY J.H. Kinetics and mechanisms of H₂S adsorption by alkaline activated carbon, *Env. Sci. Tech.*, 2002, 36, 4460-4466.
- YANG M.C., YU D. G. Influence of precursor structure on the properties of polyacrylonitrile-based activated carbon hollow fiber. *J. Appl. Polym Sci.*, 1996, 59, 1725.

Annexe 1

Curriculum Vitae

Informations Personnelles

Prénom et Nom	Albert SUBRENAT
Coordonnées personnelles	 : 43 rue Jean- Emile Laboureur- 44 000 Nantes  : 02 40 14 31 46  : 06 62 10 31 46  : albert.subrenat@neuf.fr
Coordonnées professionnelles	 : ECOLE DES MINES DE NANTES GEPEA – UMR CNRS 6144 La Chantrerie, 4 rue Alfred KASTLER - BP 20722 - Nantes Cedex 03  : 02 51 85 82 93  : Albert.Subrenat@emn.fr
Né le	23 juillet 1968 à Cannes (06) célibataire, permis B Service National effectué au 501 ^e RCC, 1992-1993

Diplômes

1996 – 1999	Doctorat en Sciences pour l'Ingénieur (spécialité Génie des Procédés). (Réalise au Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes).
1994 – 1995	D.E.S.S. en Administration des Entreprises (C.A.A.E.). (Institut d'Administration des Entreprises, Bordeaux)
1993 – 1994	D.E.A. de Physique Fondamentale. (Université de Bordeaux I)
1990 – 1992	Licence et Maîtrise de Physique. (Université de Bordeaux I)

Expériences professionnelles et stages

Maître-assistant Chargé de recherche Établissement	depuis septembre 2007 de septembre 1999 à août 2007 École des Mines de Nantes - Département Systèmes Énergétiques et Environnement
Activités Domaine de recherche	Enseignement, recherche, transfert de technologie et gestion de projets Procédés de traitement d'air : applications au traitement des émissions industrielles de COV, émissions diffuses et canalisées, traitement de l'air intérieur, couplage de procédés, traitement particulaire, imprégnations de catalyseurs
Ingénieur de recherche Dates Établissement	mai 1996- juillet 1999 École des Mines de Nantes - Département Systèmes Energétiques et Environnement
Activités	Réalisation concomitante d'un contrat industriel (Actitex - Armines) et d'une thèse de doctorat
Sujet de recherche	Etude et mise en œuvre de procédés de traitement d'air chargé en COV par adsorption - désorption sur tissu de carbone activé
Stage de D.E.S.S. Dates Établissement Activités	Avril 1995 – octobre 1995 Société Européenne de Propulsion - département achat (Le Haillan) Audit du département achat, élaboration et mise en œuvre d'un outil informatique permettant d'établir un plan prévisionnel d'achats et de charge des acheteurs

Encadrement de thèses et de D.E.A.

Encadrement de thèses	3 thèses soutenues
	2 thèses en cours
Encadrement de D.E.A	3 D.E.A. soutenus

Publications scientifiques

17 publications dans des revues internationales avec comité de lecture
1 Chapitre de livre
2 Brevets
2 Enveloppe Soleau
5 publications dans des ouvrages référencés.
42 conférences dans des congrès internationaux et nationaux (dont 3 conférences invitées).
(cf. liste des publications)

Activités d'évaluation de la recherche et divers

Lecture critique pour des revues internationales à comité de lecture
5 articles évalués pour le journal « Langmuir » (2004 - 2005)
1 article évalué pour le journal « Environmental technology » (2003).

Chairman à l'European Conference on Environmental Odour Management,
November 17-19, 2004, Cologne, Germany.

Activités d'enseignement

Depuis septembre 1999 :	Cours, Travaux Dirigés et Travaux Pratiques
Etablissement	Ecole des Mines de Nantes
Disciplines	Mathématiques, statistiques, probabilités, Physique Générale, Transfert de masse et de chaleur
Niveau	1 ^{ère} , 2 ^{ème} et 3 ^{ème} année d'école d'ingénieur
1991 - 1995	Cours de mathématiques et de physique en collèges et lycées (pour le compte de la D.D.E.C.).

Langues Étrangères

Anglais	lu, parlé et écrit (séjour au USA , au Canada et en Angleterre).
Espagnol	notions scolaires, rapidement perfectibles.

Loisirs

- Aéronautique (brevet de pilote privé)
- Photographie
- Badminton.
- Roller.

INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES

Thèse de doctorat de l'Université de Nantes

Laboratoire	Département Systèmes Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes
Discipline	Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité	Génie des Procédés.
Mention	très honorable
Sujet	Procédés de traitements d'air chargé en C.O.V. par adsorption - désorption sur tissu de carbone activé.

Thèse soutenue le 5 juillet 1999 à l'Ecole des Mines de Nantes

Directeur de thèse	P. LE CLOIREC, <i>Professeur</i> , Ecole des Mines de Nantes
Président du Jury	J. LE GRAND, <i>Professeur</i> , Université de Nantes
Rapporteurs	J. DE LAAT, <i>Professeur</i> , Ecole Supérieure d'Ingénieur de Poitiers G. PRADO, <i>Professeur</i> , Université de Mulhouse
Membres du Jury	J.N. BALEO, <i>Maître-assistant</i> , Ecole des Mines de Nantes. M. BAUDU, <i>Professeur</i> , Université de Limoges G. DAGOIS, <i>Président Directeur Général</i> , Actitex. N. DUESO, <i>Ingénieur</i> , Ademe.

Encadrement de thèse – de post-doctorat et de D.E.A.

Encadrement de Thèse

Soutenue le 6 octobre 2004	Louis-Marie Le Leuch (EMN/UMR GEPEA), Université de Nantes <i>Procédés de transferts - réactions de composés odorants sur tissus de carbone activé.</i>
Soutenue le 10 décembre 2004	Gaëlle Bulteau (CSTB/EMN), Université de Nantes <i>Mise en place d'une méthodologie d'évaluation des performances épuratoires des systèmes de dépollution de l'air intérieur.</i>
Soutenue le 23 novembre 2005	Céline Lorimier (EMN/ UMR GEPEA), Université de Nantes <i>Traitement combiné d'effluents chargés en particules et solvants.</i>
Débutée le 1 ^{er} Octobre 2004	Agnès Rochereau (EMN/ UMR GEPEA), Université de Nantes <i>Étude du traitement combiné COV-molécules odorantes et particules sur média fibreux à base de carbone activé</i>
Débutée le 1 ^{er} Octobre 2007	Dejanira Ricaurte-Ortega (EMN/ UMR GEPEA), Université de Nantes <i>Etude du traitement des siloxanes présents dans les biogaz</i>

Encadrement de D.E.A

2001-2002	François Gaudin (DEA génie de procédé, Université de Nantes) <i>Adsorption de composés organiques volatils et molécules odorantes sur charbons actif.</i>
2000-2001	Gaëlle Bulteau (DEA chimie et microbiologie de l'eau, ESIP Poitiers) <i>Mise au point d'un banc d'essai permettant l'évaluation des performances épuratoires des systèmes de dépollution de l'air intérieur.</i>

1999 - 2000 Cécile Lebideau (DEA chimie et microbiologie de l'eau, ESIP Poitiers)
Amélioration des performances des bioréacteurs à membranes par utilisation d'ultrasons.

Encadrement de post-doc.

Janvier 2005-janvier 2006 Marc Benesse

Formulation et fabrication de média filtrants et adsorbants

Activités d'enseignement

Depuis septembre 1999		
Etablissement : Ecole des Mines de Nantes		
Discipline et intitulé	Année	Enseignement
Probabilité	2 ^{ème} année	par projet
Statistique	3 ^{ème} année	Cours, T.D. et T.P.
Structure et Propriétés de la Matière	1 ^{ère} année	Cours, TD
Probabilité	2 ^{ème} année	Cours, T.D., T.P.
Transfert de masse et de chaleur	3 ^{ème} année	Cours, T.D.
Projets de Physique-Anglais :	3 ^{ème} année	par projet
stage d'Ingénieur-Maître (IUP).		
1996-1999		
Projets de Physique-Anglais :	3 ^{ème} année	par projet

Annexe 2

Listes des publications et des communications

1 Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

- (1) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A. and Le Cloirec P. Indoor air particulate filtration onto activated carbon fiber media, *Environmental Engineering*, acceptée, February 2008.
- (2) Subrenat A., Le Cloirec P. Volatile organic compound (VOC) removal by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption: an industrial application. *Chemical Engineering Communications*, 2006, 193, 1-9.
- (3) Le Leuch L. M., Subrenat A. and Le Cloirec P. Hydrogen sulfide and ammonia removal on activated carbon fiber cloth-supported metal oxides. *Environmental Technology*, 2005, Vol. 26 (11), 1243-1254.
- (4) Lorimier C., Subrenat A., Le Coq L., Le Cloirec P. Adsorption of toluene onto activated carbon fibre cloths and felts : Application to indoor air treatment. *Environmental Technology*, 2005, Vol. 26 (11), 1217-1230.
- (5) Le Leuch L.M., Subrenat A., Le Cloirec P. Target Odorous Molecule removal onto activated carbon cloths. *Water Science & Technology*, 2004, Vol. 50, No 4, 193-198.
- (6) Subrenat A. and Le Cloirec P. Industrial Applications of Adsorption onto Activated Carbon Cloths and Electro-thermal Regeneration. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, 130, 3, 249-257.
- (7) Le Leuch L. M., Subrenat A. and Le Cloirec P. H₂S adsorption and oxidation onto activated carbon cloths. *Langmuir*, 2003, 19 (26), 10869-10877.
- (8) Subrenat A. and Le Cloirec P. Thermal behavior of activated carbon cloths heated by Joule effect. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129, (12), 1077-1084.
- (9) Subrenat A., Bellettre J. and Le Cloirec P. 3-D numerical simulations of flows in a cylindrical pleated filter packed with activated carbon cloth. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58 (22), 4965-4973.
- (10) Le Leuch L.M., Subrenat A., and Le Cloirec P. H₂S removal with activated carbon cloths. *The Review of Japan Macro-Engineers Society*, Macro Review Special Issue, Vol. 16, No.1, 2003 (Serial No. 25), 309-313.
- (11) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P. Electrical and thermal behavior of activated carbon cloth heating by joule effect : air treatment application. In *Fundamentals of Adsorption 7*, 2002, K. Kaneto, H. Kanoh, Y. Hanzawa Editors, IK International, Chiba, Japon, 803 809.

- (12) Subrenat A., Baléo J.N. and Le Cloirec P. Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the Joule effect. *Carbon*, 2001, 39, 707-716.
- (13) Subrenat A. and Le Cloirec P. Removal of VOC by adsorption -desorption cycles using activated carbon cloth filter: regeneration by Joule effect." In *Adsorption Science and Technology*, 2000, D.D.Do Editor, World, Scientific, Singapore, ISBN 981-02-4263-8, 361-365.
- (14) Subrenat A., Baléo J.N. and Le Cloirec P. Analysis of Pressure Drops in Pleated Activated Carbon Cloth Filters. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 156 (6), 562-568.
- (15) Le Coq L., Subrenat A., Baléo J.-N., Le Cloirec P., Blanc P.E. et Bernard J.L. Analysis of pressure drops in activated carbon cloth layers and pleated filters. *Advances in Filtration and separation technology*, 2000, 14, 298-303.
- (16) Baléo J.N., Subrenat A. and Le Cloirec P. Numerical simulation of flows in air treatment devices. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 1807-1816.
- (17) Le Cloirec P., Subrenat A., Baléo J. N., Hequet V. and Subrenat E. Air treatment by activated carbon cloth reactors. *Division of fuel chemistry, American Chemical Society*, 1998, 43 (4), 875-879.

2 Chapitres de livres

- (1) Subrenat A. et Le Cloirec P. VOC treatment by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrodesorption in Wastegas treatment for ressource recovery, Lens P.L., Kennes C., Le Cloirec P., Deshusses M. Editors IWA Publishing, London, UK, ISBN 1-843-391-279, 450-461(2006)

3 Brevets

- (1) Subrenat A., Le Leuch L.M., Le Cloirec P. Procédé d'électrodéposition de nanoparticules de métal sur un filtre en matériau fibreux, matériau ainsi obtenu et son utilisation pour l'élimination de polluants en milieux gazeux. Brevet Français n° 04 10505
- (2) Subrenat A., Le Cloirec. P. Dispositif pour contact électrique à destination de matériaux conducteurs souples. Brevet Français n°01 00752

4 Enveloppes Soleau

N° 201981 enregistré le 16/07/04 (imprégnation d'ions métalliques par électrodéposition).

N°093437 enregistré le 26/01/01 (procédé de traitement).

5 Publication dans des ouvrages référencés

(1) Subrenat A., et Le Cloirec P. Un procédé d'adsorption - électro-désorption pour le traitement de l'air chargé en composés organiques volatils (COV). Techniques de l'Ingénieur, 2004 (10), IN 23, 1-11.

(2) Le Coq L., Subrenat A., Brasquet-Faur C., and Le Cloirec P. Etude par analyse d'images de la structure à double échelle de pores de tissus de carbone activé utilisés pour le traitement d'effluents. Récents Progrès en Génie des Procédés, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, 2001, vol. 15, n°78, p. 349-354.

(3) Subrenat A., Le Coq L., Héquet V. and Le Cloirec P. Activated carbon cloths implementation in air treatment applications. 1st IWA International Conference on Odours and VOC's : Measurement, Regulation and Control Techniques, J. Kaiyun ed., 2000, 279-286.

(4) Subrenat A., Baléo J.N. et Le Cloirec P. Mise en œuvre industrielle des tissus de carbone activé dans des procédés de traitement d'air. Pollutec-Ademe Energies 1999, La synthèse, p. 281 J. Vigneron Coordonateur, Economica 1999, Paris.

(5) Subrenat A., Baléo J.N. et Le Cloirec P. Nouveaux modules de tissus de carbone activé pour le traitement de l'air chargé en solvants et hydrocarbures. Pollutec-Ademe Energies 1997, les innovations des éco-industries, J. Vigneron Coordonateur, Economica 1997, Paris, 344. ISBN 2-7178-3551-2.

6 Communications dans des congrès internationaux avec actes et comité de lecture

(1) Louvet A., Gira C., Le Cloirec P. and Subrenat A. Chemical interactions between charcoal's impregnant and Tic's in the gaseous phase. First International Conference on Individual Protective Equipment, University of Bath, England, september 21st – 23rd, 2006

(2) Le Leuch L.M., Subrenat A., Louvet A., Giral C., Le Cloirec P. Hydrogen sulphide adsorption oxidation onto different activated carbons. 99th Air & Waste Management Ass. Conference & Exhibition, New Orleans, USA, June 20-22, 2006

- (3) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A., Le Cloirec P. Adsorption of toluene onto activated carbon felts: Breakthrough curves modeling. Proceedings of the Carbon 2005 conference, Gyeongju (Corée du Sud), 3-7 Juillet 2005
- (4) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A., Le Cloirec P. Combined filtration VOCs / particles on innovative fibrous medias. Proceedings of the Filtech 2005 conference, Wiesbaden (Allemagne), 11-13 Octobre 2005
- (5) Subrenat A., Le Cloirec P. Volatile organic compound treatment by adsorption-electrodesorption, 5th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies (APCSEET), Wellington, New Zealand, 8-11 May 2005, Proceedings ISBN 0-476-01613-4, pp 211-217.
- (6) Le Leuch L.M., Subrenat A., and Le Cloirec P. Influence of metal impregnated onto activated carbon fibers cloth to H₂S treatment. European conference on environmental odour management, November 17-19, 2004, Cologne, Germany.
- (7) Subrenat A., and Le Cloirec P. An industrial process of Volatile Organic compound treatment by adsorption onto activated carbon fiber cloth and desorption by Joule effect. Air & Waste Management Ass. 97th annual conference and exhibition , June 22-25, 2004, Indianapolis, USA.
- (8) Le Coq L., Lorimier C., Benesse M., Subrenat A., Sollicec C. and Le Cloirec P. Combined treatment of air polluted by VOC and particulate matter. Air & Waste Management Ass. 97th annual conference and exhibition , June 22-25, 2004, Indianapolis, USA.
- (9) Le Leuch L.M., Subrenat A., and Le Cloirec P. Target odorous molecule removal onto impregnated activated carbon fiber cloths. A&WMA 97th annual conference and exhibition , June 22-25, 2004, Indianapolis, USA.
- (10) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A., Benesse M., Le Cloirec P. Combined filtration VOCs / particles on a complex fibrous filtering media. Proceedings of the Filtech Europa conference, Düsseldorf (Allemagne), 21-23 Octobre 2003
- (11) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A., Le Cloirec P. Combined filtration VOCs / particles on innovative fibrous media. Proceedings of the 9th World Filtration Congress, New Orleans (Louisiane – Etats-Unis), 18-22 Avril 2004
- (12) Subrenat A. and Le Cloirec P. Volatile organic compound (VOC) control in air by adsorption desorption: an industrial application. AIChE 2003 Annual Meeting, San Francisco, CA, Nov. 16-21, 2003.

- (13) Le Leuch L.M., Subrenat A., and Le Cloirec P. Target odorous molecule removal onto activated carbon Cloths. 2nd IWA international conference on Odours and VOC, Singapore, September 14-17, 2003.
- (14) Le Leuch L.M., Subrenat A., and Le Cloirec P. H₂S removal with activated carbon cloths. The 4th Asian-Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technologies, Yokkaichi (Japan), May 8-10 2003. Proceedings pp. 309-313. ISSN 0915-0560.
- (15) Le Cloirec P., Faur-Brasquet C., Subrenat A., Dagois G. From new adsorbants to new adsorbers: activated carbon cloths in water and air treatments. Intern. Activated Carbon Manufacturer Ass., 2nd Conf., Las Vegas, USA, March 17-19, 2002.
- (16) Subrenat A., Héquet V. and Le Cloirec P. Activated carbon cloths or felts for VOC or odor controls." American Filtration Society, Tampa, May 1-4, 2001, Science and Technology Filtration and Separations, 14th Annual Technical Conference and Exposition.
- (17) Subrenat A., Baléo J.N. and Le Cloirec P. Electrical and thermal behaviour of activated carbon cloth heating by Joule Effect: Air treatment applications. 7th International Conference on Fundamentals of Adsorption, Nagasaki, May 20-25, 2001.
- (18) Le Coq L., Subrenat A., Brasquet-Faur C. and Le Cloirec P. Woven filter changing shape during water treatment. American Filtration Society, Tampa, 1-4 May 2001, Science and Technology Filtration and Separations, 14th Annual Technical Conference and Exposition.
- (19) Subrenat A., Le Coq L., Héquet V. and Le Cloirec P. Activated carbon cloths implementation in air treatment applications. 1st IWA International Conference on Odours and VOC's : Measurement, Regulation and Control Techniques, Sydney, 25-29 Mars 2001.
- (20) Le Coq L., Subrenat A., Baléo J.-N., Le Cloirec P., Blanc P.E. et Bernard J.L. Analysis of pressure drops in activated carbon cloth layers and pleated filters. Annual Conference of the American Filtration & separation society, Myrtle Beach, South Carolina, U.S.A., 14-17 mars 2000.
- (21) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P., Blanc P.E. and Bernard J.L. Analysis of pressure drop in activated carbon cloths mayers and pleated filters. Annual Conference of the American Filtration & Separation Society, Advances in Filtration and Seperation Technology, Vol. 14, Neville Bugli, Wu Chen and Sue Reynolds Editors, Myrtle Beach, USA, March 14-17, CDRom index 298, 2000.
- (22) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec and Blanc P.E. Assesment of activated carbon P. cloth filters modules for air treatment applications. World Filtration Congress 8, Brighton, UK, 3-7 April 2000, Proceedings Vol. 2, pp. 971-974, European Federation of Chemical Engineering Event N° 607.

- (23) Subrenat A., Le Cloirec P. and Blanc P.E. Removal of VOC by adsorption-desorption cycles using activated carbon cloth filter: regeneration by Joule effect. The 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, Brisbane, Australia, 14-18 May 2000.
- (24) Subrenat A., Le Cloirec P. VOC adsorption-desorption cycles with activated carbon cloth, regeneration by Joule effect. 24th Biennial Conference on Carbon, Charleston, USA, 11-16 juillet 1999
- (25) Le Cloirec P., Subrenat A., Baléo J.N., Subrenat E. and Le Bot M. Volatils organic compound removal by activated carbon fabrics : new adsorber design. 2nd Asia Pacific Conference « Sustainable Energy and Environmental Technology, Gold Coast, Australia, 14-17 Juin 1998.
- (26) Le Cloirec P., Subrenat A., Baléo J.N., Héquet V. and Subrenat E. Air traitement by activated carbon cloths reactors. 216th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, Boston, USA, 23-27 Août 1998.
- (27) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P., Subrenat E. and Le Bot M. Air treatment application with activated carbone fabrics, industrial design. Proceeding, 4e congrès international sur la caractérisation et la réduction des émissions d'odeurs et de COV, Montréal, 20-22 Octobre 1997.
- (28) Subrenat A., Le Cloirec P. and Subrenat E. Adsorption of organics present in air onto activated carbon fibers. Proceeding 33th Biennial Conference on Carbon, 1997, State college, Pennsylvania, USA.

7 Communications dans des congrès nationaux avec actes et comité de lecture

- (1) Le Cloirec P., Faur C., Subrenat A. Adsorption onto activated carbon filter cloths - Applications in water and air treatment. 2nd French - Chinese joint workshop on carbon materials, Orléans, September 30th - October 1st, 2005.
- (2) Subrenat A., Le Cloirec P. et Disdier J.M. Les tissus de carbone activé : une installation industrielle en traitement des COV." Congrès Eurodeur 2003, Evreux, 25-26 juin 2003.
- (3) Subrenat A. and Le Cloirec P. Chauffage par effet Joule des tissus de carbone activé pour des applications à la régénération d'adsorbants chargés en composés organiques volatils. Congrès Français de Thermique, SFT 2001, Nantes, 29-31 mai 2001.

- (4) Subrenat A., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P. Les tissus de carbone activé : d'un nouvel adsorbant vers de nouveaux adsorbants. Congrès de la Société Française de Chimie, Rennes, septembre 2000.
- (5) Subrenat A., Le Cloirec P. Les tissus de carbone activé pour le traitement des composés organiques volatils : réacteurs et procédés innovants. Les Entretiens Européens de la Technologie, Paris, 19-20 juin 2000.
- (6) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P. Mise en œuvre de tissu de carbone activé dans des systèmes industriels de traitement d'air. Congrès Eurodeur'99, Paris, 14-18 juin 1999.
- (7) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P. Etude en système industriels de traitement d'air mettant en jeu du tissu de carbone activé. Séminaire Génie des procédés, Paris, 12 mars 1998.
- (8) Le Bot M., Subrenat A., Baléo J.N. et Le Cloirec P. Caractérisation et mise en œuvre industrielles de tissus de carbone activé pour l'élimination de COV. Congrès Eurodeur'98, Paris, 28-30 Avril 1998.
- (9) Subrenat A., Baléo J.N., Subrenat E., Le Bot M. and Le Cloirec P. Adsorption of VOC onto activated carbon cloth. Conf. Science and Technology of Carbon, Eurocarbon, Strasbourg, France, 5-9 Juillet 1998.
- (10) Le Cloirec P., Subrenat A., Baléo J.N., Subrenat E. and Le Bot M. Volatile organic compound removal by activated carbone fabrics, new adsorber design. Congrès Eurocarbon' 97.
- (11) Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P., Subrenat E. and Le Bot M. Air treatment application with activated carbon fabrics: industrial design. 4th Joint International Meeting of Electrochemichal Society and the International Society of Electrochemistry, Paris, Septembre 1997.

8 Conférences invitées internationales

- (1) Le Cloirec P., Faur C., C. Gérente, Subrenat A., Andrès Y. Des procédés d'adsorption en traitement de l'eau. Conférence à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-Eau-Terre-Environnement), Québec, QC, Canada, 2 novembre 2005
- (2) Subrenat A., Le Cloirec P. VOC adsorption - desorption cycles with activated carbon cloth, regeneration by Joule effect. The activated carbon and nanotube Workshop, Lexington, Kentucky, USA, juillet 1999.

9 Conférences invitées nationales

- (1) Subrenat A., Le Cloirec P. et Blanc P.E. Les tissus de carbone activé en traitement d'air. Les Clubs CRIN, Club Traitement de l'air et des nuisances olfactives, Paris, 23 mai 2000.

10 Autres communications

- (1) Le Cloirec P., Subrenat A., Andrès Y., Humeau Y., Adsorption onto activated carbon fiber cloth or biological processes: alternative for air treatment, Technical Seminar "new strategies for air pollution control by ozone and others oxidants", Intern. Ozone Ass., Reuil Malmaison, 6 mars 2006
- (2) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A., Le Cloirec P. Traitement combiné de composés organiques volatils et de particules sur des feutre et tissu de carbone activé, Recueil du congrès CFA 2005, Paris (France), 14-15 Décembre 2005 (communication accepté pour présentation orale)
- (3) Lorimier C., Le Coq L., Subrenat A., Le Cloirec P. Étude expérimentale du traitement combiné de COV et de particules sur différents médias fibreux. Recueil du congrès SFGP 2005, Toulouse (France), 20-22 Septembre 2005
- (4) Le Leuch L.M., Subrenat A., Le Cloirec P. Traitement du sulfure d'hydrogène par adsorption et oxydation sur tissus de carbone activé. Journées annuelles du Groupement Français d'Étude du Carbone, Ostend, 2004.
- (5) Subrenat A. et Le Cloirec P. Les tissus de carbone activé : Une installation industrielle en traitement des COV. Journées annuelles du Groupement Français d'Étude du Carbone, Praz sur Arly, 2003.
- (6) Le Leuch L.M., Subrenat A., Le Cloirec P. Traitement des composés organiques odorants par adsorption sur tissus de carbone activé. 9^{ième} Congrès de Société Française de Génie des Procédés, Saint Nazaire, 9-11 septembre 2003.
- (7) Le Coq L., Subrenat A., Faur-Brasquet C., Le Cloirec P. Etude par analyse d'images de la structure a double échelle de pores de tissus de carbone activé utilisés pour le traitement d'effluents. Communication présentée au Congrès Visualisation Image Modélisation, Nancy, 15-17 mai 2001.
- (8) Subrenat A., Le Cloirec P. et Blanc P.E. Utilisation des tissus de carbone activé dans des procédés de traitement d'air chargé en composés organiques volatils. Journées annuelles du Groupement Français d'Étude du Carbone, Septembre 1999.

- (9) Subrenat A., Baléo JN., Le Cloirec P. et Subrenat E. Utilisation de tissu de carbone activé en traitement d'air, de nouvelles mises en formes. Journées annuelles du Groupement Français d'Étude du Carbone, 1997.
- (10) Subrenat A., Le Cloirec P. et Subrenat E. Caractérisation et mise en œuvre industrielle de tissu de carbone activé pour l'élimination de COV. Colloque COV ADEME, juin 1997.
- (11) Le Cloirec P., Subrenat A. et Subrenat E. Adsorption et désorption de COV présents dans l'air par des tissus de carbone activé. Journées annuelles du Groupement Français d'Étude du Carbone, Orléans, 9-12 Septembre 1996.

