

Traitement de l'air chargé en COV par adsorption-électrodésorption

par Albert SUBRENAT et Pierre LE CLOIREC

Les composés organiques volatils (COV) sont des polluants dont l'émission par l'industrie est réglementée. Ce système de traitement de l'air est basé sur l'adsorption par des tissus de carbone activé. Les filtres sont régénérés par chauffage électrique.

Albert SUBRENAT est chargé de recherche à l'École des mines de Nantes.
Albert.Subrenat@emn.fr

Pierre LE CLOIREC est professeur à l'École des mines de Nantes. Il y dirige le département systèmes énergétiques et environnement.

1. Cadre réglementaire et objectifs

L'élimination des composés organiques volatils (COV) est devenue une des priorités dans la lutte des émissions gazeuses polluantes. En effet, ces composés sont impliqués dans l'effet de serre ou le dérèglement du cycle de Chapman (voir [J 3 928]) donnant des concentrations anormales d'ozone dans l'air. La France a signé des traités internationaux sur la réduction de la pollution atmosphérique et en particulier sur la réduction des composés organiques volatils [1]. Le Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (Citepa) effectue le bilan annuel des émissions de COV et met à jour régulièrement l'évolution des rejets de polluants dans l'atmosphère. Ainsi, entre 1988 et 2001, les émissions de COV non méthaniques (COVNM) dans l'air en France métropolitaine sont passées de 2 706 000 t/an à 1 674 000 t/an, soit une réduction globale de 38 % environ. En 2001, les rejets industriels ont représenté environ 30 % du total. La réglementation récente impose des mesures drastiques quant à la réduction des COVNM rejetés par les établissements classés (voir les textes réglementaires en fin d'article). En outre, de nombreux secteurs mettant en œuvre des solvants (chimie, pétrochimie, extraction et distribution de combustibles, pharmacie, traitement de surface, dégraissage, imprimerie, nettoyage à sec, peinture...) doivent mettre en place des procédés pour réduire leurs émissions polluantes. S'il existe actuellement des traitements, comme l'oxydation thermique, la biofiltration, la condensation, le lavage de gaz [1] [G 1 700], il faut noter qu'aucun système n'est universel et que chacun

des applications optimales en fonction des contraintes appliquées. Aussi, il convient de proposer des technologies spécifiques innovantes plus en adéquation avec les problèmes à régler.

Les objectifs de ces travaux de recherche et de développement sont de mettre à disposition un procédé de traitement des émissions chargées en COV de mise en œuvre et de fonctionnement aisés. Le système est basé sur l'adsorption par des tissus de carbone activé et la régénération des filtres par chauffage électrique.

Pour une approche globale du procédé, les tissus de carbone activé, la mise en œuvre d'un module adsorbant régénérable et enfin un exemple d'installation industrielle de traitement d'air chargé en COV seront présentés tour à tour.

Ce travail résulte d'un partenariat entre l'École des mines de Nantes et les sociétés Actitex (Yves Debayles), Sofrance (Christophe Devillers et Guy Pouquet) et Air Liquide (Jean-Marie Disdiers).

2. Un matériau adsorbant original : les tissus de carbone activé

Parmi les matériaux adsorbants utilisables pour l'élimination des composés organiques volatils, le charbon actif est généralement utilisé sous forme de grains ou de bâtonnets extrudés. Ces solides poreux garnissent des colonnes qui sont régénérées habituellement par de la vapeur d'eau ou par un autre gaz chaud [G 1 770]. Récemment, des fibres de charbon actif sous forme de tissu (figure 1) ou de feutre ont été produites industriellement. Du fait de l'application visée, il convient dans un premier temps de définir finement leurs caractéristiques physico-chimiques et électriques. Dans un second temps, les propriétés d'adsorption vis-à-vis de COV sont déterminées.

Citepa
<http://www.citepa.org>

Actitex
<http://www.pica.fr>

Sofrance
<http://www.sofrance.com>

Air Liquide
<http://www.airliquide.com>

Les familles de COV

Solvants chlorés : dichlorométhane, perchloroéthylène.
Aromatiques : toluène, benzène, xylène, éthylbenzène.
Aliphatiques : mélanges d'hydrocarbures.
Esters : acétate d'éthyle.
Cétones : acétone, méthyléthylcétone (MEK).
Aldéhydes : formaldéhyde, acétaldéhyde.

Sur le traitement de l'air et les COV :

Introduction aux traitements de l'air [G 1 700] de P. Le Cloirec

L'adsorption en traitement de l'air [G 1 770] de P. Le Cloirec

Techniques de dépollution des rejets atmosphériques industriels [J 3 920] de J. Raguin

Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils [J 3 928] de N. Soltys

Inventaire des textes réglementaires relatifs à l'air [GR 520] de Y. Pitoun

Droit de l'air : cadre international et communautaire [G 1 510] de L. Prat

Déchets et risques pour la santé [G 2 450] de G. Keck et E. Vernus



Figure 1 – Rouleau de tissu de carbone activé
(doc. Actitex)

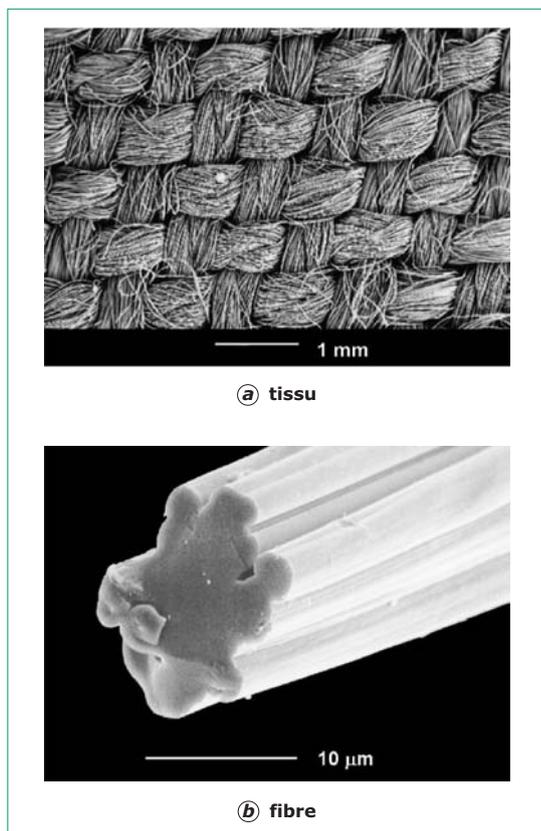


Figure 2 – Textile de carbone activé (WWP-3)

2.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les tissus de carbone activé sont des adsorbants dont l'aspect est celui d'un textile classique, composé de fils tissés ou tricotés, eux-mêmes faits de fibres multilobées [2] d'environ 10 μm de diamètre (figure 2).

Ces matériaux sont généralement obtenus par carbonisation d'un tissu précurseur synthétique de type

viscose (rayonne) ou encore polyacrylonitrile (PAN) puis activation. Cette dernière étape consiste en une oxydation sous CO₂ ou vapeur d'eau à haute température (entre 800 et 1 200 °C), permettant de développer une porosité interne des fibres et une surface spécifique importante, siège de l'adsorption des composés à transférer. Selon la nature du précurseur et les conditions opératoires de fabrication, il est possible d'obtenir une gamme de matériaux adsorbants relativement large, se distinguant par leur texture, leur structure poreuse et leur surface spécifique. Ces propriétés sont importantes en termes de capacités d'adsorption, de pertes de charge en système dynamique, ainsi que de propriétés électriques. Ces quelques caractéristiques sont ainsi rassemblées dans le tableau 1, pour différents tissus commerciaux de la société Actitex.

Ainsi, il existe une grande variété de tissus aux propriétés macroscopiques différentes (mode de tissage, épaisseur, grammage), essentiellement liées aux caractéristiques de perte de charge, ainsi que physico-chimiques (structure poreuse, surface spécifique, chimie de surface, résistivité électrique) dues au mode de fabrication. Le choix d'un tissu se fait donc en fonction du composé à adsorber et du cahier des charges imposé.

2.2 Caractéristiques électriques

Ces tissus étant essentiellement composés de carbone (à plus de 99 % en masse), ils se comportent d'un point de vue électrique comme des matériaux conducteurs classiques. La résistance électrique d'une pièce de tissu dépend de la nature du matériau, de sa géométrie et de ses dimensions. Elle est donnée par la relation classique :

$$R = \frac{\rho L}{e \ell}$$

avec ρ la résistivité électrique du matériau (Ω · m),

R la résistance électrique de la pièce de tissu (Ω),

e l'épaisseur du matériau (m),

L la longueur de la pièce de tissu (m),

ℓ la largeur de la pièce de tissu (m).

De plus, cette résistance électrique varie avec la température (figure 3). Elle décroît au fur et à mesure que la température augmente suivant une loi linéaire [3] :

$$\frac{R(T)}{R_0} = 1 + \alpha_0 (\bar{T} - T_0)$$

avec $R(T)$ la résistance électrique à la température T (Ω),

R_0 la résistance électrique à la température T_0 (Ω),

α_0 le coefficient thermique à la température T_0 (K⁻¹),

\bar{T} la température moyenne de la pièce de tissu (K),

$T_0 = 273,15$ K.

Ainsi, la caractérisation électrique des tissus et la connaissance de leur comportement permet de prévoir et de contrôler le chauffage électrique de ces

Tableau 1 – Caractéristiques physico-chimiques de différents tissus de carbone activé

Nom commercial (1)		RS-1301	WRH-18	WWP-3	WKL-20
Précurseur.....		Viscose	Viscose	Viscose	Viscose
Armure		Satin de 3 (2)	Tricoté	Tissé	Tricoté
Procédé d'activation.....		H ₂ O	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Texture	Trame (3)	20	50	14	50
	Chaîne (3)	12	50	14	50
Diamètre des fibres	Trame (3)	7,4	7,5	16,3	7,5
	Chaîne (3)	6,7	3,8	11,0	4,2
Grammage		220	130	130	125
Épaisseur		0,61	0,41	0,47	0,42
S _{BET} (4)		1 461	790	873	784
Volume microporeux (5).....		0,506	0,310	0,435	0,310
Volume mésoporeux (6).....		0,237	0,020	0,108	0,020
Volume poreux total		0,743	0,330	0,543	0,330
Volume microporeux		68,1	94,0	80,1	94,0
Diamètre médian des pores		7,3	7,0	3,6	7,0

(1) Les noms commerciaux sont liés au mode de tissage et à la surface spécifique.
 (2) Mode de tissage.
 (3) Les **fils de trame** sont les fils perpendiculaires aux lisières du tissu ; les **fils de chaîne** y sont parallèles.
 (4) Il s'agit de la surface spécifique mesurée par la méthode classique Brunnauer - Emmet - Teller.
 (5) Pores de diamètre inférieur à 20 Å.
 (6) Pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å.

matériaux, et d'utiliser cette technique comme mode de désorption. De plus, la forme textile et la qualité de fabrication de ces matériaux donnent un chauffage homogène (figure 4), et donc une régénération rapide et efficace de l'adsorbant [4].

L'étude et la caractérisation de l'ensemble de ces paramètres permettent de concevoir, d'adapter et de prévoir le comportement électrique de filtres industriels, ainsi que leurs conditions opératoires de régénération.

2.3 Régénération par chauffage électrique direct

La régénération par **chauffage électrique intrinsèque** des tissus permet de fournir l'énergie nécessaire à la désorption en limitant les transferts thermiques intermédiaires. La désorption de la plupart des COV utilisés dans l'industrie peut être obtenue à des températures comprises entre 60 et 150 °C. De plus, la montée en température du matériau est très rapide en raison de sa faible inertie thermique (2 à 5 °C · s⁻¹ pour une configuration industrielle). Cette technique de chauffage permet aussi de découpler le chauffage de l'adsorbant de la

vitesse de balayage en gaz vecteur. Celui-ci sert alors uniquement à transporter les molécules désorbées. Ainsi, la durée des régénérations est réduite (quelques dizaines de minutes), la concentration du désorbant élevée et son volume faible [5]. Lorsque l'on dimensionne des systèmes de traitement en continu sur deux adsorbants alternant des phases d'adsorption et de régénération, la réduction de la durée de régénération s'accompagne donc d'un gain sur la quantité d'adsorbant mise en œuvre.

2.4 Propriétés d'adsorption vis-à-vis des COV

Les tissus de carbone activé ont de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de solvants. Les vitesses d'adsorption sont très rapides, en raison des grandes surfaces d'échange externe dues à la structure fibreuse du matériau. Ainsi, les cinétiques de transfert externe sont élevées, 5 à 10 fois plus rapides qu'avec des grains (figure 5a). Les capacités d'adsorption sont elles aussi élevées, avec la particularité d'être conséquentes dès les faibles concentrations (figure 5b).

Le tissu de carbone activé se comporte comme une résistance et chauffe par passage d'un courant électrique. Il est à la fois l'adsorbant et le système de chauffage nécessaire à la désorption.

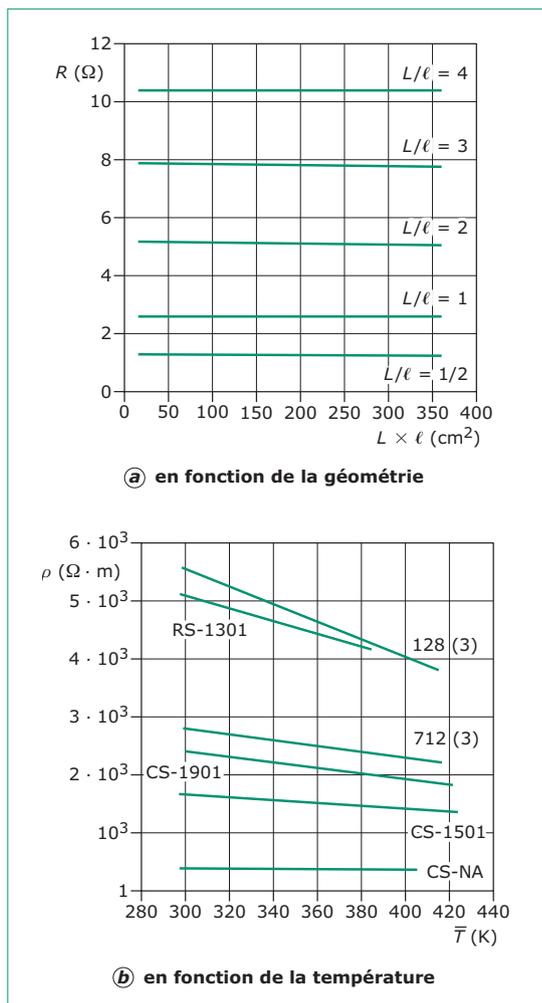


Figure 3 – Comportement électrique des tissus de carbone activé

Différents paramètres d'adsorption peuvent être déduits de ces courbes :

- la vitesse initiale d'adsorption γ qui traduit la rapidité du transfert de masse de la phase gazeuse à la phase solide ;

- la capacité d'adsorption q_e en fonction de la concentration à l'équilibre de la phase gazeuse C_e .

Quelques valeurs de ces paramètres sont données dans le tableau 2. On peut noter des vitesses de transfert particulièrement élevées, comparées à celles des grains pour lesquels on trouve des valeurs comprises entre $0,5$ et $1 \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Cela est dû aux vitesses de transfert externes plus élevées avec les tissus en raison des plus grandes surfaces externes développées par la forme fibreuse. Les capacités d'adsorption maximale sont du même ordre de grandeur pour les grains et les tissus, néanmoins elles sont plus importantes avec ces derniers aux faibles concentrations.

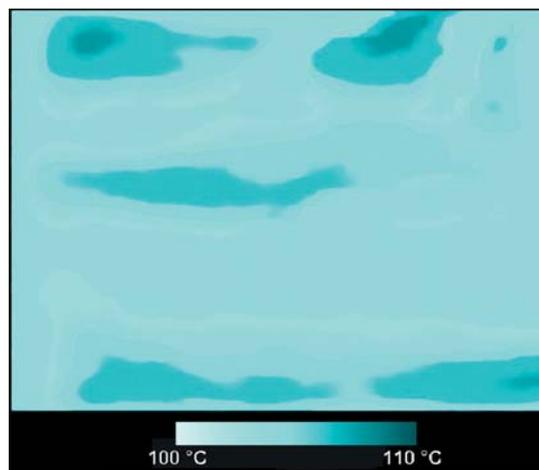


Figure 4 – Distribution homogène de température d'un tissu (WWP-3) chauffé électriquement (image obtenue par caméra infrarouge)

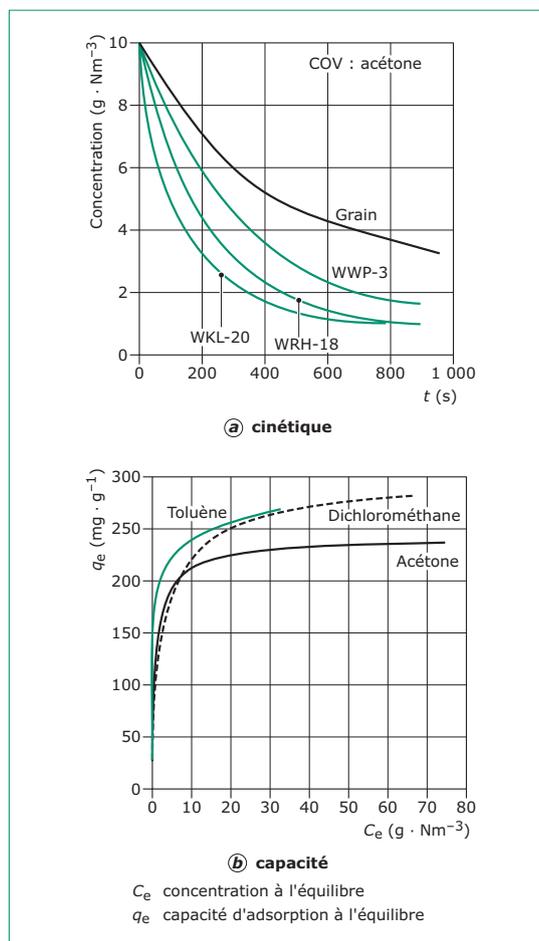


Figure 5 – Adsorption

Tableau 2 – Vitesses initiales et capacités d'adsorption sur différents tissus et pour quelques COV

Adsorbant	Vitesse initiale de transfert γ (103 m ³ · g ⁻¹ · min ⁻¹)	Capacité d'adsorption q_e (mg · g ⁻¹)					
		Acétone		Dichlorométhane		Toluène	
C_e (g · Nm ⁻³)		Max.	1	Max.	1	Max.	1
WKL-20	5,9	867	130	462	110	529	170
WRH-18	6,0	325	110	312	120	199	90
WWP-3	3,5	245	150	308	100	460	240

3. Mise en forme d'un adsorbant spécifique

Dans un adsorbant classique, les grains ou extrudés de charbon actif garnissent des colonnes de grande taille (2 à 3 m de diamètre sur 2 à 3 m de hauteur, soit plusieurs dizaines de mètres cubes) avec des cycles consécutifs d'adsorption régénération (2 à 5 h). La présentation originale des tissus de carbone activé permet de concevoir et de réaliser des réacteurs qui diffèrent tant par leur mise en œuvre ou la taille des installations que par leur mode de fonctionnement.

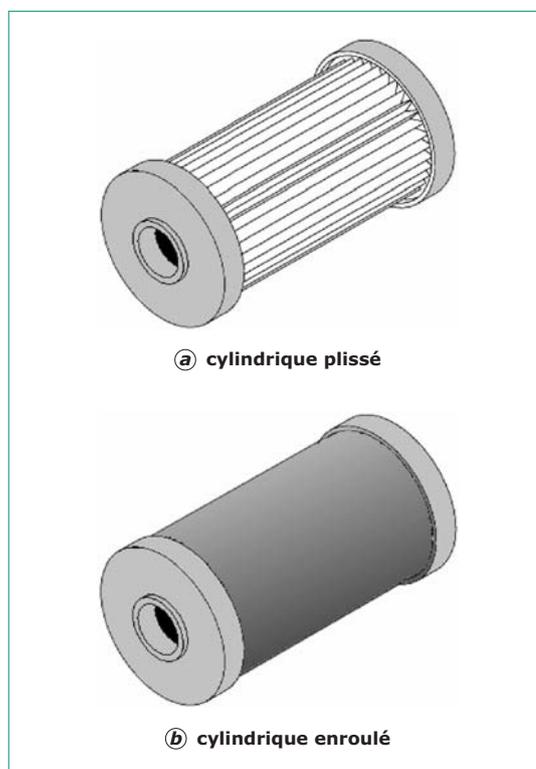
3.1 Filtres d'adsorption

La mise en œuvre des tissus de carbone activé dans une installation industrielle de traitement des COV doit permettre d'insérer dans le procédé des quantités très variables de tissu, cela en raison de la diversité des applications (nature, concentration des composés et débits appliqués). Cependant, des éléments d'adsorption unitaires ont été développés. L'intérêt d'une telle modularité est de rationaliser la conception et la réalisation des unités de traitement à partir d'éléments standards et de permettre leur évolution en fonction des besoins.

Deux types d'adsorbants ont donc été conçus et optimisés (en partenariat avec la société Sofrance) avec pour objectif de développer de grandes sections de passage (afin de réduire la vitesse de passage dans le matériau poreux) pour de faibles encombrements. Il s'agit de filtres cylindriques plissés (figure 6a) ou enroulés (figure 6b). La première géométrie donne de grandes sections de passage du fluide, la seconde permettant d'obtenir des épaisseurs conséquentes de matériaux vues par l'écoulement. Il est ainsi possible, avec ces deux types de filtres, de répondre à une large gamme d'applications. L'encombrement de ces filtres est assez faible, le volume occupé par les versions industrielles étant d'environ 100 L, soit une hauteur de filtre de 60 cm et un diamètre compris entre 15 et 50 cm.

3.2 Pertes de charge et écoulements

La forme textile de ces adsorbants leur confère des niveaux de pertes de charge assez faibles [6], qui dépendent de l'épaisseur de tissu mise en œuvre et de la vitesse débitante du fluide (figure 7). Dans la


Figure 6 – Filtres garnis de tissu de carbone activé

gamme de vitesse utilisée en adsorption (jusqu'à 0,5 m · s⁻¹), le niveau de pertes de charge ΔP est compris entre 100 Pa pour une couche et 700 Pa pour 5 couches de tissu.

Les filtres industriels garnis de tissu ont des niveaux de pertes de charge très faibles, dus aux propriétés intrinsèques du matériau et aux sections de passage importantes. Par exemple, le niveau de pertes de charge d'un filtre industriel (diamètre 15 cm, hauteur 50 cm) contenant 3 kg de tissu (figure 8), n'excède pas 150 Pa pour un débit de 5 000 Nm³ · h⁻¹.

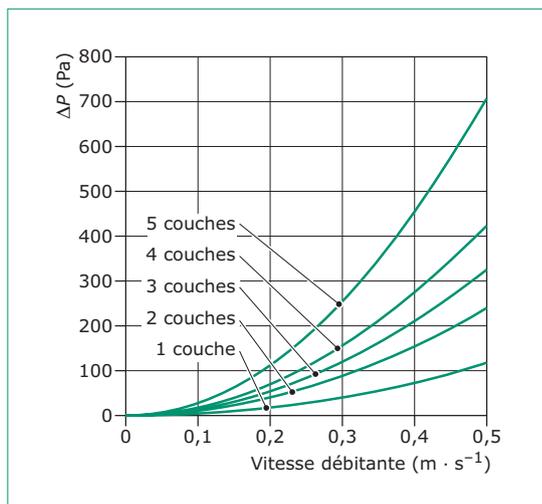


Figure 7 – Pertes de charge d'un tissu pour différents nombres de couches en fonction de la vitesse débitante dans le filtre

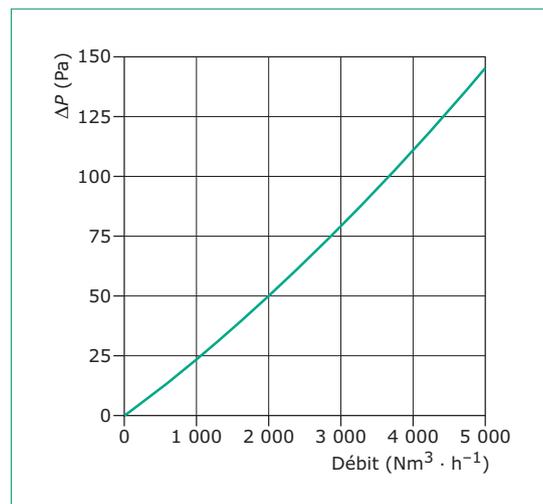


Figure 8 – Pertes de charge d'un module filtrant industriel

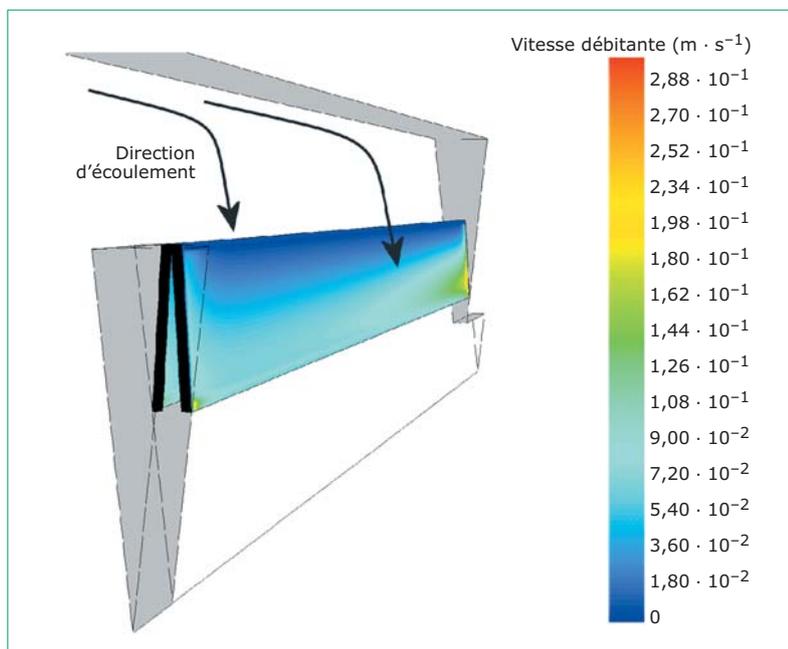


Figure 9 – Distribution de la vitesse débitante en entrée du média dans un filtre cylindrique plissé

Pour compléter ces mesures, l'utilisation de la simulation numérique d'écoulement a permis d'optimiser et de valider des géométries complexes de filtres en terme de passage préférentiel du fluide dans le média poreux [7]. Les distributions de la vitesse débitante en entrée du tissu dans un filtre plissé (figure 9) ont montré l'absence de zones mortes et de zones de survitesses, dommageables aux phénomènes de transfert. En effet, les vitesses locales au passage du tissu restent toujours très

faibles. Ainsi, des filtres industriels à la géométrie optimisée peuvent être proposés.

3.3 Mises en œuvre et performances

Le nombre et la configuration des filtres mis en œuvre dans un procédé peuvent être adaptés aux conditions de traitement (débit et concentration de l'effluent), au cahier des charges de l'installation et

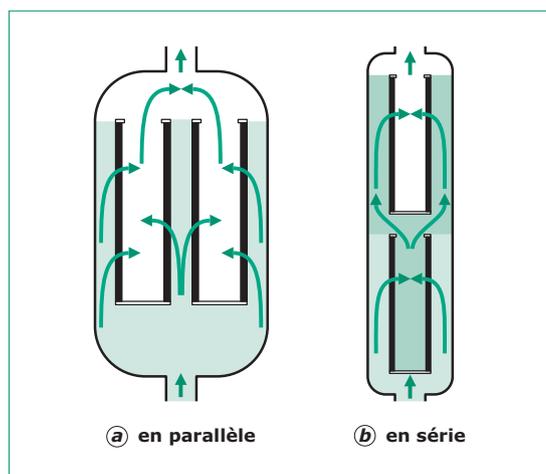


Figure 10 – Configurations de filtres dans un réacteur

aux évolutions de la réglementation. Ainsi, les filtres peuvent être disposés dans le réacteur (figure 10) :

- **en parallèle**, pour augmenter la section de passage du fluide et traiter ainsi des débits importants, avec des temps de séjours et un niveau de pertes de charge convenable ;

- **en série**, pour augmenter l'épaisseur de média adsorbant vue par l'écoulement, améliorant les performances du procédé en terme de niveau d'émission.

Des cycles d'adsorption-désorption ont été réalisés en laboratoire sur des filtres prototypes. L'objectif était de valider le principe de fonctionnement d'un tel procédé, et en particulier l'alternance de phases de traitement avec des phases de régénération de plus courte durée. Un exemple d'essais de cycle réalisé sur un filtre prototype chauffé électriquement est présenté sur la figure 11. Les phases d'adsorption sont réalisées avec une concentration en entrée de $5 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$ de dichlorométhane, la température de désorption étant fixée à 60°C . Les mesures de concentration associées aux phases d'adsorption et de régénération (figure 11) ont montré l'efficacité de ces dernières sur une dizaine de cycles. Ainsi, des régénérations de courte durée (12 min) alternent avec des phases de traitement plus longues (de l'ordre de 25 min).

De plus, les concentrations élevées et les faibles débits du desorbat sont bien adaptés au couplage de ce procédé avec un système récupératif (par condensation) ou destructif (oxydation thermique).

Le chauffage électrique direct du tissu de carbone activé permet une régénération *in situ* des filtres très rapide. Ainsi, un système à deux réacteurs, l'un en adsorption, l'autre en régénération, peut assurer le traitement continu d'un effluent chargé en COV. Les avantages d'un tel procédé sont la compacité du système et le contrôle commande simplifié des phases de régénération. Le produit de désorption (de faible débit et forte concentration) peut facilement être retraité par un système de condensation ou d'oxydation.

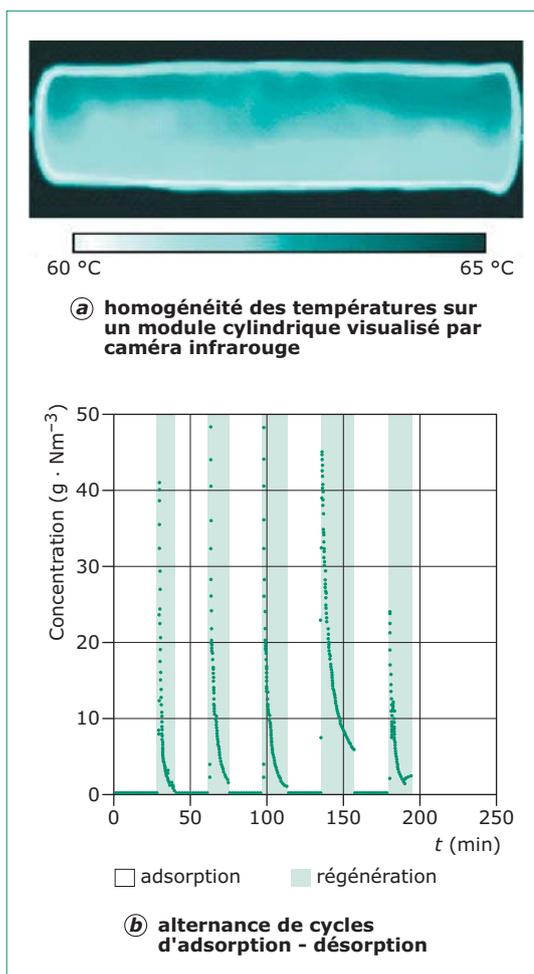


Figure 11 – Cycles d'adsorption-désorption sur un filtre prototype

Ces filtres sont par exemple utilisables en un post-traitement d'un système récupératif par condensation (figure 12). Dans ce cas, le produit de désorption, en raison de son faible débit, peut être retraité par le condenseur avec l'effluent industriel.

Ils sont aussi utilisables en prétraitement d'un condenseur (figure 13), dans le cas de débits élevés et d'une concentration faible de l'effluent industriel. Le procédé d'adsorption-désorption permet de concentrer l'effluent industriel en réduisant le volume de gaz à condenser ou à oxyder.

Dans les deux cas, l'utilisation du tissu de carbone activé régénéré par effet Joule permet de concevoir et de dimensionner des adsorbants de faible encombrement en raison de la courte durée des phases de régénération, et de garantir un niveau d'émission très bas et conforme à la législation. Ce type de couplage permet d'optimiser l'installation complète, en abaissant les coûts de fonctionnement et les opérations de maintenance.

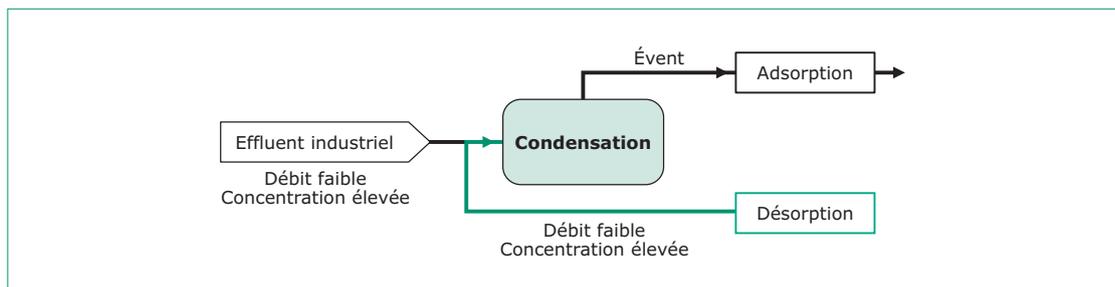


Figure 12 – Utilisation des tissus de carbone activé régénérés par chauffage électrique en traitement de finition d’un système récupératif par condensation

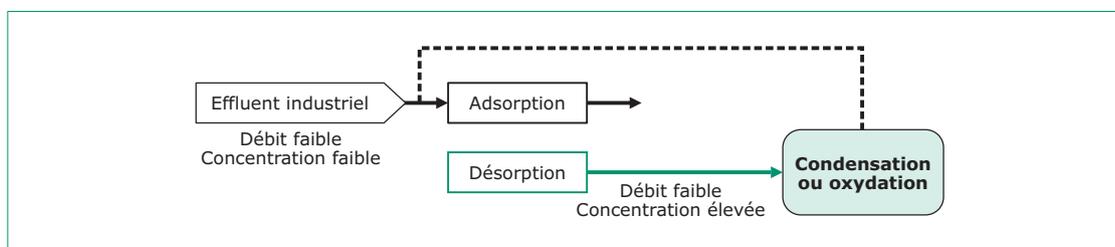


Figure 13 – Utilisation des tissus de carbone activé régénérés par chauffage électrique en prétraitement de concentration en amont d’un système récupératif par condensation ou destructif par oxydation



Figure 14 – Installation de condensation-adsorption-désorption (doc. Air liquide)

4. Référence industrielle

Les études en laboratoire ou sur unité pilote ont montré l’intérêt d’utiliser des tissus de carbone activé dans des systèmes d’adsorption et de régénération électrothermique. Une installation industrielle a été réalisée en 2002. Elle a permis de confirmer les résultats obtenus en laboratoire et la pérennité du procédé, d’affiner les conditions opératoires de fonctionnement et de développer cette technologie sur un plan industriel.

4.1 Présentation de l’installation

En novembre 2002, une mise en œuvre industrielle de filtres régénérables (figure 14) et leur intégration a été réalisée dans le cadre de la mise en place d’une installation complète de traitement par la société Air Liquide Italie. Elle traite un rejet gazeux de $100 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ fortement chargé en dichlorométhane (jusqu’à $700 \text{ g} \cdot \text{Nm}^{-3}$). Son principe de fonctionnement consiste en une étape de condensation cryogénique et un traitement de finition sur tissu de carbone activé assuré par deux réacteurs alternant successi-

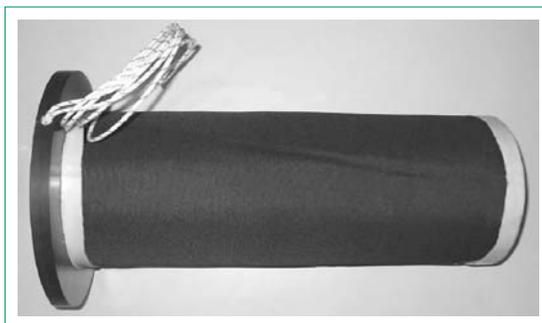


Figure 15 – Module d’adsorption garni de tissu de carbone activé régénérable par chauffage électrique
(doc Sofrance)

vement des phases d’adsorption et des phases de régénération. Le désorbat fortement concentré et de faible débit est réinjecté en tête du condenseur (figure 12).

Si l’intégration des éléments adsorbants a été effectuée par la société Air Liquide Italie, la réalisation des filtres a été confiée à la société Sofrance (figure 15). D’une hauteur de 50 cm pour un diamètre de 15 cm, leur encombrement est modeste. Le tissu de carbone activé utilisé est fabriqué par la société Actitex.

La rapidité des régénérations (durée inférieure à l’heure) a permis de réduire le nombre de filtres. Il n’y a donc qu’un seul filtre par réacteur.

4.2 Fonctionnement industriel

La réglementation française en vigueur pour cette installation impose un seuil de rejet, exprimé en flux massique, de $100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. Le procédé a donc été dimensionné en conséquence, sachant que le flux en entrée des filtres est en moyenne de $200 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

Après quatre mois de fonctionnement, des tests d’efficacité ont été réalisés. Sachant que l’étage cryogénique permet d’abattre jusqu’à 99 % de la teneur en solvant, les résultats présentés concernent le fonctionnement du système de traitement de l’événement par les filtres en tissu de carbone activé, au travers des mesures de concentration en entrée et en sortie des filtres (correspondant à la concentration en sortie de l’unité de traitement). Les **conditions opératoires de régénération** sont les suivantes :

- température de désorption : $65 \text{ }^\circ\text{C}$;
- puissance électrique injectée : ... 200 à 300 W ;
- débit de gaz vecteur
de régénération : $5 \text{ Nm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$;
- durée de cycle : 1 h.

Les valeurs moyennes de concentration et de flux massique montrent les très bonnes performances du procédé d’adsorption sur tissu de carbone activé régénéré par chauffage électrique direct. En effet, pour les valeurs maximales de flux d’entrée mesurées (plus de $400 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$), le flux de sortie reste inférieur à $4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. En fonctionnement nominal, le flux émis en sortie de l’installation est de l’ordre $0,6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$. Ces valeurs sont très nettement infé-

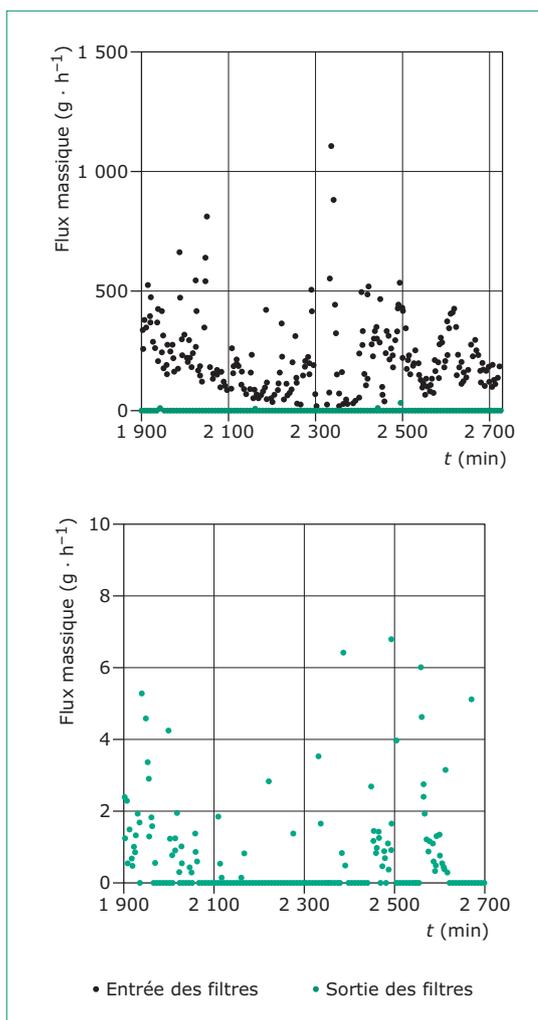


Figure 16 – Flux massique instantané en période nominale

rieures à celles imposées par la réglementation. Même si dans le cas présent, celle-ci n’imposait pas de contrainte en terme de concentration, cette dernière est particulièrement basse ($13 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$). Ce résultat est très encourageant au regard des $20 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ qui peuvent être parfois imposés, alors que cette valeur d’émission ne faisait pas partie de ce cahier des charges. Le dimensionnement de l’étage d’adsorption tient évidemment compte du niveau de rejet imposé (qui peut être de 20 ou $2 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$).

Les valeurs instantanées du flux massique et de la concentration en sortie des filtres confirment les très bonnes performances d’abattement obtenues avec les filtres régénérés par chauffage électrique direct. En effet, le flux massique en sortie des filtres (figure 16) n’excède pas $7 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ alors que le flux en entrée varie entre 100 et $500 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ avec des pointes à plus de $800 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

En 2004, le **niveau réglementaire de rejet pour les solvants chlorés** de $20 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ est en passe d’être abaissé à $2 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$.

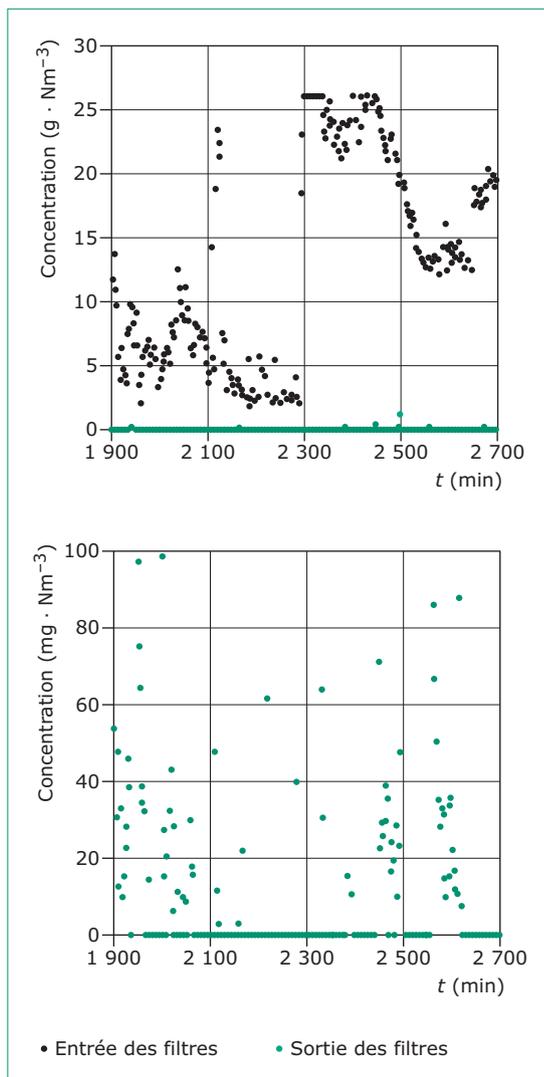


Figure 17 – Concentration instantanée en période nominale

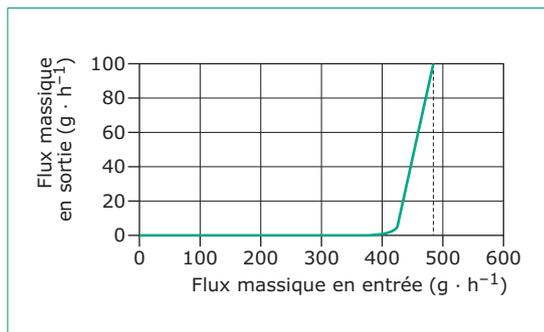


Figure 18 – Limite de performance

Sur cette même période, la concentration instantanée en sortie des filtres (figure 17) est le plus souvent inférieure à $20 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ et en moyenne égale à $13 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$.

En faisant varier les caractéristiques de l’effluent en entrée des filtres, il a été possible de déterminer la limite de performance (au regard de la réglementation) du système d’adsorption-désorption sur tissu de carbone activé mis en place sur cette installation (figure 18). Pour des conditions exceptionnelles de flux élevé, jusqu’à $400 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ en amont des filtres, le niveau de rejet reste inférieur à $3 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$, le seuil de $100 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ (requis sur cette installation) étant atteint pour un flux amont de pratiquement $500 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$.

Malgré les variations de débit et de concentration en entrée du système, le procédé de traitement sur tissu de carbone activé a montré une grande stabilité des émissions de sortie de filtres. Outre l’accroissement des performances d’un système existant, l’utilisation du tissu de carbone activé a permis de réaliser un posttraitement par adsorption en sortie d’un condenseur cryogénique au moyen d’un système de faible encombrement (deux réacteurs de 100 L), dû à la courte durée des phases de régénération (moins d’une heure). Le débit du désorbant est suffisamment faible (5 % du débit à traiter) pour pouvoir être retraité par le condenseur en même temps que l’effluent industriel, sans perturber la partie cryogénique du procédé ni obliger à en revoir la conception ou à le redimensionner.

De plus, en raison du faible encombrement et de la simplicité de la régénération par chauffage électrique, l’intégration des filtres dans le procédé global a été particulièrement aisée tant d’un point de vue technique que dans le contrôle-commande du procédé. La méthode et la procédure de désorption utilisées des filtres chargés en solvant offrent comme autres avantages une bonne maîtrise et une grande souplesse des conditions opératoires de régénération, une maintenance allégée et un faible coût de fonctionnement (0,2 kWh de consommation électrique). Après plus d’un an de fonctionnement, la pérennité du système et des filtres a pu être éprouvée.

5. Développements de la technologie

La maîtrise des différents aspects scientifiques et techniques obtenue en laboratoire a permis une utilisation industrielle de ces adsorbants et la constitution d’un pôle de compétence tant du point de vue du dimensionnement et du pilotage d’un tel système que du point de vue de la fabrication du tissu et de sa mise en œuvre industrielle.

La voie est donc ouverte au développement industriel de cette technologie [8]. De nouvelles réalisations industrielles sont aujourd’hui en cours de conception :

- en traitement de finition pour des débits plus élevés (500 à $1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) ;
- en prétraitement de concentration de l’effluent industriel d’un débit allant de $8\,000$ à $30\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Ces développements impliquent une nouvelle géométrie de filtre, une optimisation des cycles d'adsorption-désorption et une réduction des temps de cycle.

Au vu des réglementations en vigueur et à venir et des essais et développements industriels, le procédé d'adsorption sur tissu de carbone activé et régénération électrique semble particulièrement prometteur.

Bibliographie

Références

- [1] LE CLOIREC (P.). – *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*. Tec & Doc Lavoisier (1998).
- [2] BRASQUET (C.), ROUSSEAU (B.), ESTRADE-SZWARKOPF (H.) et LE CLOIREC (P.). – *Observation of activated carbon fibres with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution*. Carbon, 38, 407-422 (2000).
- [3] SUBRENAT (A.), BALÉO (J.N.) et LE CLOIREC (P.). – *Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the Joule effect*. Carbon, 39, 707-716 (2001).
- [4] SUBRENAT (A.) et LE CLOIREC (P.). – *Thermal behavior of activated carbon cloths heated by Joule effect*. Journal of Environmental Engineering, 129, 12, 1077-1084 (2003).
- [5] SUBRENAT (A.) et LE CLOIREC (P.). – *Removal of VOC by adsorption-desorption cycles using activated carbon cloth filter: regeneration by Joule effect*. In : « Adsorption Science and Technology », D.D.Do (Éd.), World Scientific, Singapore (2000).
- [6] BALÉO (J.N.), SUBRENAT (A.) et LE CLOIREC (P.). – *Numerical simulation of flows in air treatment devices*. Chemical Engineering Science, 55, 1807-1816 (2000).
- [7] SUBRENAT (A.), BELLETTRE (J.) et LE CLOIREC (P.). – *3-D numerical simulations of flows in a cylindrical pleated filter packed with activated carbon cloth*. Chemical Engineering Science, 58, 22, 4965-4973, nov. 2003.
- [8] SUBRENAT (A.) et LE CLOIREC (P.). – *Industrial Applications of Adsorption onto Activated Carbon Cloths and Electro-thermal Regeneration*. Journal of Environmental Engineering, 130, 3, 249-257 (2004).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- PRAT (L.). – *Droit de l'air : cadre international et communautaire*. [G 1 510], Environnement (2004).
- LE CLOIREC (P.). – *Introduction aux traitements de l'air*. [G 1 700], Environnement (2002).
- LE CLOIREC (P.). – *L'adsorption en traitement de l'air*. [G 1 770], Environnement (2003).
- KECK (G.) et VERNUS (E.). – *Déchets et risques pour la santé*. [G 2 450], Environnement (2000).
- PITOUN (Y.). – *Inventaire des textes réglementaires relatifs à l'air*. [GR 520], Veille réglementaire (2003).
- RAGUIN (J.). – *Techniques de dépollution des rejets atmosphériques industriels*. [J 3 920], Génie des procédés (1997).
- SOLTYS (N.). – *Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils*. [J 3 928], Génie des procédés (1998).

Thèses

- SUBRENAT (A.). – *Procédés de traitement d'air chargé en COV par adsorption-désorption sur tissu de carbone activé*. Thèse de doctorat, université de Nantes, École des mines de Nantes (1999).
- CHERET (D.). – *Élaboration et caractérisation d'un tissu de carbone activé*. Thèse de doctorat, université de Mulhouse (1996).

Réglementation

- Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO n° 52 du 3 mars 1998).
- Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations (JOCE n° L085 du 29 mars 1999).
- Arrêté du 3 avril 2000 relatif à l'industrie papetière (JO n° 139 du 17 juin 2000).
- Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO n° 187 du 13 août 2000).
- Arrêté du 12 mars 2003 relatif à l'industrie du verre et de la fibre minérale (JO n° 155 du 6 juillet 2003).
- Arrêté du 8 juillet 2003 portant approbation du programme national de réduction des émissions de polluants atmosphériques (SO₂, NO_x, COV et NH₃) (JO n° 252 du 30 octobre 2003).
- Arrêté du 16 juillet 2003 relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées soumises à déclaration sous la rubrique n° 2450 relative aux imprimeries ou ateliers de reproduction graphique sur tout support tel que métal, papier, carton, matières plastiques, textiles, etc., utilisant une forme imprimante (JO n° 205 du 5 septembre 2003).
- Arrêté du 30 juillet 2003 relatif aux chaudières présentes dans des installations existantes de combustion d'une puissance supérieure à 20 MWth (JO n° 257 du 6 novembre 2003).

Organismes

Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (Citepa)

<http://www.citepa.org>

École des mines de Nantes

<http://www.emn.fr>

Fabricants, constructeurs

Actitex

<http://www.pica.fr>

Sofrance

<http://www.sofrance.com>

Air Liquide

<http://www.airliquide.com>