



HAL
open science

Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées

Laure Meljac

► **To cite this version:**

Laure Meljac. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. Français. NNT: . tel-00009984

HAL Id: tel-00009984

<https://theses.hal.science/tel-00009984>

Submitted on 25 Aug 2005

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.

MANUSCRIT DE THESE

Présenté par

Laure MELJAC

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

De l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet

Spécialité : Génie des Procédés

<p>Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène</p>
--

Thèse soutenue à Saint Etienne le 10 décembre 2004

Composition du jury

Monsieur	Jacques Fages	Président
Madame	Françoise Rouquerol	Rapporteurs
Monsieur	Yves Gonthier	
Messieurs	Xavier Py Gérard Thomas Laurent Périer-Camby	Examineurs
Monsieur	Vincent Delecroix	Examineur invité

Remerciements

Je souhaite partager toute ma gratitude et mes remerciements avec les personnes qui ont contribué à la réalisation de mes travaux de recherche matérialisés par ce manuscrit.

Une partie de mes remerciements sont pour le centre SPIN et ses directeurs successifs, René Lalauze et Michel Cournil, qui ont accepté de m'accueillir au sein de leur laboratoire.

Madame Françoise Rouquérol, professeur émérite à l'université de Provence et Monsieur Yves Gonthier, professeur à l'université de Chambéry, je vous remercie d'avoir consacré de votre temps à lire attentivement mon manuscrit. Messieurs Jacques Fages, professeur à l'École des Mines d'Albi-Carmaux et Xavier Py, maître de conférence à l'IMP de Perpignan je vous remercie d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Messieurs Vincent Delecroix, Gérard Gallic, Ludovic Ouvry et Sébastien Bignami, merci de l'intérêt que vous avez témoigné à mes travaux durant les deux années qu'a duré la collaboration entre la société Messier-Bugatti et le département ProCESS.

Je n'aurais jamais pu réaliser cette étude et soutenir cette thèse sans soutien scientifique, technique, administratif et moral.

Le soutien scientifique dont j'ai eu besoin je l'ai trouvé auprès de Messieurs Gérard Thomas et Laurent Périer-Camby. Merci pour vos conseils, pour votre présence. Merci Gérard pour le sérieux et la promptitude de vos lectures, relectures et relectures de mes rapports et articles. Le soutien scientifique je l'ai également trouvé auprès de nombreux membres du personnel des centres SPIN et SMS, qui ont volontiers répondu à mes questions et requêtes : Michèle Pijolat, Françoise Valdivieso, Olivier Valfort, Raymonde Gibert, M. Dibenedetto, Anne-Marie Danna, Paul Jouffrey, Pierre Passet. Deux mentions spéciales, merci Jean-Claude Marchand pour votre efficacité et votre disponibilité. Merci Jean-Pierre pour toutes les analyses mais surtout pour t'être investi dans la relecture et correction de ce manuscrit.

A propos de soutien technique, merci Richard Drogo pour tes nombreux services, merci aussi Philippe Breuil pour les soudures et autres coups de main. Enfin, merci Pierre pour tous les dépannages de dernière minutes qui vous sauvent la vie.

Un grand merci aux secrétaires Nathalie, Joëlle et Solange qui ont le don de faire disparaître dans un sourire tous les tracas administratifs.

Quand au soutien moral il commence avec les sourires échangés dans les couloirs de l'école et n'atteint jamais de limite. Merci à Jean-Pierre et à l'équipe tarot du mercredi. Merci à ma famille et mes amis qui m'ont soutenu durant 3 ans et le jour de ma soutenance.

Laure Meljac

Table des matières

Nomenclature	1
Introduction	5
Chapitre A	
Adsorption de sulfure d'hydrogène sur des tissus de carbone activés	9
I Adsorption et adsorbants	9
I.1. Le phénomène d'adsorption.....	9
I.2. Les adsorbants.....	11
II Les charbons actifs	13
II.1. Elaboration des charbons actifs.....	14
II.1.1. Carbonisation.....	15
II.1.2. Activation.....	16
II.2. Traitements complémentaires.....	20
II.3. Mise en forme.....	23
II.4. Description des charbons actifs.....	25
II.4.1. Description physique.....	25
II.4.2. Description chimique.....	25
II.5. Utilisation des charbons actifs.....	27
III Le sulfure d'hydrogène	28
IV Fixation du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs	30
IV.1. Oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs.....	31
IV.2. Adsorption de sulfure d'hydrogène sur charbons actifs.....	35
V Imprégnation par des solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium de fibres de rayonne activées	40
V.1. Fibres de rayonne.....	40
V.1.1. La rayonne.....	40
V.1.2. Les fibres de carbone.....	41
V.1.3. Les fibres de carbone activées.....	42
V.1.4. Matériau de notre étude : fibres de rayonne activées.....	43
V.2. Traitement d'imprégnation.....	44
Références du chapitre A	51
Chapitre B	
Mécanisme d'imprégnation	53
I Caractérisation des fibres	53
I.1. Enjeu de la caractérisation.....	53

I.1.1. Connaissance du matériau.....	53
I.1.2. Compréhension des mécanismes.....	54
I.2. Caractérisation morphologique.....	55
I.2.1. Echelle du tissu.....	55
I.2.2. Echelle des fils et fibres.....	56
I.2.3. Echelle de la porosité interne des fibres.....	65
I.3. Caractérisation chimique.....	69
I.3.1. Analyse élémentaire de la surface.....	69
I.3.2. Dosage des espèces ionisables par chromatographie ionique.....	74
I.3.3. Analyse des espèces cristallisées par diffraction des rayons X.....	76
I.3.4. Etude de la fixation de l'eau sur les tissus.....	78
I.3.5. Analyse des groupements de surface.....	86
I.4. Conclusion.....	96
II Etude du mécanisme d'imprégnation.....	97
II.1. Influence des paramètres d'imprégnation sur les propriétés géométriques et chimiques, du dépôt et des fibres imprégnées.....	97
II.1.1. Influence sur la quantité d'imprégnant déposé.....	98
II.1.2. Influence de la concentration de la solution d'imprégnation sur la géométrie du dépôt, l'affinité des fibres pour la vapeur d'eau et la porosité des fibres imprégnées.....	100
II.2. Carbonatation de KOH.....	106
II.3. Mécanisme d'imprégnation.....	108
II.4. Espèces phosphorées.....	110
II.5. Quantification de l'imprégnant déposé.....	111
II.6. Conclusion.....	113
Références du chapitre B.....	115

Chapitre C

Fixation de sulfure d'hydrogène à la surface des fibres de carbone activées modifiées.....

117

<u>I Mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres activées.....</u>	118
I.1. Choix de la méthode de mesure.....	118
I.1.1. Techniques classiques de mesure des capacités d'adsorption.....	118
I.1.2. Revue des méthodes de mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène.....	120
I.2. Montage et protocole opératoire.....	121
I.2.1. Analyseur de gaz.....	121
I.2.2. Dispositif expérimental.....	123
I.2.3. Réacteur.....	124
I.2.4. Protocole opératoire.....	125
I.2.5. Etude métrologique de la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène.....	127
I.2.6. Intégration des courbes de perçage.....	129
I.3. Conditions opératoires.....	130
<u>II Mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres imprégnées.....</u>	134
II.1. Efficacité du traitement d'imprégnation.....	134
II.2. Rôle de la vapeur d'eau.....	135
II.3. Rôle du dégazage.....	136
II.3.1. Perte de masse au dégazage.....	136

II.3.2. Etude thermodynamique de la décomposition de KHCO_3 dans les conditions du dégazage.....	137
II.3.3. Diffraction des rayons X.....	139
II.3.4. Conclusion.....	139
II.4. Mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau.....	140
II.4.1. Description du mécanisme.....	140
II.4.2. Simplification du mécanisme.....	142
II.4.3. Système réactionnel considéré.....	142
II.5. Essai de validation du mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres imprégnées.....	144
II.5.1. Caractérisations chimiques et morphologiques des fibres après mise en contact avec H_2S	144
II.5.2. Mise en évidence du rôle passif des fibres pour la fixation du sulfure d'hydrogène.....	149
II.5.3. Mise en évidence du rôle passif de l'élément potassium.....	151
III Etude des effets thermiques engendrés par la fixation de H_2S	153
III.1. Rappel des mécanismes de fixation de H_2S sur les fibres vierges ou imprégnées en présence et en absence de vapeur d'eau.....	153
III.2. Protocole expérimental.....	154
III.3. Analyse métrologique de la mesure.....	157
III.4. Détermination des variations d'enthalpie spécifique des réactions mises en jeu lors de la fixation de H_2S	159
III.4.1. Données expérimentales et théoriques nécessaires aux calculs des variations d'enthalpies molaire et spécifique.....	159
III.4.2. Réactions mises en jeu lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans l'enceinte du calorimètre.....	162
III.4.3. Réactions mises en jeu lors de l'introduction du sulfure d'hydrogène dans l'enceinte du calorimètre.....	167
III.4.4. Réactions mises en jeu lors de la dernière étape.....	173
III.4.5. Conclusion.....	175
IV Influence des paramètres d'imprégnation et des paramètres variables de la mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène	176
IV.1. Optimisation des conditions d'imprégnation.....	176
IV.2. Influence des paramètres variables de la fixation du sulfure d'hydrogène sur les capacités de fixation des tissus.....	178
IV.2.1. Influence du débit du flux gazeux.....	178
IV.2.2. Influence de la fraction volumique de H_2S	180
V Modélisation des courbes de perçage	182
V.1. Modélisation des courbes de perçage d'un gaz à travers un réacteur à lit fixe.....	183
V.1.1. Modèles classiques de courbes de perçage.....	183
V.1.2. Autres modélisations des courbes de perçage (2000-2004).....	186
V.2. Proposition d'un modèle de prédiction des courbes de perçage.....	187
V.2.1. Présentation du modèle.....	187
V.2.2. Résultats obtenus pour le tissu C.....	194
V.2.3. Résultats obtenus pour le tissu A.....	199
Références du chapitre C	203
Conclusion	205

<u>Annexe 1</u>	
Mise en évidence du phénomène d'adsorption et principaux modèles de l'adsorption	209
<u>Annexe 2</u>	
Calculs de la compacité dans le cas d'un arrangement à trois contacts	211
<u>Annexe 3</u>	
Méthodes BET et MP-Brunauer	213
<u>Annexe 4</u>	
Classification des isothermes d'adsorption physique	217
<u>Annexe 5</u>	
Zones de prédominance des carbonates	219
<u>Annexe 6</u>	
Caractéristiques des tissus B et C	221
<u>Annexe 7</u>	
Dégagement de CO ₂ lors du dégazage	223
<u>Annexe 8</u>	
Essais d'autres imprégnants	225
<u>Annexe 9</u>	
Notions de base de calorimétrie	231
<u>Annexe 10</u>	
Modélisation des isothermes d'adsorption des corps purs	235
<u>Annexe 11</u>	
Modélisation des courbes de perçage : programme informatique	237
<u>Références des annexes</u>	241

Nomenclature

C_a : capacité spécifique de fixation de sulfure d'hydrogène des fibres : g.g^{-1}

C_f : compacité des fibres

C_F : compacité des fils, $C_F = 0,38$

$C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}}$: concentration de H_2S dans la phase liquide (mol.m^{-3})

$C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{g}}}$: concentration de H_2S dans la phase gaz (mol.m^{-3})

C_o : concentration en H_2S en entrée en filtre (mol.m^{-3})

C_s : concentration en H_2S en sortie de filtre (mol.m^{-3})

C_{KOH} : concentration en hydroxyde de potassium des solutions d'imprégnation

d : diamètre des cannelures, $d = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

D_f : diamètre des fibres, $D_f = 13 \cdot 10^{-6} \text{ m}$

e_F : épaisseur des fils, $e_F = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

e_{sol} : épaisseur de la solution aqueuse formée à la surface des fibres mises en contact avec de la vapeur d'eau

e_T : épaisseur du tissu, $e_T = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

g_{TKOH} : grammage des tissus imprégnés, $g_{\text{TKOH}10} = 96 \text{ g.m}^{-2}$

g_{TN} : grammage du tissu vierge, $g_{\text{TN}} = 86 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

g_{TS} : grammage du tissu vierge sec, $g_{\text{TS}} = 69,6 \text{ g.m}^{-2}$

k_{d1} et k'_{d1} : constantes cinétiques de la réaction de dissolution de $\text{H}_2\text{S}_{\text{g}}$ dans la solution de surface (s^{-1})

K_{d1} : constante de dissolution de H_2S

$\text{KOH } C_{\text{KOH}}$: tissu imprégné dans une solution de concentration C_{KOH} (exemple : $\text{KOH } 10$)

k_r et k'_r : constantes cinétiques de la réaction entre $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ et les ions $\text{CO}_{3\text{aq}}^{2-}$ dans la solution de surface (s^{-1})

K_r : constante de la réaction entre $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ et $\text{CO}_{3\text{aq}}^{2-}$

l_F : largeur des fils, $l_F = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

L_{FA} : longueur de fils par unité d'aire de tissu ; $L_{\text{FA}} = 6060 \text{ m}^{-1}$

L_{fg} : longueur spécifique de fibres, $N_{\text{fg}} = 8400 \text{ m.g}^{-1}$

L_{Fg} : longueur spécifique de fil, $L_{\text{Fg}} = 70 \text{ m.g}^{-1}$

n_{imp} : quantité spécifique d'imprégnant déposé à la surface des fibres

n_f : nombre de fibres par fil, $n_f = 120$

N_f : quantité totale d'ions carbonates qui ont réagi lorsque le filtre est saturé (mole)

$n_{\text{g}}[i,j]$: quantité de $\text{H}_2\text{S}_{\text{g}}$ dans la phase gaz dans la tranche i à l'instant j (mole)

$n_{i,j}$: quantité de HS_{aq}^- dans la phase liquide dans la tranche i à l'instant j (mole)
 N_t : quantité d'ions carbonates qui ont réagi par tranche de filtre lorsque le filtre est saturé (mole)
 P_{fs} : périmètre de la section des fibres, $P_{\text{fs}} = 5,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
 pt : nombre de pas de temps
 px : nombre de tranche
 S : surface du réacteur : $S = 12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$
 S_{fg} : aire de la surface des tissus , $S_{\text{fg}} = 0,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
 S_{fs} : surface de la section des fibres, $S_{\text{fs}} = 1,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$
 S_{mg} : aire spécifique de la surface accessible aux gaz, $S_{\text{mg}} = 1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
 S_{Tg} : surface externe spécifique, inverse du grammage, $S_{\text{Tg}} = 0,012 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$
 $t_{\text{é}}$: durée de séchage
 $T_{\text{é}}$: température de séchage
 t_{sol} : temps de séjour des fibres dans la solution d'imprégnation
 T_{sol} : température de la solution d'imprégnation
 v : vitesse linéaire des gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
 v_{cl} : volume linéique des cannelures
 v_{cg} : volume spécifique de l'espace inter-cannelure
 V_{lf} : volume de la phase liquide dans le filtre (m^3)
 v_{fl} : volume linéique des fibres
 v_{fml} : volume linéique de matière des fibres
 V_{ft} : volume de la phase liquide dans chacune des tranches de filtre (m^3)
 v_{fvl} : volume linéique de vide des fibres
 V_{gf} : volume de la phase gaz dans le filtre (m^3)
 V_{gt} : volume de la phase gaz dans chacune des tranches de filtre (m^3)
 v_{sol} : volume de la solution de surface
 ε : porosité du filtre
 θ : fraction volumique de sulfure d'hydrogène, vpm
 Φ : débit du flux gazeux dans le réacteur ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
 ΔH_{c1} : variation d'enthalpie molaire de cristallisation de KHS
 ΔH_{c2} : variation d'enthalpie molaire de cristallisation de KHCO_3
 ΔH_{d1} : variation d'enthalpie molaire de dissolution de H_2S en solution aqueuse
 ΔH_{f} : variation d'enthalpie molaire d'adsorption d'eau
 ΔH_{hyd} : variation d'enthalpie molaire d'hydratation des espèces phosphorées
 ΔH_{p} : variation d'enthalpie molaire d'adsorption physique de H_2S sur les fibres vierges
 ΔH_{r1} : variation d'enthalpie molaire de la réaction entre les ions CO_3^{2-} et H_2S
 ΔH_{r2} : variation d'enthalpie molaire de la réaction entre les ions HCO_3^- et H_2S

ΔH_v : variation d'enthalpie molaire de vaporisation de la solution de surface

ρ_g : masse volumique linéique du graphite

ρ_{TN} : masse volumique du tissu vierge, $\rho_{TN} = 391 \text{ kg.m}^{-3}$

τ : tortuosité du filtre.

INTRODUCTION

L'émission de polluants et les concentrations limites d'exposition des individus à certains gaz sont très réglementées. L'application des normes en vigueur a nécessité le développement de procédés pour traiter efficacement les effluents gazeux et liquides. Parmi les procédés utilisés, l'adsorption sur des matériaux poreux, comme les zéolites ou les charbons actifs, offre des avantages en termes d'efficacité, de facilité de mise en œuvre et de coût. Les espèces indésirables sont adsorbées sélectivement à la surface des matériaux qui, une fois saturés, sont régénérés par simple chauffage ou lavage, les molécules désorbées peuvent alors être transformées ou stockées. Les recherches réalisées sur les adsorbants ont pour objectif d'accroître leur efficacité et leur sélectivité.

Leur faible coût et les grandes quantités disponibles placent les charbons actifs au premier rang du marché mondial des adsorbants (production annuelle : 420000 t.an⁻¹ contre 150000 t.an⁻¹ pour les zéolites). Les charbons actifs sont des matériaux poreux à la surface très réactive, issus du traitement thermique, sous atmosphère contrôlée, de précurseurs organiques. Ils se présentent sous forme de poudre, de granulés ou de fibres. Les fibres de carbone activées, obtenues par activation de fils de carbone, cumulent les avantages des charbons actifs et des fibres de carbone. Utilisées comme adsorbants, les fibres activées génèrent de faibles pertes de charge par rapport à celles observées dans des lits de granulés ou de poudre.

La société Messier-Bugatti, implantée à Villeurbanne, active des fibres de rayonne et produit ainsi des fibres de carbone activées microporeuses, de surface spécifique apparente très élevée (1400 m².g⁻¹). La collaboration entre notre laboratoire et la société Messier-Bugatti est née d'une volonté de cet industriel de proposer sur le marché des adsorbants, des fibres activées spécifiques pour l'élimination du sulfure d'hydrogène et efficaces aux faibles teneurs (<100 volume par million).

Le sulfure d'hydrogène est un gaz très toxique issu de la fermentation anaérobie de matières organiques. Il est produit accidentellement sur de nombreux sites industriels. Aux très faibles teneurs (<100 vpm), le sulfure d'hydrogène dégage une odeur nauséabonde, très incommodante. Aux plus fortes teneurs, il entraîne la mort. La rétention du sulfure d'hydrogène est donc un enjeu majeur pour le confort olfactif et surtout pour la sécurité des individus susceptibles d'être exposés à ce gaz.

Les fibres commerciales étudiées doivent être efficaces même aux faibles teneurs de sulfure d'hydrogène afin de pouvoir être utilisées pour le traitement des odeurs.

Pour la purification des effluents pollués, les charbons actifs constituent généralement des adsorbants efficaces et économiques. Néanmoins, leur pouvoir adsorbant est limité pour certaines molécules par des incompatibilités chimiques. Il s'avère alors nécessaire de modifier la nature chimique de leur surface afin de créer des affinités entre cette surface et l'espèce à adsorber. Le sulfure d'hydrogène se classe parmi les gaz qui s'adsorbent en quantités infimes sur certains charbons et en particulier sur les fibres commerciales étudiées.

Nos travaux de recherche comportent deux objectifs majeurs : un objectif industriel et un objectif scientifique. Le premier objectif consiste à mettre au point un traitement de la surface des fibres permettant d'accroître leurs capacités de fixation du sulfure d'hydrogène. Les fibres traitées devront être capables de fixer efficacement le sulfure d'hydrogène à des teneurs inférieures à 100 vpm, en présence de vapeur d'eau et à température ambiante (25°C) afin de pouvoir être utilisées en conditions réelles sans traitement préalable (déshydratation...) de l'effluent. Le traitement de surface mis au point devra également être économique et facile à mettre en œuvre.

Le deuxième objectif de nos recherches s'attache à la mise en évidence et la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du traitement chimique de la surface des fibres, puis lors de la mise en contact des fibres modifiées avec le sulfure d'hydrogène. L'étude des mécanismes devra aboutir à la modélisation du comportement des fibres traitées, en présence de sulfure d'hydrogène et de vapeur d'eau.

Ce rapport s'articule en trois parties. Une première partie introductive, suivie d'une partie consacrée au traitement de surface des fibres, et enfin une dernière partie sur la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres modifiées.

La première partie a pour objectif de positionner notre recherche dans le contexte scientifique actuel, de donner aux lecteurs des éléments clés pour la compréhension de ce rapport, et enfin de présenter les pré-requis industriels qui ont conditionné notre choix du traitement de surface.

L'élimination du sulfure d'hydrogène intéresse les chercheurs depuis le début du XIX^{ème} siècle, notre étude s'inscrit donc dans un contexte scientifique très riche que nous retracerons dans ses grandes lignes. L'accent sera mis sur les techniques existantes d'élimination du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs.

Les éléments clés de l'étude comme le phénomène d'adsorption, le sulfure d'hydrogène, les charbons actifs, les fibres de carbone et enfin les fibres de carbone activées, seront présentés en détail.

Les pré-requis industriels concernant le traitement de surface des fibres nous ont conduit au choix d'un traitement d'imprégnation des fibres dans des solutions d'hydroxyde de potassium. Les conditions opératoires du traitement ainsi que le protocole expérimental seront détaillés dans cette première partie.

La deuxième partie de ce rapport sera consacrée au traitement chimique de surface des fibres. Le traitement choisi, qui consiste à imprégner les fibres dans des solutions d'hydroxyde de potassium, a pour objectif de favoriser des réactions acide-base entre les fibres et le sulfure d'hydrogène. La force de l'ion hydroxyde constitue la principale motivation de notre choix d'imprégnant. D'autres imprégnants seront utilisés, comme l'hydroxyde de sodium et le carbonate de potassium, pour valider les mécanismes proposés.

Les fibres de carbone ont une structure géométrique complexe comparée aux granulés de charbons actifs. Ces fibres sont associées en fils, eux mêmes tissés entre eux pour assurer la cohésion de l'ensemble. Une étude morphologique des fibres sera nécessaire pour déterminer les surfaces spécifiques aux différentes échelles : échelle des fibres, des fils et des tissus, les dimensions des fibres et fils. Cette étude est indispensable à la compréhension des mécanismes d'imprégnation puisqu'elle permettra de déterminer la localisation de l'imprégnant sur les fibres et de modéliser le dépôt de l'imprégnant sur celles-ci. Pour connaître les modifications chimiques de la surface des fibres occasionnées par le traitement, il sera nécessaire d'étudier la nature chimique des espèces présentes à la surface des fibres avant et après imprégnation.

La troisième partie de ce rapport porte sur les interactions existant entre les fibres imprégnées et le sulfure d'hydrogène, en présence de vapeur d'eau. Nous nous intéresserons aux quantités de sulfure d'hydrogène fixé, aux conditions optimales de mise en contact des fibres avec le gaz et enfin aux mécanismes de fixation. La détermination des quantités de sulfure d'hydrogène fixé nécessite la mise en place d'un dispositif de mesure, dont nous validerons les performances métrologiques. Pour comprendre le mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres, la nature chimique des espèces présentes à leur surface sera analysée après mise en contact avec H_2S .

L'étude des effets thermiques générés par les interactions entre les fibres imprégnées, la vapeur d'eau et le sulfure d'hydrogène sera réalisée par calorimétrie isotherme. Cette étude devrait permettre de valider et de préciser le mécanisme proposé.

L'optimisation des conditions d'imprégnation des fibres sera effectuée dans le cadre de l'objectif industriel fixé.

Le dispositif expérimental choisi pour la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres est constitué d'un analyseur de gaz, qui mesure au cours du temps, les concentrations en sulfure d'hydrogène des gaz à la sortie du réacteur. A partir des données enregistrées par l'analyseur, nous construisons des courbes qui représentent l'évolution, au cours du temps, de la concentration en H_2S à la sortie du réacteur, c'est-à-dire l'évolution du taux de saturation du filtre. Une modélisation de ces courbes, appelées courbes de perçage, sera entreprise pour prédire, pour chaque tissu, la capacité de fixation de H_2S , la cinétique de saturation du filtre et le temps de perçage (temps au bout duquel la concentration en sortie de filtre a atteint une valeur limite).

Ce rapport se terminera par une comparaison des résultats obtenus par rapport aux objectifs initiaux fixés et des perspectives sur lesquelles s'ouvriront nos travaux de recherche.

Chapitre A Adsorption de sulfure d'hydrogène sur des tissus de carbone activés

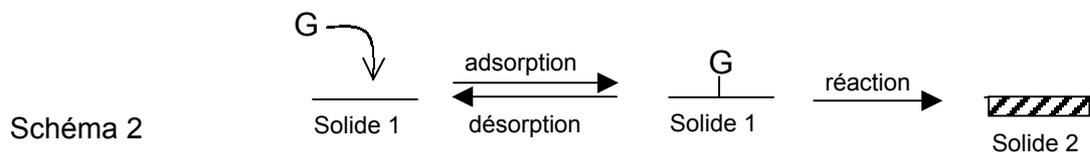
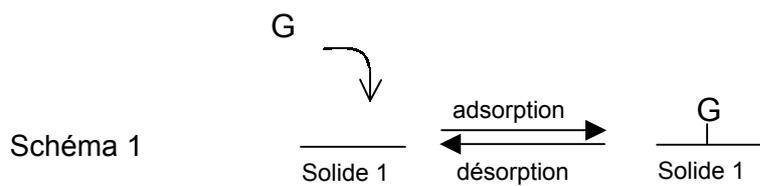
Afin d'être à même de discuter de la fixation du sulfure d'hydrogène sur des fibres de carbone activées, il est nécessaire d'introduire les principaux paramètres de l'étude et de replacer les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit dans le contexte scientifique actuel. Les fibres de carbone activées appartiennent à la famille des charbons actifs eux mêmes membre du groupe des adsorbants. Le sulfure d'hydrogène est un gaz toxique dont l'élimination par fixation sur des charbons actifs est étudiée depuis de nombreuses années. Une revue bibliographique des différents procédés de fixation du sulfure d'hydrogène sur les charbons actifs existants sera présentée afin de situer notre étude dans sa thématique et de mettre en relief les particularités de la méthode d'élimination proposée.

I. Adsorption et adsorbants

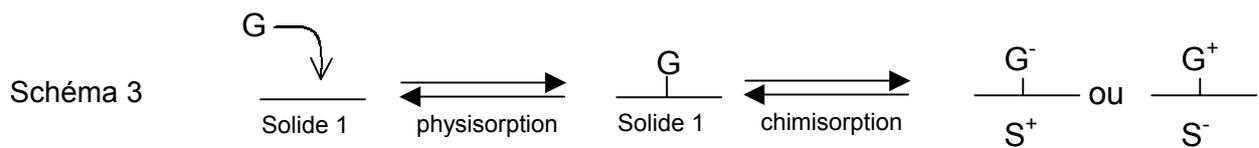
I.1. Le phénomène d'adsorption

Toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux du solide : des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus sensible aux interactions) croît à l'interface^[1].

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux interactions gaz/solide. Ces interactions entre molécules de gaz et solide peuvent être modélisées de deux façons différentes selon que la molécule est simplement fixée sur le solide (schéma 1) ou qu'elle réagit avec lui (schéma 2). Le premier phénomène est appelé adsorption.



Dans le premier cas les interactions gaz/solide se limitent au phénomène d'adsorption, dans le deuxième, le phénomène d'adsorption ne constitue qu'une étape de la réaction globale. Concernant le phénomène d'adsorption, il peut être constitué de deux étapes réversibles : la physisorption et la chimisorption, deux processus successifs et contrôlés par les conditions thermodynamiques : schéma 3 :



La physisorption et la chimisorption diffèrent par le type de forces qui retiennent les molécules gazeuses à la surface du solide.

L'adsorption physique est un phénomène spontané^[1] (figure A1), toujours exothermique ; le déplacement de l'équilibre (dans la sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ce sont des forces de types Van der Waals ou forces de London, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface.

L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé. La courbe $\varphi=f(r)$ passe d'abord par un maximum (figure A1) ce qui implique une énergie d'activation E_a . La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

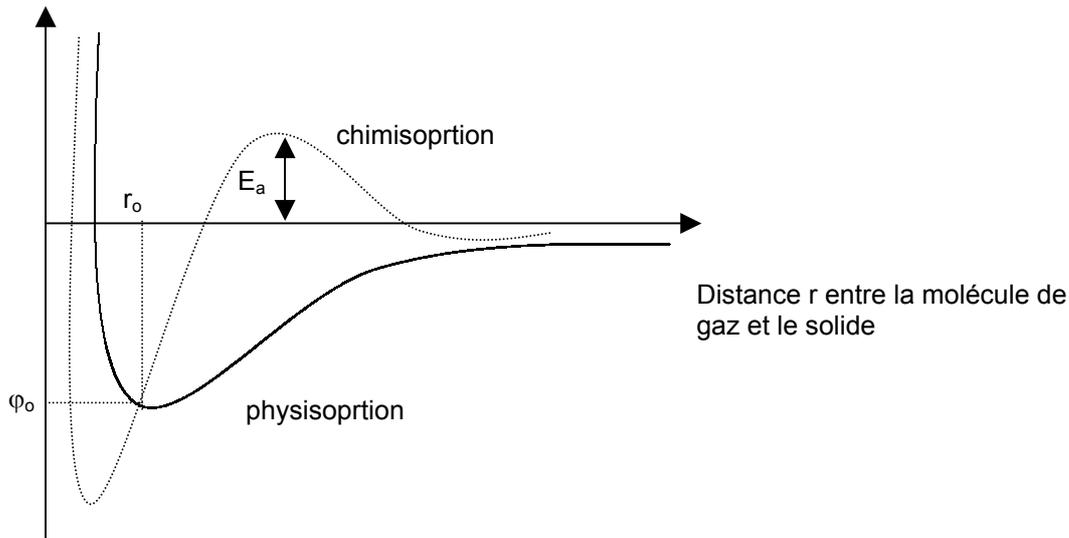


Figure A-1: Diagramme énergétique de l'adsorption

Les techniques de mise en évidence de l'adsorption ainsi que les principaux modèles proposés pour la description du phénomène d'adsorption sont détaillés dans l'annexe 1.

I.2. Les adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface : les capacités d'adsorption d'un solide seront d'autant plus grandes que sa surface sera importante, pourvu qu'elle soit accessible aux gaz, et qu'elle présentera des affinités avec les molécules à adsorber.

Les adsorbants sont donc généralement des matériaux de très grande surface spécifique. Il faut différencier porosité élevée et grande surface spécifique. A titre d'exemple, les noirs de carbone sont des matériaux dont la surface spécifique peut atteindre $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2] et qui sont non poreux. Leur surface spécifique élevée vient de la très faible taille des cristallites qui composent les particules^[3].

Les adsorbants sont en règle générale des matériaux poreux. De manière approximative, les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques de diamètre d . Selon la valeur de d les pores sont classés dans l'une des trois catégories suivantes : les micropores si d est inférieur à 2 nm, les mésopores si d est compris entre 2,5 et 50 nm et les macropores si la valeur de d excède 50 nm.

Le confinement qui existe dans les pores et en particulier dans les micropores, est responsable de fortes interactions entre la surface et les molécules et exalte les capacités d'adsorption.

Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...

- Les alumines

Les alumines activées ($\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite ou nordstrandite. Ces matériaux possèdent une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau au cours de la calcination du précurseur. Les alumines sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules. A titre d'exemple, l'oxyde de fer Fe_2O_3 , qui peut être présent sous forme de traces dans ces composés, favorise la chimisorption de l'hydrogène^[4]. Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques mm de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides. La production mondiale annuelle d'alumines activées s'élève à $75000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$.

- Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, composé obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue polymérise rapidement et conduit à un gel qui conserve une structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH favorisent la formation de liaisons hydrogène donc l'adsorption de molécules polaires, les molécules d'eau en particulier.

Les gels de silice ou silicagel sont utilisés en tant qu'adsorbant ou catalyseur. Leurs propriétés d'adsorption peuvent être modulées par modification de leur chimie de surface^[4]. Ils se présentent commercialement sous forme de billes ou de polyèdres et trouvent leur principale utilisation dans le séchage des gaz et de l'air.

La production mondiale annuelle de gels de silice est de $25000 \text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$.

- Les zéolites

Les zéolites sont des minéraux aluminosilicatés calciques et/ou alcalins (Na et K), hydratés, avec des propriétés exceptionnelles d'adsorption sélective des ions. Leur structure

particulière est composée d'une charpente tétraédrique occupée par un atome de silicium ou d'aluminium et d'atomes d'oxygène occupant les sommets des tétraèdres. L'arrangement final ménage des espaces internes en forme de pores sphériques et de canaux (diamètre de 0,3 à 0,8 nm). Les zéolites artificielles sont synthétisées depuis les années 60. Les zéolites ont un très grand volume poreux et une répartition de taille de pore très serrée due à une structure cristallographique très régulière. La taille des pores est propre à chaque zéolite et dépend de son procédé d'élaboration. Cette répartition de taille de pore très serrée voire unique font des zéolites des adsorbants très sélectifs.

Le domaine d'application des zéolites est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel...

La production mondiale annuelle de zéolites est de 150000 t.an⁻¹.

Les zéolites sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants.

- Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolites, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. La production mondiale annuelle d'argile activée s'élève à 400000 t.an⁻¹.

- Les charbons actifs

Ils constituent le matériau de l'étude présentée dans ce rapport aussi leurs propriétés seront détaillées de façon plus approfondie au paragraphe suivant.

Les critères de performance d'un adsorbant sont sa capacité d'adsorption, sa sélectivité, son aptitude à la désorption et enfin son prix.

II. Les charbons actifs

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique : le charbon^[3]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable. L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence du début du XX^{ème} pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme

décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois^[5]. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz^[2]. Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en terme de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

II.1. Elaboration des charbons actifs

Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés. Les matériaux précurseurs, d'une grande diversité sont classés en trois catégories : les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène : polymère de formule $(C_2H_2Cl_2)_n$ ^[2]). Les exemples de matériaux précurseurs pour la fabrication de charbons actifs ne manquent pas : Teng et al.^[6] ont élaboré des charbons actifs à base de résine de phénol-aldéhyde, Raymundo-Pinero et al.^[7] activent quant à eux des nanotubes avec de l'hydroxyde de sodium et de potassium. Ils obtiennent ainsi des matériaux possédant les propriétés adsorbantes des charbons actifs et les propriétés mécaniques et électriques des nanotubes. La revalorisation en charbons actifs de déchets de résidu de coke de l'industrie pétrolière, de boues de stations d'épuration ou de résidu cellulosique de l'industrie papetière (Khalili et al.^[8]) constituent à l'heure actuelle des sources attrayantes pour la production de charbons actifs et suscitent l'intérêt des chercheurs.

Les propriétés des charbons actifs dépendent grandement de la nature du précurseur dont ils dérivent. Ainsi, un charbon actif dont le précurseur est de faible densité comme le bois ou la lignite est peu microporeux. Au contraire, les charbons actifs produits à partir de noyaux de fruit, qui ont une densité plus importante, sont très microporeux^[5].

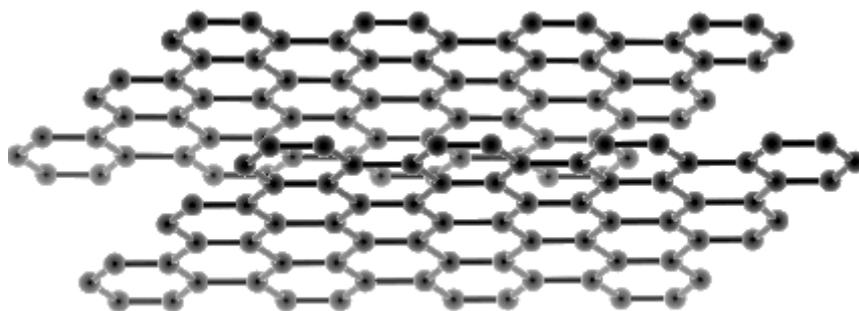
II.1.1. Carbonisation

Le procédé de carbonisation conduit à l'élimination des composés organiques volatiles (COV) entrant dans la composition des matériaux carbonés. Les matériaux carbonisés ont une teneur en carbone proche des 80% et sont membres de la famille des carbones. Cette famille se compose des charbons, des charbons actifs, des cokes, des noirs de carbone et des formes allotropiques du graphite : le graphite, le diamant et les fullerènes. La découverte des fullerènes est très récente (Curl et Kroto 1985) et très importante puisqu'elle est à la base de la technologie des nanotubes.

L'évolution thermique des matériaux carbonés en phase condensée, qu'elle soit naturelle dans les sédiments ou artificielle dans un four, conduit à l'élimination des composés organiques volatils contenus dans la structure du matériau, à l'aromatisation du matériau et à l'apparition précoce de petits ensembles aromatiques constitués de petits feuillets aromatiques empilés ^[9]. Si le traitement thermique se poursuit au delà de 900°C, ces petits ensembles s'ordonnent progressivement dans l'espace pour former d'abord les cokes vers 1200-1300°C puis le graphite vers 2000-3000°C. A ce dernier stade, la structure est complètement ordonnée (figure A2).

Les noirs de carbone sont obtenus à des températures de l'ordre de 1400-2000.°C , à partir de matériaux carbonés en phase vapeur.

Lorsque la température de carbonisation excède 900°C, l'origine du matériau précurseur n'a plus d'influence sur la structure du produit carbonisé^[3].



graphite

Figure A-2 : Structure du graphite

Les structures des cokes et des graphites sont organisées ; ces matériaux sont donc peu poreux. La température de carbonisation des matériaux carbonés qui constitue la première étape de leur transformation en charbons actifs ne doit par conséquent pas excéder 1200°C. Les matériaux carbonés destinés à l'élaboration de charbons actifs sont carbonisés sous atmosphère inerte à des températures généralement inférieures à 800°C. A l'issue de cette

première étape, les précurseurs ont une teneur en carbone de l'ordre de 80%. Les 20% restant sont constitués de cendre et des impuretés présentes dans la matière première. La température de carbonisation, la vitesse de montée en température et la durée de la carbonisation influencent grandement les propriétés du produit final^[5]. Daud et al.^[10] ont montré que le volume microporeux de l'écorce de palmier carbonisée était plus important pour des hautes températures de carbonisation (900°C).

A ce stade de leur élaboration, les charbons actifs sont des matériaux poreux, amorphes^[11] et complètement hydrophobes^[4]. Ils sont composés de petits cristallites graphitiques dont l'empilement aléatoire est responsable de leur porosité (figure A3)^[2]. Les pores inter-cristallites sont par ailleurs souvent inaccessibles car leurs entrées sont colmatées lors de structurations particulières de la matière.

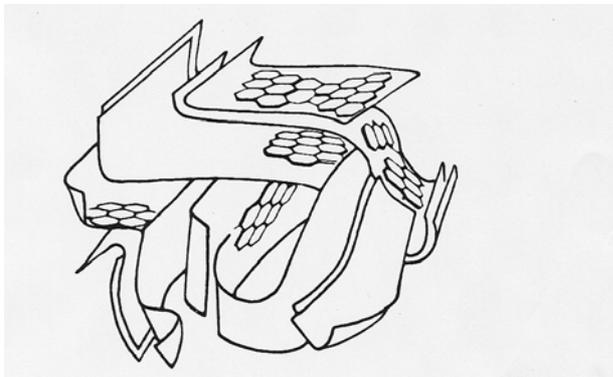


Figure A-3 : Représentation de la structure des charbons actifs par Stoeckli ^[12]

II.1.2. L'activation

Suite à l'étape de carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante : l'activation. L'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO₂ ou CO. L'étape d'activation élimine des atomes de carbone et libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement. Le 'burn-off' représente la perte de matière carbonée occasionnée par le procédé d'activation. Le pourcentage de burn-off est un paramètre clé de l'activation comparable à un rendement de production.

L'activation doit être contrôlée. En effet, si elle se poursuit, les pores s'élargissent, se rejoignent, des plans graphitiques entiers disparaissent jusqu'à élimination totale de la structure carbonée^[5].

Enfin, l'activation est responsable de la création des sites actifs répartis sur la surface des charbons activés. Lors de l'activation, certains carbones sont arrachés de leur structure aromatique laissant derrière eux des voisins avec des électrons célibataires. Afin d'apparier ces électrons, les charbons adsorbent alors des molécules, d'oxygène essentiellement, présentes dans l'atmosphère environnante une fois le traitement d'activation terminé. Les atomes d'oxygène sont liés à la surface des charbons par des liaisons covalentes. Les énergies requises pour leur désorption sont très importantes.

Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final.

Généralement, les fabricants de charbons actifs élaborent puis conservent leurs procédés d'activation confidentiels. Ces procédés sont répartis en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz : activation physique ou en phase gaz, ou un liquide : activation chimique ou en phase liquide.

- Activation physique

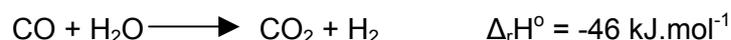
Au cours de l'activation physique, la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850-1100°C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz.

Les réactions mises en jeu lors des activations à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone sont les suivantes :



Ces réactions sont endothermiques et permettent un contrôle aisé de la température du four d'activation.

Le monoxyde de carbone formé lors de l'activation par H₂O peut se fixer sur la surface du solide et intervenir dans une réaction secondaire avec la vapeur d'eau :



L'hydrogène gazeux formé peut alors s'adsorber sur les sites de surface et ralentir ainsi l'activation.

Arriagada et al.^[13] ont comparé l'activation de noyaux de pêche et de bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et au CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise le développement à la fois des micro et des mésopores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores.

Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle.

Les réactions mises en jeu lors de l'attaque oxydante d'un matériau carbonisé par le dioxygène sont les suivantes :



Ces deux réactions sont très exothermiques et occasionnent des points chauds au sein du matériau, ce qui ne facilite pas le contrôle de la température du four. Cette méthode d'activation est par conséquent peu utilisée. D'autre part, les vitesses de réaction de gazéification par le CO₂ ou par la vapeur d'eau étant plus lentes, les molécules de gaz diffusent mieux à l'intérieur des matériaux avant que celui-ci ne soit attaqué. Cette dernière méthode entraîne un accroissement des surfaces développées^[6].

Toutefois, l'emploi de l'oxygène comme agent activant n'est pas toujours néfaste : Tancredi et al.^[14] ont étudié l'activation d'un bois d'eucalyptus par un mélange de CO₂ contenant entre 3,4 et 5,2 % en volume de O₂. L'activation est réalisée à 800°C. Les burnoff observés dans ces conditions sont respectivement de 48% et 61% après 3 heures d'exposition aux mélanges CO₂ et 3,4% de O₂ et CO₂ et 5,2% de O₂. Pour des burnoff identiques obtenus par activation au CO₂, les surfaces développées par les micro et macropores sont inférieures à celles développées en présence d'oxygène, au détriment des mésopores presque inexistantes à la surface des charbons activés par les mélanges CO₂/O₂. Ils constatent également que la présence d'oxygène accroît la vitesse de la réaction d'activation.

Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

- Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. L'activation chimique présente

de multiples avantages par rapport à l'activation physique. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles de l'activation physique. Cette règle n'est pas absolue et reflète plutôt une tendance. En exemple, Kumar et al.^[15] pyrolysent à 950°C durant 2 heures des fibres de rayonne après immersion dans des solutions contenant 4% en volume d'acide phosphorique.

L'activation chimique facilite le contrôle de la distribution de taille de pore. En effet, celle-ci dépend du taux d'imprégnation (concentration en agent activant de la solution d'imprégnation) : la distribution de taille de pore s'élargit lorsque le taux d'imprégnation augmente. Enfin, l'activation chimique limite le burnoff, les rendements sont donc meilleurs. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. D'autant plus que malgré ces lavages, l'agent activant qui a pénétré au cœur du matériau au cours de l'activation, reste présent au moins sous forme de traces dans le charbon activé. La surface de celui-ci contient de ce fait des impuretés dont sont exempts les charbons activés physiquement.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés ; les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique^[5] comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés. Malgré les lavages dans des solutions d'acide chlorhydrique, les charbons activés au chlorure de zinc contiennent des quantités non négligeables, jusqu'à 6% en masse, de zinc. L'activation par le chlorure de zinc est donc un peu délaissée malgré les excellentes performances en terme de température d'activation (généralement inférieure à 600°C), de burnoff et de contrôle de la répartition de taille de pore affichés par cet agent activant. Le point d'ébullition du chlorure de zinc étant moins élevé (732°C) que celui de beaucoup d'autres agents d'activation, la molécule de $ZnCl_2$ est très mobile et pénètre plus facilement au cœur de la matière carbonée d'après Usmani et al.^[16], ce qui explique les qualités de $ZnCl_2$ en tant qu'agent activant.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activateurs sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final. Ainsi, pour les résines phénol-formaldéhydes (figure

A4), Teng et al.^[6] montrent que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H₃PO₄ et ZnCl₂.

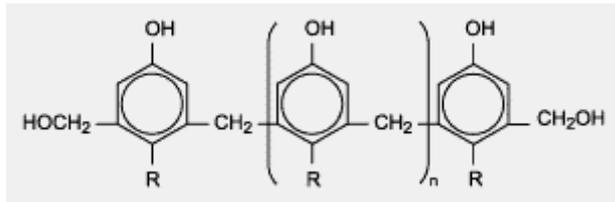
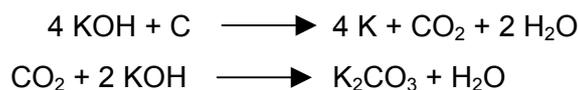


Figure A-4 : Molécule de résine phénol-formaldéhyde

Les auteurs immergent 1 g de résine dans 50 mL d'eau distillée contenant 1 à 4 g de KOH dissous puis la carbonisent sous azote à des températures comprises entre 500°C et 800°C. Linares et al.^[17] utilisent également des hydroxydes de potassium et de sodium pour l'activation d'antracite. Le rapport massique imprégnant/précurseur est de 3, la carbonisation est réalisée à 400°C pour KOH et 570°C pour NaOH sous N₂ et dure 1 heure. Dans ces conditions les auteurs proposent les mécanismes d'activation suivants, dans lesquels l'élément potassium est, bien sûr, interchangeable avec l'élément sodium :



Ou :



Ces deux mécanismes conduisent à la formation de potassium métallique.

II.2. Traitements complémentaires

Le contrôle des paramètres de carbonisation et d'activation permet dans une certaine mesure la maîtrise des volumes poreux et des distributions de taille de pores des charbons actifs élaborés. La chimie de surface en revanche reste indifférente aux conditions d'élaboration et se compose inévitablement de groupements oxygénés de surface majoritairement acides. Ainsi, pour modifier la composition chimique de surface, les fabricants de charbons actifs ont recours à des traitements complémentaires mis en œuvre sur le matériau précurseur, avant activation, ou sur les charbons actifs, après activation. Ces traitements, pratiqués couramment depuis des décennies, consistent à déposer des espèces chimiques à la surface des charbons, à modifier la nature des groupements de surface ou à accroître la quantité de groupements. Le dépôt d'une espèce chimique concerne aussi bien les charbons actifs destinés à l'adsorption qu'à la catalyse ; il s'agit alors de déposer le

catalyseur. Dans le cas des charbons destinés à l'adsorption, le dépôt d'une espèce chimique a pour objectif de favoriser les affinités entre certaines molécules et la surface des charbons actifs. Ces dépôts sont généralement réalisés par imprégnation du précurseur ou du charbon actif dans des solutions en phase liquide ou vapeur. Les espèces chimiques concernées par ces imprégnations sont nombreuses et diverses : les métaux (imprégnation de charbons actifs dans des solutions de nitrate de cuivre^[18], d'argent^[19], ou des solutions d'oxydes métalliques : CuO, Al₂O₃^[20]), le chlore gazeux, les molécules organiques (pyridines, amines tertiaires)^[21]...

Les traitements destinés à la modification des groupements de surface ont pour objectif la multiplication des groupements de surface (généralement réalisée par oxydation de la surface), ou au contraire l'élimination des oxygènes de surface. Les groupements oxygénés de surface, majoritairement acides, sont responsables de l'hydropscopie des charbons actifs qui n'est pas forcément souhaitée, en particulier dans le cas de longues périodes de stockages pendant lesquelles les charbons sont oxydés par la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère environnante^[22]. Une fois ces groupements oxygénés supprimés, la surface des charbons est basique et hydrophobe. Classiquement, l'élimination des groupements oxygénés de surface est réalisée après activation par traitement thermique sous atmosphère inerte à des températures supérieures à 700°C, ou par imprégnation dans des solutions de chloramine suivie d'un traitement thermique à 400-900°C^[22]. Dans ce dernier cas, les groupements acides de surface sont remplacés par des groupements basiques types amines et des groupements C-Cl. Le traitement des charbons actifs à l'azote (imprégnation dans des solutions aminées essentiellement) entraîne une élévation du pH de surface vers des pH basiques ce qui favorise l'adsorption de molécules acides. Pour l'adsorption de SO₂ notamment, les charbons actifs basiques s'avèrent beaucoup plus performants^{[23][24]}. Valente-Nablais et al.^[25] proposent un traitement post-activation de fibres de carbone pour l'élimination des oxygènes de surface, tout à fait original : un traitement par des micro-ondes. Enfin, l'imprégnation dans des solutions basiques ou acides est une technique classique de modification du pH de la surface de charbons actifs. En particulier, l'hydroxyde de potassium constitue un agent imprégnant efficace pour augmenter le pH de surface. Guo et al.^[26] imprègnent leur matériau carboné avec KOH, H₂SO₄ à 25°C pendant 24 heures, avant de procéder à la carbonisation puis à l'activation sous CO₂. L'imprégnant qui n'est pas éliminé au cours de l'étape d'activation fixe alors le pH de la surface des charbons activés : pH basique ou acide selon l'imprégnant utilisé : KOH ou H₂SO₄. Les auteurs constatent par ailleurs que les charbons basiques sont plus aptes à adsorber le SO₂ tandis que NH₃ se fixe plus favorablement sur les charbons acides. Dans ce procédé d'élaboration des charbons actifs proposés par Guo et al. l'étape de carbonisation du précurseur imprégné est en réalité une activation chimique qui ne s'achève pas par le lavage habituel. Les charbons subissent

une double activation, chimique puis physique. D'ailleurs, les auteurs constatent que les surfaces spécifiques conventionnelles BET sont plus importantes pour les charbons imprégnés. Les auteurs proposent une décomposition de KOH en K_2O et H_2O lors de la carbonisation, puis une réaction entre H_2O et les atomes de la structure carbonée pour former CO et H_2 . Le squelette carboné est donc effectivement attaqué par l'hydroxyde de potassium ce qui équivaut à une activation chimique du précurseur avec KOH.

Przepiorski et al.^[27] réalisent également des imprégnations pré-activation. Ils travaillent sur du brai (résidu solide ou pâteux issu de la distillation de matières organiques, pétroles, goudrons et houilles en particulier) . Le brai imprégné est séché sous azote à $250^\circ C$ avant de subir une activation par CO_2 . Au cours de l'activation KOH se décompose en K_2CO_3 . Contrairement au cas précédent, ce procédé ne consiste pas en une pré-activation puisque le matériau précurseur n'est pas carbonisé suite au traitement d'imprégnation.

Martin-Gullon et al.^[28] proposent un traitement d'imprégnation par KOH post-activation cette fois ci. Ils travaillent avec des charbons activés chimiquement par l'acide phosphorique. Ces charbons activés sont imprégnés dans des solutions de KOH, séchés sous air à $110^\circ C$ pendant 4 heures et enfin traités thermiquement sous flux d'azote à $800^\circ C$, $900^\circ C$ ou $1000^\circ C$. Les auteurs stipulent que le traitement d'imprégnation n'est pas une deuxième activation car la surface spécifique conventionnelle BET n'est pas accrue par l'imprégnation. En revanche, l'imprégnation conduit à l'élimination des mésopores et donc à des charbons dont la distribution de taille de pore est plus étroite. Aucun mécanisme n'est proposé par les auteurs mais dans les conditions de températures du traitement thermique, KOH se décompose très probablement en K_2O ou K_2CO_3 , l'imprégnant déposé sur les charbons au terme du traitement n'est pas de même nature que l'imprégnant initial.

Lee et al.^[29] ont travaillé sur l'imprégnation post-activation de charbons actifs par KOH pour l'augmentation des capacités d'adsorption des NO_x et de SO_2 . L'imprégnation est suivie d'un séchage à $130^\circ C$. L'originalité de cette étude réside dans la nature de l'imprégnant déposé qui est identique à celle de départ : KOH. En effet les auteurs ne mentionnent pas de transformation de l'hydroxyde de potassium au cours du traitement.

Comme l'illustrent ces quatre exemples, l'imprégnation par KOH s'accompagne généralement d'un traitement thermique et se résume en réalité en une pré-activation ou une sur-activation suivant que le traitement intervient sur le précurseur ou le charbon activé.

Les exemples de traitement d'imprégnation sont abondants dans la littérature. D'une manière générale, ils sont mis en œuvre sur les matériaux précurseurs. Przepiorski et al.^[30] prétendent que l'imprégnant déposé avant activation est plus stable et plus robuste à la régénération des charbons activés. Par ailleurs, lorsque ces traitements sont subis par les charbons après activation, ils sont souvent suivis d'un traitement thermique.

Enfin, les traitements complémentaires sont également mis en œuvre pour modifier la nature poreuse des charbons : distribution de taille de pore, volume poreux. Il peut s'agir de traitement d'imprégnation : Daley et al.^[31] imprègnent des fibres activées physiquement avec des acides, nitrique ou sulfurique. Après imprégnation les fibres sont lavées à l'eau puis séchées à 125°C et enfin traitées thermiquement sous azote à 400, 700 ou 1000°C. Les tissus obtenus présentent une répartition étroite de taille de pore associée à un pH basique propice à l'adsorption de SO₂. Un autre type de traitement consiste en des pré-oxydations visant à l'augmentation des volumes microporeux^[32].

Tous ces traitements complémentaires associés à une bonne maîtrise des paramètres de carbonisation et d'activation permettent de moduler des propriétés physiques et chimiques des charbons actifs et notamment d'accroître leur sélectivité.

II.3. Mise en forme

Les charbons actifs se présentent traditionnellement sous forme de grains. Selon leur taille, ces grains sont classés dans l'une des deux catégories suivantes : les poudres (diamètres inférieurs à 25 µm) et les granulés^[12]. Les années 70 ont vu émerger une mise en forme originale : le tissu. Les tissus de carbone activé sont aujourd'hui des charbons actifs disponibles sur le marché des adsorbants. Dans le cas des poudres et des granulés, la mise en forme intervient au choix avant ou après activation. Concernant les tissus, l'ordre des opérations est fixé : les fils sont toujours tissés puis activés.

Le choix d'un charbon actif (tissu, poudre ou granulé) adapté à une application donnée est important dans la mesure où la mise en forme influence grandement les propriétés hydrodynamiques : perte de charge à la traversée du filtre, diffusion des molécules à adsorber (du fluide vers la surface ou vers l'entrée des pores).

La perte de charge ΔP dans un milieu poreux est donnée par la loi suivante issue de la loi de Darcy :

$$\Delta P = \frac{Q\eta H}{KS} \quad \text{et} \quad K = \frac{\varepsilon^3 d^2}{36h_k(1-\varepsilon)^2} \quad \text{avec } h_k \approx 4-5$$

avec : η la viscosité dynamique

Q : le débit de l'écoulement

H : la hauteur du lit

S : la section du lit

K : la perméabilité

ε : la porosité du lit

d : le diamètre des grains

La perte de charge est inversement proportionnelle au carré du diamètre des grains, les pertes de charge engendrées sont donc plus importantes pour les lits de poudre que pour les lits de granulés. La perte de charge est aussi proportionnelle à la viscosité dynamique, plus importante pour les liquides que pour les gaz (à 25°C, $\eta_{\text{eau}} = 0.89.10^{-3}$ Pa.s, à 18°C sous 1 atm $\eta_{\text{air}} = 18,5.10^{-6}$ Pa.s). Les pertes de charge sont donc plus grandes lorsque le fluide en écoulement est un liquide. Pour limiter au maximum les pertes de charges, il serait logique d'utiliser des lits de granulés pour la filtration des liquides. Mais l'aspect diffusion est à prendre en considération. En effet, la surface externe, surface directement en contact avec le fluide, est supérieure dans les lits de poudre, ce qui limite les problèmes liés à la diffusion des molécules à adsorber du fluide vers la surface de l'adsorbant. Pour les liquides, il est impératif de favoriser au maximum la diffusion, les lits de poudre sont donc préférés aux lits de granulés malgré la plus grande perte de charge qu'ils génèrent. Pour les phases gazeuses, la diffusion des molécules à adsorber constitue un problème mineur et c'est la perte de charge qui doit être minimisée, les lits de granulés sont donc préférables.

Concernant les tissus, le fluide s'écoule entre les fils, la même loi de Darcy est applicable pour le calcul de la perte de charge en identifiant le diamètre des fils à celui des grains. Le diamètre des fils varie de quelques dizaines de μm à quelques mm, il est donc de l'ordre de celui des granulés. En revanche, les hauteurs H de lits sont très inférieures dans le cas des granulés et les pertes de charge occasionnées par la traversée d'un filtre de tissu sont donc moindres comparées aux lits de granulés et à fortiori de poudre.

Les pores des tissus de carbone activé sont ouverts sur la surface externe ce qui limite considérablement les problèmes de diffusion des molécules du cœur du fluide vers l'entrée des pores.

II.4. Description des charbons actifs

II.4.1. Description physique

Les charbons actifs sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre $2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Leurs volumes poreux varient de $0,2$ à $1,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et leur masse volumique de $0,2$ à $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$ [2].

Les différents traitements d'activation ont pour objectif le développement de la microporosité. Néanmoins, les défauts de la matière première peuvent être à l'origine de macro et mésopores. Ainsi, la distribution de taille de pores des charbons actifs est généralement assez large. Cette disparité de taille de pores peut être réduite par la mise en œuvre de traitements complémentaires qui s'ajoutent aux étapes classiques de carbonisation et d'activation (§ II.2.).

La forme des pores a longtemps suscité de vives polémiques. Les pores ayant pour origine les espaces vacants séparant les plans graphitiques, la théorie des pores en fente s'est imposée comme la forme la plus probable des pores des charbons actifs.

II.4.2. Description chimique

Leur volume poreux et leur surface spécifique apparaissent souvent comme les principales caractéristiques des charbons actifs. Pourtant, leur nom dérive de la présence de nombreux sites actifs sur leur surface, issus du traitement d'activation. La chimisorption d'atomes ou molécules présents dans l'air sur les carbones attaqués par l'agent oxydant lors de l'activation est à l'origine de ces sites. Les atomes d'oxygène en premier lieu mais aussi d'hydrogène sont les principaux atomes concernés par cette adsorption. Si les charbons actifs sont constitués à plus de 80% de carbone, leur surface (surface accessible aux gaz) est constituée en moyenne de 30 à 85% d'oxygène. Les taux de recouvrement en oxygène les plus importants sont obtenus pour les charbons activés chimiquement. Les atomes chimisorbés sont fortement liés aux charbons par des liaisons covalentes. Ils forment des groupements de surface de type acide, basique, oxydant ou réducteur.

Les charbons actifs sont classés par Steenberg selon deux catégories : les charbons de type H peuvent adsorber des acides, les charbons de type L peuvent adsorber des hydroxydes.

Les techniques d'analyses des groupements de surface sont nombreuses : dosage acido-basique de Boehm, thermodésorption, polarographie, spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, ESCA, RMN, potentiométrie pour le dosage des groupements red-

ox^[33] ou encore méthodes basées sur des réactions chimiques dans le même esprit que la technique développée par Boehm. Les analyses de la surface des charbons actifs ont mis en évidence la présence des groupements suivants : carboxyles, phénols, lactones, aldéhydes, cétones, quinones, hydroquinones, anhydrides et éthers^[5]. Des études ont également mis en évidence la présence de groupements basiques de type pyrane (^[34].

Outre les groupements oxygénés issus du traitement d'activation, la structure de nombreux charbons actifs compte d'autres éléments (calcium, magnésium, sodium ...), résidus du matériau précurseur, qui n'ont pas été éliminés lors des phases de carbonisation et d'activation. Pour doser ces espèces, une technique classique consiste à brûler les charbons actifs et à analyser les cendres. Enfin, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de leur surface. Ainsi, il est fréquent de retrouver des espèces phosphorées à la surface de charbons activés avec H₃PO₄, du zinc sur les charbons activés avec ZnCl₂...

La surface des charbons de la matière carbonisée (charbons non activés), est hydrophobe et non polaire. L'isotherme d'adsorption d'eau d'un tel charbon est de type V (selon la classification BBDT), caractéristique de faibles interactions entre le solide et la vapeur d'eau^[35]. L'enrichissement de ces surfaces en groupements oxygénés acides, suite à l'activation, est à l'origine de l'affinité entre les charbons actifs et l'eau ; ces groupements forment des sites polaires propices à l'adsorption d'espèces polaires, en particulier des molécules d'eau. La présence de ces sites polaires ne gêne pas pour autant l'adsorption des molécules non polaires qui s'adsorbent sur les plans graphitiques^[4].

L'eau s'adsorbe à la surface des charbons actifs par liaison hydrogène avec les groupements acides de surface, puis avec les molécules d'eau déjà adsorbées^[36, 37]. L'eau adsorbée forme en premier lieu des îlots à la surface des charbons activés, puis se condense dans les plus gros pores. Lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente, les îlots se rejoignent pour former une solution à la surface^[2]. La notion de solution de surface est largement répandue dans la littérature ; de nombreux auteurs évoquent la formation d'un mince film d'eau déposé sur la surface des charbons actifs en contact avec de la vapeur d'eau^[34, 27].

L'isotherme d'adsorption de l'eau par un charbon activé est du type V (caractéristique d'une forte interaction entre le solide et le gaz) avec un point d'inflexion décalé vers les basses pressions. Dans certains cas, l'isotherme peut être de type IV (Stoeckli^[38]). Stoeckli interprète l'isotherme d'adsorption de type IV comme la somme de deux isothermes de types I et V chacun représentatif d'un type d'adsorption. La contribution du type I rend compte de l'adsorption sur les sites de surface tandis que la contribution du type V rend compte de l'adsorption dans les plus gros pores.

L'affinité des groupements acides de surface avec la vapeur d'eau peut entraîner une oxydation progressive de la surface au cours du temps si les charbons sont stockés dans des lieux humides. Pour limiter cette altération de la surface, certains auteurs préconisent de remplacer ces groupements acides par des groupements azotés basiques, des amines par exemple. Les charbons actifs sont alors dopés à l'azote par traitement à l'ammoniaque à haute température (700-900°C)^[39, 22, 23].

Au contraire, pour exacerber l'affinité entre l'eau et les charbons activés, la création de nouveaux sites acides est réalisée par oxydation de la surface.

Les propriétés physiques et chimiques des charbons actifs doivent être adaptées aux conditions requises par les applications auxquelles ils sont destinés. Les matériaux précurseurs, les conditions d'activation et les éventuels traitements complémentaires sont autant de paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour modifier les propriétés texturales et chimiques d'un charbon actif. La texture et la chimie de surface ne sont pas totalement ni prédictibles ni maîtrisées et l'optimisation de tous les paramètres d'élaboration des charbons résulte d'une démarche généralement très empirique.

II.5. Utilisation des charbons actifs

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés : séparation de composés minéraux et organiques, purification d'effluents liquides et gazeux par extraction de polluants, traitement des odeurs, décoloration, récupération de métaux précieux, l'or en particulier... En médecine, les charbons actifs sont prescrits pour soulager les douleurs d'estomac ou lutter contre les vers. Actuellement, les charbons actifs représentent également une part importante du marché des supports de catalyseurs^[22]. Leur faible coût offre l'avantage en catalyse de pouvoir récupérer le catalyseur en brûlant le charbon actif support^[40].

Tseng et al.^[20] utilisent des charbons actifs comme support de catalyseurs pour la réduction catalytique de NO et SO₂. L'oxyde de vanadium réduit NO. Le cuivre et le fer réduisent SO₂. Enfin, les charbons actifs peuvent être utilisés comme catalyseurs. Mochida et al.^[41] et Martin et al.^[42] filtrent par des charbons actifs à température ambiante des effluents pollués par SO₂ en présence de vapeur d'eau. SO₂ se chimisorbe à la surface du charbon actif, s'oxyde en SO₃ puis réagit avec l'eau pour former de l'acide sulfurique.

Les charbons actifs sont également utilisés pour le stockage, à température ambiante, de gaz difficilement liquéfiables, tels que le méthane. La quantité de méthane que peut contenir un réservoir est multipliée par 2,5 si ce réservoir contient des charbons actifs^[43].

III. Le sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène, ou hydrogène sulfuré (H₂S) est un gaz incolore, plus lourd que l'air, d'odeur repoussante caractéristique (œuf pourri). Les principales propriétés chimiques et physique de H₂S gazeux pur sont données dans le tableau A1 (source^[44]) :

Masse molaire / g.mol ⁻¹	Température du point d'ébullition / °C	Température du point triple / °C	Température critique	Densité du gaz / air, (conditions normales)	Solubilité dans l'eau à 20°C / g.g ⁻¹
34,08	-60	-85,5	100,4°C à 9010 kPa	1,19	3,98.10 ⁻³ g.g ⁻¹

Tableau A-1: Principales propriétés physique de H₂S

Un mélange d'air et de 13% en volume de sulfure d'hydrogène s'auto-enflamme à 292°C.

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (en particulier le sulfure et l'hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques tels que des thiols et des additifs pour lubrifiants. Dans l'industrie nucléaire, il est utilisé pour la production d'eau lourde et en métallurgie pour l'élimination, sous forme de sulfures, des impuretés présentes dans certains minerais^[44].

Le sulfure d'hydrogène est formé par fermentation anaérobie de substances organiques en présence de sulfates. Les sources naturelles (eaux sulfurées, marais salants et zones d'activité géothermique) dégagent cent millions de tonnes de sulfure d'hydrogène par an^[37], ce qui représente plus de 90% de l'émission totale annuelle de H₂S. Les quelques % restant résultent de l'activité humaine. Dans l'industrie, le sulfure d'hydrogène est formé accidentellement lorsque du soufre ou des substances soufrées entrent en contact avec des matières organiques à hautes températures. Les principales activités industrielles qui dégagent du sulfure d'hydrogène sont les suivantes :

- Captage et épuration de gaz naturel
- Raffinage et craking de pétroles riches en soufre

- Vulcanisation du caoutchouc
- Fabrication de la viscose
- Tannerie
- Papeteries
- Travaux dans les fosses d'aisance, égouts et stations d'épuration, en particulier lors de traitement en milieu acide.

A température ordinaire, le sulfure d'hydrogène est un composé stable. En l'absence de catalyseur, sa dissociation en hydrogène et soufre intervient à des températures très élevées. Le sulfure d'hydrogène brûle dans l'air ou dans l'oxygène en produisant des fumées hautement toxiques d'oxydes de soufre. C'est un composé réducteur susceptible de réagir dangereusement (risque d'inflammation spontanée et d'explosion) avec des agents oxydants. Si un grand nombre de métaux et d'alliages résistent correctement au sulfure d'hydrogène anhydre, seuls les aciers inoxydables et l'aluminium ne sont pas corrodés par le sulfure d'hydrogène en présence d'humidité. Les résistances à la corrosion des caoutchoucs et matières plastiques sont quant à elles très variables.

La teneur ambiante de sulfure d'hydrogène est estimée à 0,2 ppb. En France, le ministère du travail a fixé pour le sulfure d'hydrogène les valeurs limites d'exposition (VLE) et de moyenne d'exposition (VME) admissibles dans l'air des locaux de travail à 10 vpm (14 mg.m⁻³) et 5 vpm (7 mg.m⁻³) respectivement. Ces valeurs suivent, par ailleurs, les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé.

Le sulfure d'hydrogène est détectable par l'odorat humain dès 0,05 vpm. Malheureusement, la sensation olfactive n'augmente pas avec la concentration dans l'air. Au contraire, elle s'atténue pour disparaître lorsque la fraction volumique de H₂S atteint 100 vpm. Le sulfure d'hydrogène provoque en effet une paralysie du nerf olfactif à fortes concentrations. Outre la gêne olfactive qu'il occasionne, le sulfure d'hydrogène est un gaz extrêmement nocif, principal responsable des décès par intoxication en milieu du travail^[45]. A faibles doses, de 5 à 50 vpm, l'inhalation du sulfure d'hydrogène est irritant pour les muqueuses et les voies respiratoires. A plus fortes concentrations, les troubles respiratoires s'aggravent jusqu'à l'œdème pulmonaire. Le sulfure d'hydrogène entraîne la mort pour une exposition prolongée à des teneurs comprises entre 50 et 1000 vpm. Au delà de 1000 vpm, la mort survient quasi-instantanément. Le sulfure d'hydrogène agit sur le corps humain en se fixant sur le fer bivalent présent dans l'hémoglobine (le fer est uni à l'hème, molécule constituant la matière colorante de l'hémoglobine). Tout comme le cyanure, il inhibe la cytochrome oxydase (enzyme responsable de la réduction du fer), empêchant ainsi la réduction du fer bivalent en

fer trivalent, le mécanisme de fixation de l'oxygène dans le sang est bloqué, d'où l'arrêt de la respiration cellulaire^[44].

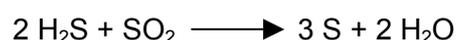
L'enjeu de l'élimination du sulfure d'hydrogène est double puisqu'il concerne à la fois le confort olfactif et la santé des individus exposés au gaz. Ainsi, les effluents contaminés par le sulfure d'hydrogène devront être dépollués et la filtration de ces effluents par des adsorbants apparaît comme une solution immédiate au problème. Néanmoins, les adsorbants chargés en H₂S ne pourront pas être régénérés classiquement dans la mesure où la loi interdit la libération et la concentration de gaz polluants. Le sulfure d'hydrogène devra donc être stocké de façon durable à l'intérieur de ces adsorbants ou transformé en une autre espèce, en soufre élémentaire par exemple, qui pourra alors être conservé sous forme solide ou recyclé pour d'autres applications.

IV. Fixation du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs

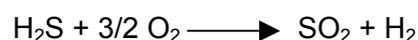
L'étude présentée dans ce rapport porte sur la mise au point d'un traitement complémentaire d'un charbon actif pour l'amélioration de ces capacités de fixation du sulfure d'hydrogène. Le paragraphe qui suit est une revue bibliographique sur l'élimination du sulfure d'hydrogène par les charbons actifs qui permettra de replacer l'étude dans le contexte scientifique actuel.

L'élimination du sulfure d'hydrogène est une préoccupation ancienne qui suscite l'intérêt des chercheurs depuis les années 1920. La toxicité de ce gaz et les nuisances olfactives qu'il occasionne ont motivé les recherches de procédés efficaces pour la purification totale des effluents contaminés. Historiquement, selon les conditions opératoires, l'élimination du sulfure d'hydrogène était réalisée par le biais de l'un de ces trois procédés :

- Le procédé Claus, adapté aux gaz très concentrés en sulfure d'hydrogène (>10000 vpm) qui consiste à oxyder H₂S en soufre élémentaire par du SO₂



La réaction est généralement catalysée par de la bauxite. SO₂ est lui même produit par combustion de H₂S.

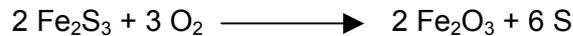


Ce procédé ne s'applique qu'aux gaz ne contenant pas d'autres composés oxydables que H₂S.

La méthode dite 'dry box', mise en œuvre dans le cas d'effluents peu concentrés en sulfure d'hydrogène (<2 vpm). Cette méthode est basée sur la réduction d'un oxyde de fer (III)^[46] :



L'oxyde de fer est ensuite régénéré sous air :



Des méthodes d'adsorption dans des solutions basiques d'ammoniaque ou d'éthanolamine. Ces trois méthodes présentent deux inconvénients majeurs : elles sont onéreuses et conduisent à la formation de sulfates qu'il faut ensuite traiter. Aujourd'hui, elles sont supplantées par des méthodes d'adsorption ou d'oxydation de H₂S par O₂ sur des matériaux poreux : bauxite, alumine, silicagel, charbons actifs. Les espèces adsorbées et les produits d'oxydation sont retenus sur l'adsorbant, ce qui facilite leur traitement par la suite^[47, 48].

Le paragraphe qui suit est consacré à la fixation du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs, que ce soit par adsorption ou par oxydation catalytique. Les charbons actifs ne sont néanmoins pas les seuls adsorbants utilisés pour l'élimination du sulfure d'hydrogène, citons les travaux de Dudzik et al.^[49] qui utilisent des zéolites comme catalyseurs pour l'oxydation à 15°C par de l'air sec d'un gaz contenant 2700 vpm de H₂S.

IV.1. Oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs

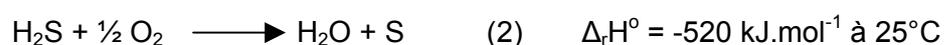
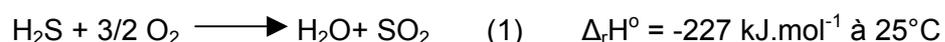
Porté à haute température, le sulfure d'hydrogène se dissocie en hydrogène et soufre gazeux :



Cette réaction requiert des températures supérieures à 650°C : la constante d'équilibre est égale à 0,5 à 650°C et à 1,8.10⁻⁵ à 25°C.

A température ordinaire, H₂S_g se décompose en présence d'un catalyseur, en particulier de palladium ou de platine.

H₂S brûle dans l'air avec une flamme bleue. Si la quantité d'oxygène est suffisante, le soufre brûle en donnant du dioxyde de soufre (réaction 1) ; sinon H₂S se dépose en soufre élémentaire (réaction 2) :



L'oxydation du sulfure d'hydrogène est une réaction exothermique, très rapide dès 120°C, dont la vitesse est favorisée par l'augmentation de la température.

Les charbons actifs catalysent naturellement l'oxydation du sulfure d'hydrogène par l'oxygène, en soufre élémentaire et vapeur d'eau (réaction 2). Le soufre déposé à la surface du charbon est aisément extractible par distillation ou par des solutions ioniques (solution de sulfate d'ammonium par exemple). Le soufre élémentaire formé se dépose à l'intérieur de la porosité, la surface spécifique des charbons actifs diminue donc avec l'avancement de l'oxydation. Dans certaines conditions, la réaction d'oxydation s'accompagne de réactions secondaires qui conduisent à la formation de SO_2 et H_2SO_4 . La nature des charbons actifs et le rapport des concentrations entre O et H_2S sont des paramètres qui influencent fortement la formation de ces espèces soufrées indésirables ; des rapports supérieurs à 1 mole de H_2S pour 6 moles de O sont très propices à la production de SO_2 et H_2SO_4 .

L'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs n'est pas parfaitement connue, en particulier aux températures inférieures à 150°C , et plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour décrire cette réaction. Certains auteurs interprètent le phénomène par une chimisorption de l'oxygène sur les sites de surface suivie par une réaction entre ces molécules et le sulfure d'hydrogène en phase gazeuse. D'autres ont montré l'importance de la présence de vapeur d'eau dans l'effluent pollué et émettent l'hypothèse de la formation d'un film d'eau de surface dans lequel l'oxygène et le sulfure d'hydrogène se dissoudraient pour réagir en solution. Steijns et al.^[50] proposent une réaction entre l'oxygène chimisorbé et le sulfure d'hydrogène adsorbé.

Dans tous les mécanismes d'oxydation du H_2S sur les charbons actifs, le rôle joué par les sites de surface est prédominant devant celui de la surface spécifique et de la distribution de taille de pores.

La présence d'impuretés : sodium, fer, à la surface des charbons actifs augmentent les capacités de rétention du sulfure d'hydrogène par le charbon considéré. Ces espèces agissent comme des catalyseurs de l'oxydation de H_2S ^[6]. Il est d'ailleurs probable que ces impuretés issues des matériaux précurseurs soient responsables de l'activité catalytique des charbons actifs pour l'oxydation du sulfure d'hydrogène.

- Exemples d'oxydation catalytique sur charbons actifs n'ayant subi aucun traitement complémentaire

Adib et al.^[51] ont étudié la fixation du sulfure d'hydrogène, à température ambiante, sur des granulés de charbons activés à l'acide phosphorique. La concentration en sulfure d'hydrogène de l'air à l'entrée du réacteur est de 3000 vpm. En présence de 80% d'humidité relative à 25°C , ils obtiennent des capacités de l'ordre de $0,3 \text{ g}_{(\text{H}_2\text{S})} \cdot \text{g}_{(\text{charbon})}^{-1}$ alors que sans humidité, les capacités ne dépassent pas $0,0025 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$. Une grande partie de leur étude porte sur l'influence de la chimie de surface des charbons sur les capacités de fixation du sulfure

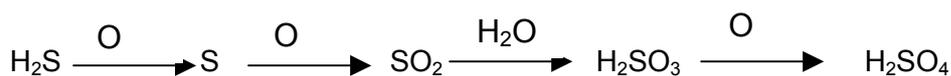
d'hydrogène. Leur théorie repose sur la formation d'un film d'eau à la surface des charbons dans lequel H_2S se dissout. Selon la nature chimique de la surface, le pH de cette solution est plus ou moins acide ou basique, et détermine la nature de H_2S en solution. La concentration en ion HS^- dans la solution de surface sera d'autant plus importante que le pH sera basique. Dans le cas d'une solution modérément acide, la quantité d'ion HS_{aq}^- en solution sera faible. Ces ions seront dans un premier temps oxydés en soufre élémentaire, puis probablement en SO_2 et SO_3 . L'origine de l'oxygène requis pour ces réactions d'oxydation n'est pas clairement définie : oxygène de surface ou oxygène présent dans le gaz vecteur. Le SO_3 formé réagit quant à lui avec l'eau pour former du H_2SO_4 . Lorsque le pH est très peu acide ou légèrement basique, la quantité d'ions HS_{aq}^- est plus importante ; les molécules de soufre élémentaire formées par oxydation sont suffisamment nombreuses pour former des polysulfites qui polymérisent en molécules stables, S_8 par exemple. Enfin, pour des pH basiques, HS_{aq}^- s'oxyde en S^{IV+} et S^{VI+} .

La formation de H_2SO_4 est une réaction parasite qui acidifie la solution de surface et empêche la dissolution de H_2S . Elle est donc à éviter.

Concernant les pH acides, les auteurs ne proposent pas de réaction d'oxydation.

Steijns et al.^[47] utilisent des températures supérieures à $150^\circ C$, et mettent en évidence le rôle catalytique du soufre élémentaire déposé à la surface des charbons actifs dans l'oxydation du sulfure d'hydrogène. Le soufre forme des biradicaux polysulfurés à la surface des charbons actifs qui sont des sites actifs pour la chimisorption de l'oxygène qui réagit ensuite avec les H_2S en phase gaz ou en phase adsorbée. Parallèlement, le sulfure d'hydrogène s'adsorbe sur les radicaux soufrés pour former des polysulfites (H_2SO_x $x > 2$).

Choi et al.^[52] réalisent des expériences d'oxydation catalytique de H_2S sur fibres de carbone activées en présence de vapeur d'eau. Le gaz considéré est un mélange d'air, de 200 vpm de sulfure d'hydrogène et de vapeur d'eau, l'humidité relative est égale à 80% dans les conditions de température de l'expérience. Il est mis en contact avec les fibres à $20^\circ C$. Dans ces conditions, les capacités de fixation atteignent $0,5 \text{ g}_{(H_2S)} \cdot \text{g}_{(fibres)}^{-1}$. Le mécanisme proposé pour l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène dans ces conditions est le suivant :



Dans ce procédé, l'intégralité du sulfure d'hydrogène est converti en ions sulfates.

- Exemples d'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène sur des charbons actifs ayant subi des traitements complémentaires

Adib et al.^[53] imprègnent leurs granulés de charbons actifs par de l'urée avant de les traiter thermiquement entre 450 et 950°C sous azote. Ce traitement conduit à la formation de groupements azotés à la surface des charbons. L'adsorption du sulfure d'hydrogène a lieu à température ambiante, le mélange gazeux est constitué de 300 vpm de H₂S et de 80% d'humidité relative à 25°C. Dans ces conditions, les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sont inférieures à celles observées sur le charbon non traité (résultats communiqués dans le paragraphe précédent). Le sulfure d'hydrogène est fixé sous forme de SO_x à la surface du charbon traité à l'urée. Les auteurs proposent le mécanisme suivant : H₂S se dissout dans le film d'eau de surface, diffuse jusqu'aux groupements azotés sur lesquels il s'adsorbe. Il est alors oxydé par des ions H₃O⁺ en SO_x et le site d'adsorption est libéré.

Mikhailovsky et al.^[48] étudient l'influence du traitement par des métaux de transition de charbons actifs pour l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène. Deux méthodes de traitement sont envisagées : l'imprégnation en solution aqueuse suivie d'un traitement thermique sous atmosphère inerte et un traitement en phase gaz. Ils préparent ainsi des charbons imprégnés au vanadium (immersion des charbons actifs dans une solution de metavanadate d'ammonium), molybdène, manganèse et fer, et des charbons dopés au vanadium (obtenu en portant à ébullition un mélange de charbons actifs et d'oxytrichloride de vanadium). Ces charbons traités sont mis en contact à 20°C avec des flux d'air contenant 10000 et 20000 vpm de H₂S et des flux d'azote contenant 10000 vpm de H₂S et 2 à 20% en volume d'oxygène. La quantité de SO_x formée au détriment du soufre élémentaire augmente avec le ratio O/H₂S. Les charbons dopés affichent de meilleures capacités d'adsorption que les charbons imprégnés et surtout une très grande sélectivité pour le soufre élémentaire. Les meilleures performances obtenues s'élèvent à 3 g_{soufre} · g_{charbon}⁻¹.

Le dépôt de métaux à la surface des charbons actifs apparaît comme un excellent moyen d'améliorer l'oxydation du sulfure d'hydrogène. Parmi les métaux fréquemment utilisés, il faut citer le fer^[54], le cuivre^[27].

Dans tous les exemples d'oxydation catalytique sur charbons actifs cités précédemment, les effluents gazeux à traiter sont très concentrés en sulfure d'hydrogène (de 200 à 20000 vpm). La présence de vapeur d'eau dans l'effluent pollué par H₂S améliore les capacités de fixation de ce gaz dans tous les cas présentés. Les meilleures performances en terme de capacité de fixation du sulfure d'hydrogène sont obtenues par Mikhailovsky et al.^[48] avec une capacité de 300%. Cette valeur, au moins 6 fois supérieure à celle observée par les autres auteurs, paraît toutefois bien élevée. Néanmoins, cette capacité très importante est obtenue pour des fractions volumiques de l'ordre de 10000-20000 vpm alors que les autres auteurs cités

travaillent à des fractions volumiques de l'ordre de 200-300 vpm, ce qui peut expliquer les différences en terme de performances des charbons actifs utilisés.

IV.2. Adsorption de sulfure d'hydrogène sur charbons actifs

- Adsorption sur des charbons actifs non traités

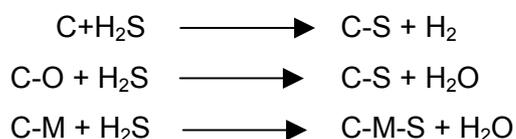
Mikhalovsky et al.^[48] ont étudié l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur des granulés de charbons actifs n'ayant subi aucun traitement complémentaire. L'adsorption est réalisée à 20°C sous balayage d'argon sec. Dans ces conditions, les capacités d'adsorption sont extrêmement faibles, le soufre est présent à la surface des charbons en quantité inférieure à la limite de détection des appareils d'analyse des compositions chimiques des surfaces.

Les groupements C₆ qui forment la structure des charbons actifs sont apolaires et favorisent l'adsorption de molécules non polaires. Les molécules polaires, l'eau en particulier, ne s'adsorbent pas sur les plans graphitiques mais se fixent sur les groupements oxygénés de surface. Le sulfure d'hydrogène est une molécule polaire qui ne s'adsorbe donc pas sur les plans graphitiques qui constituent l'essentiel de la surface accessible aux gaz. H₂S s'adsorbe néanmoins en petite quantité sur les groupements de surface. Cette adsorption ne concerne probablement pas tous les sites de surface, et n'est certainement pas multi-couches comme dans le cas de l'eau, ce qui explique les faibles capacités d'adsorption du sulfure d'hydrogène mesurées.

- Adsorption sur des charbons actifs ayant subi des traitements complémentaires

Boudou et al.^[39] étudient l'imprégnation par l'ammoniaque de fibres de carbone activées pour l'adsorption de sulfure d'hydrogène. L'imprégnation a lieu en phase vapeur, soit à 800°C par un mélange ammoniaque/vapeur d'eau après activation des fibres, soit à 300°C par un mélange ammoniaque/air en deux fois, une fois avant l'activation, une fois après. Comme dans le cas de l'imprégnation à l'urée, l'imprégnation à l'ammoniaque conduit à la formation de groupements de surface azotés. Les mesures de capacité d'adsorption ont lieu à 25°C en présence d'air contenant 5000 vpm de sulfure d'hydrogène et 75% d'humidité relative à 25°C. Dans ces conditions, les capacités observées sont de l'ordre de 0,36 g_{H₂S}.g_{charbon}⁻¹ pour les charbons traités à l'ammoniaque contre seulement 0,03 g_{H₂S}.g_{charbon}⁻¹ pour les charbons non traités.

Cal et al.^[55, 56] réalisent des filtres à granulés de charbons actifs destinés au traitement d'effluents gazeux issus de la combustion de charbon pour la production d'électricité. Ces effluents sont composés des gaz CO, CO₂, H₂O, H₂, N₂ et H₂S (5000 vpm) qui est l'espèce à éliminer. Différents charbons actifs sont testés et leur efficacité comparée. Certains charbons sont activés physiquement à la vapeur d'eau, d'autres chimiquement par ZnCl₂. Une partie d'entre eux est ensuite imprégnée dans des solutions oxydantes de HNO₃ à 90°C durant 2h30. La quantité de groupements oxygénés de surface augmente significativement suite à ce traitement à l'acide nitrique. Enfin, du cuivre ou du zinc est déposé (par imprégnation dans des solutions d'acétate d'un des deux métaux) sur des charbons traités ou non à l'acide nitrique. Les mesures des quantités de H₂S adsorbées par les différents charbons actifs du sulfure d'hydrogène sont réalisées à 550°C après 30 minutes de dégazage des charbons sous azote à 550°C. Les auteurs suggèrent que l'adsorption du H₂S sur les charbons actifs est une réaction de substitution des oxygènes de surface (C-O) par des molécules de soufre pour former des groupements C-S à la surface des charbons actifs. Dans ces conditions, le traitement à l'acide nitrique, qui crée des radicaux C-O, favorise l'adsorption de H₂S. De même, le cuivre et le zinc déposés à la surface des charbons constituent des sites actifs pour la chimisorption de H₂S qui sera ainsi adsorbé en quantités supérieures. Les charbons traités à la fois par l'acide nitrique et par un des deux métaux cumulent les sites actifs pour l'adsorption du sulfure d'hydrogène : leurs capacités d'adsorption du sulfure d'hydrogène sont les plus élevées. L'étude de la composition du gaz à traiter a montré que la présence de CO₂ favorise l'adsorption de H₂S, contrairement à CO, H₂ et H₂O (résultat singulier parce que d'une manière générale, dans toutes les autres études, la fixation du sulfure d'hydrogène par des charbons actifs est favorisée par la présence de vapeur d'eau). Les mécanismes proposés pour l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur les charbons actifs traités à l'acide nitrique et à l'acétate de cuivre (ou de zinc) sont les suivants :



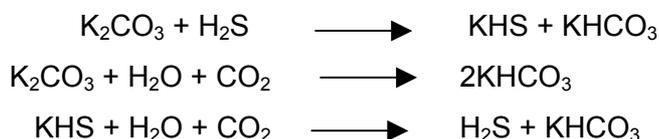
où M symbolise Cu ou Zn.

L'adsorption de H₂S s'accompagne de dégagements de H₂O et H₂, raison pour laquelle la présence de ces deux gaz n'est pas favorable à la fixation du sulfure d'hydrogène.

Les meilleures capacités obtenues par les auteurs sont de l'ordre de 0,1 g_{H₂S}·g_{charbon}⁻¹.

Przepiorski et al.^[27] élaborent des filtres à charbons actifs destinés au traitement des odeurs générées par H₂S. Les charbons actifs sont des fibres de carbone imprégnées dans des solutions d'hydroxyde de potassium, puis activées au CO₂. Au cours du traitement d'oxydation, KOH déposé initialement sur les fibres, se transforme en K₂CO₃. Les fibres sont

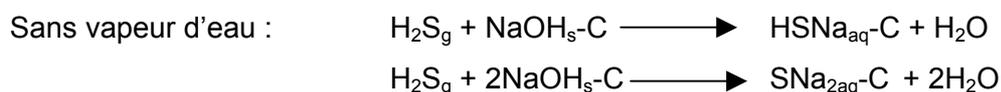
mis en contact à 25°C avec des flux d'air contenant 30 vpm de H₂S et 50% d'humidité relative à la température de travail. L'imprégnation par KOH des fibres s'accompagne d'une très nette amélioration des capacités d'adsorption du H₂S. Les auteurs proposent le mécanisme suivant, basé sur la formation d'une solution de surface, siège de réactions entre H₂S et l'imprégnant :



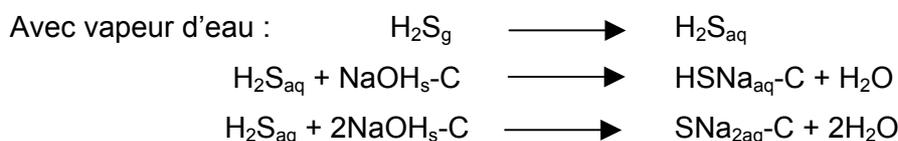
Ce mécanisme est discutable dans la mesure où les espèces K₂CO₃, KHS et KHCO₃ existent en solution uniquement sous forme ionisée. Par ailleurs, aucune précision n'est donnée sur l'état de H₂S, s'agit-il de H₂S dissout ou gazeux ?

Les capacités de fixation de H₂S par les charbons après optimisation du traitement d'imprégnation s'élèvent à 0,12 g_{H₂S}·g_{charbon}⁻¹.

Chiang et al.^[57] imprègnent des charbons actifs dans des solutions aqueuses de NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃ de concentration 1 mol.L⁻¹. Les charbons restent immergés 4 heures à température ambiante dans l'une de ces solutions avant d'être séchés à 130°C durant 60 heures. Les charbons traités sont mis en contact à température ambiante avec des flux d'azote contenant 20 à 8000 vpm de H₂S, 50 à 100 vpm de CH₃SH et 0 à 80% d'humidité relative à la température de travail. Les mécanismes d'adsorption du sulfure d'hydrogène proposés avec et sans présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur, sont les suivants :



L'eau produite par les réactions est à l'origine d'une petite solution de surface dans laquelle se dissolvent les espèces indicées _{aq} dans les équations ci-dessus.



Pour toutes les réactions ci-dessus, 2NaOH-C désigne deux molécules de NaOH fixées sur un carbone de surface.

Dans les deux situations, avec et sans vapeur d'eau, les réactions sont les mêmes en remplaçant NaOH, Na₂CO₃, KOH ou K₂CO₃.

En présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur, les capacités d'adsorption du sulfure d'hydrogène sont fortement accrues.

Les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues pour les charbons imprégnés avec NaOH, l'explication des auteurs portent sur la plus petite taille de l'espèce Na⁺, OH⁻

comparée à K^+ , OH^- et $2K^+$, CO_3^{2-} qui lui permet de mieux diffuser dans les micropores. Les auteurs sous-entendent que les micropores sont le siège de la solution aqueuse et des réactions.

Les capacités d'adsorption de H_2S , en absence de vapeur d'eau, des charbons imprégnés avec NaOH sont 7 fois plus fortes que celles obtenues avec les charbons non traités. En présence de 50% d'humidité relative et pour une fraction volumique de H_2S de 50 vpm, les charbons traités avec NaOH adsorbent jusqu'à $0,186 \text{ g}_{H_2S} \cdot \text{g}_{\text{charbon}}^{-1}$ soit 7 fois plus qu'en l'absence de vapeur d'eau. Cette capacité est voisine des $0,1 \text{ g}_{H_2S} \cdot \text{g}_{\text{charbon}}^{-1}$ observés par Przepiorski et al (étude précédente) qui imprègnent également leurs charbons actifs dans des solutions d'hydroxyde (de potassium) et qui réalisent les mesures de capacités dans des conditions similaires de température, d'humidité relative et de fraction volumique de H_2S . La différence majeure dans ces deux études réside dans la chronologie de l'élaboration des charbons : dans le premier cas, l'imprégnation est réalisée avant l'activation, et dans le second cas, après.

Toutes les études présentées ci-dessus partent de la constatation que les charbons actifs adsorbent difficilement le sulfure d'hydrogène, mais que néanmoins, des traitements chimiques appropriés de ces charbons améliorent nettement leurs capacités de fixation du sulfure d'hydrogène. Sauf pour la deuxième étude présentée, dans laquelle les charbons sont imprégnés par des solutions d'acide nitrique et d'acétate de cuivre (ou de zinc), la présence de vapeur d'eau dans l'effluent à dépolluer favorise toujours la fixation de H_2S . Concernant l'efficacité du traitement, Boudou et al., avec leur traitement à l'ammoniaque, parviennent aux meilleures performances avec des capacités de l'ordre de $0,358 \text{ g}_{H_2S} \cdot \text{g}_{\text{charbon}}^{-1}$ alors que toutes les autres études affichent des capacités comprises entre $0,100 \text{ g}_{H_2S} \cdot \text{g}_{\text{charbon}}^{-1}$ et $0,186 \text{ g}_{H_2S} \cdot \text{g}_{\text{charbon}}^{-1}$. Cette capacité de $0,358 \text{ g}_{H_2S} \cdot \text{g}_{\text{charbon}}^{-1}$ est voisine des capacités obtenues par les auteurs cités dans le paragraphe précédent par oxydation catalytique de H_2S sur des charbons actifs traités ou non.

Cette étude bibliographique tend à montrer que l'oxydation catalytique de H_2S sur charbons actifs en présence de vapeur d'eau est un procédé très efficace pour éliminer le sulfure d'hydrogène et qui ne nécessite pas de traitement chimique particulier des charbons actifs. En revanche, l'oxydation de H_2S conduit généralement à la formation de SO_2 , gaz tout aussi indésirable que H_2S , susceptible de désorber ; l'effluent est alors toujours pollué, seule la nature chimique du polluant est différente. Les procédés d'élimination de H_2S par adsorption sur charbons actifs nécessitent la mise en œuvre de traitements complémentaires et les capacités obtenues en présence de vapeur d'eau sont d'une manière générale inférieures aux capacités obtenues par procédé d'oxydation. Néanmoins, le sulfure d'hydrogène réagit

avec les espèces chimiques déposées à la surface des charbons pour donner du soufre élémentaire ou du sulfure acide de sodium et potassium (NaHS, KHS), espèces qui ne désorbent pas. Dans le cas de l'adsorption de H₂S par des charbons traités à l'ammoniaque, les capacités sont équivalentes à celles obtenues par le procédé d'oxydation catalytique, mais présente les mêmes inconvénients liés à la nature chimique (SO₂) des espèces soufrées déposées sur le charbon. Etant donné les lois qui régulent la concentration et l'émission dans l'atmosphère de gaz polluants, les procédés d'adsorption du sulfure d'hydrogène sur des charbons actifs modifiés sont préférables aux procédés d'oxydation pourtant plus performants.

Les charbons actifs sur lesquels portent les travaux de recherche présentés dans ce rapport sont des fibres de carbone activées destinées au traitement de gaz pollués par le sulfure d'hydrogène, aux traitements des odeurs sur sites en particulier. Ces fibres doivent par conséquent fixer efficacement le sulfure d'hydrogène sous air, aux très faibles teneurs en H₂S (quelques vpm) et en présence de vapeur d'eau. Les fibres de carbone étudiées adsorbent très peu le sulfure d'hydrogène. L'étude réalisée a donc pour objectif la mise au point d'un traitement chimique des fibres post activation, visant à créer des affinités chimiques entre le sulfure d'hydrogène et la surface des fibres, et augmenter ainsi les quantités de H₂S susceptibles d'être fixé. Ce traitement doit remplir des critères requis pour une insertion dans un procédé industriel existant.

V. Imprégnation par des solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium de fibres de rayonne activées

V.1. Fibres de rayonne

V.1.1. La rayonne

Les fibres textiles sont les matières premières utilisées lors de la confection des vêtements, linge de maison, toiles etc. Les fibres artificielles ont fait leur apparition lorsque la production des fibres naturelles est devenue insuffisante pour couvrir les besoins. Les fibres artificielles étaient à l'origine issues de la mise en solution suivie de l'extrusion à travers des trous de filière d'une substance macromoléculaire, produite par la nature sous une forme non fibreuse, pour lui donner une forme filamenteuse. Aujourd'hui les produits macromoléculaires peuvent être des produits de synthèse : polyamides, polyesters, polyacryliques ; on parle alors de fibres synthétiques.

Les fibres artificielles sont des fibres de cellulose régénérée issue principalement de la cellulose extraite de bois. La cellulose est un hydrate de carbone polysaccharide complexe formé de nombreux noyaux de glucose reliés en longues chaînes : $(C_6H_{10}O_5)_n$. La cellulose est le constituant essentiel des tissus et fibres végétales. Il existe différents types de celluloses régénérées : la viscose, la rayonne cupro-ammoniacale, l'acétate... classés selon leurs procédés de fabrication. Au cours de ces procédés, la cellulose est transformée en un autre composé chimique puis réapparaît sous forme de cellulose à l'état final, d'où le nom de cellulose régénérée.

Dans le procédé cupro-ammoniacal, la cellulose est dissoute dans une solution d'hydroxyde de cuivre ammoniacale (solution basique), un de ses rares solvants. Le filage est réalisé en milieu acide (filage au mouillé) pour neutraliser la base et précipiter la cellulose qui est ensuite lavée et séchée.

Le procédé acétate consiste en une acétylisation de la cellulose suivie d'un filage à sec.

Dans le procédé viscose, la cellulose est transformée en un ester soluble, l'alcali-cellulose, par réaction avec l'hydroxyde de sodium. L'alcali-cellulose réagit à son tour avec du sulfure de carbone pour former le xanthate de cellulose, solution très visqueuse d'où son nom : la viscose. Cette viscose est ensuite filée par voie humide dans un bain de précipitation à base de sulfate de zinc, de sodium et d'acide sulfurique. Les filaments sont étirés, lavés puis séchés. Ces filaments issus du filage de la viscose sont appelés rayonne. Autrefois, le mot rayonne désignait de nombreux polymères mais de nos jours son usage s'est restreint aux fibres issues de la viscose.

L'intérêt des fibres de rayonne par rapport aux fibres naturelles réside dans leur aspect lisse et brillant qui se rapproche de celui de la soie. La rayonne est de ce fait utilisée pour la confection de vêtements, chemises en particulier, mais aussi de linges de maison...

V.1.2. Les fibres de carbone

La production industrielle des fibres de carbone est récente puisqu'elle date des années 1960. Dans un premier temps développées pour les besoins de l'aéronautique, les fibres de carbone qui allient légèreté et propriétés mécaniques exceptionnelles, suscitent aujourd'hui un vif intérêt dans divers domaines d'application. Ces fibres présentent une grande résistance à la fatigue, à la déformation et à l'usure, elles offrent une bonne conductivité et résistance thermique, de bonnes aptitudes à l'absorption des vibrations. Enfin, ce sont de bons conducteurs électriques, de bons protecteurs électromagnétiques transparents aux rayons X. En revanche, les fibres de carbone sont sensibles aux chocs (rigidité élevée et faible résistance à la rupture) et réactives aux hautes températures (supérieures à 400°C) en présence d'air ou d'acides oxydants.

Les fibres de carbone sont issues du traitement thermique de matières organiques, sous atmosphère inerte, à 1000-1500°C. Elles subissent ensuite souvent une oxydation et un ensimage (opération consistant à déposer un lubrifiant à la surface des fibres pour favoriser le glissement et leur souplesse et ainsi faciliter leur manipulation) par un alcool polyvinylique ou une résine époxy. L'oxydation conduit à la formation de groupements oxygénés polaires à la surface des fibres et améliorent ainsi leur adhérence. Cette étape d'oxydation peut intervenir avant ou après la carbonisation, elle a lieu sous air entre 300 et 400°C. Les fibres de carbone sont discontinues : l'étape d'ensimage est par conséquent primordiale, c'est elle qui confère aux fibres leur souplesse et leur aspect lisse. Ces fibres sont composées de 90% de carbone, 8% d'azote, 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène. Un traitement thermique plus poussé, 2500-3000°C conduit à la graphitisation des fibres, constituées alors à 99% de carbone. Selon les procédés de fabrication mis en œuvre, en particulier le traitement thermique, les fibres de carbone sont réparties dans deux catégories : les fibres « haut module » et les fibres « haute résistance ». Les fibres « haut module » ont un module d'Young élevé alors que les fibres « haute résistance » sont particulièrement résistantes à la traction. Les fibres graphitiques sont classées parmi les fibres dites « haut module ».

N'importe quel fil organique peut être transformé en fibre de carbone : fil de coton, de jute Néanmoins les matériaux précurseurs à l'origine des fibres de carbone sont principalement

le polyacrylonitrile (PAN, plus connu sous le terme fibres acryliques), les fibres de rayonne et le brai (issu de résidus de houille ou de pétrole). Parmi ces trois précurseurs, le PAN est le plus produit au monde. La production mondiale de fibres de carbone était de 11340 tonnes en 1995, 48% de ces fibres sont produites au Japon , 41% aux Etats-Unis, 9% en Europe et 2% en Corée.

Les premières fibres de carbone ont été fabriquées à partir de cellulose à la fin des années 1970, elles servaient alors de filament pour les lampes à incandescence. Aujourd'hui les fibres de carbone sont utilisées principalement pour la fabrication de matériaux composites, de matériaux de friction à usage industriel et pour la confection de vêtements isolants à haute température^[58]. Le secteur des sports et loisirs consomment 40% de la production mondiale de fibres de carbone pour la fabrication de matériaux composites pour les clubs de golf, raquettes de tennis... Les applications industrielles telles que les rouleaux de machines d'imprimerie, les pièces de machines textiles, les pales d'éoliennes, les axes de transmission, les réservoirs de gaz sous pression, les bétons renforcés utilisent également 40% des fibres de carbone produites annuellement. L'aéronautique constitue le troisième grand consommateur de ces fibres pour la fabrication des freins, des trappes d'atterrisseur... Enfin, d'autres applications : freins de voitures, prothèses de hanche, tables de radiographie, feutres pour isolation à température élevée..... se partagent le reste du marché.

La toxicité des fibres de carbone est davantage liée à leur structure physique qu'à leur structure chimique même si leur utilisation est trop récente pour permettre un recul suffisant sur la détection de pathologies de type cancer ; les délais de manifestation de ces pathologies pouvant excéder 50 ans. La longueur des fibres et surtout leur diamètre sont des données importantes. En effet, les fibres de diamètre inférieur à 3 μm sont dites respirables, elles pénètrent profondément dans les poumons, bouchent les alvéoles pulmonaires et provoquent des insuffisances respiratoires^[59]. Par mesure de précautions, le diamètre des fibres de carbone excède 3 μm : il varie généralement de 5 à 15 μm .

V.1.3. Les fibres de carbone activées

Les fibres de carbone activées sont issues de l'activation de PAN, de rayonne ou de brai. Elles cumulent les avantages des fibres de carbone en matière de résistivité mécanique, conductivité ... et des charbons actifs : elles sont très microporeuses et leur surface est très réactive.

Comparées aux lits de granulés et de poudres de charbons actifs, les pertes de charge générées par des filtres de tissus de carbone activés sont très faibles^[39] (cf paragraphe II.3). Ces fibres sont utilisées en filtration aussi bien en milieu liquide que gazeux.

V.1.4. Matériau de notre étude : fibres de rayonne activées

Les travaux présentés dans les chapitres qui suivent ont été réalisés sur des fibres de rayonne activées fabriquées par l'usine Messier-Bugatti (groupe SNECMA) de Villeurbanne en France. Ces fibres sont destinées à l'élimination du sulfure d'hydrogène contenu dans des effluents gazeux (le traitement des odeurs en particulier), leurs performances doivent donc s'étendre aux faibles teneurs (quelques vpm).

Nous avons étudié de nombreuses fibres issues de différents procédés de tissage et d'activation avant de focaliser toute notre attention sur un produit unique répondant à toutes les exigences physiques, chimiques et économiques requises.

Nous ignorons tout du procédé d'élaboration de ces fibres à leur réception au laboratoire. Seule la surface spécifique : $1400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ était spécifiée par le fabricant. La caractérisation de ces tissus nous a néanmoins permis de déterminer dans les grandes lignes le procédé d'activation mis en oeuvre. Ces fibres de rayonne sont activées chimiquement à l'acide phosphorique puis traitées thermiquement. Le traitement thermique post-activation est une sur-activation des fibres qui se traduit par une baisse de densité et une transformation chimique de l'acide phosphorique issu de l'activation et encore présent dans les fibres malgré les étapes de rinçage post-activation.

Les fibres sont noires, ont un aspect lisse et soyeux et sont agréables au toucher.

Les fibres ont été observées au microscope électronique à balayage, figure A5 (grossissement 500) et figure A6 (grossissement 5000) :

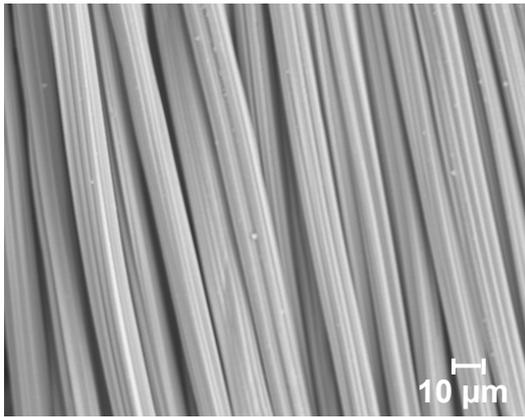


Figure A-5: Fibres de carbone activées (grossissement *500)

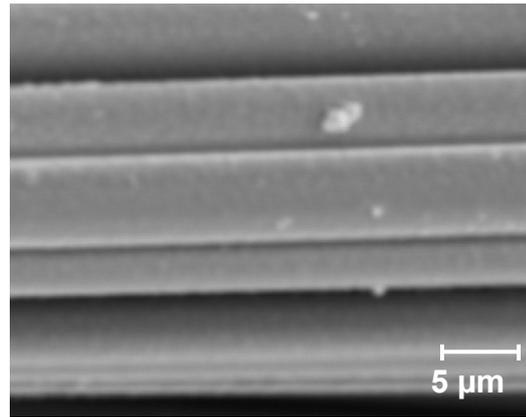


Figure A-6 : Fibres de carbone activées (grossissement *5000)

Ces images rendent compte de l'arrangement peu compact des fibres et de leur forme cannelée. Les fibres activées acquièrent cet aspect cannelé lors du séchage qui suit le filage des fibres de rayonne. Le cœur des fibres sèche plus lentement que la surface. En séchant, il se rétracte et entraîne la formation des cannelures.

Au cours du traitement d'activation, le diamètre des fibres diminue. Brasquet et al.^[60] constatent une diminution des 2/3 du diamètre de fibres de rayonne après activation. Dans notre cas, le diamètre des fibres passe de 30 μm à 10 μm soit une réduction identique à celle observée par Brasquet et al.

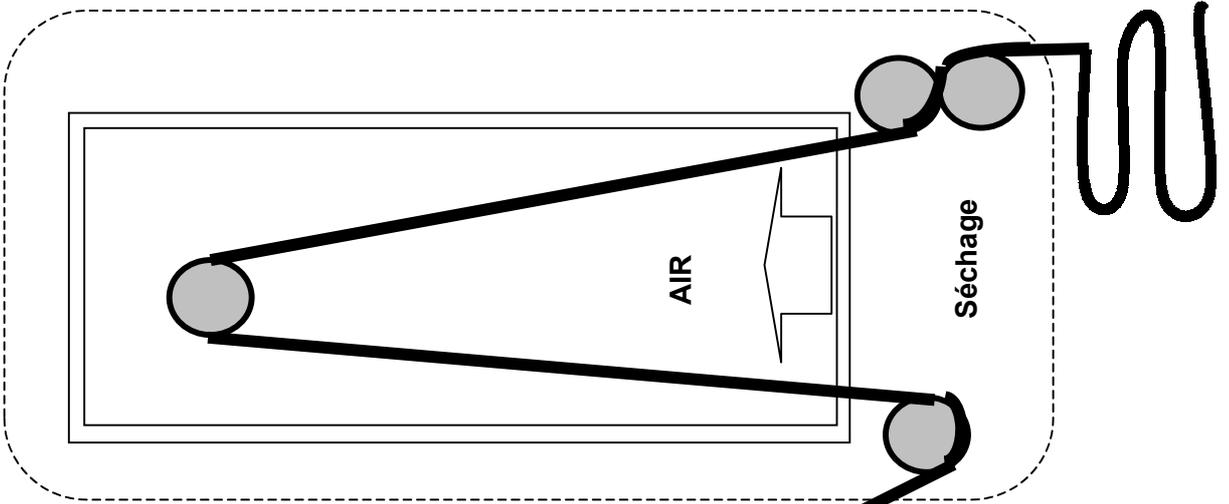
V.2. Traitement d'imprégnation

- **Cahier des charges**

Nos recherches sont issues d'une volonté de l'industriel, Messier-Bugatti, fabricant de fibres de carbone activées, de proposer sur le marché un produit spécifique pour la filtration du sulfure d'hydrogène, efficace même aux faibles concentrations (quelques vpm) et donc susceptible d'être utilisé pour le traitement des odeurs. Ces fibres sont tenues d'être performantes à température ambiante et en présence d'humidité afin d'être utilisables sur site, sans conditionnement préalable de l'effluent à traiter. Les fibres de rayonne activées adsorbent le sulfure d'hydrogène en quantités infimes, en particulier en présence de vapeur d'eau, elles nécessitent donc un traitement spécifique pour augmenter leurs capacités de fixation de H_2S . Les traitements complémentaires se limitent traditionnellement à des imprégnations en phase liquide ou vapeur, survenant avant ou après activation des charbons. Le cahier des charges concernant le traitement d'imprégnation des fibres de

rayonnes est déterminé dans notre cas par les installations en place sur le site industriel (figure A7).

SECHOIR



FOULARD

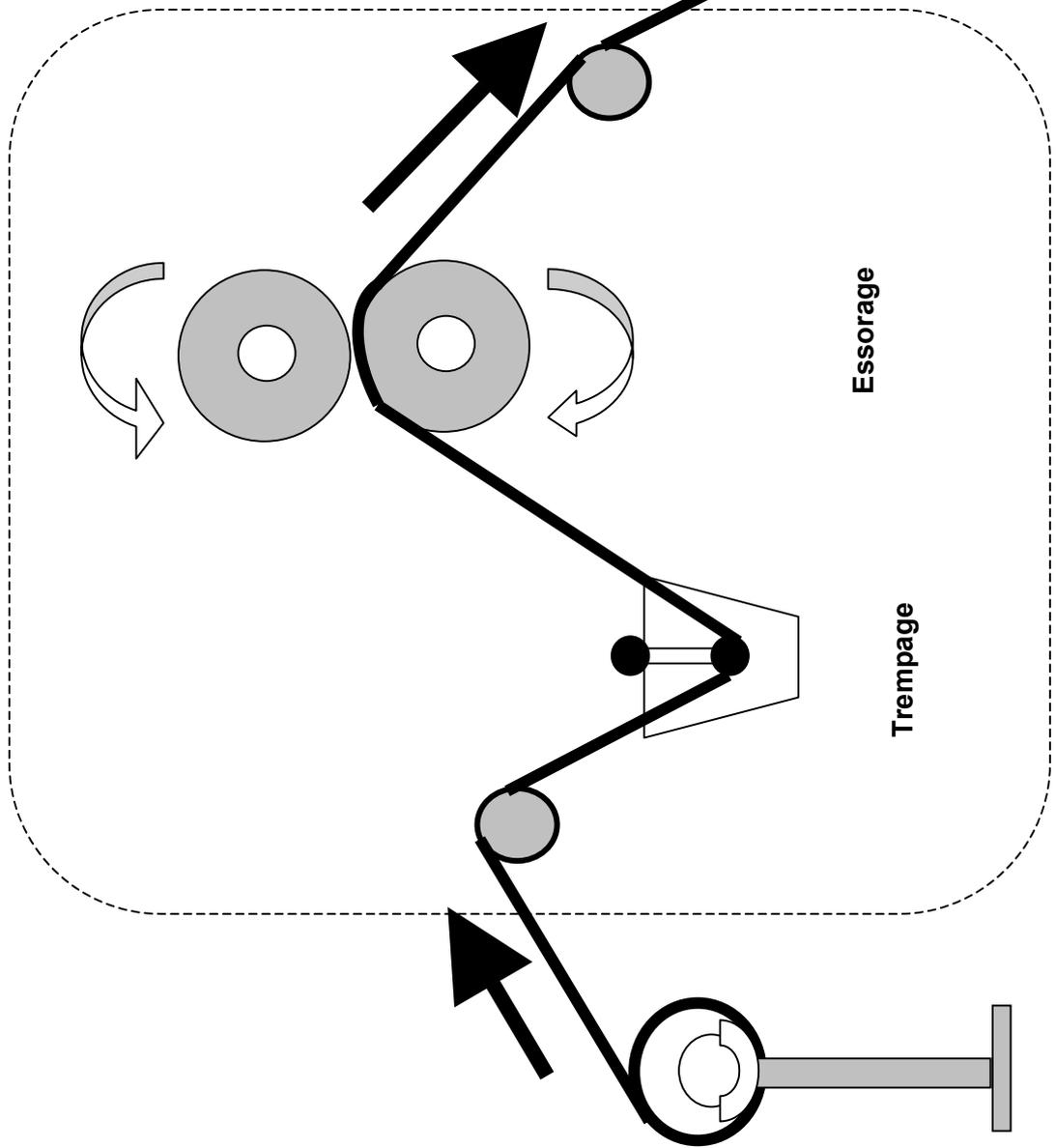


Figure A-7 : Schéma du pilote d'imprégnation

Le pilote d'imprégnation, schématisé sur la figure A7 se compose de trois unités traversées successivement par le tissu. Les fibres sont immergées dans une solution, essorées entre deux rouleaux puis séchées dans un séchoir ventilé par de l'air. Les paramètres réglables de l'installation sont : l'espacement entre les rouleaux comprimant les fibres lors de l'essorage, la vitesse d'avancement du tissu qui détermine le temps de séjour des fibres dans le bain d'imprégnation et dans le séchoir et la température de l'air qui ventile le séchoir. Par conséquent, le traitement d'imprégnation des fibres est réalisé à température ambiante, en phase liquide et s'achève par une étape de séchage sous air à des températures n'excédant pas 200°C. En outre, aucun dispositif n'est prévu pour la mise en œuvre d'un traitement thermique à haute température ou sous atmosphère contrôlée. Le temps de passage des fibres dans le séchoir et la durée de séchage sont fixés par la vitesse de défilement des tissus.

- Choix de l'imprégnant

Le sulfure d'hydrogène se comporte comme un acide faible en solution, le pKa du couple H_2S/HS^- vaut 7, celui du couple HS^-/S^{2-} 12,3. H_2S est également le réducteur du couple S/H_2S dont le potentiel est égal à 0,142 V. Nous avons choisi dans notre étude d'exploiter le caractère acide du sulfure d'hydrogène plutôt que son pouvoir réducteur. En effet, l'oxydation du sulfure d'hydrogène sur charbons actifs à température ambiante, malgré son efficacité reconnue, semble poser le problème de la formation de SO_2 et de sa désorption non maîtrisée.

Afin d'impliquer le sulfure d'hydrogène dans des réactions acide-base, il était nécessaire de créer des sites basiques, c'est-à-dire de déposer une espèce chimique basique à la surface de nos fibres de carbone activées. Pour réaliser ce dépôt, la technique d'imprégnation en milieu liquide nous était imposée. En revanche nous demeurions libres du choix de l'imprégnant. Les pré-requis concernant l'imprégnant sont les suivants :

- Etre une base forte pour favoriser les réactions acide-base avec H_2S ,
- Etre très soluble en solution aqueuse pour faciliter la mise en œuvre de l'imprégnation et assurer une latitude maximale dans la quantité de matière déposée,
- Etre un produit facile à manipuler, peu dangereux afin de minimiser les risques encourus par le manipulateur,
- Etre un produit économique et abondant.

Notre choix s'est porté sur l'hydroxyde de potassium, produit qui satisfait à toutes les exigences. Nous aurions pu tout aussi bien choisir son homologue l'hydroxyde de sodium, il sera d'ailleurs intéressant par la suite de comparer les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène de tissus imprégnés par KOH et par NaOH.

- Protocole d'imprégnation

Dans notre protocole d'imprégnation, les fibres de carbone sont immergées dans des solutions d'hydroxyde de potassium, elles sont ensuite légèrement essorées pour éviter qu'elles ne ruissellent en sortie de bain et enfin séchées sous air. Le temps de séjour des fibres dans la solution d'imprégnation, la température et le temps de séchage seront optimisés en fonction de l'objectif à atteindre, à savoir la fixation du sulfure d'hydrogène.

Dans la littérature, les imprégnations précèdent l'étape d'activation ou sont suivies d'un traitement thermique à haute température. Dans ce contexte, notre protocole présente l'originalité d'intervenir après l'activation, à froid, sans traitement thermique consécutif.

Nous ne disposons pas au laboratoire d'unité d'imprégnation semblable au dispositif décrit figure A7. Les fibres sont simplement immergées dans des solutions dont la température est régulée par une plaque chauffante (et contrôlée par un thermomètre) afin de s'affranchir des variations climatiques du laboratoire et de figer ce paramètre. Les tissus sont ensuite suspendus verticalement dans une étuve où ils sont séchés sous air renouvelé pendant 2 heures (figure A8).

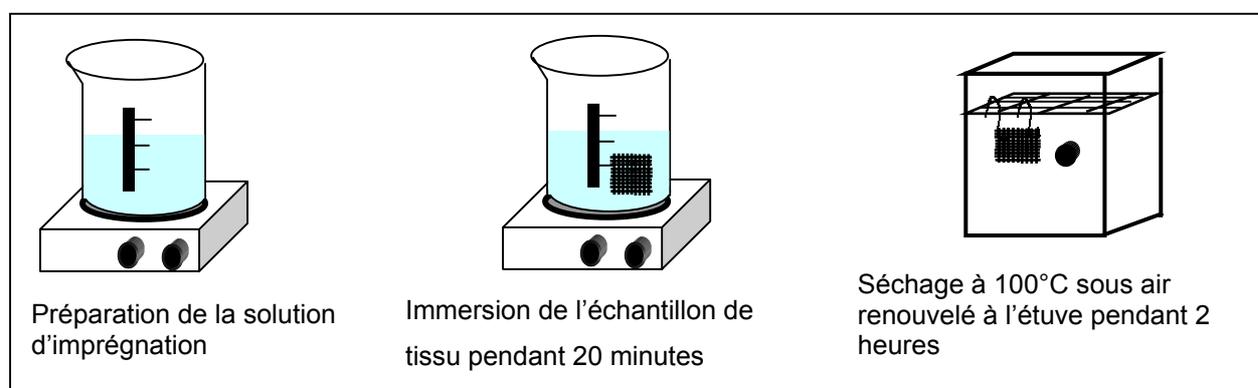


Figure A-8 : Protocole d'imprégnation

Les paramètres de l'imprégnation sont les suivants :

Concentration en KOH de la solution : C_{KOH}

- Température de la solution : T_{sol}
- Temps de séjour des fibres dans la solution : t_{sol}
- Température de l'étuve lors du séchage : $T_{\text{séc}}$
- Durée de séchage : $t_{\text{séc}}$

Les tissus seront désignés selon la concentration de la solution d'imprégnation. Un tissu imprégné dans une solution de $C_{\text{KOH}}=10 \text{ g.L}^{-1}$ sera nommé : Tissu KOH10.

Le traitement complémentaire que subiront les fibres sur lesquelles nous travaillons est établi : le choix de l'imprégnant est arrêté, le protocole d'imprégnation est défini.

Le deuxième chapitre de ce rapport est consacré à la caractérisation géométrique et chimique des tissus avant et après le traitement d'imprégnation. Ces caractérisations comparées des fibres avant et après traitement ont permis une meilleure connaissance des fibres et de comprendre le mécanisme d'imprégnation.

Références du chapitre A

1. Avgul, N. N., Kiselev, A. V., Kline, D. E., Maire, J., Méring, J., Puri, B. R. & Taylor, R. E. *Chemistry and physics of carbon* (Marcel Dekker, New York).(1970)
2. Flood, E. A. *The Solid-Gas Interface* (Marcel Dekker INC, New-Yok).(1967)
3. Pacault, A. *Les carbones* (Masson et Cie, Paris).(1965)
4. Linsen, B. G., Fortuin, J. M. H. & Steggerda, J. J. *Physical and Chemical Aspect of Adsorbents and Catalysts* (Academic Press INC., Londres).(1970)
5. Bansal, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. *Active Carbon* (Marcel Dekker, New-Yok).(1988)
6. H. Teng, S. C. W. *Carbon* 38, 817-824.(2000)
7. Raymundo-Pinero, E., Arais, P., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Szostak, K. & Beguin, F. *Proceeding Carbon 2003 Oviedo Spain*.(2003)
8. Khalili, N. R., Campbell, M., Sandi, G. & Golas, J. *Carbon* 38, 1905-1915.(2000)
9. Rouzaud, J.-N., Bensaid, F. & Oberlin, A. *Entropie* 113-114, 33-42.(1983)
10. Daud, W. M. A. W., Ali, W. S. W. & Sulaiman, M. Z. *Carbon* 38, 1925-1932.(2000)
11. Oberlin, A., Terrière, G. & Boulmier, J. L. *J. Microscopie* 21, 301-308.(1974)
12. Bansal, R. C., Donnet, J. B. & Stoeckli, F. *Active Carbon* (Marcel Dekker, New York).(1988)
13. Arriagada, R., Garcia, R., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F. *Microporous Materials* 8, 123-130.(1997)
14. Tancredi, N., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J. & Rodriguez, J. J. *Fuel* 75, 1701-1706.(1996)
15. Kumar, K., Kothari, R. & Bohra, J. N. *Carbon* 35, 703-713.(1997)
16. Usmani, T. H., Ahmed, T. W., Ahmed, S. Z. & Yousufzai, A. H. K. *Carbon* 34, 77-82.(1996)
17. Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D. & Linares-Solano, A. *Carbon* 41, 267-275.(2003)
18. Adhoum, N. & Monser, L. *Separation purification technology*.(2004)
19. Wan, Y. Z., Wang, Y. L., Cheng, G. X., Luo, H. L. & X.H. Do, g. *Carbon* 39, 1605-1616.(2001)
20. Tseng, H. H., Wey, M. Y., Liang, Y. S. & Chen, K. H. *Carbon* 41, 1079-1085.(2003)
21. Fiani, E. *Thèse Ecole nationale supérieure des Mines de St Etienne*.(2000)
22. Menendez, J. A., Philip, C. A., B., X. & L.R., R. *Langmuir* 12, 4404-4410.(1996)
23. Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amoros, D. & Linares-Solano, A. *Carbon* 41, 1925-1932.(2003)
24. Boudou, J. P. *Carbon* 41, 1955-1963.(2003)
25. Valente-Nabais, J. M., Carrott, P. J. M., Ribeiro-Carrott, M. M. L. & Menendez, J. A. (2003) in *Carbon 2003*, eds. Linares-Solano, A. & Cazorla-Amoros, D., Oviedo-Spain).
26. Guo, J. & Chong-Lua, A. *Separation purification technology*, 47-55.(2000)
27. Przepiorski, J., Yoshida, S. & Oya, A. *Carbon* 37, 1881-1890.(1999)
28. Martin-Gullon, I., Marco-Lozar, J. P., Cazorla-Amoros, D. & Linares-Solano, A. *Carbon* 42, 1339-1343.(2004)
29. Lee, Y.-W., Kim, H.-J., Park, J.-W., Choi, B.-U., Choi, D.-K. & Park, J.-W. *Carbon* 41, 1881-1888.(2003)
30. Przepiorski, J., S., s. & Oya, A. *J. Odor Research and Eng.* 29, 108-115.(1998)
31. Daley, M. A., Mangun, C. L., Debarr, J. A., Riha, S., Lizzio, A. A., Donnals, G. L. & Economy, J. *Carbon* 35, 411-417.(1997)

32. Parra, J. B., Pis, J. J., Sousa, J. C. d., Pajares, J. A. & Bansal, R. C. *Carbon* 34, 783-8-787.(1996)
33. Zarrouki, M. & Thomas, G. *Analysis* 18, 261-271.(1990)
34. Adib, F., Bagreev, A. & Bandosz, T. J. J. *Colloid and Interface Science* 216, 360-369.(1999)
35. Slasli, A. M., Jorge, M., Stoeckli, F. & Seaton, N. A. *Carbon* 41, 479-486.(2003)
36. Dubinin, M. M. & Sabety-Dzvonik, M. J. *Carbon* 19, 402-403.(1981)
37. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. & Munecas, M. A. *Phys. Chem.* 96, 2707-2713.(1992)
38. Stoeckli, F. *Carbon* 40, 955-971.(2002)
39. Boudou, J. P., Chehimi, M., Broniek, E., Siemieniowska, T. & Bimer, J. *Carbon* 41, 1999-2007.(2003)
40. Heinen, A. W., Peters, J. A. & Van-Bekum, H. *Applied Catalysis* 194, 193-202.(2000)
41. Mochida, I., Kuroda, K., Kawano, S., Mtsumura, Y. & Yoshikawa, M. *Fuel* 76, 533-536.(1997)
42. Martin, C., Perrard, A., Joly, J. P., Gaillard, F. & Delecroix, V. *Carbon* 40, 2235-2246.(2002)
43. Robert, L. in *Les techniques de l'ingénieur*.
44. INRS *Fiche toxicologique N°32, Sulfure d'Hydrogène*.(1994)
45. *Centre de toxicologie du Québec Bulletin d'information toxicologique vol 13 n°3*.(1997)
46. MacManus, D. & Martell, A. E. *Journal of molecular catalysis* 117, 289-297.(1997)
47. M.Steijns & Mars, P. *journal of catalysis* 35, 11-17.(1974)
48. Mikhalovsky, S. V. & Zaitsev, Y. P. *Carbon* 35, 1367-1374.(1997)
49. Dudzik, Z., Biliska, M. & Czeremuzinska, J. *Bulletin de l'Académie Polonaise des sciences* 22.(1973)
50. Steijns, M., Koopman, P., Nieuwenhuijse, B. & Mars, P. *journal of catalysis* 42, 96-106.(1976)
51. Adib, F., Bagreev, A. & Bandosz, T. J. J. *Journal of colloid and interface science* 214, 407-415.(1999)
52. Choi, J. J., Hirai, M. & Shoda, M. *Applied Catalysis* 79, 241-248.(1991)
53. Adib, F., Bagreev, A. & Bandosz, T. J. *Langmuir* 16, 1980-1986.(2000)
54. Katoh, H., Kuniyoshi, I., Hirai, M. & Shoda, M. *Applied Catalysis* 6, 255-262.(1995)
55. Cal, M. P., Strickler, B. W. & Lizzio, A. A. *Carbon* 38, 1757-1765.(2000)
56. Cal, M. P., Strickler, B. W., Lizzio, A. A. & Gangwal, S. K. *Carbon* 38, 1767-1774.(2000)
57. Chiang, H. L., Tsai, J. H., Tsai, C. L. & Hsu, Y. C. *Separation purification technology* 35, 903-918.(2000)
58. Donnet, J. B., Rebouillat, S., Wang, T. K. & Peng, J. C. M. *Carbon fibers* (Marcel Dekker, New-York).(1998)
59. INRS *Les fibres de carbone et de graphite. Elements pour une évaluation du risque*, 353-368.(2002)
60. Brasquet, C., Rousseau, B., Estrade-Szwarkpof, H. & Cloirec, P. L. *Carbon* 38, 407-422.(2000)

Chapitre B Mécanisme d'imprégnation

I. Caractérisation des fibres

L'imprégnation des fibres de rayonne dans les solutions d'hydroxyde de potassium modifie les propriétés texturales et chimiques des tissus. Les fibres avant et après imprégnation constituent par conséquent deux entités distinctes, avec des propriétés originales spécifiques, et nécessitent deux caractérisations séparées.

I.1. Enjeux de la caractérisation

I.1.1. Connaissance du matériau

Les charbons actifs sont des matériaux complexes, autant par leur morphologie que par leur chimie de surface. Les procédés d'élaboration des charbons actifs sont largement étudiés dans l'optique de contrôler au mieux les propriétés des produits obtenus par activation d'un précurseur donné. L'agent oxydant utilisé, les températures, la vitesse de montée en température, la durée de chauffage, l'atmosphère gazeuse, au cours des deux étapes de carbonisation et d'activation sont autant de paramètres sur lesquels il est possible d'agir pour favoriser une taille de pore ou une catégorie donnée de groupements de surface. En dépit de tous les efforts de compréhension, le processus d'élaboration des charbons actifs ne permet qu'un contrôle partiel des propriétés finales, en terme de surface spécifique, distribution de taille de pores, chimie de surface. Chaque charbon est par conséquent unique.

Par ailleurs, chaque fabricant active ses charbons selon un procédé tenu secret qui conduit à des produits dont les propriétés répondent à des critères déterminés par la finalité des charbons élaborés. Les charbons actifs confiés aux laboratoires sont donc généralement de véritables boîtes noires dont le chercheur ignore tout, jusqu'au processus d'activation. Une connaissance parfaite des charbons actifs est pourtant nécessaire à la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui régissent les réactions de surface, intervenant en particulier au cours des traitements complémentaires, et lors de la fixation de certaines

espèces chimiques. Une caractérisation complète des charbons actifs est donc l'étape obligée qui précède toute étude de ces produits.

Une caractérisation complète des charbons actifs comprendrait la caractérisation physique, morphologique et chimique. Les propriétés physiques englobent les conductivités électrique, thermique, les propriétés optique, mécanique, la résistance à la chaleur L'étude de la morphologie concerne la porosité, la distribution de taille et la forme des pores, la géométrie des charbons, le tissage dans le cas des tissus de carbone. Enfin, l'étude de la chimie de surface s'attache à l'identification et la quantification des espèces chimiques présentes à la surface des charbons actifs. Ces espèces de surface ont pour origine le traitement d'activation ou des traitements complémentaires spécifiques pré ou post activation.

I.1.2. Compréhension des mécanismes

La caractérisation des fibres de carbone étudiées présente un enjeu supplémentaire puisqu'elle participe à la compréhension du mécanisme d'imprégnation : les caractérisations comparées des fibres, avant et après imprégnation dans des solutions d'hydroxyde de potassium, ont conduit à l'identification, à la quantification de l'imprégnant déposé, ainsi qu'à la localisation du dépôt sur les fibres.

Seules les propriétés morphologiques et chimiques des fibres ont été étudiées. Quelques unes des propriétés physiques sont malgré tout connues dans la mesure où elles ont permis l'utilisation de certaines techniques d'analyse : les propriétés conductrices des fibres ont notamment rendu possible l'analyse élémentaire de la surface des tissus par la microsonde équipant le microscope électronique à balayage. Elles ont également facilité la visualisation des fibres par microscopie à force atomique, souvent entravée par la génération d'électricité statique, non évacuée dans le cas de matériaux non conducteurs. Enfin, la bonne résistance mécanique des tissus autorise leur immersion sans dommage dans les solutions d'imprégnation ainsi que leur chauffage lors du séchage.

I.2. Caractérisation morphologique

Les tissus de carbone activés sont comparables, en apparence et au touché, aux tissus vestimentaires. Ils sont souples, de couleur noire, inodores. Les fils de ces tissus sont composés de fibres de rayonne activées.

La caractérisation morphologique des tissus est réalisée à trois échelles :

- l'échelle du tissu (sans distinguer les fils),
- l'échelle des fils et fibres,
- l'échelle des pores internes aux fibres aussi appelée échelle microscopique.

A chaque échelle sont définies des grandeurs géométriques spécifiques, caractéristiques des tissus, ou de leurs composants, en particulier les aires spécifiques S_{Tg} , S_{fg} , S_{mg} :

- S_{Tg} : aire spécifique de la surface externe du tissu : surface projetée sur un plan parallèle à la surface moyenne du tissu,
- S_{fg} : aire de la surface des fibres par gramme de tissu,
- S_{mg} : correspond à l'aire spécifique de la surface accessible aux gaz.

Les études de la morphologie des tissus aux différentes échelles s'appuient sur des techniques très différentes. Elles seront donc traitées séparément.

I.2.1. Echelle du tissu

Les tissus sont généralement caractérisés par leur aire, ils se présentent sous forme de rouleaux de largeur connue et se vendent au mètre. Par analogie, la masse par unité d'aire de surface externe de tissu : le grammage noté g_{TN} et exprimé en $g.m^{-2}$, est pris comme donnée caractéristique des tissus de carbone activés. La surface spécifique S_{Tg} des tissus de carbone activés à l'échelle des tissus équivaut donc à l'inverse du grammage

$$S_{Tg} = \frac{1}{g_{TN}} .$$

Pour déterminer le grammage, un carré de tissu est découpé à l'aide d'un emporte-pièce de surface connue, puis pesé. L'emporte-pièce utilisé a une surface de $27.10^{-4} m^2$.

Lors de leur stockage dans le laboratoire les fibres adsorbent de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Le grammage mesuré sur les fibres sans déshydratation préalable comprend ainsi la masse d'eau adsorbée, qui dépend de l'hygrométrie de la pièce. Le grammage est par conséquent susceptible de varier au cours du temps si les conditions de stockage évoluent. La température du laboratoire est maintenue constante, les tissus sont stockés dans des pochettes hermétiques et l'incertitude sur la mesure du grammage est de 1%. Ce calcul

d'incertitude résulte de la mesure du grammage d'échantillons de tissu vierge à des jours différents tout au long de l'année. Il prend donc en compte la variation de la quantité d'eau adsorbée et les imprécisions provenant du découpage de la pièce et de la pesée. Compte tenu de cette très faible valeur de l'incertitude sur la mesure, aucun protocole de conditionnement des fibres avant détermination du grammage n'a été mis en place.

Le grammage g_{TN} des fibres avant imprégnation et sans conditionnement préalable (normal) est $g_{TN} = 86 \text{ g.m}^{-2}$ ($\pm 1\%$). L'eau adsorbée à la surface des fibres dans les conditions de stockage du laboratoire représente 19% de la masse des fibres. Cette donnée est déterminée par gravimétrie : les fibres sont placées dans une micro-balance sous vide secondaire à 25°C. La balance enregistre la variation de masse des fibres au cours du temps, l'expérience s'arrête lorsque la masse est stabilisée. Le grammage des tissus non imprégnés secs vaut par conséquent $g_{TS} = 69,6 \text{ g.m}^{-2}$.

Les grammages des fibres imprégnées dans des solutions de KOH sont supérieurs ($g_{KOH10} = 96 \text{ g.m}^{-2}$ pour un tissu imprégné dans une solution de concentration 10 g.L^{-1}). Le grammage des fibres imprégnées reste supérieur à celui des fibres non traitées même après dégazage sous vide secondaire ; l'augmentation du grammage n'est donc pas due à une adsorption d'eau plus importante à la surface des fibres imprégnées mais bien au dépôt d'une espèce chimique.

L'épaisseur moyenne e_T du tissu est de 0,22 mm ($\pm 0,05$ mm). Cette épaisseur a été déterminée à l'aide d'un pied à coulisse. L'incertitude sur cette mesure est liée à l'opérateur et correspond à une demi graduation, c'est à dire, 0,05 mm.

La masse volumique apparente des tissus vierges, non conditionnés et non imprégnés est alors égale à $\rho_{TN} = \frac{g_{TN}}{e_T} = 391 \text{ kg.m}^{-3}$.

I.2.2. Echelle des fils et fibres

L'étude morphologique des tissus à l'échelle des fils et fibres s'est appuyée sur trois techniques d'imagerie et d'analyse d'images.

- Microscopie à balayage électronique (MEB : JEOL JSM 840). Avant introduction dans l'enceinte du MEB, les échantillons subissent systématiquement un dépôt d'or afin d'augmenter la conductibilité électronique de la surface. La surface des fibres est conductrice et si le dépôt d'or n'est pas une nécessité, il conduit néanmoins à une meilleure qualité des images.
- Microscopie à force atomique (AFM : Nanoscope 3A de Digital Instrument).

- Microscope optique Carl Zeiss couplé avec un logiciel d'analyse d'image.

L'étude des tissus à cette échelle concerne le tissage, l'aspect extérieur et les mesures des dimensions des fils et fibres nécessaires au calcul de la surface spécifique S_{fg} . Cette surface représente la surface externe spécifique des fibres sans tenir compte de la surface développée par la porosité interne aux fibres. Les techniques d'imagerie permettent également de visualiser l'imprégnant déposé sur les tissus imprégnés.

Par la suite, toutes les grandeurs seront indicées F si elles concernent les fils et f si elles concernent les fibres. Les indices s et l signifient respectivement section et linéique.

1.2.2.1. Mesures sur les fils

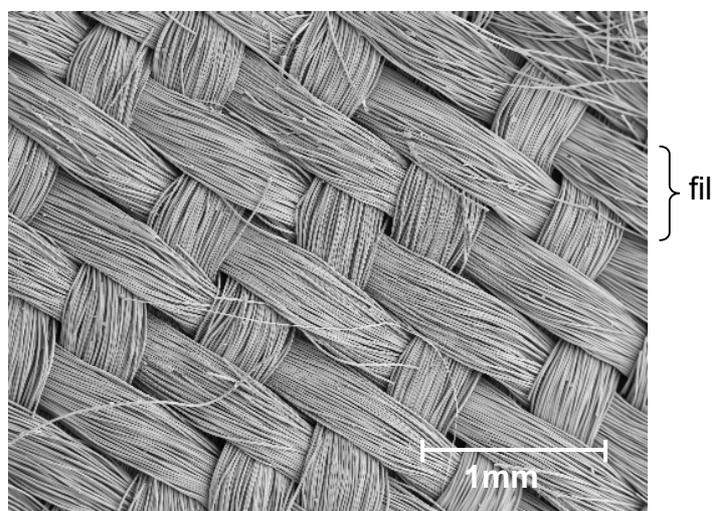


Figure B-1 : Image MEB d'un tissu de carbone non imprégné, grossissement *24 : paquet de fils entrecroisés.

La figure B1 est une image MEB d'un tissu vierge grossi 24 fois qui met en évidence la complexité du tissage. Le tissu se compose de fils de chaîne, parallèles au sens de tissage, et de fils de trame qui sont perpendiculaires. Les fils de trame et de chaîne sont identiques. Ils forment un dessin appelé armure. Si les fils sont disposés régulièrement, l'armure est dite unie (le fil de trame passe successivement par dessus et par dessous les fils de chaîne sur toute la largeur du tissu). Les fils des tissus étudiés forment une armure appelée satin. L'intérêt de cette technique de tissage particulière consiste à masquer les points de liage entre fils de trame et de chaîne, sources de jour, les tissus ont alors un aspect lisse et brillant.

La figure B2 représente une vue en coupe du tissu.

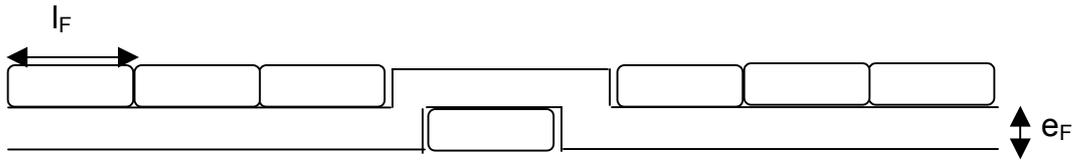


Figure B-2 : Vue du tissu en coupe

Les fils sont assimilés à des parallélépipèdes dont la largeur l_F est mesurée à partir de l'image figure B1 et l'épaisseur e_F avec un pied à coulisse (l'épaisseur e_T de tissu mesurée avec le pied à coulisse correspond à l'épaisseur de deux fils). L'incertitude sur les mesures réalisées à partir des images MEB sont liées à l'opérateur et correspondent à une demi graduation, c'est à dire 0,5 mm.

Les fils perdent leur forme cylindrique initiale au cours du tissage. Ils sont écrasés et deviennent alors parallélépipédiques.

La largeur l_F d'un fil est de : $330 \mu\text{m}$ ($\pm 20\mu\text{m}$). L'épaisseur e_F est égale à : $110 \mu\text{m}$ ($\pm 25\mu\text{m}$).

1.2.2.2. Mesures réalisées sur les fibres

Les dimensions des fibres vierges ont été mesurées à partir d'images MEB à divers grossissements.

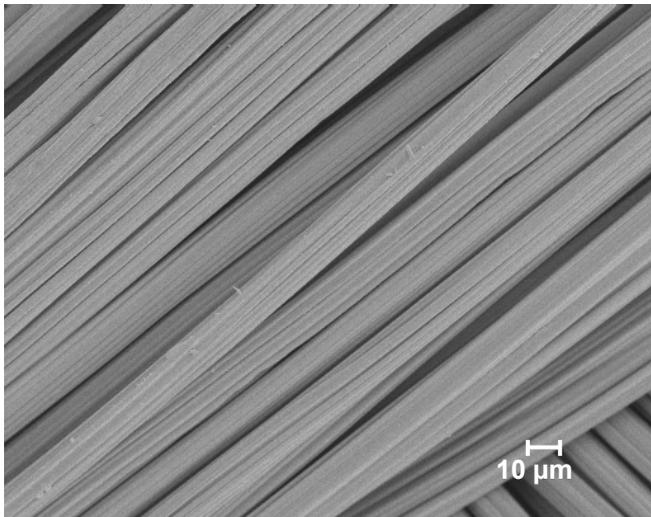


Figure B-3 : Image MEB d'un tissu de carbone non imprégné, grossissement *420

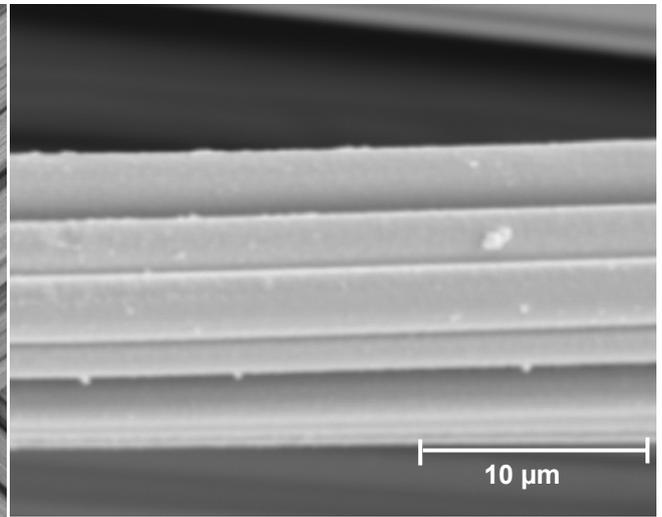


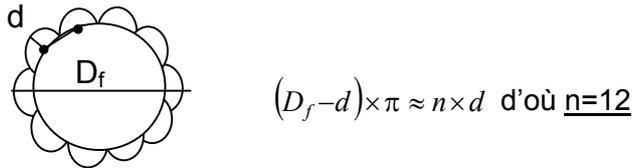
Figure B-4 : Image MEB d'un tissu de carbone non imprégné, grossissement *3000 : gros plan sur une fibre

Les dimensions des fils et fibres mesurées sur les images sont reportées dans le tableau B1 :

Largeur d'un fil : l_F	Epaisseur d'un fil : e_F	Diamètre d'une fibre : D_f	Diamètre d'une cannelure : d
330 μm	110 μm	13 μm	2,7 μm

Tableau B.1 : Largeur et diamètres des fils, fibres et colonnes.

Le nombre n de cannelures par fibre est obtenu grâce l'approximation suivante :



La surface S_f d'une section de fibre peut être calculée ; elle est égale à la surface du cœur

de la fibre ajoutée à la surface des cannelures : $S_f = \left(\frac{D_f - d}{2}\right)^2 \times \pi + \left(\frac{d}{2}\right)^2 \frac{\pi}{2} \times n$

D'où $S_f = 1,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$

Le périmètre P_f d'une section de fibre se déduit du calcul :

$$P_f = \left(\frac{d}{2}\right) \times \pi \times n$$

$P_f = 5,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

La détermination du nombre n_f de fibres constituant un fil s'est avérée délicate. En effet, les fibres ne sont pas comptabilisables directement à partir des images MEB. Le nombre de fibres constituant un fil, donnée nécessaire au calcul de la compacité C_F des fils, est obtenu de deux façons : par une technique d'imagerie (analyse d'image) et par un calcul théorique.

Afin de compter les fibres, un échantillon de tissu est immergé dans un bain de résine et maintenu verticale jusqu'au durcissement de la résine. Une tranche du solide obtenu est alors découpée à la scie diamantée puis observée au microscope optique. Des images sont obtenues grâce au logiciel d'analyse d'images Leica QWin (figure B5) :

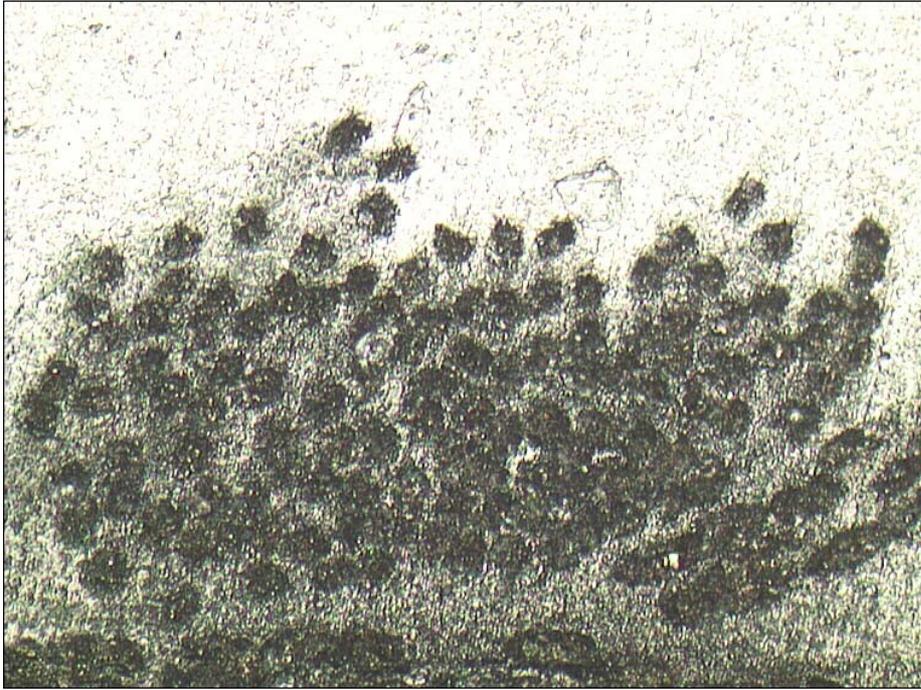


Figure B-5 : Fil de chaîne noyé dans la résine, observé au microscope optique

Sur la figure B5, les fibres qui constituent le fil se distinguent et peuvent donc être comptées. Trois clichés de trois fils différents ainsi réalisés ont conduit à la détermination du nombre n_f de fibres par fil : $n_f=118$ (+/- 2,5%). Les fils de chaîne et de trame sont identiques donc composés du même nombre de fibres.

L'image figure B5 met en évidence l'arrangement peu compact de l'empilement des fibres. Soit C_F la compacité de l'empilement des fils; en raisonnant sur une section rectangulaire de

fil, donc à deux dimensions (largeur l_F , épaisseur e_F), $C_F = \frac{\text{surface-solide}}{\text{surface-totale}} = \frac{n_f \times S_f}{l_F \times e_F}$

D'où $C_F = 0,38$

Comparaison avec des arrangements modèles :

Pour un arrangement hexagonal compact (six lignes de contact par cylindre, figure B6), $C=0,91$, pour un arrangement quadratique (quatre lignes de contact, figure B7) $C=0,78$. Ces deux modèles ne représentent donc pas la réalité. L'arrangement réel est beaucoup plus lâche et serait mieux décrit par un assemblage à trois lignes de contact par fibre ($z=3$, figure B8), avec des cannelures favorisant davantage l'exclusion entre les fibres.

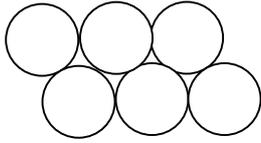


Figure B-6 Arrangement hexagonal compact de Schneebeli à 6 contacts par fibre : $C=0,91$; $z=6$

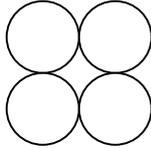


Figure B-7 Arrangement quadratique : $C=0,785$; $z=4$

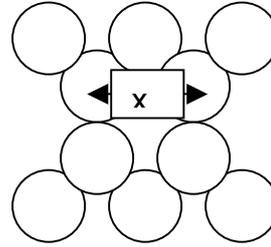


Figure B-8 Arrangement avec trois contacts par fibre : $C=0,605$; $z=3$

Les calculs de la compacité en fonction de la variable x dans le cas d'un arrangement à trois contacts sont détaillés dans l'annexe 2.

Les compacités de tous les empilements modèles, en particulier pour la structure hexagonale, restent beaucoup plus élevées que la compacité de l'empilement des fibres. Ce résultat peut trouver son explication dans l'assemblage très tortueux des fils entre chaque croisement des fils de chaîne et de trame, tortuosité qui accentue considérablement la porosité.

Pour $C=0,38$, l'empilement sera très lâche, avec une coordonnée z par fibre inférieure à 3 en moyenne.

Le nombre n_f de fibres par fil a également été estimé selon une méthode calculatoire qui consiste à déterminer les longueurs spécifiques (par unité de masse de tissu) de fils (L_{Fg}) et de fibres (L_f). Le nombre n_f de fibres par fil est alors le rapport de ces deux nombres.

- Calcul de L_{Fg}

Les fils de chaîne et de trame sont supposés collés les uns aux autres. Donc un carré de tissu de 1 m sur 1 m se compose de $\frac{1}{l_F}$ (l_F : largeur d'un fil) fils de trame et autant de fils de chaîne, tous de longueur 1 m.

$$\frac{1}{l_F} = 3030 \text{ m}$$

Donc 1 m² de tissu se compose de 6060 m de fils. Soit L_{FA} la longueur de fils par m² de tissu, $L_{FA} = 6060 \text{ m}^{-1}$. Soit L_{Fg} la longueur spécifique de fils, L_{Fg} s'exprime comme la longueur de

fil par unité de surface de tissu que multiplie la surface spécifique S_{Tg} du tissu. C'est à dire :
 $L_{Fg} = LFA \times S_{Tg}$. D'où la longueur spécifique L_{FG} d'un fil : $L_{Fg} = 70 \text{ m.g}^{-1}$.

- Calcul de L_{fg} (longueur de fibres par unité de masse de tissu)

Les fibres sont très microporeuses, le volume poreux spécifique est de $V_{vg} = 5,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}_{\text{tissu}}^{-1}$ (ce volume est déterminé par la méthode MP de Brunauer détaillée dans l'annexe 3). Le calcul qui suit s'appuie sur l'hypothèse que les fibres ont une structure graphitique. Les fibres sont par conséquent composées de vide et de graphite dont la structure est illustrée sur la figure B9 :

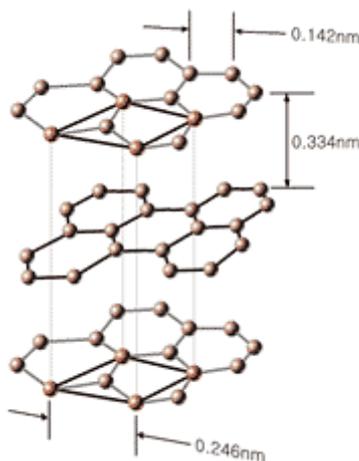


Figure B-9 : Structure du graphite

Soit C_f la compacité des fibres, v_{fl} le volume linéique des fibres, v_{fml} et v_{fvl} les volumes linéiques respectifs de matière et de vide d'une fibre, enfin, ρ_g la masse volumique linéique du graphite.

$$\text{Alors : } C_f = \frac{v_{fml}}{v_{fl}} = 1 - \frac{v_{fvl}}{v_{fl}}$$

Par ailleurs le volume poreux spécifique linéique est donné par :

$$V_{vg} = L_{fg} \times v_{fvl} = L_{fg} \times v_{fl} (1 - C_f)$$

$$\text{Etant donné que } L_{fg} = \frac{1}{\rho_g v_{fml}}$$

$$L_{fg} = \frac{1}{\rho_g v_{fl}} + \frac{V_{vg}}{v_{fl}}$$

Le volume v_{fl} est également la section S_f d'une fibre. D'où $v_{fl} = 1,18 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

La masse volumique linéique du graphite ρ_g vaut $2,25 \cdot 10^6 \text{ g.m}^{-4}$.

D'où la longueur spécifique de fibre L_{fg} : $L_{fg} = 8600 \text{ m.g}^{-1}$.

- Calcul du nombre n_f de fibres par fil

$$n_f = \frac{L_{fg}}{L_{Fg}}$$

$n_f = 123$ fibres par fil.

Les nombres n_f de fibres par fil estimés par calcul et par analyse d'images sont quasiment identiques (4 % d'erreur). n_f sera pris égal à la moyenne des valeurs déterminées par les deux méthodes : $n_f = 120 (\pm 3)$.

1.2.2.3. Surface spécifique S_{fg} (surface spécifique à l'échelle des fibres)

L'aire considérée pour le calcul de S_{fg} est la surface externe des fibres, la porosité interne des fibres n'est pas prise en compte.

Cette surface s'exprime comme le produit de la longueur spécifique de fibres : L_{fg} et de la surface linéique des fibres : S_{fl} .

Pour un tissu vierge : $S_{fg} = S_{fl} \times L_{fg}$

$$S_{fg} = 0,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

1.2.2.4. Etat de surface

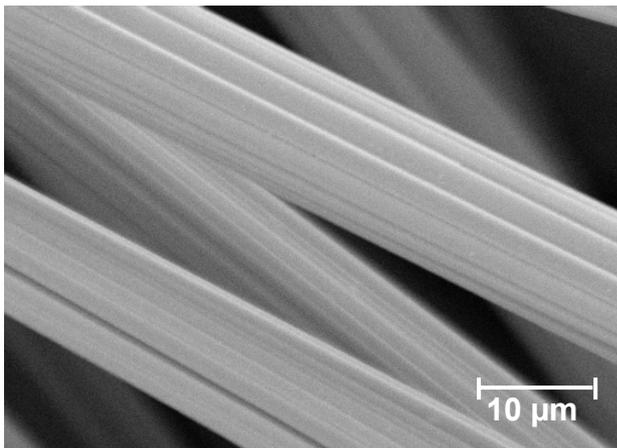


Figure B-10 : Image MEB de fibres vierges

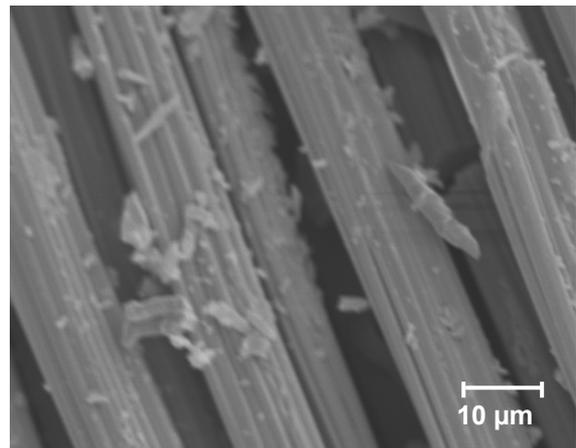


Figure B-11 : Tissu imprégné dans une solution de KOH concentrée à 100 g.L⁻¹

La surface des fibres vierges (figure B10) apparaît lisse tandis que celle des fibres imprégnées (figure B11) est couverte d'un dépôt. Les cristallites à la surface des fibres imprégnées sont des cristallites d'imprégnant.

La démarche adoptée pour obtenir les images AFM présentées ci-dessous est la suivante : 3 images de chaque tissu sont réalisées à 3 endroits différents de la fibre afin de s'assurer que les éventuelles particules observées ne sont pas simplement des impuretés présentes à la surface, déposées lors de la manipulation des fibres (dépôt sur le socle de l'AFM.....). En effet, les fibres ne sont pas conditionnées avant leur observation par AFM qui a lieu dans les conditions atmosphériques du laboratoire.

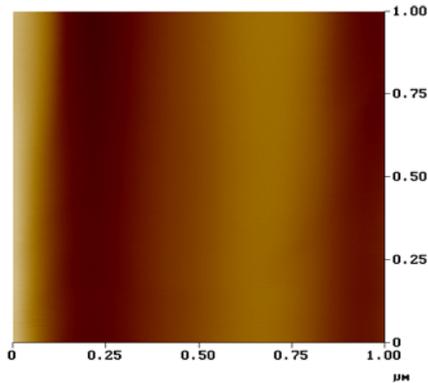


Figure B-12 : Image AFM d'un tissu vierge

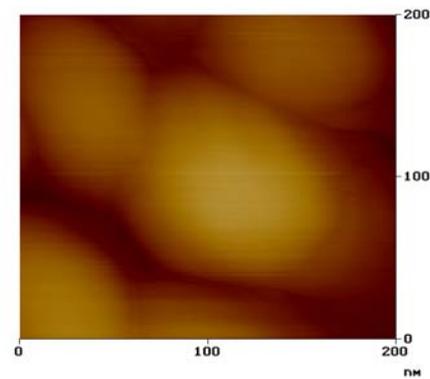


Figure B-13-bis : Image AFM d'un tissu imprégné KOH 150

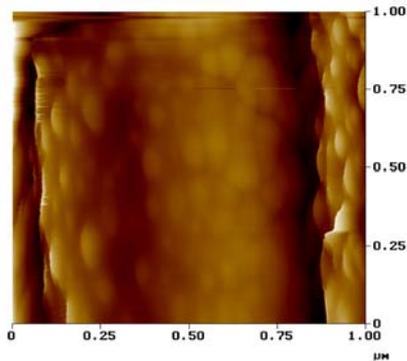


Figure B-13 : Image AFM d'un tissu imprégné KOH 150

Les mêmes états de surface pour les fibres vierges (figure B12) et imprégnées (figure B13) sont observés par AFM ; le dépôt d'imprégnant sous forme de cristallites apparaît sur la surface des fibres imprégnées alors que la surface des fibres vierges est lisse. Le diamètre des cristallites peut être mesuré directement sur la figure B13-bis. Ce diamètre est égal à 100 nm.

L'observation de la surfaces des fibres imprégnées nous renseigne sur la localisation de l'imprégnant. En effet, ce dernier pourrait se loger dans les pores mais les images prouvent que l'imprégnant se dépose, au moins en partie, à la surface des fibres.

A plus fort grossissement (figure B4 grossissement 3000), les fibres vierges n'apparaissent plus totalement lisses, de très petits cristallites sont visibles à leur surface. La nature chimique de ces cristallites sera explicitée dans la partie 1.3.1.

I.2.3. Echelle de la porosité interne des fibres

La surface spécifique, mesurée à cette échelle par la méthode BET (méthode détaillée dans l'annexe 3), constitue une propriété caractéristique des charbons actifs et des adsorbants en général. Cette méthode est basée sur l'interprétation d'isothermes d'adsorption de gaz. L'adsorption d'azote à 77 K est couramment utilisée ; la pression de vapeur saturante ainsi que le diamètre de la molécule d'azote sont connus à 77 K. Pour la mesure de la surface spécifique des charbons actifs, l'adsorption de CO₂ à 195 K, 273 K ou 298 K est souvent préconisée. En effet, une température plus élevée favorise la diffusion dans les plus petits pores et les surfaces spécifiques mesurées sont alors plus importantes et donc plus proches des surfaces réelles. L'utilisation de CO₂ reste néanmoins problématique car aux températures d'étude le diamètre des molécules n'est pas connu précisément. Le xénon à 273 K, adsorbable également utilisé, présente les mêmes avantages et inconvénients que le CO₂ [1].

Les fibres étudiées sont caractérisées par le fabricant par une surface BET : S_{mg} de 1400 m².g⁻¹. Le mode de calcul utilisé pour l'obtention de cette valeur n'est pas précisée.

I.2.3.1. Volumes poreux

Pour l'étude des volumes poreux des fibres vierges et imprégnées, les isothermes d'adsorption seront réalisées à 77 K à l'azote. Les isothermes sont construites à l'aide d'un instrument de mesure volumétrique Micromeritics de modèle ASAP 2000. Les volumes poreux sont déduites de ces isothermes. Les échantillons à analyser sont dégazés sous vide (10⁻² mbar, pression mesurée au dessus de la cellule contenant l'échantillon) à 85°C pendant deux heures puis pesés, avant de procéder à l'adsorption d'azote. Dans le cas des tissus imprégnés, la masse de fibre mesurée après dégazage est ramenée à la masse de carbone, la masse d'imprégnant est déduite. En effet, les cristallites d'imprégnant ne participent pas à la porosité du charbon actif ; la masse de solide déposé à la surface des fibres ne doit par conséquent pas intervenir pour le calcul du volume adsorbé spécifique.

La méthode d'obtention de la surface spécifique (méthode BET) n'est pas adaptée aux solides microporeux (la notion de couche monomoléculaire ne s'applique pas, les

dimensions des pores étant trop proches de celles des molécules adsorbées). Aussi, les données quantitatives obtenues sont à considérer prudemment. Elles seront exclusivement exploitées à titre comparatif entre les différents tissus : vierge et imprégnés.

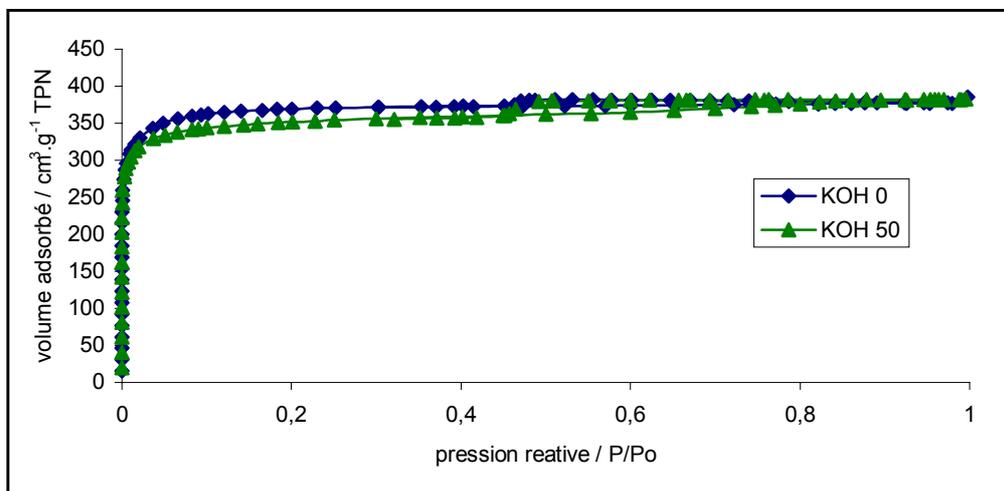


Figure B-14 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur un tissu vierge et un tissu imprégné KOH 50

L'isotherme d'adsorption d'azote par un tissu vierge (figure B14) est une isotherme composite (I+II) caractéristique d'une texture microporeuse. Les isothermes n'atteignent pas de palier, les volumes adsorbés ne cessent de croître, ce qui correspond vraisemblablement à la formation d'un film adsorbé à la surface des fibres.

L'isotherme correspondant à l'adsorption d'azote sur le tissu KOH 50 présente une légère hystérésis, témoin de la présence de mésopores absents de la surface des fibres vierges.

1.2.3.2. Répartition de taille de pore

L'exploitation des isothermes d'adsorption d'azote par les méthodes MP de Brunauer (méthode détaillée dans l'annexe 3) et de Harvath et Kawazoe permettent d'obtenir la répartition de taille des micropores du solide considéré. Ces deux méthodes donnent des résultats similaires dans le cas des fibres étudiées, par conséquent, seuls les résultats obtenus par la méthode MP de Brunauer seront exposés. La répartition de taille des micropores pour les tissus vierge ou imprégné est donnée figure B15 :

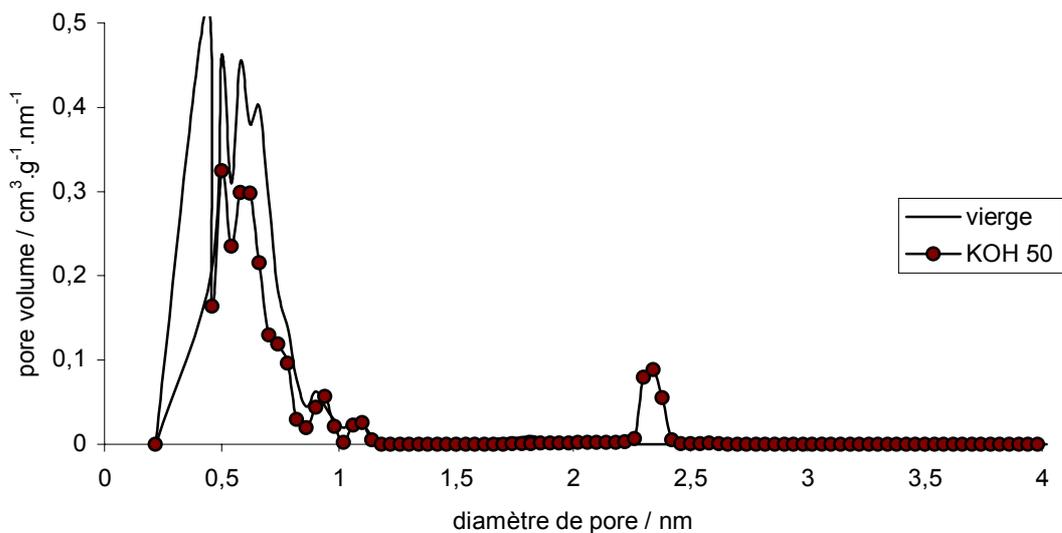


Figure B-15 : Courbes de distribution de taille de pores d'un tissu vierge et d'un tissu imprégné dans une solution de concentration $C_{\text{KOH}}=50 \text{ g.L}^{-1}$

Les fibres sont essentiellement microporeuses, 98% du volume poreux du tissu vierge sont contenu dans des pores de 0,6 nm de largeur. La figure B15 montre que l'imprégnation ne modifie pas la répartition de taille des pores de largeur inférieure à 1 nm. En revanche, des pores de 2,5 nm de largeur sont détectés par la méthode MP de Brunauer sur le tissu imprégné. Ces pores, inexistant sur les fibres vierges, sont probablement localisés dans les cristallites d'imprégnant.

1.2.3.3. Volume mésoporeux et macroporeux

Les volumes et répartition en taille, des pores de plus de 2 nm de largeur, donc au delà du domaine de la microporosité, ont été déterminés par intrusion de mercure.

Les mesures ont été réalisées avec l'appareil AutoPore IV de la société Micromeritics.

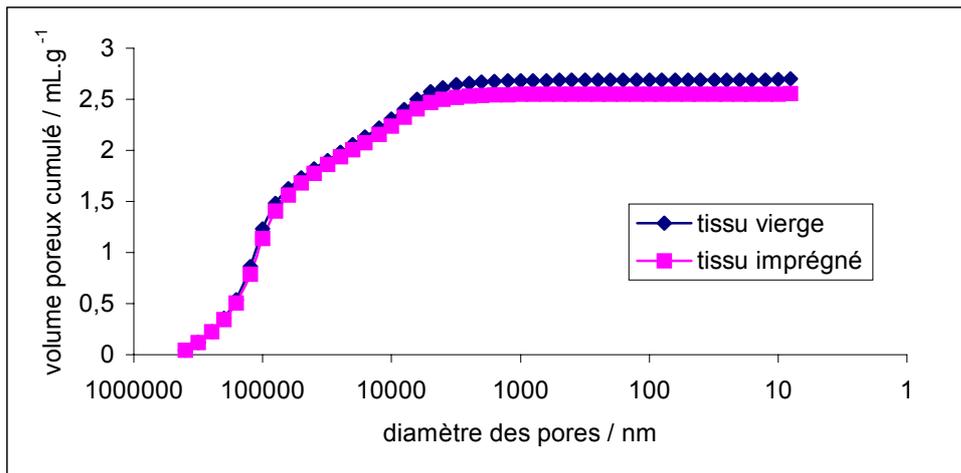


Figure B-16 : Volumes poreux spécifiques en fonction de la taille des pores pour un tissu vierge et un tissu imprégné dans une solution de concentration 10 g.L⁻¹

Les courbes représentant les volumes poreux cumulés des fibres vierges et imprégnées (figure B16) sont très voisines. L'imprégnation n'a pas modifié sensiblement les volumes mésoporeux et macroporeux des fibres pour des tissus imprégnés dans des solutions peu concentrées. Les volumes macroporeux mis en évidence par la méthode d'intrusion de mercure sont constitués des espaces inter-fibres et inter-cannelures.

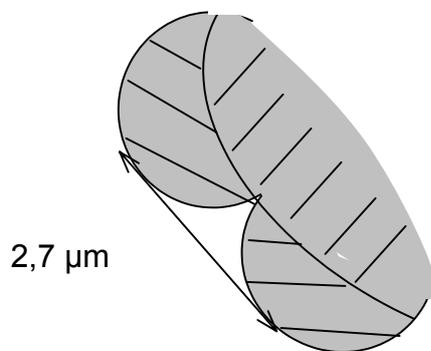


Figure B-17 : Espace inter-cannelure

I.3. Caractérisation chimique

La caractérisation chimique des tissus a pour objectif l'identification et la quantification des espèces chimiques, présentes à la surface des fibres, issues des traitements d'activation et d'imprégnation. Cette étude permettra en particulier de retracer l'histoire des tissus : mode d'activation, traitements complémentaires éventuellement subis. Les techniques d'analyse présentées ici ne constituent pas une liste exhaustive des techniques existantes et bien d'autres méthodes peuvent apporter des informations sur la chimie de surface des charbons actifs.

I.3.1. Analyse élémentaire de la surface

I.3.1.1. Par ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

L'ESCA est une technique d'analyse élémentaire qui met en évidence les éléments présents à la surface des matériaux. L'échantillon à analyser est bombardé par une source de photons. Les atomes reçoivent de l'énergie et émettent des électrons pour retrouver leur état de stabilité initial. Ces électrons acquièrent des énergies cinétiques caractéristiques qui, en première approximation, sont égales à la différence entre l'énergie du photon incident et leurs énergies de liaison sur les niveaux ionisés. Ces électrons sont ensuite séparés et comptés. La séparation se fait par discrimination énergétique.

Seuls les atomes des cinq premières couches atomiques sont détectés ; au delà, le libre parcours moyen des électrons est trop petit pour leur permettre d'atteindre l'analyseur. Le seuil de détection des éléments est de 1% en masse.

L'appareil utilisé est fabriqué par la société CAMECA, il est équipé d'un analyseur MAC 3, également de la société CAMECA.

Les éléments de surface détectés par ESCA, autres que le carbone et l'oxygène, proviennent du procédé d'activation, dans le cas de charbons actifs activés chimiquement, et d'éventuels traitements de surface.

Différents tissus ont été analysés par ESCA. Les tissus sont dégazés durant 2 heures sous air à 240°C avant analyse.

L'analyse du tissu vierge a conduit au spectrogramme figure B18 :

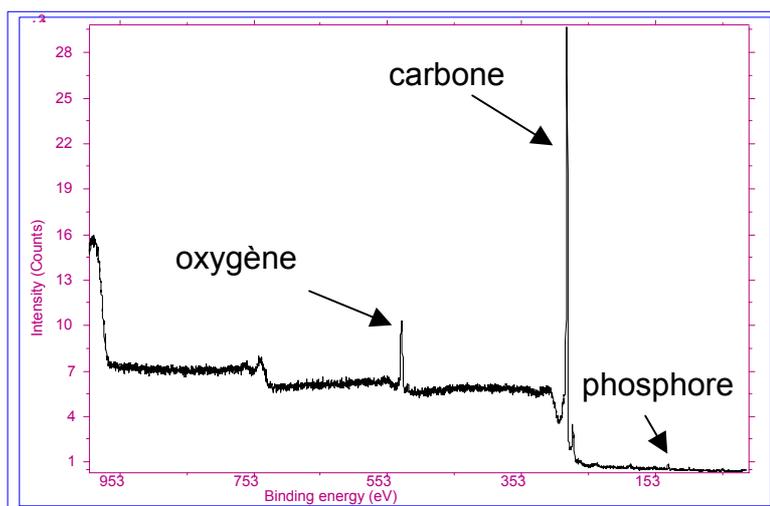


Figure B-18 : Spectrogramme du tissu vierge

Le spectrogramme ci-dessus (figure B18) met en évidence une présence très importante d'oxygène à la surface des fibres ainsi qu'une petite quantité de phosphore. L'oxygène provient des groupements de surface formés suite à l'attaque oxydante subie par les fibres lors de l'activation. Le phosphore provient probablement d'une activation chimique à l'acide phosphorique ; cette hypothèse sera confirmée par la suite.

La comparaison de ce spectrogramme avec le spectrogramme d'un tissu activé physiquement, figure B19, apporte des informations intéressantes sur la composition chimique de la surface des fibres.

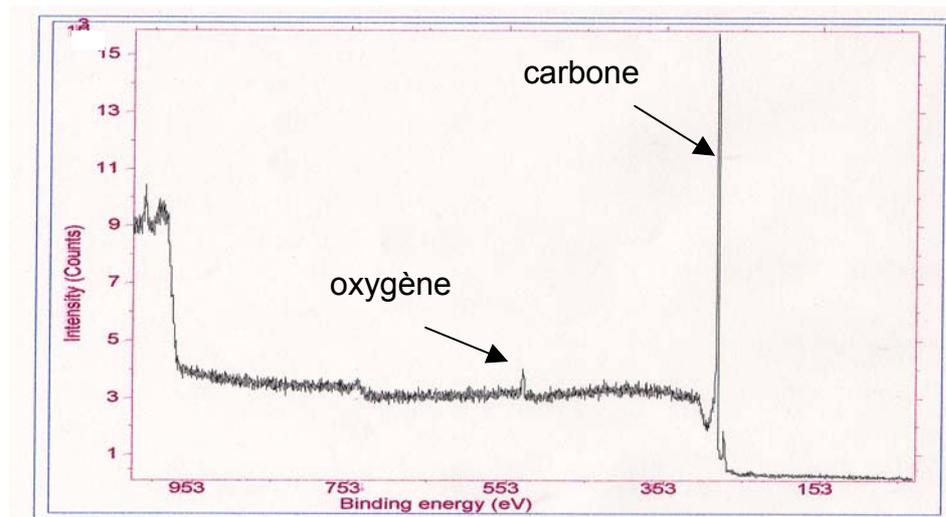


Figure B-19 : Spectrogramme d'un tissu de carbone activé physiquement au CO₂

La figure B19 correspond au spectrogramme d'une fibre de rayonne similaire au tissu étudié mais activée physiquement au dioxyde de carbone.

Les aires des pics d'un même spectrogramme sont comparables. En revanche, seul le rapport des surfaces des pics sont comparables d'un spectrogramme à l'autre.

Le rapport oxygène/carbone est de 0,24 pour le tissu étudié contre seulement 0,09, soit 2,5 fois moins, pour le tissu activé physiquement. Les groupements oxygénés de surface sont par conséquent beaucoup plus nombreux sur le tissu étudié. L'hypothèse émise sur une éventuelle activation chimique à l'acide phosphorique permettrait d'expliquer l'abondance des atomes d'oxygène à la surface de nos fibres. En effet, d'une part les groupements de surface sont généralement plus nombreux sur les tissus activés chimiquement et d'autre part une espèce phosphorée à identifier (H_3PO_4 , $2H_3PO_4, H_2O$) présente à la surface des fibres serait une importante source d'oxygène.

Afin de compléter l'analyse par ESCA des fibres, un échantillon de tissu imprégné avec KOH a également été analysé (figure B20).

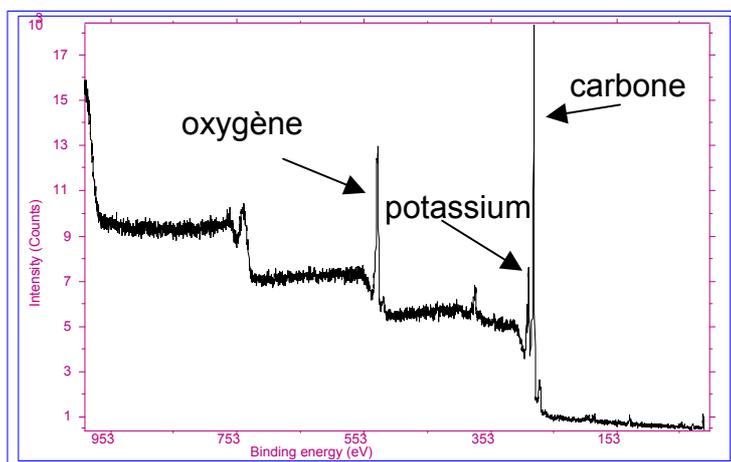


Figure B-20 : Spectrogramme d'un tissu imprégné KOH 150

Les aires et rapports d'aires des pics pour les tissus vierge et imprégné sont reportés dans les tableaux B2 et B3 respectivement.

Aire des pics / unité d'aire	Carbone	Potassium	Oxygène
Tissu vierge	625	0	153
Tissu imprégné	384	68	293

Tableau B.2 : Aire des pics des spectrogrammes ESCA des tissus vierge et imprégné

Rapport d'aires	K/C	O/C	K/O
Tissu vierge	0	0,24	0
Tissu imprégné	0,18	0,76	0,23

Tableau B.3 : Rapport des aires des pics des spectrogrammes ESCA des tissu vierge et imprégné

La présence de l'élément K à la surface du tissu imprégné (tableau B2) confirme le dépôt d'un solide contenant du potassium suite au traitement d'imprégnation. En revanche, ces résultats obtenus par ESCA posent la question de la nature de l'imprégnant déposé. En effet, si l'imprégnant est déposé sous forme de KOH alors les atomes O d'oxygène ont deux origines : les atomes présents initialement sur le tissu, notés O_i , et les atomes déposés suite au traitement d'imprégnation. Les atomes d'oxygène provenant de l'imprégnation, et les atomes K de potassium sont présents en quantités égales. Donc :

$$O = O_i + K$$

$$\text{Et } \frac{O}{C} = \frac{O_i + K}{C} = 0,42$$

Or $\frac{O}{C} = 0,76$. L'oxygène est par conséquent en excès. L'imprégnation ne se résume donc pas à un simple dépôt de KOH à la surface des fibres, le procédé est plus complexe.

1.3.1.2. Par micro-sonde

La micro-sonde est une technique d'analyse élémentaire qualitative de surface, tout comme l'ESCA. Elle se déroule dans l'enceinte du MEB et nécessite que la surface du matériau à analyser conduise correctement les électrons. Les fibres de carbone sont de bons conducteurs, l'analyse de leur surface par micro-sonde a donc été possible.

La surface des fibres a été analysée avant et après imprégnation. Lorsque le faisceau de la micro-sonde du MEB est dirigé vers les petits cristallites visibles à la surface des tissus vierges (figure B4), l'analyse élémentaire obtenue est la suivante (figure B21) :

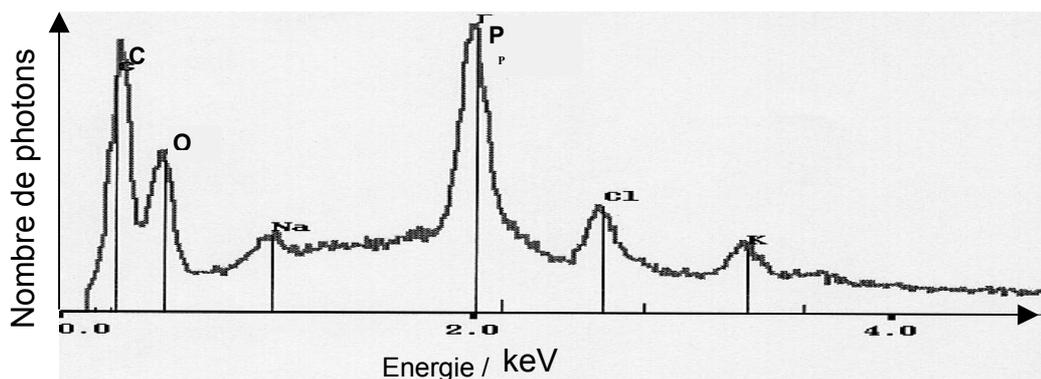


Figure B-21 : Analyse de la surface d'un tissu vierge par micro-sonde

L'élément phosphore est détecté, ce qui confirme les résultats obtenus en ESCA. Etant donné la très petite taille des cristallites, la zone de la fibre analysée par micro-sonde n'est jamais parfaitement ciblée. Ainsi le carbone détecté n'entre probablement pas dans la composition des cristallites, il s'agit certainement de carbones de structure.

Les éléments Na et Cl détectés proviennent vraisemblablement de la transpiration présente sur les mains du manipulateur. En effet, sur des fibres rincées et manipulées avec des gants de laine les éléments Na et Cl ne sont plus détectés.

L'analyse élémentaire, par micro-sonde, des cristallites visibles à la surface des fibres imprégnées (figure B22) est facilitée par la grande taille des cristallites qui permet de cibler plus précisément la zone à analyser.

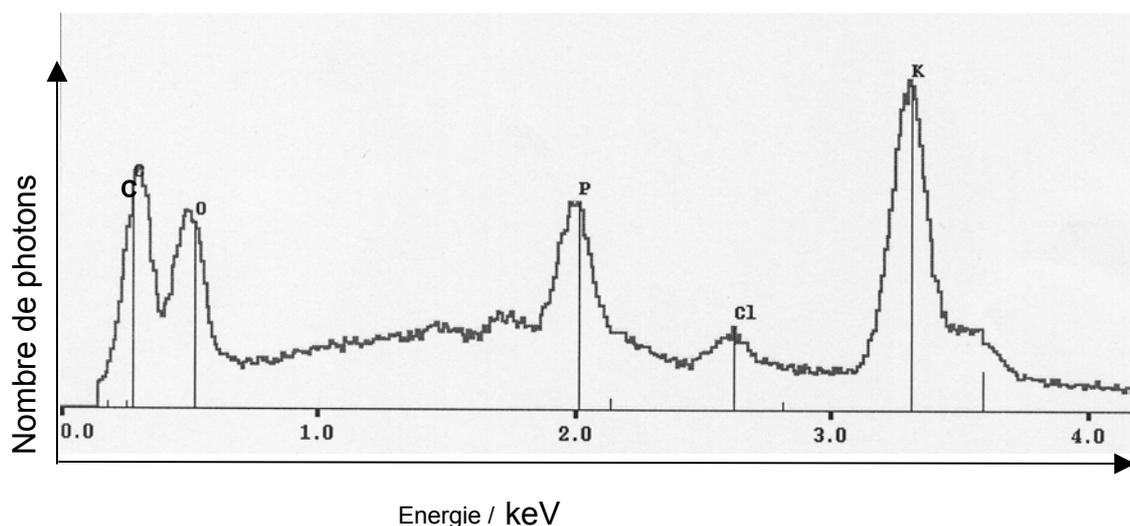


Figure B-22 : Analyse par micro-sonde de cristallites présents à la surface d'un tissu imprégné dans une solution de KOH de concentration 10 g.L⁻¹.

La micro-sonde révèle une importante présence des éléments K, C, O et P. Les cristallites visibles après imprégnation constituent donc bien un dépôt d'imprégnant à la surface des fibres.

I.3.2. Dosage des espèces ionisables de surface par chromatographie ionique

Les dosages par chromatographie ionique sont réalisés à l'aide d'un appareil Dionex DX 500. Tous les dosages sont réalisés selon le protocole suivant : le tissu à analyser est pesé et reste immergé dans 100 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 20 minutes. La solution est ensuite filtrée, pour retirer le tissu souvent délité suite à l'agitation mécanique, puis placée dans un récipient fermé hermétiquement jusqu'au moment du dosage, afin d'éviter d'éventuelles interactions entre l'air et la solution (une dissolution de CO_2 serait susceptible de provoquer la carbonatation de certaines espèces, par exemple).

Durant la phase de trempage des tissus, les espèces de surface solubles dans l'eau passent en solution. Les dosages cationique et anionique de la solution apportent donc des informations qualitatives et quantitatives sur les espèces chimiques présentes à la surface des tissus.

Suite aux résultats obtenus en ESCA et par micro-sonde, l'hypothèse d'une activation à l'acide phosphorique a été émise. L'acide phosphorique est très soluble et complètement ionisé en solution, il peut donc facilement être dosé par chromatographie ionique.

Le dosage anionique de la solution de trempage d'un échantillon de tissu vierge a effectivement révélé la présence d'ions phosphates (figure B23), confirmant ainsi l'hypothèse faite sur le procédé d'activation.

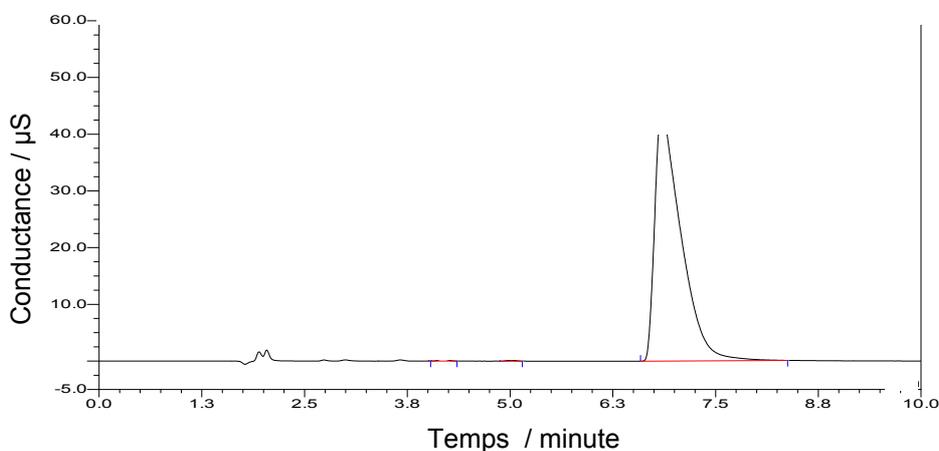


Figure B-23 : Chromatogramme du dosage anionique d'un tissu vierge

Afin de quantifier l'acide phosphorique présent à la surface des fibres, il est nécessaire de s'assurer que l'intégralité de l'acide est passée en solution au moment du dosage. Pour cela, une étude de la cinétique de re-largage a été menée à bien suivant le protocole suivant : un échantillon de tissu est immergé dans 200 mL d'eau distillée. 1 mL de cette solution est prélevé à des temps donnés puis dosé.

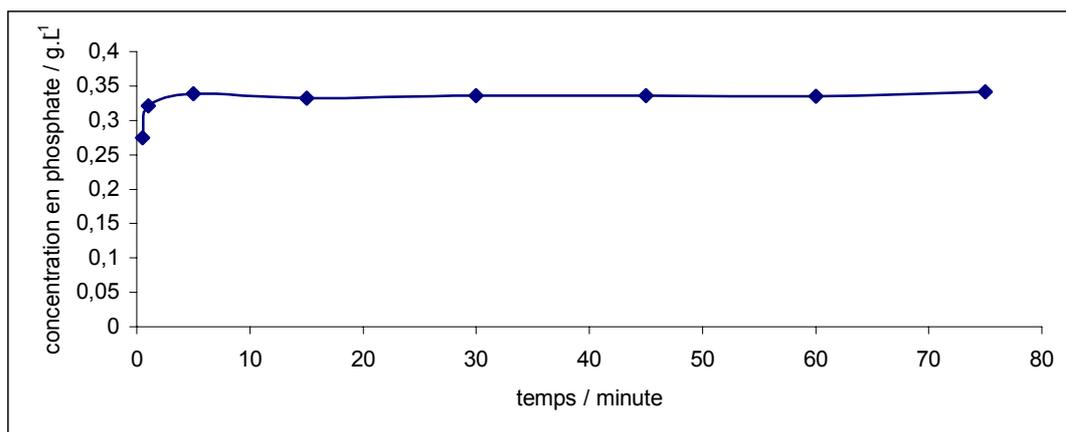


Figure B-24 : Evolution de la concentration totale en ions phosphates dans la solution de trempage dans le temps

La concentration en ions phosphates de la solution aqueuse de trempage évolue très rapidement et se stabilise à son maximum en une minute.

Le pourcentage d'éléments phosphores présents à la surface des fibres vierges est calculé à partir de la courbe figure B24, il est égal à 0,54 % en masse.

Afin de s'assurer que la stabilisation de la concentration en ions phosphates de la solution de trempage n'est pas simplement due à un équilibre entre, les concentrations en acide dans la solution, et à la surface des tissus, cette expérience de re-largage a été réalisée en doublant le volume de la solution de trempage. Les quantités d'ions phosphates déterminées dans ces conditions sont identiques.

Remarque : La colonne du chromatographe ne permet pas de distinguer les différents ions phosphates : H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . La quantité d'acide phosphorique présent sous forme moléculaire (H_3PO_4) en solution aqueuse peut être négligée. Si la solution est diluée, l'ion HPO_4^{2-} est majoritaire [2]. L'espèce dosée par chromatographie dans notre cas est par conséquent l'ion HPO_4^{2-} .

L'analyse par chromatographie ionique des espèces chimiques, solubles dans l'eau, présentes à la surface des fibres ont mis en évidence des espèces phosphatées issues du traitement d'activation. En revanche, aucune donnée ne permet de préciser la nature chimique de ces espèces phosphatées, et en particulier le degré d'hydratation de l'acide phosphorique.

Au cours de l'activation, les fibres subissent une pyrolyse à haute température (600-900°C). L'acide phosphorique est déshydraté en acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) vers 160°C, puis en acide métaphosphorique (HPO_3). A partir de 475°C, tout l'acide phosphorique s'est

décomposé en acide métaphosphorique. Après activation les fibres sont stockées à l'air et l'acide métaphosphorique se réhydrate.

La perte de masse enregistrée pour un tissu vierge rincé jusqu'à l'élimination totale des espèces phosphorées, est de 3 %. La quantité d'eau adsorbée à la surface des fibres, dans les conditions de pression partielle de vapeur d'eau et de température du laboratoire, est identique pour les tissus vierges qu'ils soient rincés ou non. La perte de masse correspond donc à l'élimination des $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\frac{0,0054}{31}$ où 31 correspond à la masse molaire du phosphore) d'espèces phosphorées présentes à la surface des fibres. La masse molaire de cette espèce est donc égale à :

$$\frac{0,03}{1,74 \cdot 10^{-4}} = 172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette masse molaire est très importante. L'espèce phosphorée présente à la surface des fibres est, par conséquent, certainement un acide phosphorique dans un état fortement hydraté (chaque molécule d'acide phosphorique serait entourée de 4 molécules d'eau).

Sur l'image MEB, figure B4, du tissu vierge, de petits cristallites sont visibles à la surface des fibres. D'une part dans l'enceinte du MEB, il règne un vide secondaire, d'autre part l'analyse élémentaire par microsonde a montré que le phosphore entrainé dans la composition de ces cristallites. Ces cristallites sont donc probablement des cristallites d'acide pyrophosphorique ou métaphosphorique.

I.3.3. Analyse des espèces cristallisées par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de surface qui permet la détermination de la nature des espèces cristallines présentes à la surface des matériaux. L'appareil utilisé pour nos analyses est un diffractomètre Siemens D 5000 équipé d'une anode de cuivre ($\lambda=0,154051 \text{ nm}$). Son seuil de détection est de 2% en volume, en moyenne. Le seuil de détection dépend de la profondeur de pénétration des rayons incidents qui lui-même varie selon les matériaux. Deux méthodes ont été testées sur nos fibres : la méthode classique de couplage $[\theta ; 2\theta]$ pour laquelle la rotation de l'échantillon (θ) est couplée à celle du compteur (2θ) ; la méthode découplée $[\alpha ; 2\theta]$ dans laquelle l'angle de l'échantillon (α) est maintenu constant. Cette méthode permet de travailler à des valeurs d'incidence α très petites (incidence faible ou rasante) et donc d'analyser la surface du matériau à des profondeurs de l'ordre de 20 à 100 nm. Cette deuxième méthode donne des

résultats plus précis. C'est donc celle qui sera utilisée pour toutes les analyses présentées par la suite.

Le protocole expérimental est le même pour tous les échantillons de tissu analysés : les échantillons sont collés sur une plaque de verre elle-même fixée sur le porte-échantillon du diffractomètre. Les échantillons ne subissent aucun conditionnement préalable à la mesure. L'analyse des fibres vierges par DRX n'a décelé aucune espèce cristallisée à la surface des fibres (figure B25) :

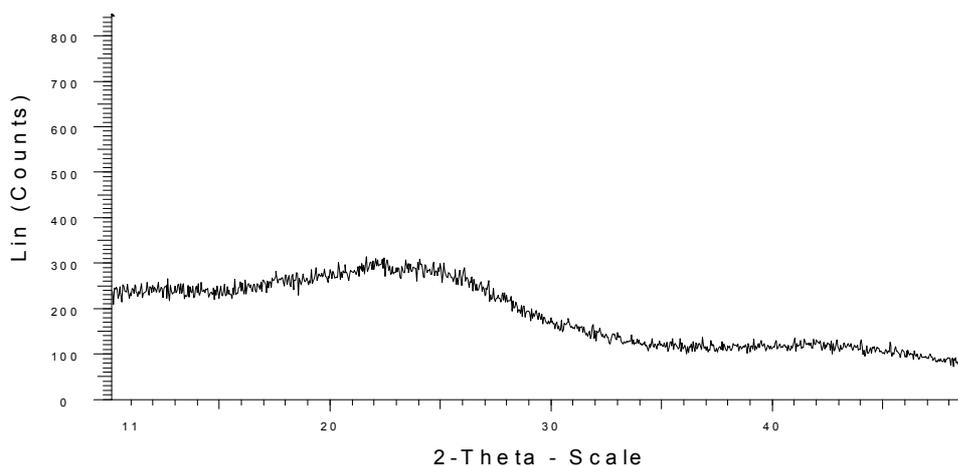


Figure B-25 : Diffractogramme d'un tissu vierge

Le diffractogramme (figure B25) est caractéristique d'un solide amorphe ne présentant aucune espèce cristallisée détectable à sa surface.

Sur le diffractogramme d'un tissu KOH 120 (figure B26) des pics caractéristiques du carbonate de potassium KHCO_3 apparaissent (lignes de positionnement des raies de KHCO_3).

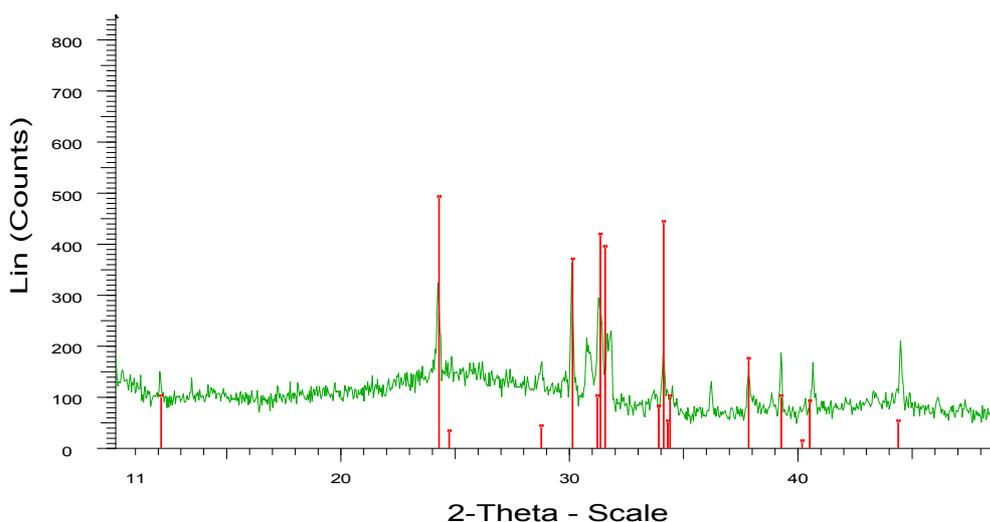


Figure B-26 : Diffractogramme d'un tissu imprégné KOH 120

L'espèce cristallisée détectée à la surface des fibres imprégnées n'est donc pas KOH mais KHCO_3 : KOH s'est donc carbonaté. La carbonatation de NaOH et KOH après imprégnation de charbons actifs est un phénomène classique souvent observé ^[3].

Le procédé d'imprégnation ne se résume donc pas à un simple dépôt d'imprégnant : il met en jeu des réactions chimiques. Le mécanisme de cette carbonatation : où et quand elle a lieu, origine du CO_2 ... sera explicité au paragraphe II.2.

I.3.4. Etude de la fixation d'eau sur les tissus

La surface des fibres de carbone se compose exclusivement d'atomes de carbone assemblés en groupements C6. Ces groupements sont très hydrophobes ^[1] et donc les fibres non activées n'adsorbent pas l'eau ^[4] : dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau la prise de masse du tissu avant activation est de 0,5%. Lors du traitement d'activation la surface des fibres est oxydée et devient hydrophile ^[5]. La surface des fibres activées se compose de groupements oxygénés polaires qui favorisent l'adsorption des molécules polaires ^[6], et de l'eau en particulier, sans pour autant entraver l'adsorption des espèces non polaires ^[7]. L'adsorption d'eau se fait par liaisons hydrogènes entre les groupements de surface et les molécules d'eau, ces dernières constituent à leur tour des sites d'adsorption pour d'autres molécules H_2O ^{[6][8]}. L'adsorption d'eau sur les charbons actifs n'est par conséquent pas une adsorption physique classique dans les pores.

Dans la bibliographie, l'adsorption d'eau à la surface des charbons actifs est décrite par de nombreux auteurs par la formation d'une solution liquide de surface ^{[9][10]}. Les isothermes d'adsorption d'eau sont généralement de type III ou V. L'eau s'adsorbe donc préférentiellement sur certains sites, qui sont les groupements oxygénés de surface. Par ailleurs, l'adsorption est multimoléculaire. L'eau adsorbée formerait des îlots autour des sites, qui se rejoindraient, lorsque la quantité d'eau augmenterait, pour former une solution superficielle ^[7].

Les fibres étudiées sont microporeuses et les micropores sont suffisamment spacieux pour accueillir des molécules d'eau. L'eau peut donc s'adsorber dans les micropores, ou former un film sur la surface externe des fibres, ces deux éventualités n'étant pas contradictoires.

L'adsorption de la vapeur d'eau à la surface de nos fibres a été étudiée afin de répondre aux questions concernant : les quantités d'eau fixées, le lieu de la fixation, l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur les quantités fixées Ces informations seront

fournies par les isothermes d'adsorption d'eau sur les fibres. Les volumes d'eau adsorbée sont déduits de la prise de masse des échantillons de tissu aux différentes valeurs de pression partielle de vapeur d'eau. Les mesures de prise de masse sont réalisées dans une thermobalance SETARAM B 24. Cette balance se compose de deux enceintes, l'une contenant l'échantillon et l'autre un contre-poids. L'enceinte contenant l'échantillon est équipée d'une double enveloppe qui permet d'imposer une température à l'intérieur de l'enceinte par simple circulation d'un fluide caloporteur. La thermorégulation du fluide (l'eau pour toutes nos expériences) est assurée par un bain thermostaté de type RC6 CS (Lauda). Les gaz sont introduits le plus loin possible de la nacelle et au plus près des parois dans l'enceinte contenant l'échantillon pour limiter au maximum les perturbations de la mesure liées à la poussée des gaz et pour favoriser une température homogène dans l'écoulement, égale à celle imposée dans l'enceinte. Les variations de masse enregistrées par la balance sont collectées par un logiciel Setaram : setsoft 2000.

Afin de réaliser des isothermes d'adsorption d'eau, un échantillon de tissu est pesé puis introduit dans la nacelle de la balance. L'échantillon est dégazé à 25°C sous vide secondaire grâce à deux pompes, une pompe à palette de modèle PT 150/4 (Leybovac) qui conduit à un vide primaire (100 Pa), et une pompe turbomoléculaire de type 969-93963 (Varian), permettant d'atteindre un vide de 10^{-4} Pa (spécification du constructeur). Afin d'éviter tout refoulement de gaz, des pompes à vide vers la balance, après le dégazage, une vanne de type VAT isole le bloc de pompage du reste de la balance.

Lorsque la masse de l'échantillon est stabilisée, la pression est ramenée à 1 bar dans la balance avec de l'azote sec fourni par l'Air Liquide. L'azote sec est alors introduit dans la balance en dynamique, au débit requis par l'expérience. Une fois la masse stabilisée, le suivi de la prise de masse sous vapeur d'eau débute. Cette dernière étape est importante car lorsque le gaz est introduit en dynamique sous la nacelle, il exerce une poussée, qui allège l'échantillon, et qui doit être prise en compte dans les calculs de variations de masse. Les débits des gaz introduits dans la balance sont contrôlés par des débitmètres massiques de modèle 5850 TR (Brooks). La vapeur d'eau est introduite dans l'azote par 'léchage' ; l'azote traverse un flacon d'eau distillée lui-même immergé dans un bain thermostaté Julabo F25 (Amlabo). La pression partielle de vapeur d'eau est déterminée par la température du bain thermostaté et contrôlée par un hygromètre Transmicor T24 (Coreci). Les données de l'hygromètre sont collectées par un enregistreur thermique numérique universel Sefram 8400. Les débits des gaz introduits dans la balance doivent être suffisamment élevés pour que la diffusion de la vapeur d'eau vers la surface de l'échantillon ne soit pas un facteur limitant de l'adsorption.

La courbe type, de variations de masse au cours du temps, d'un tissu balayé par un flux d'azote avec une pression partielle de vapeur d'eau croissante, puis décroissante, présente l'allure de la courbe figure B27 :

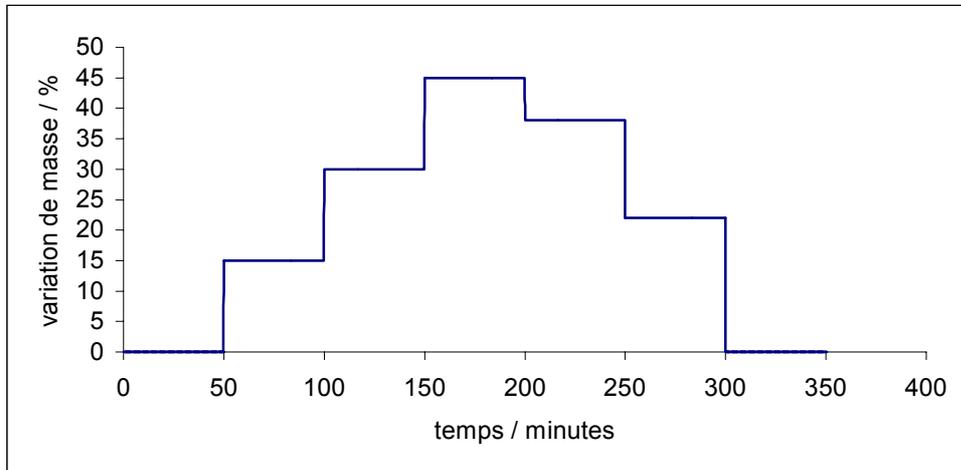


Figure B-27 : Variation de masse en fonction du temps d'un tissu soumis à des pressions partielles de vapeur d'eau variables, à température constante

La masse varie par paliers qui correspondent aux paliers de pressions partielles de vapeur d'eau du gaz qui traverse le tissu. L'équilibre (la masse n'évolue plus) est généralement atteint au bout d'une heure.

Les isothermes d'adsorption d'eau, à une température donnée, se construisent à partir des courbes de variations de masse au cours du temps, et des courbes de variations de pression partielle.

Afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure des quantités d'eau fixée, trois isothermes à 10°C sont réalisées dans des conditions rigoureusement identiques : même tissu, même température, même débit des gaz. La moyenne des trois mesures conduit à la courbe figure B28; les barres d'erreur matérialisent les deux valeurs extrêmes obtenues pour chacun des points.

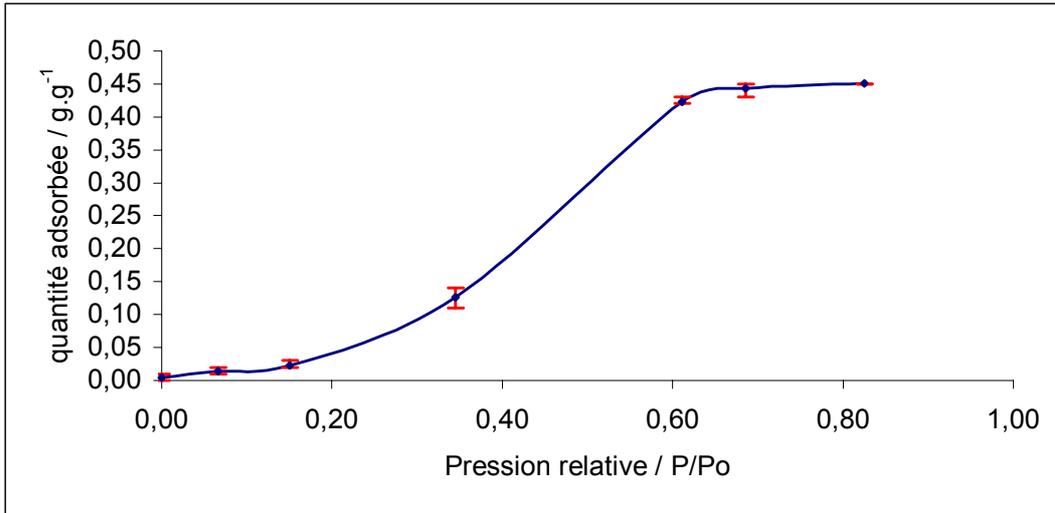


Figure B-28 : Isotherme 10°C d'adsorption d'eau sur un tissu vierge

Les barres d'erreur sont de très faible amplitude, l'incertitude sur la mesure est de 1%.

L'isotherme d'adsorption d'eau à 23°C est représentée sur la figure B29 :

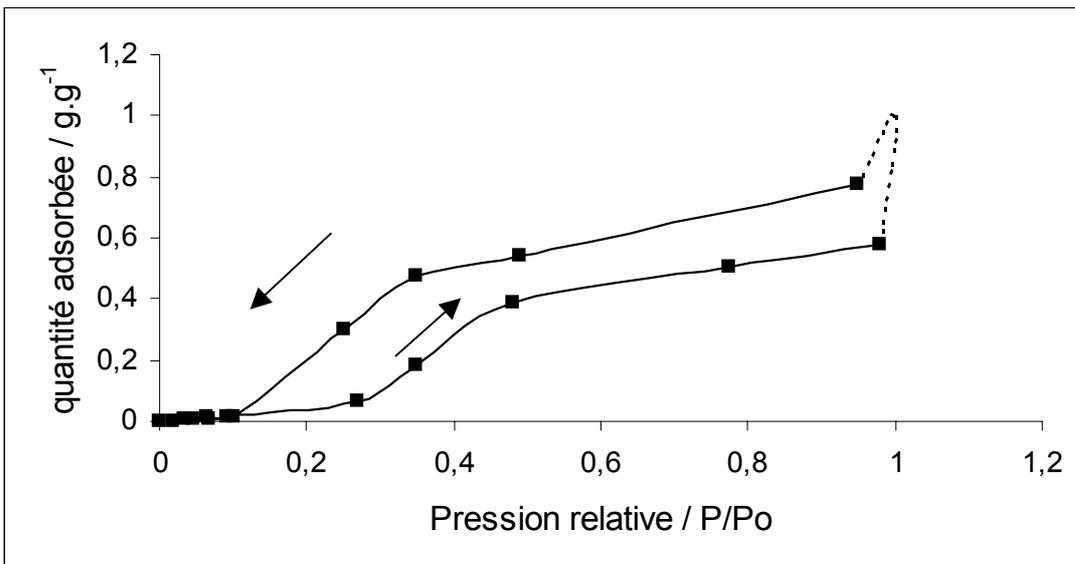


Figure B-29 : Isotherme 23°C d'adsorption d'eau sur un tissu vierge

L'isotherme d'adsorption, figure B29, est de type V (selon la classification de Brunauer-Deming- Deming-Teller, détaillée dans l'annexe 4) : aux faibles pressions, les quantités d'eau adsorbée sont très faibles. Lorsque la pression d'eau augmente, les quantités adsorbées augmentent également.

La partie de la courbe représentée en pointillés n'a pas de réalité physique dans la mesure où lorsque la pression partielle de vapeur d'eau approche de la saturation, l'eau condense en tout point froid, en particulier sur la nacelle qui supporte l'échantillon. Par conséquent, la prise de masse enregistrée ne peut être attribuée à l'adsorption de l'eau sur les fibres. Pour

obtenir la partie de la courbe correspondant aux fortes valeurs de pression relative, il faudrait tracer une isotherme à blanc, c'est-à-dire sans échantillon, et déterminer ainsi la contribution de la condensation sur la nacelle aux prises de masse enregistrées aux fortes valeurs d'humidités relatives.

La présence de la boucle d'hystérésis à la désorption témoigne d'une adsorption multimoléculaire avec, probablement, de la condensation. Cette boucle d'hystérésis semble de type H4, caractéristique des pores en fente. Les micropores, les espaces entre les cannelures et les fibres sont en fente, la forme de la boucle d'hystérésis n'est donc pas aberrante.

L'isotherme d'adsorption d'eau à la surface des fibres étudiées est conforme aux isothermes recensées dans la bibliographie, elle est de type V. L'eau s'adsorbe préférentiellement sur les sites oxygénés de surface et l'adsorption est multimoléculaire. Les fibres sont composées exclusivement de micropores et de macropores, constitués de l'espace inter-fibres et des cannelures.

Les différentes isothermes d'adsorption obtenues pour le tissu vierge sont représentées sur la figure B30 :

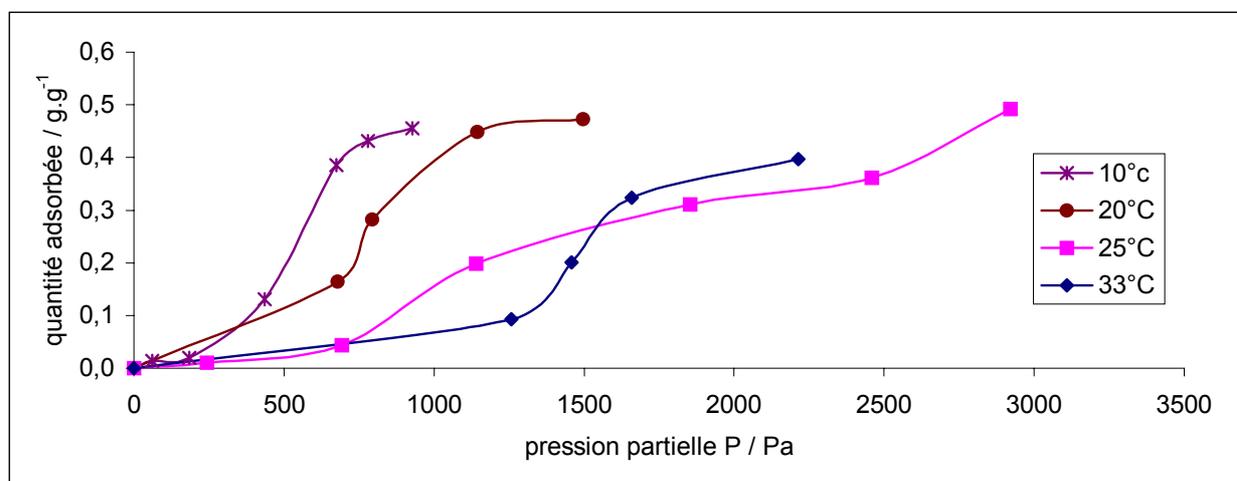


Figure B-30 : Isothermes d'adsorption d'eau sur un tissu vierge

Les isothermes, figure B30, sont toutes de type V, selon la classification BDDT, caractéristiques des faibles interactions entre gaz et solide. Les isothermes d'adsorption d'eau sur charbons actifs disponibles dans la littérature ont par ailleurs des allures tout à fait similaires [8, 11].

Dans le tableau B4 sont reportées les quantités d'eau fixée sur le tissu vierge aux différentes températures, pour une pression partielle de vapeur d'eau de 900 Pa.

T / °C	10	20	25	33
quantité spécifique d'eau adsorbée / g.g ⁻¹	0,45	0,34	0,13	0,06

Tableau B.4 : Volumes d'eau adsorbée pour différentes températures dans des conditions isobares (P_{H2O} = 900 Pa)

Pour une même pression partielle de vapeur d'eau, le volume d'eau adsorbée est d'autant plus important que la température est basse. Ce résultat était prévisible du fait de l'exothermicité de la fixation d'eau à la surface des fibres de carbone activées. On remarque sur la figure B30, que toutes les isothermes tendent vers des quantités d'eau fixée voisines. Ce qui signifie que si le volume d'eau fixée, pour une pression partielle de vapeur d'eau donnée, varie avec la température, la quantité d'eau adsorbée à saturation, est elle pratiquement indépendante de la température. A saturation (lorsque l'humidité relative avoisine les 100% à la température considérée), le volume d'eau fixée V_s est de 0,50 cm³.g⁻¹. Si nous partons de l'hypothèse que toute l'eau s'adsorbe sur la surface externe des fibres sans pénétrer dans les micropores, la connaissance de la surface des fibres et du nombre de fibres par unité de masse de tissu permettrait de calculer l'épaisseur de la solution de surface. Partons de l'hypothèse que l'eau remplit pour commencer l'espace inter-cannelure et calculons le volume d'eau que cela représenterait.

Le volume linéique V_{cl} contenu entre deux cannelures voisines est égal à :

$$V_{cl} = d \times \frac{d}{2} - \frac{\pi}{2} \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad V_{cl} = 7,8 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$$

Avec d le diamètre d'une cannelure.

Le volume spécifique V_{cg} (volume de vide par unité de masse de tissu) de vide entre les cannelures est égal à :

$$V_{cg} = n \times L_{fg} \times V_{cl}$$

où n est le nombre de cannelures par fibres et L_{fg} la longueur de fibres par unité de masse de tissu.

$$V_{cg} = 8,05 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Donc les cannelures ne peuvent contenir que 16 % de la quantité totale d'eau fixée.

Considérons que les 84% du volume d'eau total recouvrent la surface externe des fibres et calculons l'épaisseur d'eau e_{sol} que cela représenterait.

$$0,84 \times 0,5 \cdot 10^{-6} = \left[\left(e_{sol} + \frac{D_f}{2} \right)^2 - \left(\frac{D_f}{2} \right)^2 \right] \times \pi \times L_{fg}$$

Où D_f représente le diamètre de fibres.

Soit $e_{sol}=1,2 \mu m$.

Cette épaisseur est suffisamment importante pour envisager une solution d'eau sur la surface, solution représentée sur la figure B31.

Calculons maintenant l'espace inter-fibres. Si les fils étaient pleins, les fibres auraient un diamètre de :

$$\sqrt{4 \times \frac{l_F \times e_F}{\pi \times n_f}} = 19,6 \mu m$$

Avec l_F et e_F respectivement la largeur et l'épaisseur des fils et n_f le nombre de fibres par fil.

Or le diamètre des fils est égal à $13 \mu m$ donc la distance séparant 2 fibres est en moyenne de $6,6 \mu m$. En admettant que l'épaisseur cumulée des couches d'eau recouvrant deux fibres voisines est de $2,4 \mu m$. L'eau ne remplirait donc qu'un tiers de l'espace inter-fibres.

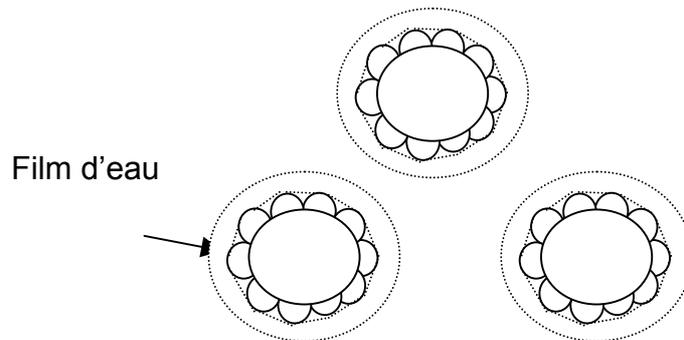


Figure B-31 : Modèle de film d'eau à la surface des fibres. Le volume des ponts n'est pas compté

L'étude de l'adsorption d'eau sur des tissus imprégnés dans des solutions d'hydroxyde de potassium de concentration 10 g.L^{-1} a conduit à des isothermes très voisines de celles obtenues avec les tissus vierges.

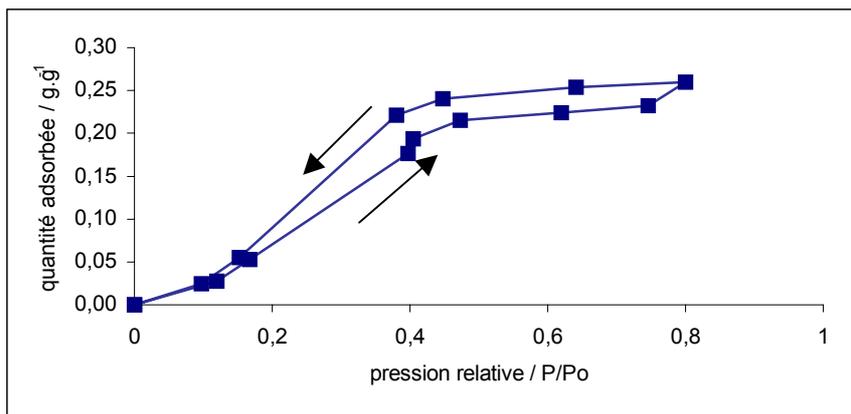


Figure B-32 : Isotherme à 15°C d'adsorption d'eau sur un tissu imprégné KOH 10

L'isotherme tracée sur la figure B32 présente les mêmes caractéristiques que son homologue pour un tissu vierge : isotherme de type V avec présence d'une hystérésis. L'imprégnation ne modifie donc pas le comportement des tissus vis à vis de l'eau. Pour confirmation, plusieurs isothermes ont été réalisées sur des tissus imprégnés dans des solutions de concentration 10 g.L^{-1} (figure B33) :

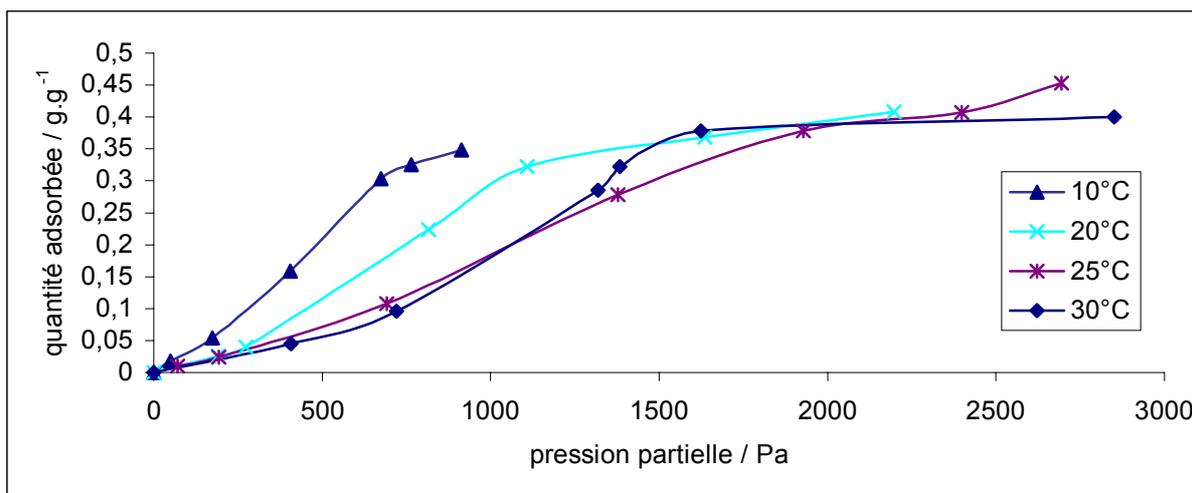


Figure B-33 : Isothermes d'adsorption d'eau sur un tissu imprégné KOH 10

Les volumes d'eau fixée sur les tissus pour une pression partielle de vapeur d'eau de 900 Pa sont reportés dans le tableau B5 :

Isotherme / °C	10	20	25	30
quantité adsorbée / g.g ⁻¹	0,35	0,24	0,18	0,15

Tableau B.5 : Volumes spécifiques d'eau adsorbée pour les différentes températures dans des conditions isobares ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 900 \text{ Pa}$)

Les conclusions sur l'évolution des volumes d'eau adsorbée en fonction de la température sont les mêmes pour les tissus imprégnés que pour les tissus vierges. Une partie des

molécules d'eau investit les micropores, le reste s'adsorbe sur la surface externe et forme un film d'eau de surface.

I.3.5. Analyse des groupements de surface

I.3.5.1. pH-métrie

La mesure du pH de surface des charbons actifs donne une première indication sur la nature acido-basique des espèces présentes. Le protocole expérimental qui conduit à cette mesure est le suivant : un échantillon de tissu est pesé puis immergé pendant 20 heures dans de l'eau distillée sous agitation magnétique, la solution est ensuite filtrée pour en retirer les fibres. Au cours du trempage, les espèces de surface solubles passent en solution. Ainsi, la mesure du pH de la solution nous renseigne sur la nature acido-basique des espèces chimiques de surface.

Les pH des tissus vierge et imprégnés sont reportés dans le tableau B6 :

Concentration de la solution d'imprégnation / g.L ⁻¹	0	10	50	100
pH	4	9,2	9,5	9,6

Tableau B.6 : Evolution du pH de la solution de trempage des tissus avec la concentration de la solution d'imprégnation

Le pH du tissu vierge est de 4. Les espèces phosphorées présentes à la surface des fibres sont responsables de cette acidité. Les pH des tissus imprégnés sont en revanche basiques du fait de la présence de l'imprégnant.

Le pH de la surface des tissus imprégnés est de 9 environ. La zone de prédominance des ions HCO_3^- est comprise entre les pH 6,37 et 10,25 ; ce résultat de pH confirme donc la présence de l'espèce KHCO_3 à la surface des fibres. Des détails sur les zones de prédominance des ions carbonates sont disponibles dans l'annexe 5.

1.3.5.2. Thermodésorption

La thermodésorption est une technique d'analyse de la chimie de surface des charbons actifs basée sur l'identification des espèces désorbées par un solide soumis à un gradient de température.

L'échantillon à analyser est introduit dans une microbalance reliée à un analyseur de gaz. L'enceinte de la balance est chauffée et balayée par un flux de gaz inerte qui entraîne les gaz désorbés jusqu'à l'analyseur qui enregistre, au cours du temps, la masse et la nature des gaz désorbés.

Les chercheurs étudient la thermodésorption et cherchent à établir des liens entre la nature des groupements de surface et les températures de désorption des gaz. Pour des charbons activés physiquement, n'ayant subi aucun traitement chimique particulier, c'est-à-dire pour des charbons dont la surface ne présente aucune espèce chimique autre que les groupements de surface issus de l'activation, les interprétations possibles des thermogrammes sont nombreuses. L'eau physisorbée désorbe vers 127°C ^[12] (sous une pression partielle de vapeur d'eau de l'ordre du ppb). Les groupements carboxyliques se décomposent en carboxyles anhydres et les phénols en CO_2 et H_2O entre 250 et 260°C . Les lactones désorbent sous forme de CO_2 à 440°C et 700°C , les quinones à 190°C et 520°C sous forme de CO . Enfin, un pic de CO à 630°C correspond aux quinones et celui à 930°C aux pyranes^[12]. Plus généralement, les départs de CO_2 avant 400°C correspondent à la désorption des groupements carboxyliques, après 400°C à la désorption des lactones. Les départs de CO avant 980°C sont caractéristiques des carbonyles, après 980°C des pyranes^[10]. Entre 530°C et 1030°C les groupements phénols et pyranes se décomposent en CO ou CO et CO_2 ^[9].

La thermodésorption des fibres a été réalisée dans une balance Netzsch TG 209 couplée à un analyseur infra-rouge Bruker equinox 55. Les fibres thermodésorbées sont des fibres vierges ou imprégnées dans des solutions de diverses concentrations. Les échantillons sont introduits dans la balance, thermorégulée à 30°C , puis soumis à une rampe de température de $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 900°C , sous balayage d'argon. L'argon est fourni en réseau par l'Air Liquide.

Les thermogrammes sont représentés sur les figures B34 à B36 :

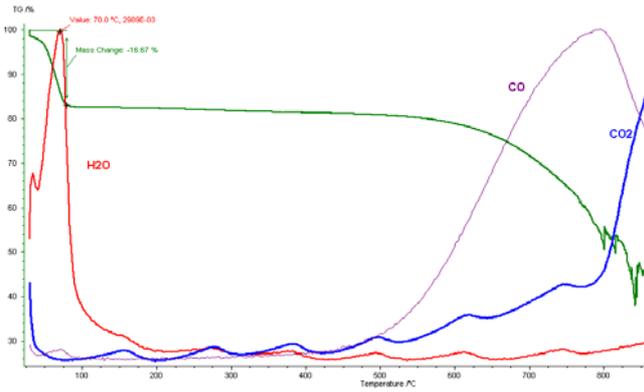


Figure B-34 : Thermogramme de fibres vierges

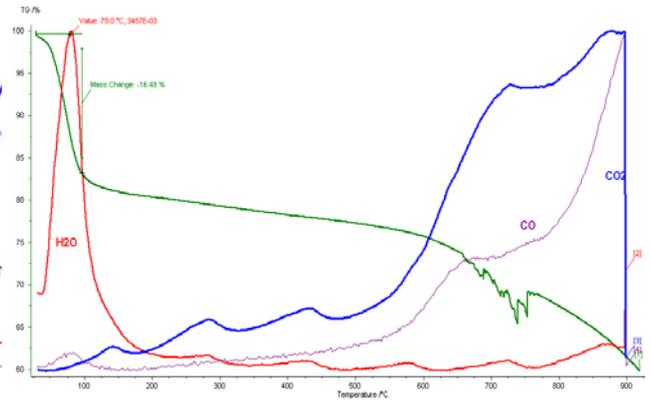


Figure B-36 : Thermogramme de fibres imprégnées KOH 10

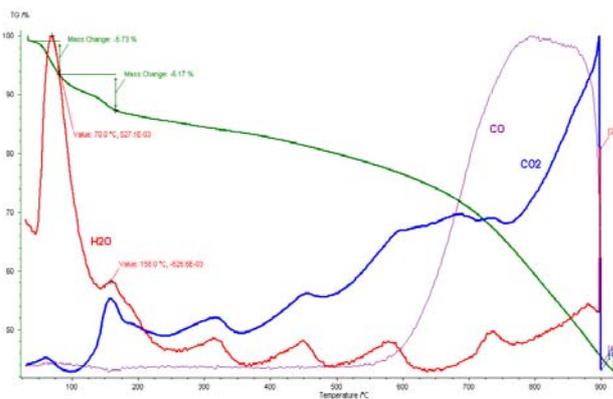


Figure B-35 : Thermogramme de fibres imprégnées KOH 150

Sur les thermogrammes, les pics ne sont pas comparables car les gaz désorbés n'ont pas des coefficients d'absorbance identiques ; seule la présence des pics compte, pas leur amplitude. En revanche, la quantité d'espèce désorbée est reliée à la perte de masse générée par le départ du gaz. La courbe de variation de masse donne donc des informations quantitatives sur les gaz désorbés. Les thermogrammes (figures B34 à B36) débutent tous par un départ d'eau vers 100°C. Cette eau provient de la désorption de l'eau physisorbée et de la déshydratation de l'acide phosphorique présent à la surface des fibres. En effet, le thermogramme d'une fibre de même origine, mais activée physiquement, ne présente pas un départ d'eau aussi important. Les variations de masse occasionnées par ce départ d'eau ne sont pas comparables entre les différents thermogrammes, parce que le temps séparant l'introduction de l'échantillon dans la balance et le début de l'acquisition n'est pas identique pour tous les échantillons. Or une fois dans la balance, l'échantillon est balayé par de l'argon à 30°C et il a été vérifié par gravimétrie que dans ces conditions la désorption d'eau commence. Le thermogramme, figure B35, présente une singularité à 158°C, qui se

manifeste par des dégagements simultanés d'eau et de CO₂. Ces dégagements ont probablement pour origine la décomposition de KHCO₃ en K₂CO₃ selon la réaction de décomposition suivante :



D'après la littérature, KHCO₃ se décompose à 150°C +/- 50°C sous une pression de 1 atm (de CO₂ et H₂O). Nous avons étudié la faisabilité de cette réaction, sur le plan thermodynamique, à 158°C sous argon.

Etude thermodynamique de la décomposition de KHCO₃ (Source des données thermodynamiques^[13]).

Le calcul de l'enthalpie libre : Δ_rG de la réaction permettra de savoir si la décomposition de KHCO₃ en K₂CO₃ a lieu à 158°C sous balayage d'argon. L'argon est fourni par l'Air Liquide, les teneurs en H₂O et CO₂ sont respectivement garanties inférieures à 5 ppm et de l'ordre du ppb. C'est à dire P_{H₂O} ≤ 0,5 Pa et P_{CO₂} ≤ 10⁻⁴ Pa

$$\Delta_r G_{431K, \text{balance}} = \Delta_r G_{431K}^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0^2} \quad P_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

Calcul de ΔG_{431K}⁰ de la réaction

$$\Delta_r G_{431K}^0 = \Delta_r H_{431K}^0 - T \Delta_r S_{431K}^0$$

Calcul de Δ_rH_{431K}⁰ et Δ_rS_{431K}⁰

Pour chaque constituant : CO₂, H₂O, KHCO₃ et K₂CO₃ :

$$H_{431K}^0 = H_{298K}^0 + \int_{298}^{431} C_p dT$$

$$S_{431K}^0 = S_{298K}^0 + \int_{298}^{431} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta_r H_{431K, \text{réaction}}^0 = H_{431K, \text{CO}_2}^0 + H_{431K, \text{H}_2\text{O}}^0 + H_{431K, \text{K}_2\text{CO}_3}^0 - 2 H_{431K, \text{KHCO}_3}^0$$

$$\Delta_r S_{431K, \text{réaction}}^0 = S_{431K, \text{CO}_2}^0 + S_{431K, \text{H}_2\text{O}}^0 + S_{431K, \text{K}_2\text{CO}_3}^0 - 2 S_{431K, \text{KHCO}_3}^0$$

$$\boxed{\Delta_r G_{431K}^0 = 2787 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Calcul de Δ_rG_{431K, balance}

Prenons pour conditions dans la balance, P_{H₂O} = 0,5 Pa et P_{CO₂} = 10⁻⁴ Pa, valeurs maximales susceptibles de stabiliser KHCO₃.

$$\Delta_r G_{431K, \text{balance}} = 2787 + 8,31 \times 431 \times \ln \frac{0,5 \cdot 10^{-4}}{10^{10}}$$

$$\boxed{\Delta_r G_{431K, \text{balance}} = -115153 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Δ_rG_{431K, balance} < 0 donc dans les conditions de la balance, KHCO₃ devrait forcément se décomposer en K₂CO₃.

La décomposition est même thermodynamiquement possible pour des températures inférieures.

En effet, soit T_i la température à partir de laquelle la décomposition est thermodynamiquement possible ; c'est à dire la température pour laquelle $\Delta_r G_{431K, balance} = 0$.

En supposant que $\Delta_r H_{T, réaction}^0$ et $\Delta_r S_{T, réaction}^0$ varient peu en fonction de la température alors :
 $\Delta_r H_{431K, réaction}^0 = \Delta_r H_{T_i, réaction}^0$ et $\Delta_r S_{431K, réaction}^0 = \Delta_r S_{T_i, réaction}^0$.

$$\text{Donc : } T_i = \frac{-\Delta_r H_{T_i, réaction}^0}{R \ln\left(\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}}{P_0^2}\right) - \Delta_r S_{T_i, réaction}^0} \quad \text{soit } T_i = 240 \text{ K} = -33^\circ\text{C}$$

La décomposition est par conséquent possible d'un point de vue thermodynamique, dans les conditions de pression de la balance, pour des températures largement inférieures à 158°C , température à laquelle la décomposition est effectivement observée. La cinétique de la réaction est probablement lente par rapport à la vitesse de montée en température, $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ce qui explique la décomposition tardive de KHCO_3 à 158°C .

Sur le thermogramme correspondant au tissu vierge (figure B34), on observe un départ de CO vers 780°C . Un dégagement de CO à cette température est caractéristique des groupements phénols, carbonyles ou pyranes. Le pic de CO se retrouve sur les thermogrammes des tissus imprégnés (un peu décalé pour le tissu KOH 10). L'imprégnation altère donc peu la nature des groupements de surface.

Sur les trois thermogrammes un départ de CO_2 est observé à partir de 800°C , dégagement caractéristique des lactones, des phénols et des pyranes.

Ces départs de CO et CO_2 sont importants, ils s'accompagnent d'une forte perte de masse de l'échantillon.

Les groupements phénols ou carbonyles, lactones et pyranes constituent l'essentiel des groupements de surface des fibres de carbone étudiées. Par ailleurs, le traitement d'imprégnation ne semble pas altérer les groupements de surface.

Concernant l'imprégnant, il change de nature lorsque la température augmente, KHCO_3 se décompose en K_2CO_3 :

1.3.5.3. Dosage de Boëhm

Le dosage de Boëhm est une technique classique de qualification et quantification des groupements de surface acides et basiques présents à la surface des charbons actifs quelle que soit leur mise en forme^[14]. Cette méthode consiste à neutraliser les groupements acides et basiques de la surface des charbons, par des solutions basiques et acides respectivement. La quantité de groupements présents à la surface est obtenue par différence entre les quantités d'acides ou de bases dosés en solution, avant et après

immersion du tissu. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant différentes bases de forces différentes. Ainsi, la soude permet de doser tous les groupements acides exceptés les groupements carbonyles, le carbonate de disodium neutralise les groupements carboxyles et lactones, l'hydrogénocarbonate de sodium neutralise les carboxyles uniquement. L'éthylate de sodium permet de doser les groupements carbonyles. L'acide chlorhydrique neutralise quant à lui tous les groupements basiques. Les tissus sont imprégnés dans des solutions basiques, par conséquent, les groupements acides nous importent plus que les groupements basiques.

▪ Protocole expérimental :

- ❖ Préparation de quatre solutions de 50 mL des cinq produits : NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, HCl de concentration 0,05 mol.L⁻¹,
- ❖ 1g de tissu de charbon actif est introduit dans chaque solution,
- ❖ les solutions sont agitées pendant 20 heures, afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface du tissu ont réagi,
- ❖ dosage des quatre solutions (le tissu a été au préalable retiré des solutions), les solutions basiques sont dosées avec l'acide chlorhydrique 0,05 mol.L⁻¹, la solution acide avec la soude 0,05 mol.L⁻¹.

Les dosages sont suivis par pH-métrie.

L'éthylate de sodium est un produit rare, cher et dangereux à manipuler, aussi les groupements carbonyles n'ont pas été dosés.

Notations et formules utilisées pour les calculs du nombre de groupements présents à la surface des tissus :

N_g : quantité de groupements par gramme de tissu de charbon actif,

v_e : volume d'acide chlorhydrique ou de NaOH versé à l'équivalence,

c_e : concentration de la solution d'HCl ou de NaOH,

v : volume de la solution à doser,

c : concentration de la solution à doser,

v_{ig} : volume de la solution de départ,

c_i : concentration de la solution de départ.

A l'équivalence :

$$c_e v_e = c v$$

$$\text{d'où } c = \frac{c_e v_e}{v}$$

$$N_g = (c_i - c) \times v_{i_g}$$

Cette méthode de dosage des groupements de surface ne peut pas être appliquée, telle qu'elle est décrite ici, aux tissus ou autres charbons actifs activés chimiquement avec des agents oxydants acides ou basiques. En effet, la surface des charbons actifs activés chimiquement est modifiée par l'agent oxydant. Si cet agent est une base ou un acide, il sera dosé en même temps que les groupements de surface, le dosage n'aura par conséquent pas de signification sauf si la quantité d'agent oxydant est connue.

Donc, pour appliquer la méthode du dosage de Boëhm à des tissus activés chimiquement il est nécessaire de rincer ou de doser séparément l'agent oxydant.

Afin de doser les groupements de surface présents sur les fibres une procédure de rinçage a été mise en place. Elle consiste en trois rinçages successifs de 10 minutes, dans de l'eau distillée. Le dosage anionique par chromatographie ionique montre que le dernier bain ne contient plus d'acide phosphorique, preuve de l'efficacité du rinçage. Les forces qui relient les groupements de surface, issus de l'activation, aux fibres sont suffisamment fortes, liaisons de valence, pour que ces espèces soient suffisamment résistantes et ne soient pas altérées par le rinçage.

▪ Résultats

- Dosage des groupements carboxyles

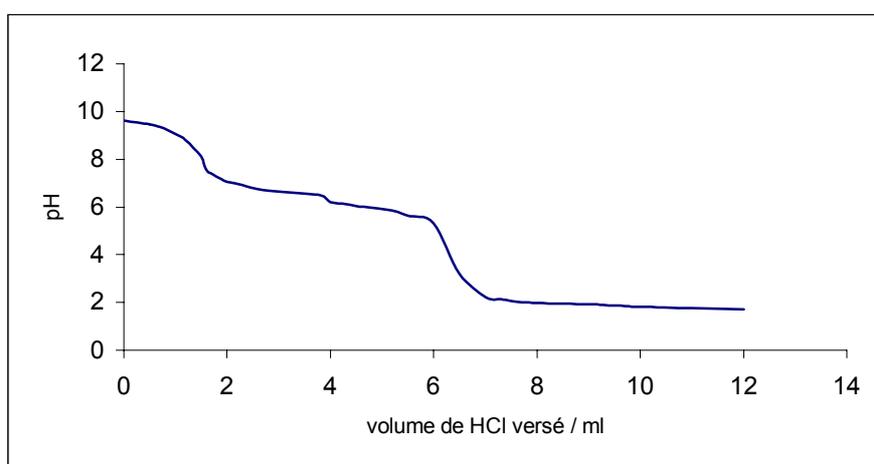


Figure B-37 : Dosage de la solution de NaHCO₃

HCO_3^- est un ampholyte donc le pH de solution est fixé et vaut :

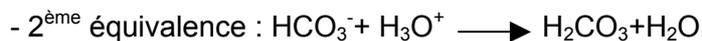
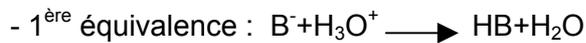
$$\frac{1}{2}(\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2) = \frac{1}{2}(6,37 + 10,25) = 8,3 \quad \text{pKa}_1 \text{ et } \text{pKa}_2 \text{ représentant respectivement la}$$

première et la seconde acidité de H_2CO_3 .

Or, avant le début du dosage, le pH de la solution vaut 9,5 ce qui révèle la présence en solution d'une base plus forte, probablement issue des groupements basiques du tissu. Appelons B^- cette base.

Le premier saut de pH correspond probablement au dosage de cette base plus forte. Donc, la deuxième équivalence est celle à prendre en compte pour le dosage des HCO_3^- . La première équivalence se situe vers $\text{pH}=8$; à ce point précis, on est en présence de la solution d'ampholyte.

Réactions mises en jeu :



Première équivalence : $v_{e1} = 1,35 \text{ mL}$

D'où : $c_1 = \frac{1,35 \times 0,05}{10} = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (c_1 étant la concentration en base B^- de la solution de KHCO_3)

Deuxième équivalence : $v_{e2} = 6,35 - 1,35 = 5 \text{ mL}$

$$c = \frac{5 \times 0,05}{10} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quantité de groupements carboxyles :

$$n = (0,05 - 0,025) \times 0,05$$

$$\boxed{n = 1,25 \text{ mmol.g}^{-1}}$$

- Dosage des groupements lactones

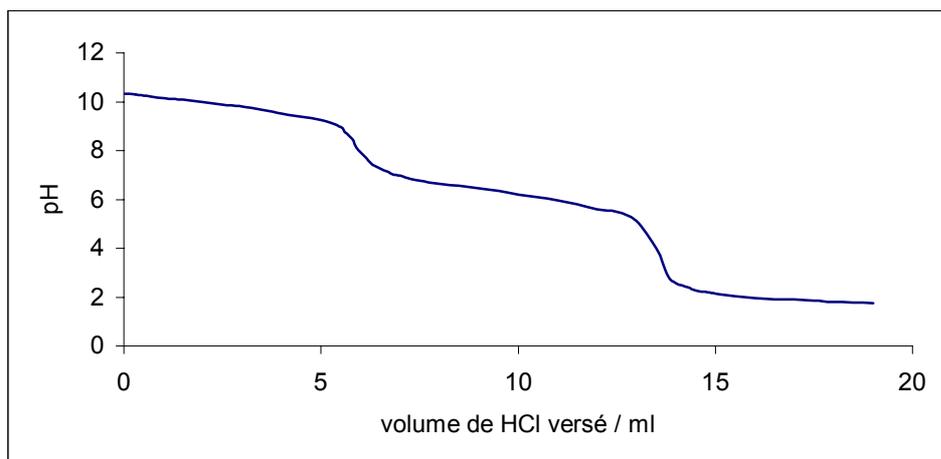
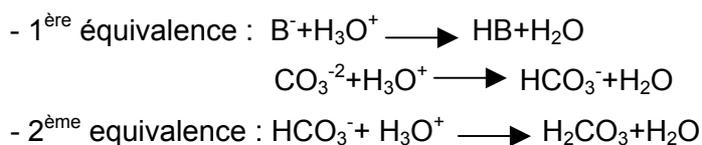


Figure B-38 : Dosage de la solution de Na_2CO_3

CO_3^{2-} a deux basicités dosées consécutivement, ce qui explique les deux sauts de pH. Le dosage de la solution d' HCO_3^- a mis en évidence la présence d'une autre base, issue du tissu. Cette base est sans aucun doute présente dans la solution de CO_3^{2-} mais aucun saut de pH ne permet de la mettre en évidence. On sait que B^- est une base plus forte que HCO_3^- ; de plus, à la première équivalence, le pH est égal à 8, ce qui correspond au pH de la solution de l'ampholyte HCO_3^- : les dosages de CO_3^{2-} et de B^- doivent être confondus dans la première équivalence. Il faudra donc soustraire la quantité de B^- à la quantité totale dosée par la première équivalence pour obtenir la concentration en lactones et carboxyles de la solution de Na_2CO_3 .

Réactions mises en jeu :



$$v_{e1} = 6,1 \text{ ml}$$

$$c = \frac{6,1 \times 0,05}{10} - 6,75 \cdot 10^{-3} = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quantité de groupements lactones :

$$n = (0,05 - 0,024) \cdot 0,05 - 0,00125$$

$$\boxed{n = 0,05 \text{ mmol.g}^{-1}}$$

- Dosage des groupements phénols

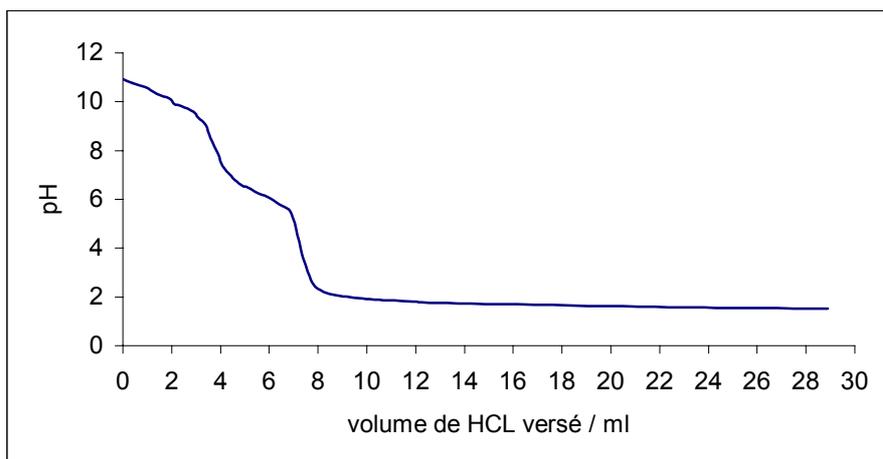
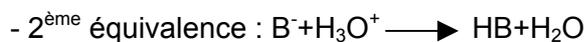
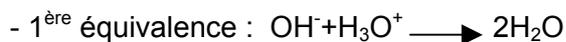


Figure B-39 : Dosage de la solution de NaOH

On obtient à nouveau deux sauts de pH au lieu d'un seul. Le premier saut de pH correspond au dosage des OH^- car c'est la base la plus forte, le deuxième saut correspond à la base B^- mise en évidence dans les deux dosages précédents.

Réactions mises en jeu :



$$v_e = 3,7 \text{ mL}$$

$$c = \frac{3,7 \times 0,05}{10} = 0,0185 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quantité de groupements phénols :

$$n = (0,05 - 0,0185) \times 0,05 - 0,00125 - 0,00005$$

$$\boxed{n = 2,75 \text{ mmol.g}^{-1}}$$

- Dosage des groupements basiques

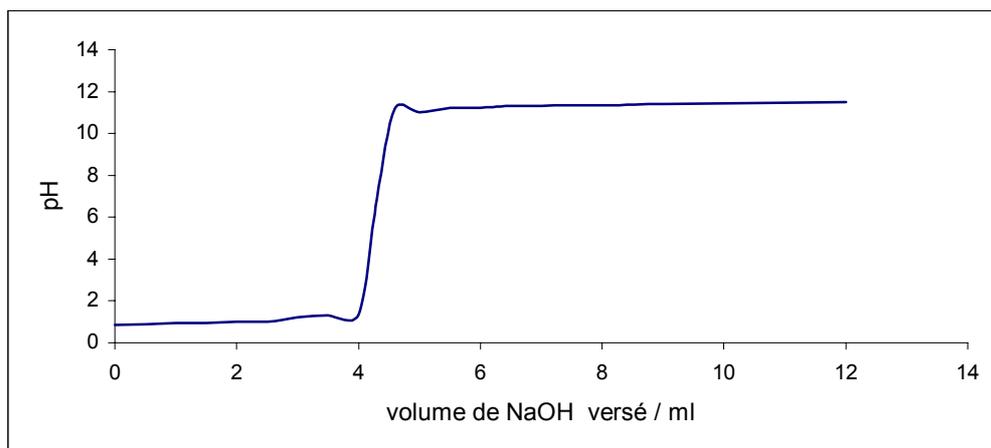


Figure B-40 : Dosage de la solution d'HCl

Un seul saut de pH à pH=7. On ne dose que des H_3O^+ . Aucune autre espèce acide n'est présente dans la solution.

Réaction mise en jeu : $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

$v_e = 4,4 \text{ mL}$

$$c = \frac{4,4 \times 0,05}{10} = 0,022 \text{ mol.L}^{-1}$$

Quantité de groupements acides :

$$n = (0,05 - 0,022) \times 0,05$$

$$\boxed{n = 1,4 \text{ mmol.g}^{-1}}$$

I.4. Conclusion

La liste des techniques de caractérisation des propriétés morphologiques et chimiques présentées n'est pas exhaustive. Il existe d'autres techniques : potentiométrie pour le dosage des groupements red-ox^[3, 15], spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et mesures couplées DSC-IR pour la mise en évidence des groupements de surface^[16, 17], microscopie électronique à transmission pour visualiser les pores^[18], fluorescence-X pour l'analyse élémentaire de surface^[16].

Les caractérisations comparées des fibres vierges et imprégnées ont mis en évidence l'impact du traitement d'imprégnation sur les propriétés géométriques et surtout chimiques

des fibres. La nature chimique de l'espèce déposée est différente de celle escomptée, ce sont des cristallites de KHCO_3 et non de KOH , qui recouvrent partiellement la surface des fibres imprégnées dans des solutions d'hydroxyde de potassium. Le mécanisme d'imprégnation ne se résume donc pas à un simple dépôt d'une espèce chimique mais se compose de plusieurs étapes, dont une étape de carbonatation.

L'étude de l'influence des paramètres d'imprégnation : sur la quantité d'imprégnant déposé, la géométrie du dépôt et le volume poreux des fibres, ainsi que l'étude des lieux et acteurs de la carbonatation ont conduit à la compréhension et l'explicitation du mécanisme d'imprégnation.

II. Etude du mécanisme d'imprégnation

II.1. Influence des paramètres d'imprégnation sur les propriétés géométriques et chimiques, du dépôt, et des fibres imprégnées

Les paramètres d'imprégnation se rangent en trois catégories selon qu'ils concernent le tissu, l'immersion des fibres dans les solutions de KOH , ou le séchage. La masse ou surface de tissu introduite dans la solution d'imprégnation constitue l'unique paramètre de la première catégorie. Il ne sera pas étudié, la masse de tissu sera toujours égale à 200 mg (+/- 10%). Les paramètres concernant l'immersion des fibres sont les suivants : volume de la solution, toujours égal à 250 mL, concentration C_{KOH} en KOH et temps de séjour t_{sol} du tissu dans la solution. La température de la solution n'est pas réglable, l'imprégnation est réalisée à température ambiante, cette condition est imposée par le pilote d'imprégnation. Deux paramètres déterminent le séchage : $T_{\text{é}}$, température de l'étuve et $t_{\text{é}}$, temps de séjour des tissus dans l'étuve. L'atmosphère au sein de l'étuve sera toujours constituée d'air, renouvelé par un système de ventilation.

L'influence, sur la quantité d'imprégnant déposé, de tous les paramètres d'imprégnation (C_{KOH} , T_{sol} , t_{sol} , $T_{\text{é}}$ et $t_{\text{é}}$) sera étudiée. Par la suite, seuls les paramètres influents seront jugés pertinents. La quantité d'imprégnant déposé est directement reliée au grammage. Le grammage est quant à lui toujours mesuré 24 heures après la sortie des fibres de l'étuve. Durant ces 24 heures les fibres sont stockées à l'air du laboratoire.

L'étude de l'influence des conditions d'imprégnation sur la géométrie du dépôt, le volume poreux des fibres imprégnées et l'affinité des fibres imprégnées pour la vapeur d'eau, ne portera que sur les paramètres pertinents de l'imprégnation.

II.1.1. Influence des paramètres d'imprégnation sur la quantité d'imprégnant déposé

Pour chaque paramètre P, la procédure est la suivante : tous les paramètres, autres que P, sont fixés à des valeurs 'normales', indicées N, reportées dans le tableau B7. La quantité d'imprégnant déposé est mesurée pour quatre valeurs du paramètre P. Les motivations du choix des valeurs extrêmes pour chacun des paramètres seront explicitées au fur et à mesure.

La température de la solution d'imprégnation est fixée à 25°C au moyen de l'agitateur magnétique chauffant et contrôlée par un thermomètre digital.

C_{KOHN}	t_{solN}	$T_{\text{éN}}$	$t_{\text{éN}}$
10 g.L ⁻¹	20 min	100°C	2 h

Tableau B.7 : Valeurs normales des paramètres d'imprégnation

- t_{sol} : temps de séjour dans la solution d'imprégnation

L'intervalle de temps choisi pour l'étude de l'influence du temps de séjour sur la quantité d'imprégnant déposée s'étend de 10 s à 24 heures. L'évolution du grammage avec le temps de séjour est reportée sur la figure B41 :

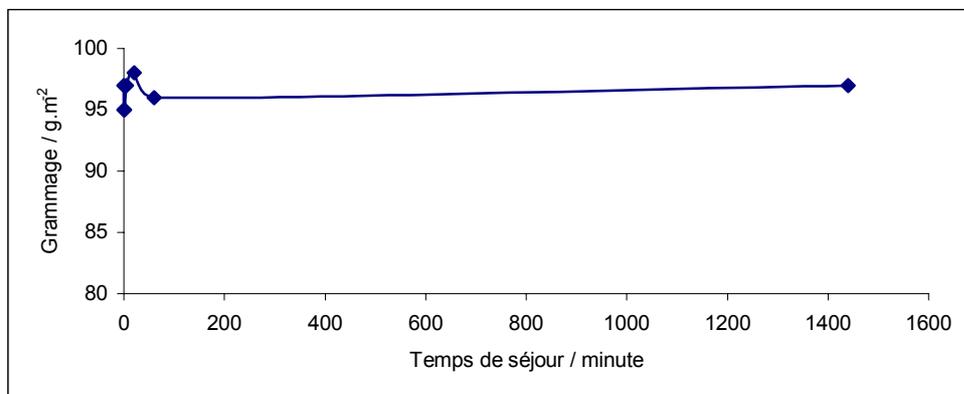


Figure B-41 : Evolution du grammage avec le temps de séjour des fibres dans la solution d'imprégnation

Le grammage demeure identique quel que soit le temps de séjour des fibres dans la solution d'imprégnation. Le grammage moyen est de 96 g.m² avec un écart type de 1% (ce qui correspond à l'incertitude sur la mesure du grammage). La quantité d'imprégnant déposé ne dépend pas du temps de séjour des fibres dans la solution d'imprégnation

- t_e : temps de séjour dans l'étuve

L'influence du temps de séjour des tissus dans l'étuve est étudiée sur un intervalle de temps qui s'étend de 0 minutes (le tissu sèche à l'air du laboratoire), à 2 jours. Aucune évolution du grammage n'est constatée dans cette gamme de temps de séjour à l'étuve. La quantité d'imprégnant déposé à la surface des fibres est indépendante du temps de séchage.

- T_e : température de l'étuve

Les températures de séchage s'étendent de 22 °C (température ambiante du laboratoire) à 250°C, limite haute de température de l'étuve. Sur cet intervalle, aucun effet de la température sur le grammage des fibres n'est perceptible.

- C_{KOH} : concentration de la solution d'imprégnation

L'influence de C_{KOH} sur la quantité d'imprégnant déposé est étudiée sur l'intervalle de concentration : [0 ; 1070 g.L⁻¹]. La limite 1070 g.L⁻¹ correspond à la limite de solubilité à 25°C de KOH dans l'eau. L'évolution du grammage avec la concentration de la solution d'imprégnation est tracée sur la figure B42 :

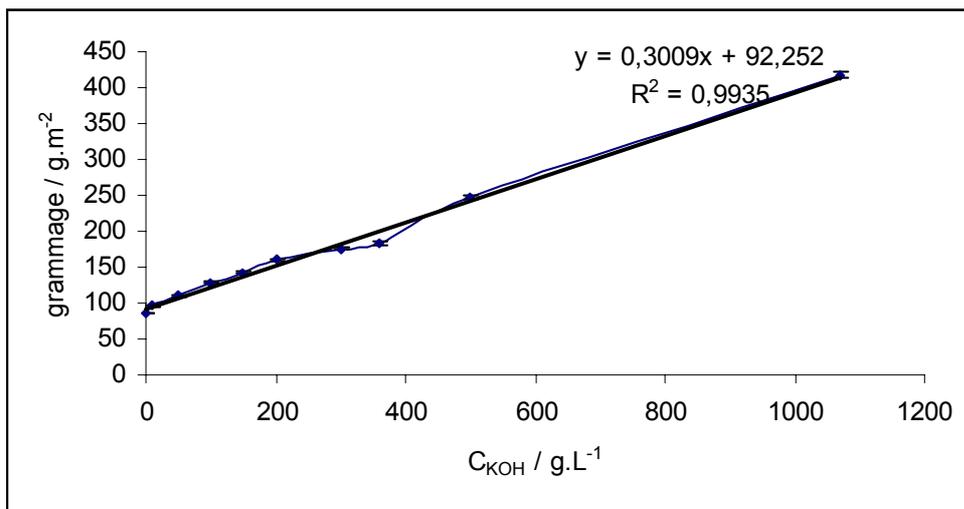


Figure B-42 : Evolution du grammage avec la concentration de la solution d'imprégnation C_{KOH}

Le grammage augmente linéairement avec la concentration de la solution et n'atteint pas de palier.

Suite à cette étude, la concentration C_{KOH} de la solution d'imprégnation s'avère être le seul paramètre pertinent du traitement d'imprégnation. C_{KOH} sera l'unique paramètre dont l'influence sur certaines propriétés des fibres imprégnées sera étudiée.

II.1.2. Influence de la concentration de la solution d'imprégnation sur la géométrie du dépôt, l'affinité des fibres imprégnées pour la vapeur d'eau, et la porosité des fibres imprégnées

II.1.2.1. Influence de C_{KOH} sur la géométrie du dépôt

Des fibres imprégnées dans différentes solutions d'imprégnation sont observées au microscope électronique à balayage afin de visualiser l'influence de C_{KOH} sur la morphologie du dépôt (figures B43 à B48) :

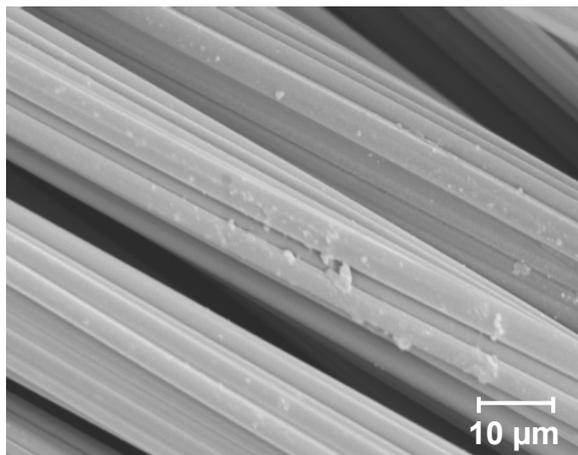


Figure B-43 : $C_{KOH}=10 \text{ g.L}^{-1}$

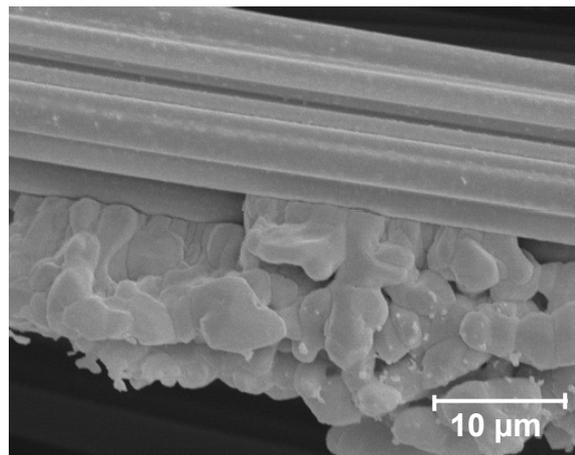


Figure B-45 : $C_{KOH}=200 \text{ g.L}^{-1}$

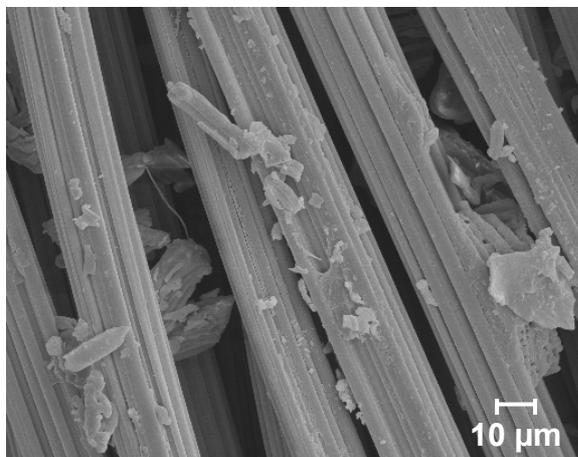


Figure B-44 : $C_{KOH}=150 \text{ g.L}^{-1}$

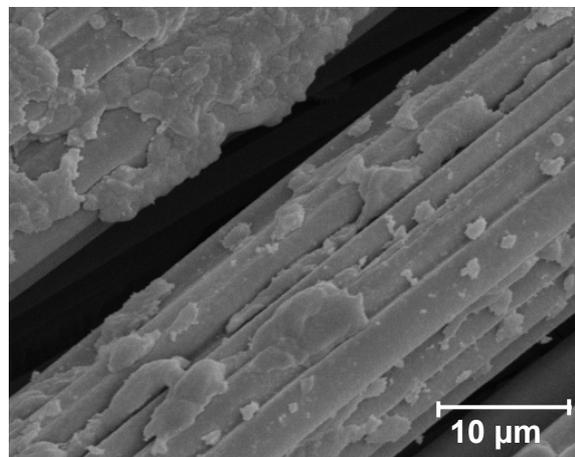


Figure B-46 : $C_{KOH}=300 \text{ g.L}^{-1}$

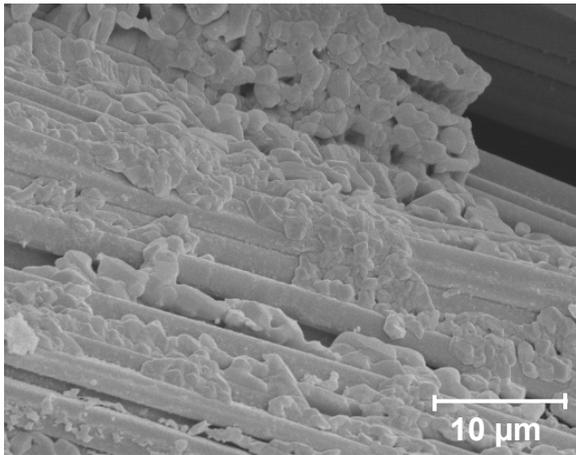


Figure B-47 : $C_{\text{KOH}}=500 \text{ g.L}^{-1}$

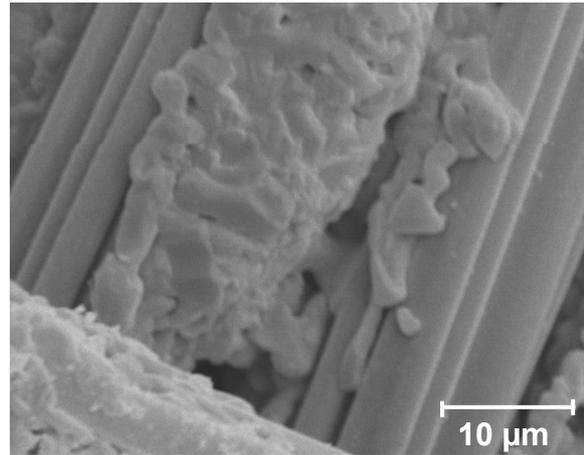


Figure B-48 : $C_{\text{KOH}}=500 \text{ g.L}^{-1}$

On observe sur les figures B43 à B48 (forts grossissements), que les cristallites d'imprégnant sont déposés dans l'espace inter-fibres. Ces cristallites se forment à partir des ions K^+ et OH^- , lors du séchage des fibres. Par conséquent, la solution de surface est effectivement localisée dans l'espace inter-fibres, ce qui confirme les conclusions du paragraphe 1.3.6.

On constate sur les images que les cristallites d'imprégnant présents à la surface des fibres sont d'autant plus gros que la solution d'imprégnation est concentrée en KOH.

Les photos figures B47 et B48 tendent à montrer une certaine hétérogénéité du dépôt à l'échelle des fibres. Certaines zones de fibres sont complètement tapissées de cristallites alors que d'autres demeurent vierges. En revanche, le dépôt d'imprégnant est homogène à l'échelle du tissu, en particulier à l'échelle de l'emporte pièce qui sert à la mesure du grammage.

Il semble difficile, à partir de ces observations microscopiques du dépôt d'imprégnant, de tirer des conclusions quantitatives sur l'influence de la concentration de la solution d'imprégnation sur la géométrie et la taille des cristallites d'imprégnant. Les cristallites sont de forme très irrégulière donc difficilement mesurables. Il apparaît néanmoins que plus la solution d'imprégnation est concentrée plus les cristallites sont gros. C_{KOH} serait par conséquent plus influent sur la taille des cristallites que sur leur nombre : les germes d'imprégnant s'initieraient sur des sites bien particuliers qui constitueraient à leur tour des sites pour la cristallisation.

II.1.2.2. Influence de C_{KOH} sur l'adsorption de vapeur d'eau à la surface des fibres

Les isothermes d'adsorption d'eau à 25°C de tissus imprégnés dans des solutions de différentes concentrations sont réalisées par thermogravimétrie (figure B49).

Les tissus sont introduits dans la thermobalance, dégazés à 25°C sous vide secondaire, puis balayés par un flux d'azote dont la pression partielle en vapeur d'eau est croissante.

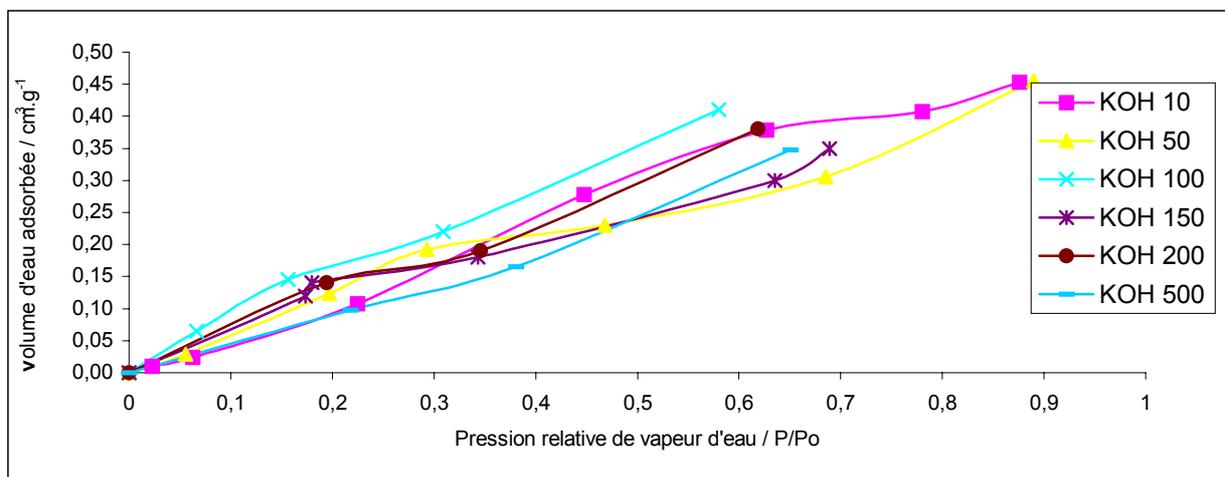


Figure B-49 : Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur des tissus imprégnés

Les isothermes (figure B49) ont toutes des allures semblables. Les quantités d'eau fixée par les tissus sont voisines, quelle que soit la valeur de la concentration de la solution dans lesquelles les fibres ont été imprégnées. A 90% d'humidité relative, le volume spécifique d'eau fixée est proche de $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, valeur identique à celle observée pour un tissu vierge (figure B50).

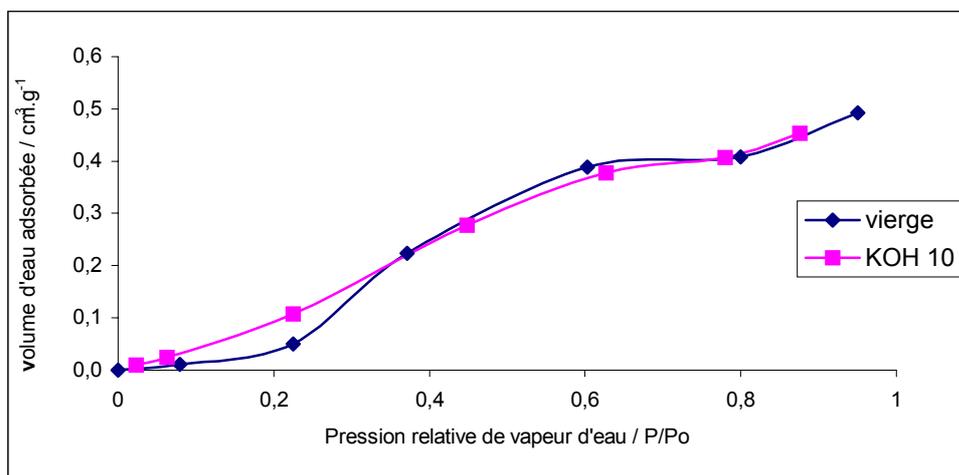


Figure B-50 : Isothermes d'adsorption d'eau à 25°C sur un tissu vierge et sur un tissu imprégné dans une solution de concentration $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Aux fortes valeurs de pression partielle de vapeur d'eau, les isothermes correspondant aux tissus vierge et KOH 10 sont presque superposables : même allure et mêmes quantités d'eau fixée.

II.1.2.3. Influence de C_{KOH} sur le volume poreux

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K ont été établies pour différents tissus imprégnés. L'exploitation de ces isothermes par la méthode MP de Brunauer a été réalisée afin de mettre en évidence une éventuelle influence de C_{KOH} sur le volume poreux des fibres imprégnées.

Sur le graphe (figure B51) l'évolution du volume poreux est tracé en fonction de C_{KOH} :

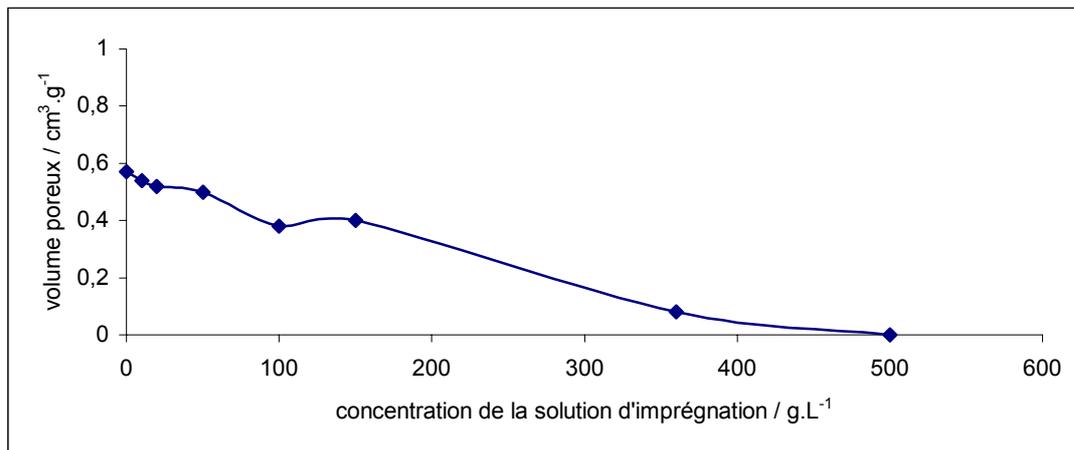


Figure B-51 : Evolution du volume poreux spécifique des fibres en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation

Tant que C_{KOH} demeure inférieure à 100 g.L⁻¹, les volumes poreux des fibres décroissent lentement de 0,50 à 0,57 cm³.g⁻¹. Lorsque C_{KOH} devient supérieure ou égale à 100 g.L⁻¹, le volume poreux des fibres décroît rapidement et devient quasiment nul pour C_{KOH} =500 g.L⁻¹.

Si l'imprégnant entrait dans les pores des fibres, le volume poreux serait une fonction décroissante de la quantité d'imprégnant déposé, donc de C_{KOH} . Or le volume poreux des fibres diminue peu tant que C_{KOH} demeure inférieure à 100 g.L⁻¹. Donc l'imprégnant se dépose sur la surface externe des fibres et n'entre pas dans les pores. Ce résultat est confirmé par l'observation des fibres au MEB, sur les images, les cristallites d'imprégnant tapissent effectivement l'extérieur des fibres. La taille des cristallites augmente avec C_{KOH} donc à partir de C_{KOH} =50 g.L⁻¹, les cristallites sont suffisamment gros pour boucher l'entrée des pores, qui deviennent alors inaccessibles à l'azote, ce qui explique la diminution du volume poreux mesuré.

Un calcul d'encombrement apporte une nouvelle justification de la localisation de l'imprégnant sur la surface externe des fibres. Ce calcul montre que la quantité d'ions K⁺ et OH⁻ fixés sur le tissu est trop importante pour permettre à tous les ions d'entrer dans les pores. Ce calcul est basé sur l'hypothèse (confirmée par la suite) que l'imprégnant déposé à la surface des fibres lors du retrait des tissus de la solution d'imprégnant est constitué de molécules de KOH.

K^+ a un rayon ionique r_K de 0,151 nm, et OH^- un rayon ionique r_{OH} égal à 0,14 nm. 98% du volume poreux des fibres est réparti dans des micropores de rayon 0,3 nm.

Le calcul s'appuie sur le nécessaire équilibre des charges (chaque ion K^+ est obligatoirement accompagné d'un ion OH^-) et sur les hypothèses suivantes :

- les pores sont en forme de fente de largeur $l=0,6$ nm,
- le volume total des micropores est compris dans un pore unique de largeur l_f , de hauteur égale au diamètre ($2r_K$) d'un ion de K^+ . Ce qui représente le cas idéal où aucune place n'est perdue dans la hauteur du pore,
- les ions K^+ et OH^- entrent les uns derrière les autres dans le pore,
- aucune molécule d'eau n'entre dans le pore, hypothèse irréaliste parce que les ions n'existent pas sans présence de molécules d'eau.

Le volume poreux mesuré par la méthode de MP de Brunauer est de $v_v=5,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un tissu non imprégné. Le volume mésoporeux est négligeable, le micropore équivalent a donc une longueur spécifique l_p de : $\frac{v_v}{l \times 2r_K} = 3,14 \cdot 10^{12} \text{ m} \cdot \text{g}^{-1}$. Cette longueur est trop importante pour être réaliste, le cas idéal considéré ne peut pas représenter la réalité.

Pour un tissu imprégné dans une solution de KOH concentrée à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, la prise de masse observée est de $m=0,546 \text{ g}$ par unité de masse de tissu. La quantité N_K d'ions K^+ et OH^- présents sur le charbon est de : $\frac{m}{M_{KOH}} \times N_A = 5,9 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$, où M_{KOH} est la masse molaire de

KOH, $M_{KOH}=56 \text{ g}$, et N_A la constante d'Avogadro.

Or, sur 1 g de tissu, le maximum de groupements K^+OH^- susceptibles d'entrer dans les pores est de : $\frac{l_p}{2r_K+2r_{OH}} = 5,4 \cdot 10^{21}$, soit 11% de moins que le nombre d'ions K^+ et OH^- qui ont été retenus par le tissu imprégné.

Ce calcul montre que la cristallisation des K^+ et des OH^- ne peut avoir lieu uniquement dans les micropores, ce qui confirme les observations faites par microscopie, et les conclusions déduites de l'étude de l'évolution du volume poreux des tissus imprégnés en fonction de C_{KOH} . En revanche, une cristallisation totalement en dehors des micropores n'est pas du tout exclue.

II.1.2.4. Influence sur la répartition de taille de pore

La répartition des tailles de pores pour les tissus vierge ou imprégnés est donnée figure B52 :

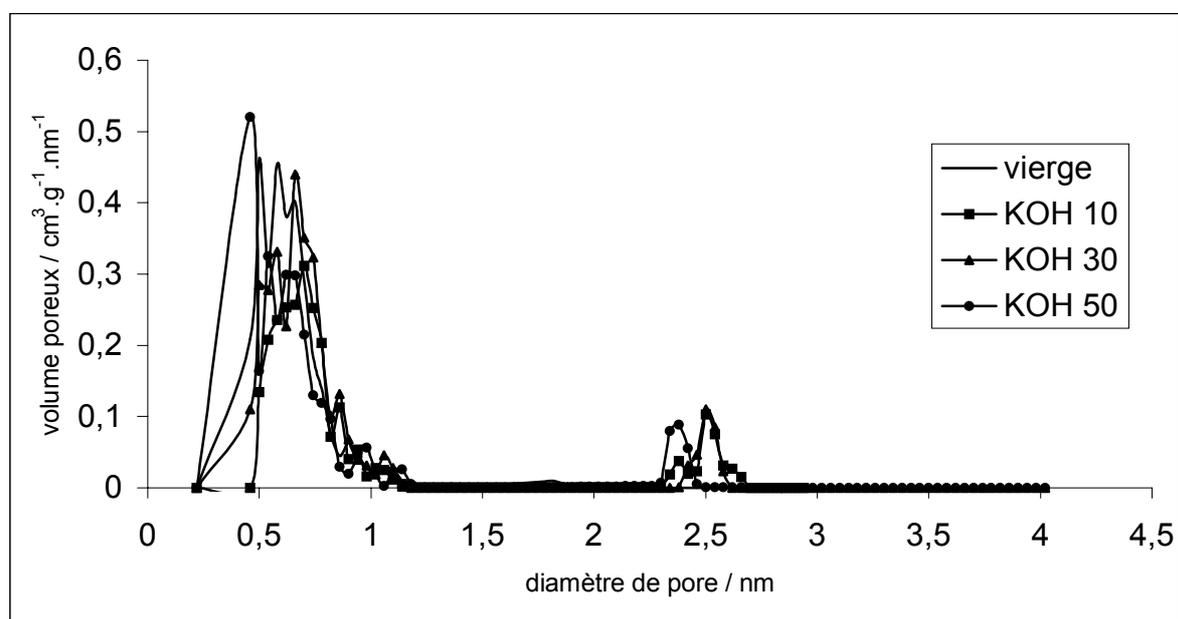


Figure B-52 : Courbes de distribution de taille de pore de tissus vierge ou imprégnés dans des solutions de concentration 10, 30 et 50 g.L⁻¹

Les fibres sont essentiellement microporeuses, 98% du volume poreux du tissu vierge est contenu dans des pores de 0,6 nm de large. La figure B53 montre que l'imprégnation ne modifie pas la répartition de taille des pores de diamètre inférieur à 1 nm et confirme que les micropores ne sont pas bouchés suite au traitement d'imprégnation (lorsque C_{KOH} demeure inférieur à 50 g.L⁻¹). En revanche, des pores de 2,5 nm de diamètre sont détectés par la méthode MP-Brunauer sur les tissus imprégnés.

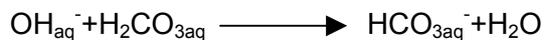
L'imprégnation s'accompagne donc de l'apparition de mésopores, inexistantes sur les tissus vierges, certainement localisés dans les cristallites d'imprégnant déposés à la surface des fibres.

Les fibres sont essentiellement microporeuses et la taille des micropores apporte un nouvel argument à la localisation des cristallites d'imprégnant (KHCO_3) à l'extérieur des fibres. En effet, le plus petit cristal de KHCO_3 comprend 4 groupements formulaires KHCO_3 et son volume est égal à 0,307 nm³, ce qui correspond à une sphère de 8 nm de diamètre. Un cristallite se compose de plusieurs cristaux, or la majorité des pores constituant nos fibres ont une largeur de 0,6 nm. Les cristallites de KHCO_3 ne peuvent, par conséquent, pas être envisagés dans les micropores des tissus.

II.2. Carbonatation de KOH

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface des tissus imprégnés a mis en évidence la présence de cristallites de KHCO_3 à la surface des fibres. Les fibres sont imprégnées dans des solutions de KOH, ce dernier s'est par conséquent carbonaté. Plusieurs scénarii ont été imaginés pour expliquer cette carbonatation :

- KOH se carbonate dans la solution d'imprégnation avec le CO_2 de l'air et le tissu fixe directement des ions K^+ et HCO_3^- . Le CO_2 se dissout alors dans la solution (sous forme moléculaire H_2CO_3) puis réagit avec les ions OH^- :



Cette réaction est quasi totale (base forte, acide faible) : tous les ions OH^- sont consommés, donc le pH de la solution d'imprégnation doit baisser de 14 à 8,31 (pH de la solution de l'ampholyte HCO_3^-). Le pH des solutions d'imprégnation reste supérieur à 13,2 pour toutes les valeurs de C_{KOH} considérées ($C_{\text{KOH}} > 10 \text{ g.L}^{-1}$). L'hypothèse de la carbonatation totale de KOH dans la solution d'imprégnation est écartée.

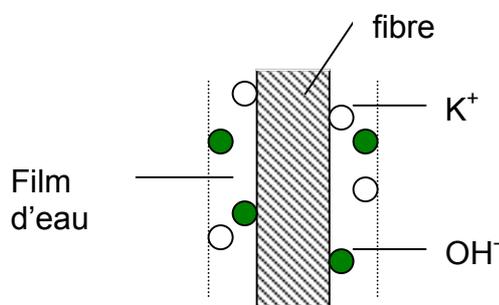
- KOH se carbonate donc sur le tissu. Le carbone responsable de la carbonatation peut avoir comme origine les carbones du squelette des tissus ou le CO_2 de l'air. Etant donnée la taille des cristallites déterminée par AFM (100 nm de diamètre, voir paragraphe 1.2.2.4), si le carbone ne vient que du tissu, ceci implique une migration massive des atomes de carbone à la surface des tissus, ce qui paraît peu probable. D'autre part, l'analyse par ESCA (paragraphe 1.3.1.) des tissus imprégnés, a montré que la quantité d'oxygène présent à la surface des fibres imprégnées est supérieure à celle des fibres vierges ; donc l'imprégnation des fibres s'accompagne d'un apport extérieur en atomes d'oxygène. Ces observations suggèrent le mécanisme suivant, à confirmer expérimentalement : des germes de KOH sont initiés à la surface des fibres par association entre les ions K^+ et OH^- et les groupements acides de surface. Ensuite, les ions K^+ et les OH^- migrent vers les germes existants et se combinent avec CO_2 pour former des cristallites de KHCO_3 . KOH peut également cristalliser, puis se carbonater avec le CO_2 de l'air. L'expérience suivante a permis de préciser ces hypothèses.

Deux échantillons de tissu de même surface ont été imprégnés dans une même solution de KOH. Après avoir séjourné 20 minutes dans la solution, l'un d'entre eux a été placé à l'étuve (100°C) pendant 2 heures, l'autre dans un dessiccateur, relié à une pompe à palette,

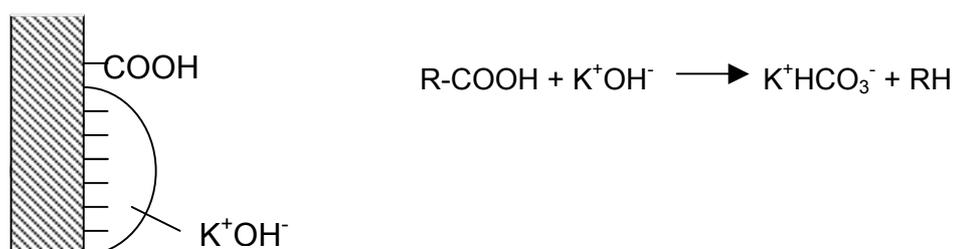
permettant d'atteindre un vide primaire dans l'enceinte du dessiccateur, pendant 45 minutes. Immédiatement en sortie de dessiccateur et d'étuve, les deux échantillons sont placés dans des enceintes hermétiques puis pesés. A cet instant, la masse de l'échantillon séché à l'étuve sous air est supérieure à celle de l'échantillon séché sous vide. Ensuite, les deux échantillons sont sortis de leurs enceintes respectives et sont laissés à l'air du laboratoire pendant 24 heures avant d'être pesés à nouveau. Ils ont alors des masses identiques. Le même résultat a été observé pour trois expériences différentes. On en déduit que la carbonatation implique les molécules de CO₂ de l'air (pression partielle estimée à 10³ Pa dans le laboratoire). Cette carbonatation s'opère lors du séchage, si le séchage a lieu en présence d'air. Dans le cas d'un séchage en absence de CO₂, les ions K⁺ et OH⁻ cristallisent dans un premier temps sous forme de KOH qui se carbonate ensuite lorsque le tissu entre en contact avec l'air. La carbonatation est lente du fait de la faible pression partielle de CO₂ de l'air du laboratoire. La diffusion du CO₂ de l'air du laboratoire vers la surface des fibres constitue probablement l'étape limitante du processus de carbonatation.

Mécanisme de carbonatation des tissus

1) Dépôt d'un film de solution de KOH à la surface des fibres (surface mésoscopique), à la sortie de la solution d'imprégnation :

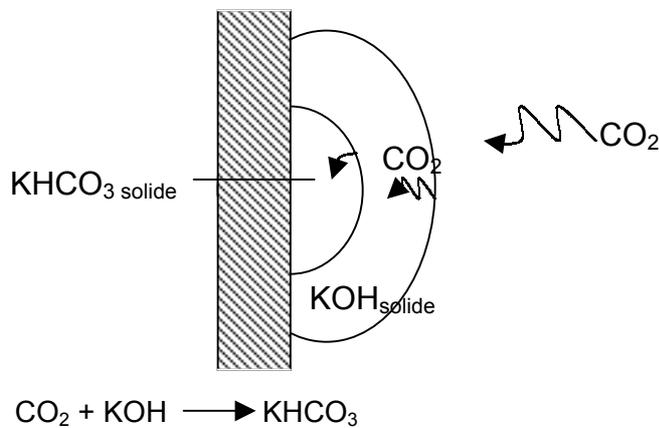


2) Carbonatation de KOH par le CO₂ de l'air :



Nous avons choisi de faire intervenir les groupements carboxyles pour illustrer la germination, ceci ne signifie pas qu'ils sont les seuls acteurs de cette germination.

Migration des ions K^+ et OH^- vers les germes,
Croissance du germe grâce au CO_2 de l'air



II.3. Mécanisme d'imprégnation

L'étude réalisée sur les paramètres de l'imprégnation a montré que seule la concentration de la solution d'imprégnation avait une incidence sur le grammage, donc sur la quantité d'imprégnant déposé. En particulier, cette quantité d'imprégnant déposé est indépendante du temps de séjour des fibres dans la solution. L'imprégnation ne résulte donc pas d'une réaction entre la surface des tissus et les espèces chimiques présentes dans la solution d'imprégnation (sinon la cinétique de cette réaction serait extrêmement rapide, même quasi-instantanée). Le grammage augmente linéairement avec la concentration de la solution d'imprégnation (figure B42) et n'atteint pas de palier sur toute la plage de solubilité de KOH. Par ailleurs, le grammage est proportionnel à C_{KOH} . Or, si les ions K^+ ou OH^- se fixaient sur des sites de surface ou réagissaient avec des espèces chimiques de surface (groupements oxygénés en particulier), le grammage se stabiliserait lorsque tous les sites ou espèces de surface seraient consommés.

Toutes les conclusions ci-dessus ont conduit au mécanisme suivant : lorsque les fibres sont retirées de la solution d'imprégnation, un volume de solution déterminé par la géométrie des fibres est embarqué grâce à des effets de capillarité. Cette eau est localisée dans l'espace inter-fibres. La concentration en ions K^+ et OH^- de cette solution est égale à C_{KOH} . Par conséquent plus la solution d'imprégnation est concentrée en hydroxyde de potassium, plus la quantité d'ions embarqués sera importante. Lors du séchage, KOH cristallise sur des sites particuliers de surface (groupements oxygénés), les ions OH^- et K^+ migrent vers les germes qui se carbonatent au fur et à mesure avec le CO_2 présent dans l'air de l'étuve (séchage

sous air renouvelé). La carbonatation se poursuit hors de l'étuve lorsqu'elle n'est pas terminée à l'issue du séchage. Le mécanisme d'imprégnation peut être schématisé de la façon suivante^[19] (figure B53) :

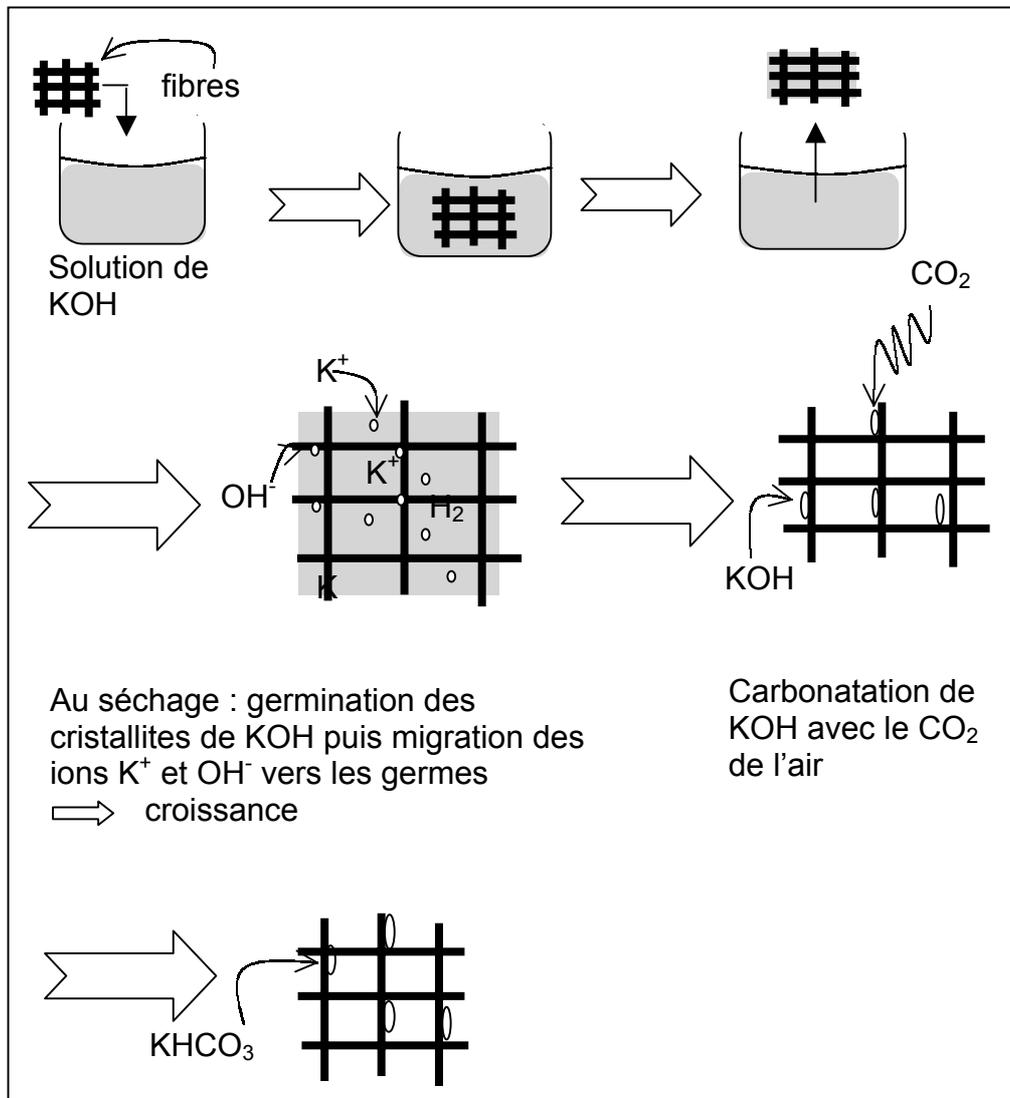


Figure B-53 : Schéma du mécanisme d'imprégnation

L'imprégnant se fixe sur l'extérieur des fibres, la microporosité ne joue aucun rôle. La question de l'utilité de l'activation des fibres de carbone pour le dépôt d'imprégnation se pose. D'autant plus que l'interaction entre l'imprégnant déposé sur les fibres et le sulfure d'hydrogène aura lieu sur la surface externe des fibres. Pour justifier l'utilité de l'activation, des fibres non activées ont été imprégnées dans des solutions d'hydroxyde de potassium, suivant le même protocole que les fibres activées. Aucune prise de masse n'a été observée : l'imprégnant ne s'est pas déposé à la surface des fibres non activées. L'hydrophobie de ces fibres est à l'origine de l'échec de l'imprégnation : aucun volume d'eau n'est embarqué à la

surface des fibres, et aucun ion non plus. L'activation des fibres est par conséquent indispensable à l'imprégnation, non pas pour la microporosité développée mais pour la création des groupements hydrophiles de surface.

II.4. Espèces phosphorées

Des molécules d'acide phosphorique fortement hydratées sont présentes à la surface des fibres vierges. Lorsque ces fibres sont immergées dans les solutions d'hydroxyde de potassium, l'acide se dissout dans la solution et réagit avec les ions hydroxydes. Le volume d'eau embarquée par les fibres contient donc des ions phosphates et la quantité d'ions K^+ nécessaire pour assurer l'électroneutralité de la solution. La dissolution des espèces phosphorées est extrêmement rapide et le temps de séjour des fibres dans les solutions d'imprégnation suffisant pour que l'intégralité des espèces phosphorées se soit dissoute. Connaissant : la quantité spécifique d'éléments phosphores présents sur les tissus exprimée en moles de phosphore par unité de masse de tissu ($1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$), la masse de tissu (200 mg) et le volume de la solution d'imprégnation (250 mL), on peut calculer la concentration en ions phosphates de la solution d'imprégnation. Les données sur la géométrie des fibres permettent de calculer le volume d'eau embarqué. Il est donc possible de déterminer la quantité spécifique d'ions phosphates embarqués à la surface des fibres.

Soit C_p la concentration de la solution d'imprégnation en espèces phosphorées :

$$C_p = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

▪ Volume de solution embarqué

Partons de l'hypothèse que lors du trempage des fibres dans la solution d'imprégnation, l'eau remplit tout l'espace inter-fibres. Le volume d'eau embarqué est donc égal au volume inter-fibres. La compacité C_F des fils est égale à 0,38, la longueur spécifique de fils par unité d'aire de tissu L_{Fg} vaut 70 m^{-1} . Le volume inter-fibres est donc égal à :

$$V_{sol} = L_{Fg} \times (1 - C_F) \times l_F \times e_F \quad \text{soit } V_{sol} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

où e_F représente l'épaisseur d'un fil.

La quantité q d'espèces phosphatées embarquées est donc égale :

$$q = V_{sol} \cdot C_p, \text{ soit } q = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}.$$

Les quantités d'imprégnant embarqué étant de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ pour les plus faibles valeurs de concentration C_{KOH} étudiées, la présence des espèces phosphorées à la surface des fibres imprégnées sera négligée par la suite dans toutes les études réalisées.

II.5. Quantification de l'imprégnant déposé

Trois méthodes seront utilisées pour quantifier l'imprégnant déposé à la surface des fibres : dosages chromatographiques, mesures de grammage et modèle théorique.

Pour déduire, du grammage et des dosages chromatographiques, les quantités d'imprégnant déposé, il faut connaître la nature chimique de l'imprégnant déposé ainsi que les quantités éventuelles des autres espèces présentes à la surface des fibres, la vapeur d'eau en particulier puisque les espèces phosphorées sont négligées. Les quantités d'eau adsorbées sont identiques pour les tissus vierges et imprégnés donc la différence de grammage observée entre les fibres vierges et imprégnées est uniquement due à la présence de l'imprégnant.

Dans ces conditions, la quantité d'imprégnant est déduite du grammage par la formule suivante :

$$n_{imp} = \frac{g_{TKOH} - g_{TN}}{g_{TN} \times M_{KHCO_3}}$$

où n_{imp} désigne la quantité spécifique d'imprégnant déposé (exprimé en mol.g^{-1}), g_{TN} et g_{TKOH} les grammages des tissus vierge et imprégnés respectivement et M_{KHCO_3} la masse molaire de $KHCO_3$ (100 g.mol^{-1}).

Les dosages chromatographiques quantifient les ions K^+ présents à la surface des fibres. La quantité d'imprégnant déposé est donc identique à la quantité d'ions mesurée.

La troisième méthode de détermination des quantités d'imprégnant déposé est basée sur une modélisation du volume d'eau embarquée à la surface des fibres lors de leur retrait de la solution d'imprégnation. Ce modèle repose sur l'hypothèse que la tension superficielle de la solution varie peu en fonction de C_{KOH} et que par conséquent les volumes de solution embarqué à la surface des fibres restent constants quelle que soit la valeur de C_{KOH} . Ce volume de solution embarquée est égal à V_{sol} et correspond au volume inter-fibres et inter-cannelures.

La concentration en ions K^+ et OH^- du volume V_{sol} est égale à C_{KOH} . La quantité d'imprégnant embarqué est donc donnée par la relation :

$$N_{KHCO_3} = V_{sol} \times \frac{C_{KOH}}{M_K} \quad \text{où } M_K \text{ est la masse molaire de l'élément potassium.}$$

L'évolution de la quantité spécifique d'imprégnant déposé (déterminée par chacune des trois méthodes) avec la concentration de la solution d'imprégnant est représentée sur les figures B54 et B55 :

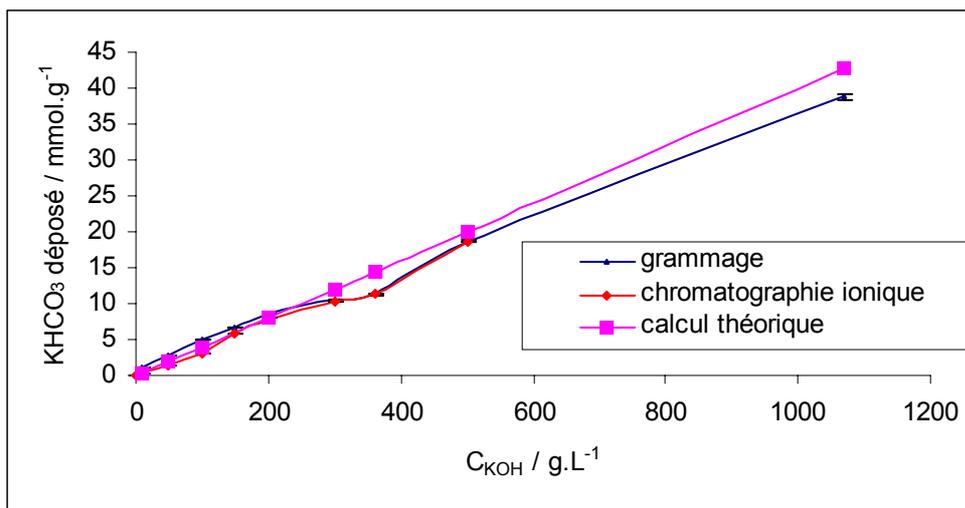


Figure B-54 : Evolution de la quantité spécifique de KHCO_3 déposé en fonction de C_{KOH}

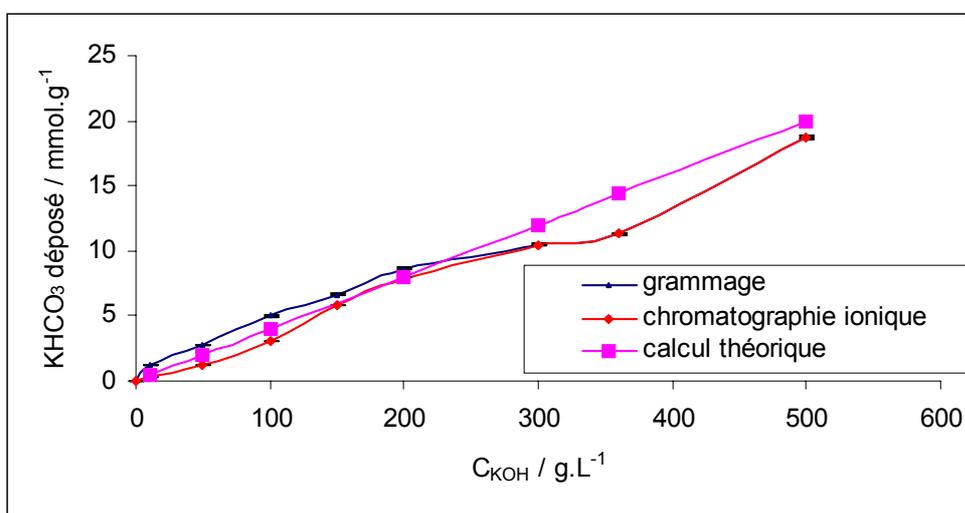


Figure B-55 : Evolution de la quantité spécifique de KHCO_3 déposé en fonction de C_{KOH}

Les trois méthodes de quantification de l'imprégnant déposé donnent des résultats voisins, en particulier, le modèle semble assez réaliste.

Aux valeurs de C_{KOH} inférieures à 300 g.L^{-1} , les quantités d'imprégnant déposées déterminées par chromatographie ionique et prévues par le modèle sont voisines. Les quantités déduites de la mesure du grammage sont en revanche plus importantes.

Pour les valeurs de C_{KOH} comprises entre 300 et 500 g.L^{-1} , les quantités d'imprégnant déterminées par chromatographie ionique et déduites de la mesure du grammage sont très voisines, légèrement inférieures à celles prévues par le modèle.

II.6. Conclusion

Les caractérisations des fibres, avant et après imprégnation, complétées par l'étude de l'influence des paramètres d'imprégnation, ont permis d'explicitier le mécanisme d'imprégnation. L'imprégnation ne résulte pas d'une réaction entre les ions potassium et hydroxyde, et la surface des fibres mais simplement de l'entraînement d'un volume de solution déterminé par la géométrie des tissus. Ce volume est caractéristique d'un tissu donné, donc la quantité d'imprégnant embarqué à la surface des fibres ne dépend que de la concentration de la solution d'imprégnation. Les ions potassium et hydroxyde cristallisent lors de la phase de séchage et le KOH formé se carbonate progressivement avec les molécules de dioxyde de carbone présentes dans l'air du laboratoire. Ainsi, l'imprégnation des fibres de carbone activées dans des solutions d'hydroxyde de potassium conduit à un dépôt de cristallites de KHCO_3 localisés sur la surface externe des fibres.

La concentration en KOH de la solution d'imprégnation est le seul paramètre pertinent de l'imprégnation, c'est de lui seul que dépend la quantité d'imprégnant déposé à la surface des fibres. Ce sera par conséquent le seul paramètre à étudier pour l'optimisation des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres de carbone activées imprégnées.

Références du chapitre B

1. Linsen, B. G., Fortuin, J. M. H. & Steggerda, J. J. *Physical and Chemical Aspect of Adsorbents and Catalysts* (Academic Press INC., Londres).(1970)
2. Pascal, P. *Traité de chimie générale* (Masson et Cie, Paris).(1956)
3. Bandosz, T. J. & Le, Q. *Carbon* 36, 39-44.(1997)
4. Slasli, A. M., Jorge, M., Stoeckli, F. & Seaton, N. A. *Carbon* 41, 479-486.(2003)
5. Pamula, E. & Rouxhet, P. G. *Carbon* 41, 1905-1915.(2003)
6. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. & Munecas, M. A. *Phys. Chem.* 96, 2707-2713.(1992)
7. Flood, E. A. *The Solid-Gas Interface* (Marcel Dekker INC, New-Yok).(1967)
8. Dubinin, M. M. & Sabety-Dzvonik, M. J. *Carbon* 19, 402-403.(1981)
9. Adib, F., Bagreev, A. & Bandosz, T. J. *Colloid and Interface Science* 216, 360-369.(1999)
10. Boudou, J. P. *Carbon* 41, 1955-1963.(2003)
11. Fletcher, A. J., Y.Uygur & K.M.Thomas *Proceeding Carbon 2003 Oviedo Spain*.(2003)
12. Haydar, s., Moreno-Castilla, C., Ferro-Garcia, M. A., Carrasco-Marin, F., Rivera-Utrilla, J., Perrard, A. & Joly, J. P. *Carbon* 38, 1297-1308.(2000)
13. Knacke, O., Kubaschewski, O. & Hesselmann, K. *Thermochemical properties of inorganic substances* (Springer-Verlag, Berlin).(1991)
14. Bansal, R. C., Donnet, J. B. & Stoeckli, F. *Active Carbon* (Marcel Dekker, New York).(1988)
15. Zarrouki, M. & Thomas, G. *Analysis* 18, 261-271.(1990)
16. Fiani, E. *Thèse Ecole nationale supérieure des Mines de St Etienne*.(2000)
17. Puente, G. d. I., Pis, J. J., Menendez, J. A. & Grange, P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43, 125-138.(1997)
18. Rouzaud, J.-N., Bensaid, F. & Oberlin, A. *Entropie* 113-114, 33-42.(1983)
19. Meljac, L., Perrier-Camby, L. & Thomas, G. *Journal of colloid and interface science* 274, 133-141.(2004)

Chapitre C Fixation de sulfure d'hydrogène à la surface des fibres de carbone activées modifiées

Les fibres étudiées sont destinées à la purification d'effluents gazeux contenant du sulfure d'hydrogène. L'efficacité des fibres doit s'étendre aux faibles teneurs de sulfure d'hydrogène (quelques vpm : volume par million) pour permettre leur utilisation en traitement des odeurs. Deux objectifs distincts ont motivé l'étude de la fixation de H₂S sur les fibres activées : la compréhension des mécanismes réactionnels entre H₂S et les fibres imprégnées et l'optimisation de l'efficacité (objectif industriel).

La compréhension des mécanismes implique une étude physico-chimique des fibres avant et après mise en contact avec H₂S. Par ailleurs, une étude paramétrique des conditions d'imprégnation et des conditions opératoires, lors de la mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène, a permis l'optimisation des capacités de fixation de H₂S.

Les mesures des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres sont primordiales pour atteindre les deux objectifs ; la première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du dispositif et du protocole opératoire pour la réalisation de ces mesures.

Au cours de notre étude plusieurs tissus différents nous ont été fournis par la société Messier-Bugatti. Ces tissus sont morphologiquement très semblables, en revanche la nature des espèces chimiques présentes à leur surface diffèrent sensiblement. Le mécanisme de fixation de H₂S est commun à toutes les fibres mais les quantités d'imprégnant déposé et les capacités varient d'un tissu à l'autre. L'étude des mécanismes de fixation du sulfure d'hydrogène s'est étalée dans le temps et les expériences ont été réalisées sur des tissus qui ont évolué. Par conséquent, si les caractérisations réalisées dans le chapitre B portent sur un tissu unique, tissu qui sera désigné par la suite en tant que tissu A, dans le chapitre C, en revanche, deux autres tissus seront étudiés, désignés en tant que tissus B et C. Des détails concernant ces tissus sont apportés dans l'annexe 6. Dans le chapitre qui suit, la

désignation du tissu ne sera précisée que lorsque les expériences porteront sur un tissu autre que le tissu A.

I. Mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres activées

Les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène des fibres vierges et imprégnées constituent le critère de performance des fibres. Ces mesures de capacité sont par conséquent d'une grande importance ; elles doivent être en particulier justes et répétables.

I.1. Choix de la méthode de mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène

Le suivi des quantités de produit adsorbé sur un solide à une température et une pression partielle données est réalisable expérimentalement par plusieurs techniques classiques^[1]. Le choix de la technique la plus adaptée à l'adsorbant étudié et aux conditions opératoires de l'adsorption constitue un première étape importante.

I.1.1. Techniques classiques de mesure des capacités d'adsorption

I.1.1.1. Technique statique manométrique

Il s'agit d'une technique de mesure de capacité d'adsorption dans des conditions statiques. Cette technique consiste à mesurer des quantités de gaz adsorbé. L'échantillon solide est placé dans une enceinte, de volume connu, dans laquelle le gaz à adsorber est introduit à la pression de travail. Un capteur permet de connaître la pression à chaque instant. L'équilibre est atteint lorsque la variation de pression dans l'enceinte devient négligeable. La quantité adsorbée est obtenue par différence entre la quantité totale introduite au départ et celle présente en phase gazeuse à l'équilibre.

1.1.1.2. Technique par balayage continu

Dans cette technique, le solide est soumis à un balayage gazeux continu. Le flux gazeux est constitué d'un gaz vecteur inerte non adsorbé (hélium, argon, diazote) contenant le composé à adsorber à faible pression partielle. Un détecteur placé à la sortie de l'enceinte mesure en continu la concentration en composé à adsorber.

Soit un gaz envoyé sur un solide avec une pression partielle P_1 en espèce adsorbable. Du fait de l'adsorption, la pression partielle en sortie P_1' est inférieure. Lorsque l'équilibre est atteint, la pression partielle en sortie est de nouveau égale à P_1 (il y a constamment adsorption et désorption mais en quantités égales). L'intégration de l'écart $P_1 - P_1'$ et la valeur du débit permettent de connaître la quantité adsorbée sous la pression d'équilibre P_1 .

1.1.1.3. Technique gravimétrique

Cette technique consiste à mesurer la masse de produit adsorbé. L'échantillon est placé dans la nacelle d'une microbalance très sensible. La variation de la quantité adsorbée en présence d'une augmentation de pression donnée est directement exprimée par l'augmentation de la masse du solide.

La méthode gravimétrique constitue la méthode de mesure des capacités d'adsorption généralement utilisée au laboratoire. Cette technique permet de réaliser des mesures en dynamique (sous balayage de gaz), à température constante et contrôlée. Elle permet de mesurer directement des vitesses de réaction.

Le principe de fonctionnement d'une microbalance est détaillé dans le chapitre B.

La gravimétrie présente deux inconvénients majeurs. Si le mélange gazeux qui traverse l'échantillon contient plusieurs espèces chimiques susceptibles de s'adsorber sur le support solide, il n'est pas possible de dissocier les contributions respectives des gaz adsorbés, à la prise de masse globale. Par conséquent, pour étudier l'adsorption d'un gaz donné sur un solide, le gaz vecteur doit nécessairement être neutre par rapport au support solide. Une alternative à cet inconvénient consisterait à placer un analyseur de gaz en sortie de balance pour doser les gaz dans le flux sortant. Cette solution ne peut malheureusement pas être mise en œuvre car les débits des gaz introduits dans la balance doivent être choisis suffisamment élevés pour que l'adsorption ne soit pas limitée par un apport de gaz. Ainsi, les différences entre les concentrations en gaz à adsorber, en amont et en aval, de l'enceinte de la balance sont trop petites pour être mesurées avec suffisamment de précision.

La méthode gravimétrique est également inadaptée dans les cas où la fixation du gaz sur l'échantillon d'adsorbant s'accompagne d'un dégagement gazeux. C'est le cas lors de fixation avec réaction chimique à la surface de l'adsorbant par exemple. Cependant si la

réaction de surface est parfaitement connue, un calcul permet de retrouver la masse de gaz fixé.

I.1.2. Revue des méthodes de mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène

Une première méthode de mesure des capacités de fixation de H₂S consiste à saturer un filtre de charbon actif, puis à quantifier l'élément soufre contenu dans le filtre. Ceci peut être fait soit par extraction des espèces soufrées, soit par analyse quantitative élémentaire de la surface des charbons. Duzik et al.^[2] enferment des granulés de charbon actif dans une colonne balayée pendant un temps t par un flux de gaz contenant H₂S. Les charbons actifs sont ensuite lavés et l'eau de lavage est dosée par des solutions appropriées (acétate de plomb par exemple pour former des sulfures de plomb de couleur noire), pour quantifier les molécules soufrées. Les auteurs connaissent ainsi la quantité de sulfure d'hydrogène fixé en fonction de la durée d'exposition au gaz, dans les conditions opératoires de l'expérience (température, débit et concentration des gaz).

Depuis l'émergence d'analyseurs de gaz performants, cette méthode par dosage en retour, lourde à mettre en œuvre, est délaissée au profit de méthodes de mesure de capacité de fixation de H₂S par balayage continu. Les charbons actifs sont introduits dans des colonnes, de quartz ou de verre, traversées par le mélange gazeux contenant H₂S. La concentration en sulfure d'hydrogène du gaz en sortie de réacteur est mesurée par des analyseurs appropriés.

La taille des colonnes des pilotes de laboratoire varie de 4 mm^[3] à 16 mm^[4] de diamètre. Les débits des gaz varient quant à eux de 1,2 L.h⁻¹ pour les plus petits réacteurs à 600 L.h⁻¹ pour les plus importants.

Concernant les analyseurs de gaz, Boudou et al.^[3] ainsi que Chiang et al.^[4] utilisent des chromatographes en phase gazeuse équipés de détecteurs à photométrie de flamme (FID, basé sur la combustion des gaz et la détection de la fluorescence émise par les molécules brûlées.). Steijns et al.^[5] détectent le sulfure d'hydrogène à l'aide d'un spectromètre de résonance en rotation des électrons et Cal et al.^[6] d'un spectromètre de masse. Adib et al.^[7] utilisent un capteur voltaïque qui consiste à mettre en œuvre des réactions électro-chimiques entre les gaz à quantifier et des électrodes appropriées. La tension générée par les réactions red-ox est mesurée puis reliée aux quantités de gaz adsorbé.

Cette méthode par balayage continu, quelque soit le détecteur utilisé, conduit à la construction de courbes de perçage qui permettent de connaître à chaque instant le degré de saturation du filtre et la concentration en H₂S du flux gazeux en sortie de réacteur.

Les fibres étudiées sont destinées à la fixation de sulfure d'hydrogène, pour le traitement des odeurs sur site en particulier. Les fibres doivent donc fixer efficacement H₂S même en présence de vapeur d'eau. Il est par conséquent impératif dans le cadre de cette étude de s'assurer de l'efficacité des fibres traitées pour la fixation de sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau. L'eau s'adsorbe à la surface des fibres activées, la gravimétrie ne permet donc pas la mesure sélective des quantités de sulfure d'hydrogène fixé en présence de vapeur d'eau. Aussi notre choix de la méthode de mesure des capacités de fixation de H₂S s'est porté sur la méthode par balayage continu.

Cette technique de mesure des capacités n'exige pas que le gaz vecteur soit inerte vis-à-vis de l'adsorption. Il suffit de choisir un analyseur de gaz sélectif, qui ne détecte pas le gaz vecteur ou qui soit capable de le distinguer du gaz à analyser. Dans le cas de réactions de surface avec dégagement gazeux, cette méthode est encore valable si le choix du détecteur est judicieux.

I.2. Montage et protocole opératoire

I.2.1. Analyseur de gaz

L'analyseur de gaz adapté à l'application qui nous intéresse doit être en mesure de détecter le sulfure d'hydrogène. Il ne doit en revanche être sensible ni au gaz vecteur (azote ou air reconstitué), ni à la vapeur d'eau.

Notre choix s'est porté sur un analyseur à ionisation de photons (PID, Photon Ionisation Detector).



Figure C-1: Détecteur PID

Le PID choisi est le modèle MiniRAE 2000 de la société Panametrics (figure C1). Il s'agit d'un appareil portatif adapté aux mesures sur site. Il est muni d'une pompe à diaphragme permettant d'aspirer l'air pollué à l'intérieur du capteur et de le rejeter vers le port extérieur. Le capteur est une lampe à décharge UV utilisée comme source de photons de haute énergie capables d'ioniser certains gaz. Cette lampe est constituée d'une enveloppe de verre transparente aux UV, dont l'extrémité est en contact avec les gaz. Le rayonnement UV est produit par un champ électrique créé par une tension élevée, appliquée aux bornes de l'enveloppe de verre, qui ionise le gaz contenu à l'intérieur de la lampe. L'énergie des photons de la lampe UV est définie en électronvolts. La sélectivité de la lampe est liée à cette énergie. Une lampe de 11,7 eV ionise la plupart des gaz alors qu'une lampe de 9,8 eV est très sélective. Le PID en notre possession est équipé d'une lampe de 10,6 eV. A ce niveau d'énergie, H_2S est ionisé mais pas N_2 , CO_2 , H_2O , O_2 .

Le principe de fonctionnement du capteur est schématisé sur la figure C2. Lorsque le gaz arrive à proximité de la lampe, il est ionisé, les électrons rejetés forment un courant électrique quantifiable.

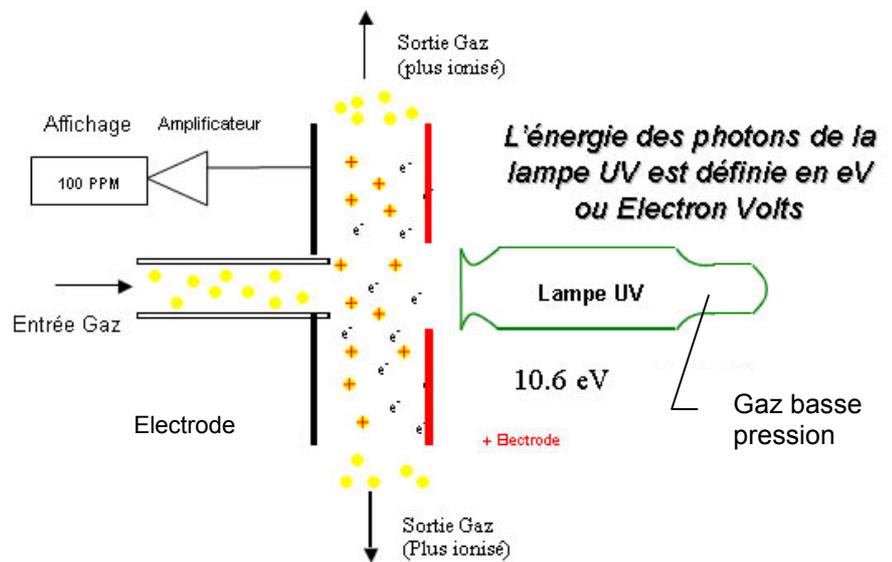


Figure C-2 : Schéma de principe du détecteur à ionisation de photon

Une puce de micro-ordinateur enregistre les données du capteur et calcule les concentrations de gaz à partir des courbes d'étalonnage établies avec des gaz standards. Les données sont stockées en mémoire puis envoyées sur un ordinateur.

Les lampes à décharge UV basse pression sont très sensibles aux variations de température. Une élévation de température entraîne une diminution des quantités de photons émis et de gaz ionisés. Par conséquent, le détecteur PID doit avoir plusieurs gammes d'étalonnage couvrant les conditions de températures possibles.

Les données enregistrées par le détecteur PID sont transférées sur un ordinateur et traitées par les logiciels Excel ou Kaleida Graph.

I.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental, pour les mesures des capacités de fixation de sulfure d'hydrogène des fibres est schématisé sur la figure C3 :

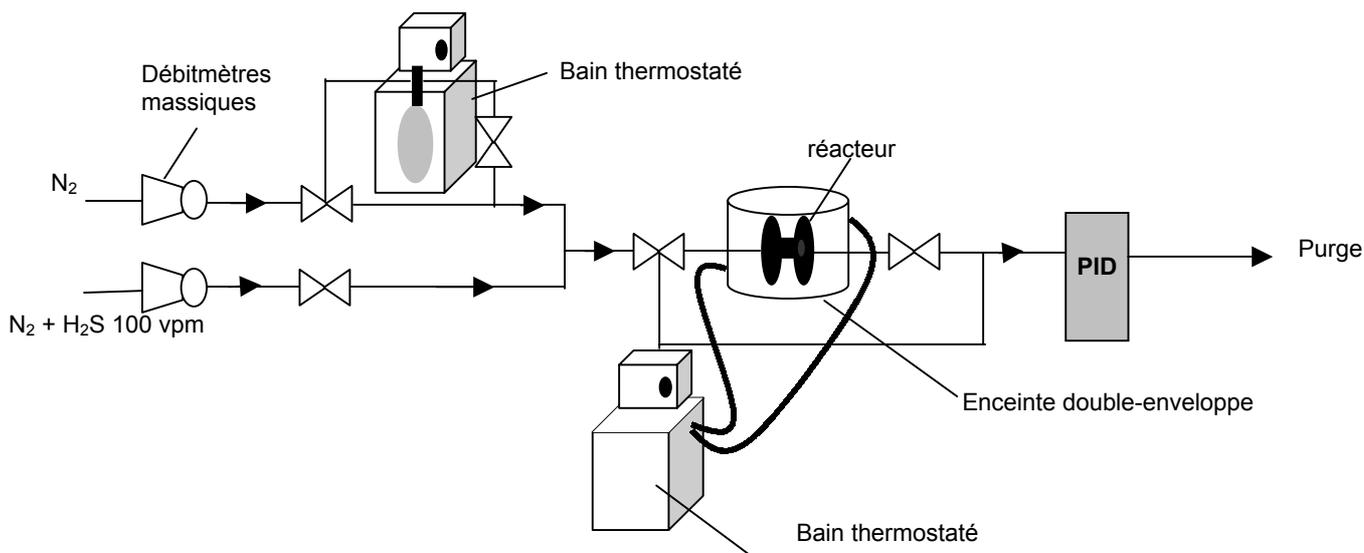


Figure C-3 : Dispositif pour la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène

Le diazote et le sulfure d'hydrogène sont fournis par la société Air Liquide. Les débitmètres massiques sont des modèles 5850TR (Brooks). Le débitmètre utilisé pour l'injection du sulfure d'hydrogène est étalonné à l'azote (la présence du sulfure d'hydrogène dans le gaz est négligée). La pression de travail est de 1 atmosphère.

La tuyauterie est en téflon (choisi pour son inertie chimique) et les raccords sont des raccords 'Swedge lock'.

Le montage expérimental est équipé d'un dispositif qui permet d'introduire de la vapeur d'eau dans le gaz vecteur. Le flux d'azote passe dans un ballon contenant de l'eau ultra pure dont la température est maintenue constante par un bain thermorégulé de type RC6 CS (Lauda). L'azote ne bulle pas dans l'eau mais « lèche » la surface de la solution. Ainsi, en sortie de ballon, si le débit des gaz et le diamètre des tuyaux sont appropriés, l'azote contient 100 % d'humidité relative à la température fixée par le bain thermostaté. Un hygromètre a été placé en sortie de ballon afin de vérifier que le dispositif expérimental et les débits de gaz de travail permettent effectivement d'atteindre les 100% d'humidité relative. La température dans le réacteur est fixée et régulée par le fluide caloporteur qui circule dans l'enceinte double-enveloppe. La température du fluide est contrôlée par un bain thermostaté de type jubalo F25. Ce dispositif permet également de dégazer les fibres à des températures inférieures à 100°C, et sous atmosphère contrôlée, avant de procéder à la mesure des capacités de fixation.

La sortie du détecteur PID est dirigée vers une purge. Le débit de la pompe dont est équipé le PID n'est pas réglable, nous l'avons donc court-circuitée afin qu'elle n'impose pas de limite inférieure aux débits des gaz.

I.2.3. Réacteur

Afin de reproduire au mieux le mode d'utilisation réel des fibres de carbone activées lors d'une filtration gazeuse, l'échantillon est disposé perpendiculairement au flux de gaz, de manière à être traversé par le flux et non pas simplement « léché ». Le réacteur choisi est donc constitué d'un cadre circulaire dans lequel vient s'insérer le tissu (figure C4).

Chacune des extrémités du réacteur est percé de trous permettant l'introduction de raccords en laiton. Le réacteur est raccordé aux tuyaux en téflon par des raccords 'Swedge lock' vissés aux raccords en laiton.

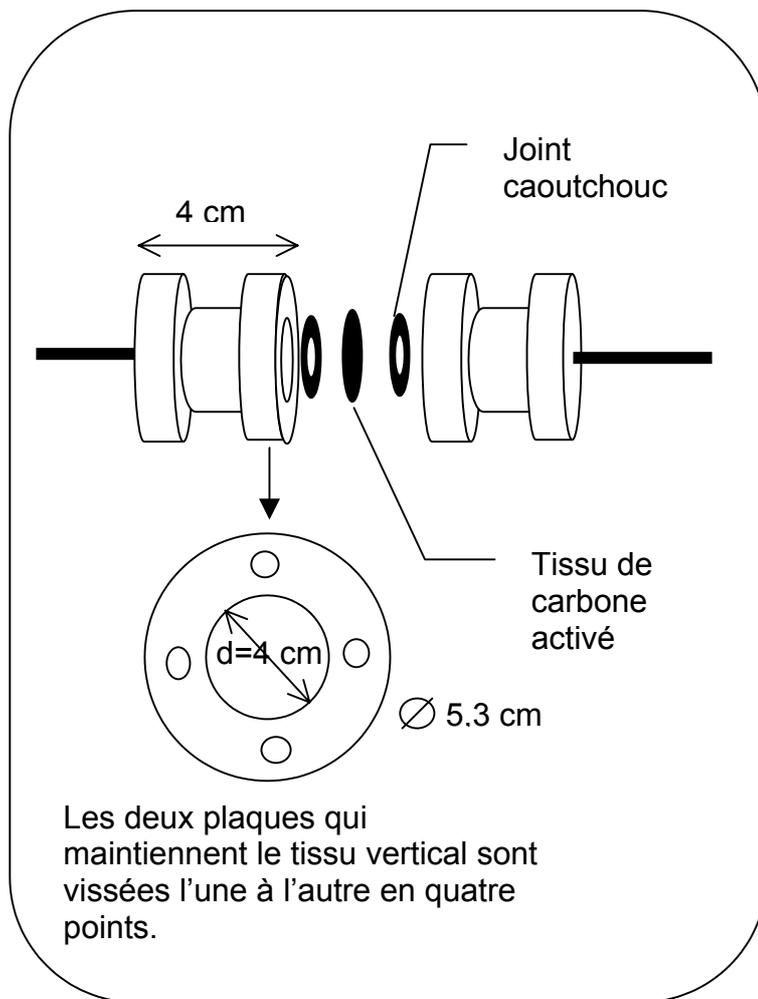


Figure C-4 : Réacteur pour la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène

Les joints en caoutchouc assurent l'étanchéité du réacteur et maintiennent le tissu tendu perpendiculairement au flux des gaz traversant le réacteur.

L'échantillon de tissu introduit dans le réacteur est découpé à l'aide d'un emporte-pièce circulaire ajusté au diamètre extérieur des joints en caoutchouc. L'aire S de l'emporte-pièce est égale à $12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$.

L'aire de la surface des échantillons de tissu introduit dans le réacteur sera toujours la même pour toutes les mesures de capacité.

I.2.4. Protocole opératoire

Avant chaque mesure de capacité, l'opérateur doit s'assurer que le détecteur PID ne détecte pas le gaz vecteur et qu'il est correctement étalonné.

Afin de vérifier que le détecteur PID ne détecte pas de gaz en présence du gaz vecteur, ce dernier est dans un premier temps dirigé seul vers l'analyseur en court-circuitant le réacteur.

Dans un deuxième temps le sulfure d'hydrogène est ajouté au gaz vecteur, pour vérifier l'étalonnage. Enfin, le flux gazeux est dirigé vers le réacteur. Le PID enregistre alors la fraction volumique de H_2S contenu dans le flux gazeux en sortie de réacteur en fonction du temps. Les données enregistrées conduisent à la détermination de courbes de perçage (figure C5). Ces courbes sont constituées de trois phases correspondant aux trois étapes de l'expérience :

- Le début des courbes, confondu avec l'abscisse des temps (fraction volumique nulle) correspond à l'envoi du gaz vecteur seul directement sur le PID,
- les courbes se stabilisent ensuite au niveau de la fraction volumique de H_2S imposée par les débitmètres massiques. Cette phase correspond à l'ajout du sulfure d'hydrogène dans le gaz vecteur (le flux gazeux court-circuite toujours le réacteur),
- enfin les courbes retrouvent la valeur des fractions volumiques nulles avant de percer. Cette dernière phase correspond à l'introduction du flux gazeux dans le réacteur. Au début de l'expérience, la totalité du sulfure d'hydrogène présent dans le gaz est retenue à la surface des fibres. Ensuite H_2S apparaît à la sortir du réacteur en quantités croissantes. La fraction volumique de H_2S dans le flux gazeux en sortie de réacteur se stabilise lorsque la valeur de consigne est atteinte.

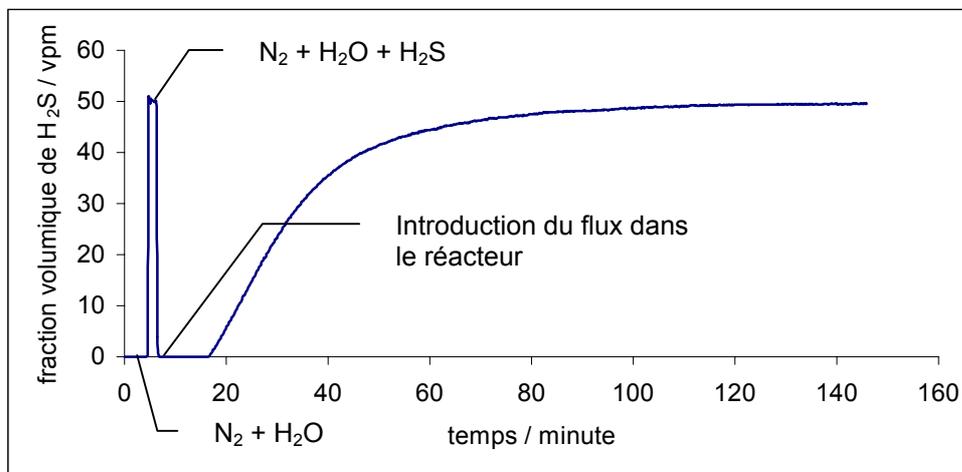


Figure C-5 : Courbe de perçage : analyse de H_2S en sortie de réacteur

Les capacités des tissus de carbone sont obtenues par intégration de ces courbes de perçage (voir I.2.6 le détail de la méthode).

I.2.5. Etude métrologique de la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène

Une analyse métrologique de la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène par les fibres activées est indispensable pour s'assurer de la justesse et de la répétabilité de la mesure et en déterminer l'incertitude. Cette étude métrologique de la qualité de notre mesure requiert l'étude métrologique de la réponse de l'analyseur ainsi que l'examen de la répétabilité des expériences.

I.2.5.1. Unités

Les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sont exprimées par la masse de gaz fixé par unité de masse de matière carbonée, la masse d'imprégnant est déduite de la masse de l'échantillon introduit dans le réacteur. La surface de l'échantillon de tissu introduit dans le réacteur étant fixée, la masse de tissu (issu d'un même lot) sera donc constante.

Dans l'étude qui nous intéresse, le grammage du tissu est égal à $g_{TN} = 86 \text{ g.m}^{-2}$; l'aire de la surface externe du tissu introduit dans le réacteur vaut $S = 12,56.10^{-4} \text{ m}^2$. Par conséquent la masse de matière carbonée à prendre en considération pour le calcul des capacités sera toujours égale à 0,108 g.

I.2.5.2. Essai à blanc

Un essai à blanc a été réalisé pour s'assurer que le réacteur n'adsorbe pas le sulfure d'hydrogène, que le système est stable, et que le basculement des vannes pour modifier l'orientation du flux de gaz n'entraîne pas de perturbations de la mesure. Le temps de réponse du détecteur PID est de 2 s, la fréquence d'acquisition est de 10 s. Ainsi, le temps durant lequel le gaz ne circule plus car la vanne de basculement est en position d'arrêt n'introduit pas de modification significative du signal.

I.2.5.3. Incertitude de la réponse du PID

Le constructeur annonce une incertitude inférieure à 10% sur la mesure, pour des fractions volumiques inférieures à 2000 vpm, et de 20% au delà. Cette incertitude sur la mesure est établie pour l'isobutène. L'incertitude sur la réponse du détecteur PID soumis à un flux de sulfure d'hydrogène, établi sur 10 mesures, est égale à 2%.

1.2.5.4. Linéarité de la réponse du PID

La linéarité de la réponse du détecteur PID est étudiée dans la gamme de fractions volumiques de H₂S de travail [0 ; 100 vpm] avec le diazote pour gaz vecteur.

Pour l'étude de la linéarité de la réponse, le débit des gaz est fixé à 15 L.h⁻¹.

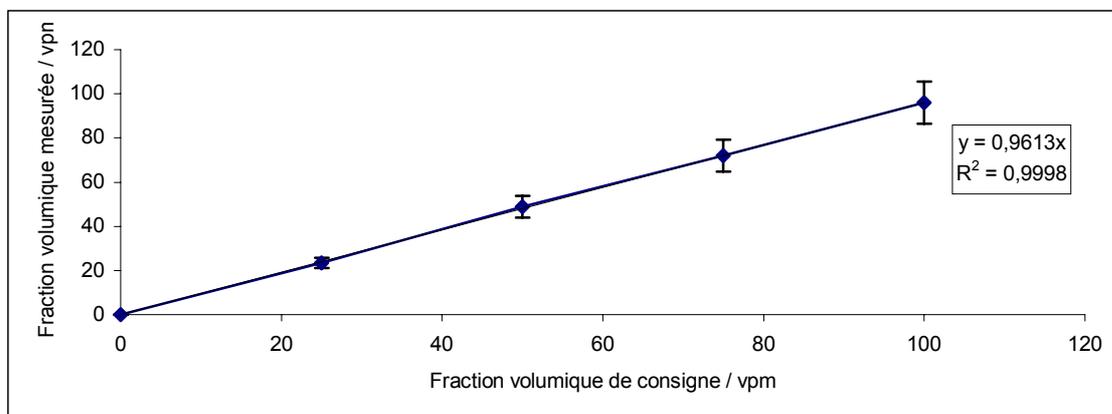


Figure C-6 : Réponse du détecteur PID à différentes fractions volumiques de H₂S

La réponse du détecteur PID est linéaire. Le décalage entre la consigne et les valeurs mesurées est inférieure à 4 %. Cet écart ne provient pas exclusivement du PID mais englobe également l'incertitude liée aux débitmètres massiques.

1.2.5.5. Répétabilité de la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres activées

En toute rigueur, une étude de répétabilité doit être réalisée sur 11 expériences et l'une d'entre elle peut être retirée si elle est jugée aberrante. Les échantillons sur lesquels sont réalisées les mesures ainsi que les conditions opératoires (opérateur inclus) doivent être rigoureusement identiques.

Le calcul de l'incertitude sur la mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène n'a été réalisé que sur 4 expériences.

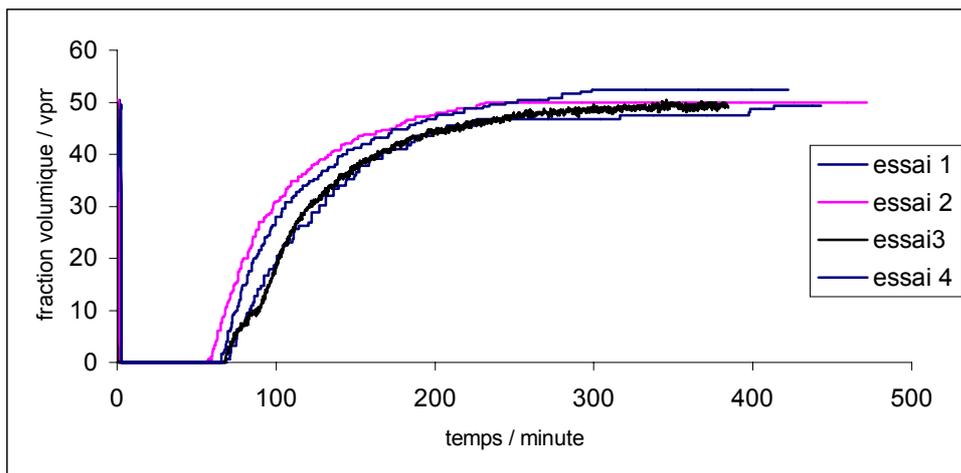


Figure C-7 : Courbes de perçage de 4 échantillons identiques

Les 4 échantillons sont identiques (tissu KOH 50 provenant du même lot d'imprégnation). Les conditions, de traitement thermique, et de mise en contact avec le sulfure d'hydrogène sont également les mêmes, ainsi que l'opérateur. Les échantillons sont traités thermiquement sous flux d'azote sec à 85°C pendant 1 heure, le débit des gaz dans le réacteur est égal à 15 L.h⁻¹, la fraction volumique de H₂S à 50 vpm et la pression partielle de vapeur d'eau à 1500 Pa (50% d'humidité relative à 25°C).

Les fronts de perçage obtenus pour les 4 échantillons sont semblables, les mesures de capacité sont donc répétables en terme d'allure de front.

Les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène, la moyenne et les écarts types sont consignés dans le tableau C1.

Capacités / g.g ⁻¹	1,8.10 ⁻²	2,1.10 ⁻²	2,3.10 ⁻²	2,3.10 ⁻²
moyenne	2,1.10 ⁻²	Ecart type	2,3.10 ⁻³	
Ecart type relatif	8%			

Tableau C-1 : Calcul de l'incertitude sur la mesure des capacités de fixation de H₂S

L'incertitude sur la mesure des capacités de fixation de H₂S est de 8%. Il s'agit d'une incertitude globale comprenant toutes les incertitudes liées aux débitmètres, à la mesure des fractions volumiques par le détecteur PID puis à l'intégration des courbes.

I.2.6. Intégration des courbes de perçage

Les capacités de fixation de H₂S sont exprimées par la masse de H₂S fixé par unité de masse de tissu de carbone activé.

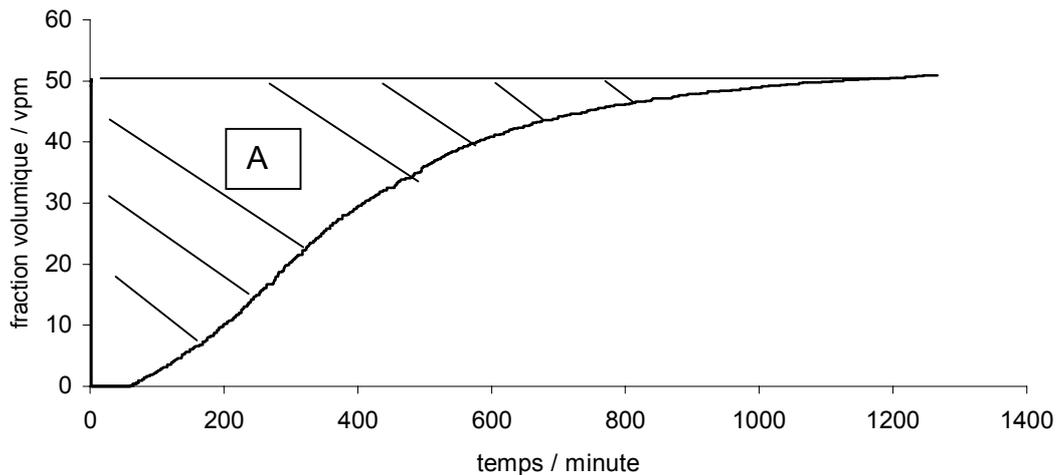


Figure C-8 : Calcul des capacités de fixation du H₂S

Soit θ la fraction volumique de H₂S du flux gazeux, Φ le débit des gaz (en m³.s⁻¹), d le débit de H₂S (en kg.s⁻¹), A l'aire au dessus de la courbe de perçage, S l'aire de la surface de tissu ($S=12,56.10^{-4}$ m²), M la masse molaire de H₂S ($M=34$ g.mol⁻¹), V_m le volume molaire de H₂S ($V_m=2,24.10^4$ m³.mol⁻¹ à 0°C).

$$d = \frac{\Phi \times \theta \times M}{V_m}$$

$$C_a = \frac{A}{\theta} \times \frac{d}{S \times g_{TN}}$$

C_a est exprimée en g.g⁻¹, masse de sulfure d'hydrogène fixé par unité de masse de tissu vierge.

L'incertitude sur la mesure est de 8%.

I.3. Conditions opératoires

Les conditions opératoires sont classées en trois catégories : les conditions imposées, les paramètres variables et les paramètres expérimentaux. La première catégorie ne compte qu'une seule condition, imposée : la température de travail T_{fix} , égale à 25°C dans toutes les expériences. La seconde catégorie regroupe les paramètres variables, dont l'influence sur les capacités de fixation sera étudiée dans le cadre de la recherche de l'efficacité optimale des fibres : le débit Φ des gaz et la fraction volumique de sulfure d'hydrogène θ . Enfin, la troisième catégorie concerne les paramètres expérimentaux. Ces paramètres, une fois

optimisés pour la fixation du sulfure d'hydrogène deviendront des conditions opératoires communes à toutes les mesures de capacités réalisées. Ces paramètres expérimentaux sont : le dégazage (avec ou sans), le gaz vecteur (azote ou air reconstitué) et la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz vecteur.

Les données de la littérature et les conditions futures de mise en application des fibres sont à l'origine du choix des paramètres expérimentaux étudiés.

L'utilisation des charbons actifs, que ce soit en filtration ou en catalyse, est généralement précédée d'un dégazage sous vide, sous atmosphère inerte ou à haute température. Cette étape préliminaire a pour objectif la désorption de l'eau, et des autres molécules adsorbées à la surface des charbons dans l'intervalle de temps séparant la fabrication des charbons et leur utilisation.

L'étude bibliographique réalisée sur la fixation du sulfure d'hydrogène à la surface de charbons actifs a montré que la présence de vapeur d'eau exacerbe généralement les capacités de fixation de H₂S. D'autre part, utilisées sur site pour le traitement des odeurs, les fibres devront fixer efficacement le sulfure d'hydrogène contenu dans l'air, dont la pression partielle de vapeur d'eau n'est pas nulle. L'intérêt de l'étude de l'influence de la présence de vapeur d'eau sur la fixation de H₂S sur les fibres imprégnées est donc double.

L'azote sera utilisé comme gaz neutre pour véhiculer le sulfure d'hydrogène et la vapeur d'eau. Des essais permettront de vérifier que les capacités demeurent inchangées si l'azote est remplacé par de l'air reconstitué.

L'optimisation des paramètres expérimentaux a été réalisée en début d'étude sur un tissu autre que le tissu A, dénommé tissu B (voir détails concernant ce tissu dans l'annexe 6).

Les capacités de fixation de H₂S des fibres imprégnées avec KOH sont déterminées pour chaque valeur des paramètres expérimentaux, puis comparées. Le dégazage est un paramètre binaire : avec ou sans. Dans un premier temps, les courbes de perçage, avec et sans vapeur d'eau, ont été tracées et comparées afin de déterminer l'influence de la vapeur d'eau. Les courbes de perçage obtenues pour les différentes valeurs des paramètres dégazage et de vapeur d'eau (avec ou sans) sont représentées sur la figure C9. La pression partielle de vapeur d'eau est fixée à 1300 Pa pour les essais avec vapeur d'eau. Le débit des gaz est de 15 L.h⁻¹ ; la fraction volumique de H₂S de 100 vpm.

Le dégazage dure 1 heure, il a lieu sous balayage d'azote sec (15 L.h⁻¹) à 85°C.

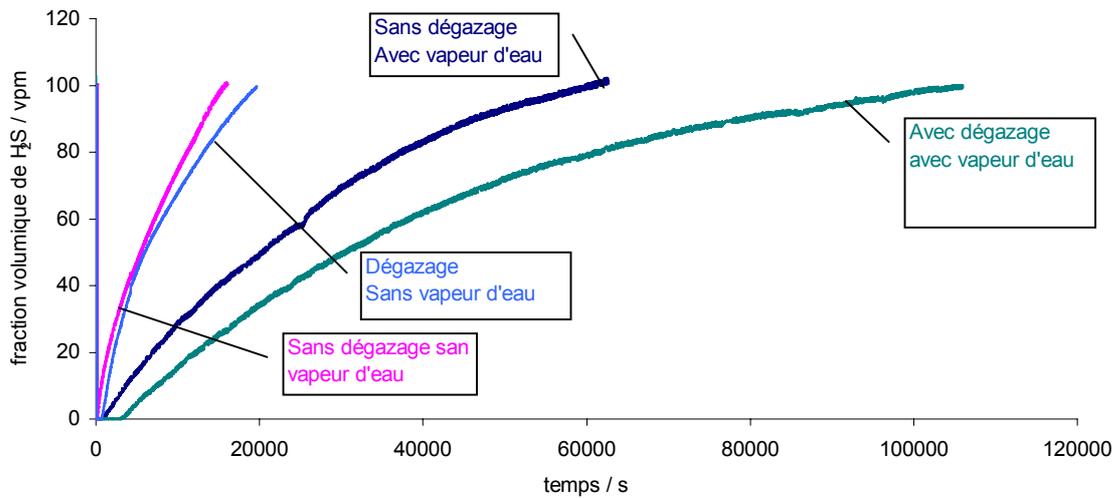


Figure C-9 : Optimisation des conditions de mise en contact des tissus avec H₂S

La présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur augmente considérablement les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène. Le dégazage préalable des fibres a également une action positive sur les performances des fibres : la courbe correspondant à la fixation avec vapeur d'eau et dégazage perce beaucoup plus tard que celle sans dégazage.

En revanche, le dégazage ne modifie pas de façon significative les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène en absence de vapeur d'eau.

Les fronts de percée en présence de vapeur d'eau avec et sans dégazage ont des allures similaires, ces fronts sont beaucoup plus étalés dans le temps que les fronts obtenus en absence de vapeur d'eau, avec ou sans dégazage. Cette différence des formes de front de perçage est probablement due à des mécanismes de fixation de sulfure d'hydrogène différents, selon que le gaz vecteur contient ou non de la vapeur d'eau.

L'influence de la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz vecteur a été étudiée sur la gamme d'humidité relative (à 25°C) [30%, 80%]. L'étude a été réalisée sur le tissu A KOH 50, le débit des gaz est de 15 L.h⁻¹ et la fraction volumique de H₂S de 50 vpm.

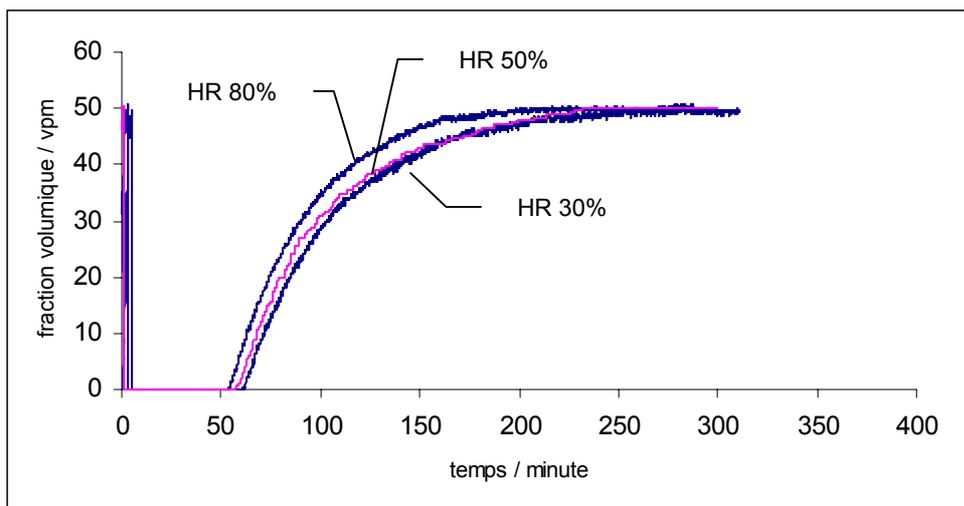


Figure C-10 : Influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la fixation du sulfure d'hydrogène sur des fibres imprégnées

Les courbes de perçage obtenues (figure C10) pour les trois valeurs de pression partielle de vapeur d'eau étudiées sont tout à fait semblables.

La présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur est primordiale pour la fixation de sulfure d'hydrogène sur les fibres de carbone imprégnées. En revanche, au delà de 900 Pa, la valeur de la pression partielle de vapeur d'eau n'entraîne pas de modification des capacités de fixation de H₂S.

Concernant la nature du gaz vecteur, les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène sur les fibres activées imprégnées sont similaires, que le gaz vecteur soit de l'azote ou de l'air reconstitué, quelques soient les valeurs des autres paramètres expérimentaux.

Cette étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées nous a guidés vers le choix définitif de ces paramètres. Les mesures de capacités seront réalisées sur des fibres dégazées (sous balayage d'azote à 85°C), le sulfure d'hydrogène sera véhiculé par de l'azote contenant 50% d'humidité relative à 25°C.

II. Mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres imprégnées

II.1. Efficacité du traitement d'imprégnation

Les capacités des fibres vierges sont respectivement égales à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$ et $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$ en absence et en présence de vapeur d'eau. La vapeur d'eau ne favorise donc pas l'adsorption de H_2S sur les fibres vierges, au contraire. Ces capacités ont été obtenues après dégazage préalable des tissus. Pour mesurer les capacités de fixation de H_2S en absence d'humidité relative, il est en effet indispensable de dégazer les fibres afin de désorber l'eau fixée sur les fibres lors de leur stockage dans le laboratoire. Ces capacités d'adsorption de H_2S sont faibles puisqu'elles ne dépassent pas 1%, en absence de vapeur d'eau, ce qui justifie le recours à un traitement de surface des fibres.

En absence de vapeur d'eau, la capacité d'un tissu imprégné dans une solution de concentration 50 g.L^{-1} (de KOH) est égale à $6,8 \cdot 10^{-3} \text{ g.g}^{-1}$. Cette capacité est inférieure à celle du tissu vierge dans les mêmes conditions. En absence de vapeur d'eau, le traitement d'imprégnation n'améliore donc pas les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène. Cependant, les fibres doivent être efficaces en présence de vapeur d'eau donc pour justifier l'intérêt du traitement d'imprégnation il faut comparer les capacités de fixation de H_2S des fibres vierges et imprégnées en présence de vapeur d'eau.

Les courbes de perçage obtenues (en présence de vapeur d'eau) pour un tissu vierge et un tissu KOH 50 sont tracées sur la (figure C11) :

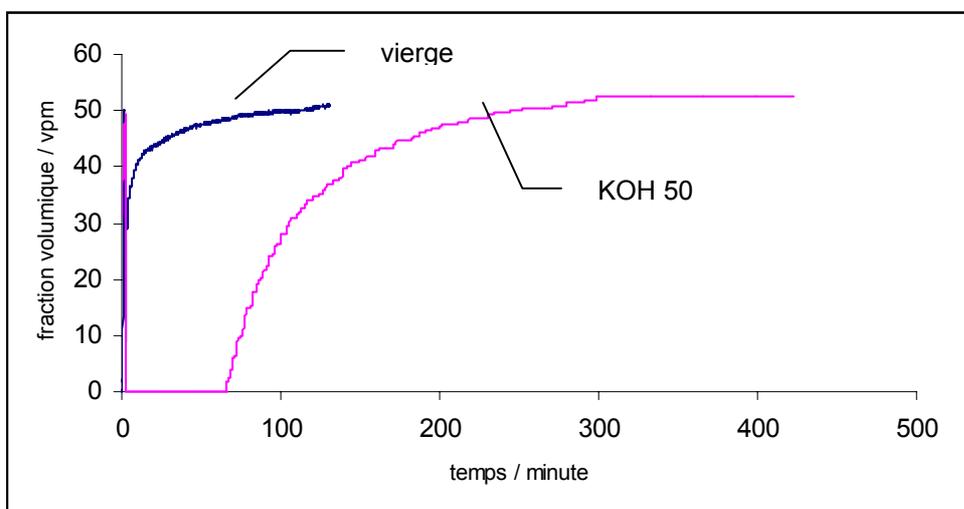


Figure C-11 : Courbes de perçage d'un tissu vierge et d'un tissu KOH 50

Le débit des gaz est égal à 15 L.h^{-1} , la fraction volumique de H_2S égale à 50 vpm et la pression partielle de vapeur d'eau égale à 1500 Pa (50 % d'humidité relative à 25°C). La fraction volumique de sulfure d'hydrogène, nulle immédiatement après l'introduction des gaz (figure C11) montre la rapidité de la réaction de fixation de H_2S à la surface des fibres.

La capacité du tissu vierge est de $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.g}^{-1}$, celle du tissu KOH 50 de $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$, soit une capacité 23 fois supérieure pour le tissu imprégné. Cette capacité est d'autre part 2 fois plus grande que celle du tissu vierge en absence de vapeur d'eau.

Le traitement d'imprégnation s'avère par conséquent efficace pour la fixation du sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau.

II.2. Rôle de la vapeur d'eau

La présence de vapeur d'eau dans le gaz qui véhicule le sulfure d'hydrogène est primordiale pour la fixation de H_2S sur les fibres imprégnées. En effet, sans vapeur d'eau les fibres imprégnées fixent moins de H_2S que les fibres vierges.

Lorsque des molécules d'eau entrent en contact avec les fibres, imprégnées ou vierges, elles s'adsorbent et forment un film d'eau liquide à leur surface. Les cristallites d'imprégnant, présents sur les fibres imprégnées, et le sulfure d'hydrogène se dissolvent dans la solution de surface. La solubilité de H_2S est très faible, mais une fois dissous, ce gaz réagit très vite avec l'imprégnant (réaction acido-basique), et tant que la limite de solubilité de H_2S n'est pas atteinte, le sulfure d'hydrogène continue à se dissoudre dans la solution de surface.

Lorsque les fibres ne sont pas imprégnées, la vapeur d'eau, au lieu d'exacerber les capacités de fixation de H_2S , les inhibent. Par ailleurs, les tissus mis en contact avec H_2S en absence de vapeur d'eau dégagent une forte odeur de sulfure d'hydrogène lorsqu'ils sont extraits du réacteur et replacés dans les conditions standards du laboratoire. En présence de vapeur d'eau en revanche, aucune odeur particulière n'émane des fibres après la mise en contact avec H_2S . Selon que la fixation de H_2S s'est opérée en absence ou en présence de vapeur d'eau, le sulfure d'hydrogène est relargué ou reste à la surface des fibres.

Le sulfure d'hydrogène est un gaz polaire ; en absence de vapeur d'eau, il s'adsorbe plutôt sur les sites de surface polaires des fibres (certains groupements de surface). Le sulfure d'hydrogène est donc physisorbé à la surface des fibres en absence de vapeur d'eau, ce qui explique sa facilité à se désorber et la forte odeur dégagée par les fibres remises sous air. Les molécules d'eau, qui sont également des molécules polaires, s'adsorbent à priori sur les

mêmes sites que H₂S. En présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur il y a adsorption compétitive, à l'avantage de la vapeur d'eau beaucoup plus polaire que H₂S et dont la pression partielle est beaucoup plus élevée. Malgré tout, une petite quantité de H₂S peut se dissoudre dans la solution de surface, ce qui explique la capacité non nulle de fixation de sulfure d'hydrogène observée, pour les fibres vierges, en présence de vapeur d'eau. Le sulfure d'hydrogène dissout réagit probablement avec des espèces chimiques présentes à la surface des fibres puisque les fibres vierges ne dégagent aucune odeur significative de la présence de molécules de H₂S à leur surface.

II.3. Rôle du dégazage

En règle générale, le dégazage a pour objectif de désorber les espèces chimiques adsorbées lors du stockage, l'eau en particulier, afin de libérer la porosité et les sites de surface pour l'adsorption des gaz. Le dégazage permet donc d'accroître les capacités d'adsorption des adsorbants.

Effectivement, le dégazage favorise la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres, pourtant la mise en contact des fibres avec H₂S a lieu en présence de vapeur d'eau. Donc l'influence positive du dégazage sur l'efficacité des fibres n'est pas due à la désorption de l'eau fixée lors du stockage des tissus.

Différentes études ont mis en évidence des modifications de la nature chimique (K₂CO₃) de l'imprégnant déposé à la surface des fibres lors de l'étape de dégazage.

II.3.1. Perte de masse au dégazage

Afin de suivre l'évolution de la masse des fibres lors de l'étape de dégazage, des fibres imprégnées dans des solutions plus ou moins concentrées en KOH sont dégazées (sous balayage d'azote sec à 85°C) en micro-balance. La perte de masse occasionnée par le dégazage est mise en parallèle avec le grammage des fibres (figure C12) :

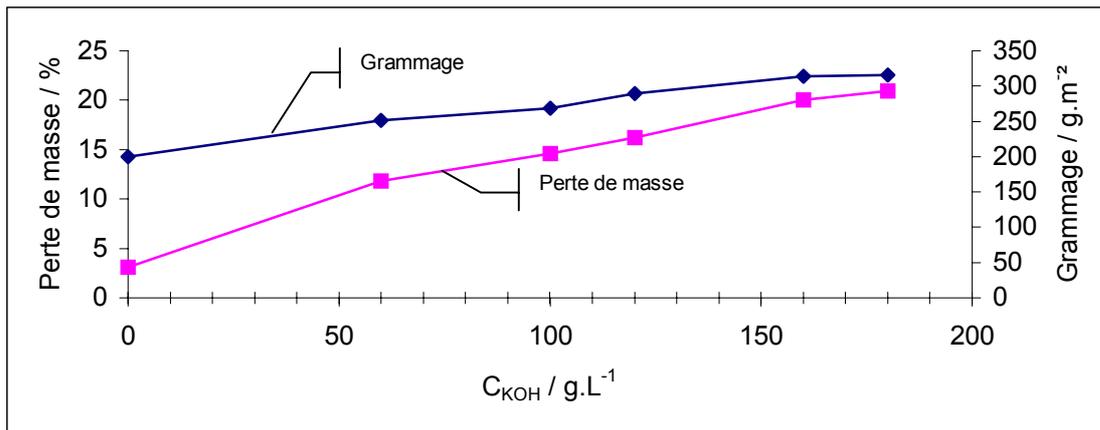


Figure C-12 : Evolution de la perte de masse au dégazage avec la concentration C_{KOH}

Cette étude a été réalisée sur le tissu B.

La perte de masse de 3,1% du tissu vierge au cours du dégazage est due à la désorption de l'eau adsorbée lors du stockage des fibres dans le laboratoire.

La perte de masse au dégazage en fonction de C_{KOH} suit la même évolution que le grammage. Cette perte de masse est par conséquent en relation avec la quantité d'imprégnant déposé à la surface des fibres. L'hypothèse émise est la suivante : l'imprégnant est présent à la surface des fibres sous forme de KHCO_3 . Dans certaines conditions de température et de pression, KHCO_3 se décompose en K_2CO_3 selon la réaction suivante :



2 moles de KHCO_3 se décomposent en libérant une mole de $\text{CO}_{2\text{gaz}}$ et une mole de $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$, cette réaction de décomposition pourrait donc expliquer la perte de masse observée lors du « dégazage » des fibres imprégnées.

II.3.2. Etude thermodynamique de la décomposition de KHCO_3 dans les conditions du dégazage

Afin de vérifier si l'hypothèse de la décomposition du KHCO_3 en K_2CO_3 lors du dégazage est réaliste, nous avons effectué une étude thermodynamique de cette réaction.

Calculs thermodynamiques^[8]

Le calcul de l'enthalpie libre : $\Delta_r G_{\text{deg}}$ de la réaction permettra de savoir si la décomposition de KHCO_3 en K_2CO_3 a lieu dans les conditions du dégazage : azote pur, 85°C (358 K). Les

pressions partielles des traces de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone présentes dans l'azote seront prises respectivement égales à 0,3 Pa (note du constructeur figurant sur la bouteille d'azote) et 10^{-4} Pa (pas de spécification sur la bouteille, teneur estimée de l'ordre du ppb).

$$\Delta_r G_{\text{deg}} = \Delta_r G^0_{358\text{K}} + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0^2} \quad P_0 = 10^5 \text{ Pa}$$

- Calcul de $\Delta_r G^0_{358\text{K}}$ de la réaction de décomposition de KHCO_3 :

$$\Delta_r G^0_{358\text{K}} = \Delta_r H^0_{358\text{K}} - T \Delta_r S^0_{358\text{K}}$$

Calcul de $\Delta_r H^0_{358\text{K}}$ et $\Delta_r S^0_{358\text{K}}$

Pour chaque constituant : CO_2 , H_2O , KHCO_3 et K_2CO_3 :

$$H^0_{358\text{K}} = H^0_{298\text{K}} + \int_{298}^{358} C_p dT$$

$$S^0_{358\text{K}} = S^0_{298\text{K}} + \int_{298}^{358} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta_r H^0_{358\text{K}, \text{réaction}} = H^0_{358\text{K}, \text{CO}_2} + H^0_{358\text{K}, \text{H}_2\text{O}} + H^0_{358\text{K}, \text{K}_2\text{CO}_3} - 2 H^0_{358\text{K}, \text{KHCO}_3}$$

$$\Delta_r S^0_{358\text{K}, \text{réaction}} = S^0_{358\text{K}, \text{CO}_2} + S^0_{358\text{K}, \text{H}_2\text{O}} + S^0_{358\text{K}, \text{K}_2\text{CO}_3} - 2 S^0_{358\text{K}, \text{KHCO}_3}$$

$$\boxed{\Delta_r G^0_{358\text{K}} = 97151 \text{ J.mol}^{-1}}$$

A 85°C , sous une pression totale de une atmosphère ($P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,5 \text{ bar}$), KHCO_3 ne se décompose pas.

- Calcul de $\Delta_r G_{\text{deg}}$:

$P_{\text{CO}_2} = 10^{-4} \text{ Pa}$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 \text{ Pa}$:

$$\Delta_r G_{\text{deg}} = 97151 + 8,31 \times 358 \times \ln \frac{0,3 \times 10^{-4}}{10^{10}}$$

$$\boxed{\Delta_r G_{\text{deg}} = -23333 \text{ J.mol}^{-1}}$$

$\Delta_r G_{\text{deg}} < 0$: dans les conditions du dégazage, KHCO_3 peut effectivement se décomposer en K_2CO_3 , (sous réserve d'une vitesse de réaction suffisante).

II.3.3. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de la surface d'un échantillon de tissu dégazé a mis en évidence la présence de cristallites de K_2CO_3 (figure C13) :

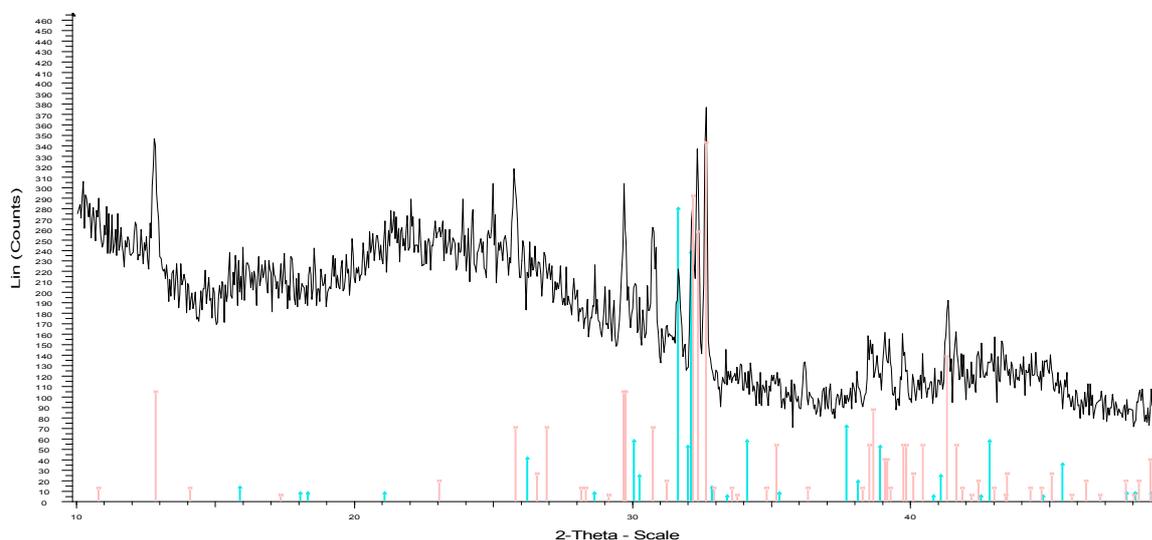


Figure C-13 : Diffractogramme d'un tissu imprégné KOH 150 puis dégazé

Les pics correspondent à des cristallites de K_2CO_3 et $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$. Cette analyse de la nature chimique des espèces présentes à la surface des fibres imprégnées après dégazage confirme la décomposition de l'imprégnant en K_2CO_3 .

Une analyse des gaz dégagés lors de l'étape de dégazage a également été réalisée. Cette analyse a mis en évidence un dégagement de dioxyde de carbone et apporte donc une confirmation supplémentaire de la décomposition de $KHCO_3$. Cette étude est détaillée dans l'annexe 7.

II.3.4. Conclusion

Lors du dégazage, l'imprégnant $KHCO_3$ se décompose en K_2CO_3 . Cette étape préliminaire à la mise en contact entre les fibres et le sulfure d'hydrogène est donc plus qu'un dégazage, il s'agit en réalité d'un traitement thermique des fibres.

CO_3^{2-} est une base plus forte que HCO_3^- , la réaction acide-base entre H_2S et l'imprégnant sera donc favorisée par le traitement thermique ce qui explique les meilleures aptitudes des tissus « dégazés » pour la fixation du sulfure d'hydrogène.

Par ailleurs, K_2CO_3 est plus stable que $KHCO_3$, il ne se décompose pas avant $800^\circ C$. Les tissus traités thermiquement seront donc plus robustes au vieillissement.

II.4. Mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau

La présence de vapeur d'eau, qui forme une solution liquide à la surface des fibres, et le traitement thermique, qui permet la décomposition du monohydrogéné-carbonate de potassium en carbonate de di-potassium, favorisent la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres de carbone imprégnées par KOH. Par ailleurs, les fibres après mise en contact avec H_2S en présence de vapeur d'eau, ne dégagent pas l'odeur caractéristique du sulfure d'hydrogène qui pourrait révéler sa présence à la surface des fibres. Ces résultats suggèrent un mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène, sur les fibres imprégnées traitées thermiquement, articulé de la façon suivante : formation d'une solution aqueuse liquide à la surface des fibres, dissolution de l'imprégnant et du sulfure d'hydrogène dans le film d'eau et réaction en solution entre l'imprégnant et H_2S .

II.4.1. Description du mécanisme

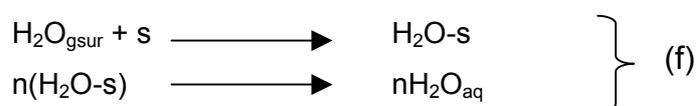
Le mécanisme global de fixation du sulfure d'hydrogène sur les tissus imprégnés se compose de cinq phases.

La quantité d'espèces phosphorées à la surface des fibres étant jugée négligeable devant les quantités d'imprégnant (chapitre B), les réactions impliquant ces espèces ont été sciemment occultées. Les constantes d'équilibre sont données à $25^\circ C$.

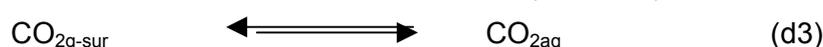
- Diffusion des espèces gazeuses du volume de la phase gaz vers la surface du tissu



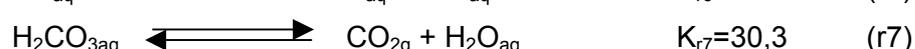
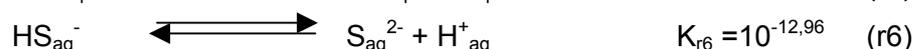
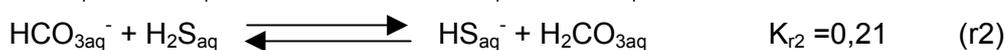
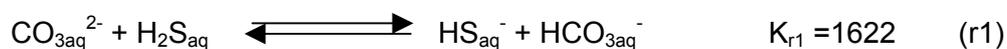
- Adsorption de l'eau à la surface du tissu, puis condensation d'une partie de l'eau adsorbée assurant la formation du film d'eau adsorbé



- Dissolution des espèces gazeuses ou solides dans le film d'eau



- Réactions en solution entre les différentes espèces



- Cristallisation des espèces

Lorsque la mise en contact de H₂S et du tissu imprégné est terminée, et que ce dernier est à nouveau placé dans l'air du laboratoire, un nouvel équilibre se crée entre l'air et la surface du tissu. Il s'ensuit une évaporation partielle de la solution de surface qui permet la cristallisation des espèces.



Les réactions sont nombreuses et le système complexe. Des hypothèses simplificatrices permettront de résoudre et d'examiner plus aisément le jeu de déplacement des équilibres des espèces en présence, en fonction des conditions opératoires.

II.4.2. Simplification du mécanisme

- Dioxyde de carbone

La présence de dioxyde de carbone dans le gaz vecteur est infime, de l'ordre du ppb. Toutes les équations de transfert vers la solution faisant intervenir CO_2 seront par conséquent négligées.

Etant donnée la faible pression partielle de CO_2 dans le gaz vecteur, les forts débits de travail (supérieurs à 15 L.h^{-1}) et les durées des expériences (supérieures à 1 heure), le dégazage de l'acide carbonique (réaction r7) doit être pris en compte. H_2CO_3 est consommé, ce qui déplace l'équilibre de la réaction r2 entre les ions $\text{HCO}_{3\text{aq}}^-$ et $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ dans le sens de consommation du sulfure d'hydrogène.

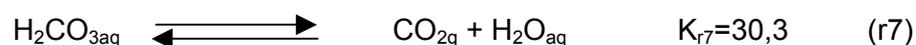
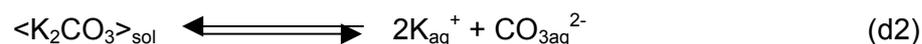
- Réactions dans la solution de surface

Compte tenu de leurs constantes d'équilibre extrêmement petites devant K_{r1} et K_{r2} , les réactions r3, r4, r5 et r6 seront négligées.

II.4.3. Système réactionnel considéré

Après les simplifications, le mécanisme réactionnel à considérer est le suivant :

- Pour la fixation de H_2S en présence d'eau sur des fibres imprégnées :



- Pour la remise sous air sec des fibres imprégnées ayant fixées H_2S :



La prise de masse d'un tissu imprégné sous vapeur d'eau est extrêmement rapide (figure C14) :

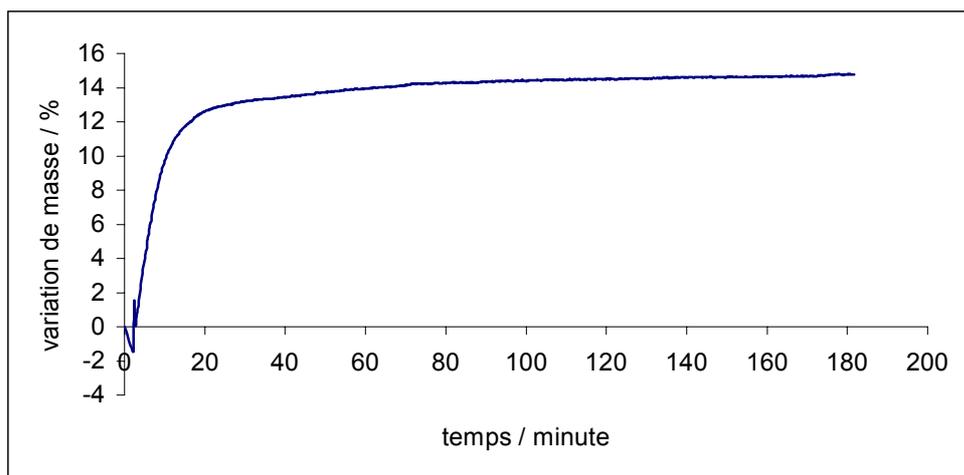


Figure C-14 : Courbe de prise de masse sous vapeur d'eau, 30% HR à 25°C

L'équilibre entre la surface de l'échantillon et le gaz s'établit en moins de 20 minutes, temps surestimé car ne tenant pas compte du temps de réponse de la balance (environ 1 à 2 minutes).

L'adsorption de l'eau à la surface des fibres, réaction f, est considérée comme quasi-instantanée.

La réaction d2 de dissolution des cristallites de K_2CO_3 est également considérée comme rapide. Ceci se justifie car les cristallites de K_2CO_3 sont nanométriques ; de plus, la vitesse varie comme l'écart du potentiel chimique des espèces présentes à t et des espèces à l'équilibre, et cet écart demeure important puisque cette espèce est très soluble (la solubilité est égale à $8,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C).

La constante d'équilibre de la réaction r1 entre les espèces CO_{3aq}^{2-} et H_2S_{aq} est très grande, l'équilibre de la réaction est donc fortement déplacé dans le sens de consommation de l'espèce H_2S_{aq} . Cette réaction est également très rapide puisqu'il s'agit d'une réaction acido-basique, la réaction r1 sera donc également considérée comme instantanée.

La constante de la réaction r2 est petite, cette réaction a, malgré tout, lieu du fait du dégazage de l'acide carbonique formé. La réaction r2 sera également considérée rapide et totale.

La solubilité de H_2S dans les conditions opératoires choisies ($C_{H_2S} = 50 \text{ vpm}$, $T = 25^\circ\text{C}$) est égale à $7.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur de solubilité est très faible ; c'est pourquoi la réaction d1 de dissolution du sulfure d'hydrogène dans le film d'eau de surface sera considérée comme l'étape limitante du mécanisme de fixation de H_2S à la surface des fibres imprégnées.

II.5. Essai de validation du mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres imprégnées

II.5.1. Caractérisations chimiques et morphologiques des fibres après mise en contact avec H₂S

II.5.1.1. Quantification des espèces chimiques présentes à la surface des fibres après mise en contact avec le sulfure d'hydrogène

Si le mécanisme réactionnel proposé pour la fixation du sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau est réaliste, alors les quantités de sulfure d'hydrogène fixé et d'imprégnant déposé doivent être semblables.

Les mesures de capacité de fixation du sulfure d'hydrogène permettent de connaître la quantité de sulfure d'hydrogène fixé à la surface des fibres. Les quantités d'imprégnant déposé ont été déterminées par quantification de l'ion potassium en chromatographie ionique. Les quantités d'imprégnant K₂CO₃ présent à la surface des fibres après traitement thermique et les quantités de sulfure d'hydrogène fixé sont reportées dans le tableau C2 :

C _{KOH} / g.L ⁻¹	10	50	100	200
HR / %	30	30	30	30
K ₂ CO ₃ mol.g ⁻¹	0,17.10 ⁻⁴	0,32.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	3,9.10 ⁻³
H ₂ S fixé mol.g ⁻¹	0,32.10 ⁻³	0,62.10 ⁻³	4,4.10 ⁻⁵	2,7.10 ⁻⁵

Tableau C-2 : Quantité d'imprégnant déposé et de sulfure d'hydrogène fixé sur différents tissus imprégnés

Pour les tissus KOH 10 et KOH 50, les quantités de H₂S fixé, exprimées en mol.g⁻¹, sont deux fois plus importantes que la quantité de K₂CO₃ présent à la surface des fibres après traitement thermique. Le sulfure d'hydrogène a donc pu réagir avec les ions CO₃²⁻ et HCO₃⁻, ce qui confirme le mécanisme proposé.

Concernant les tissus KOH 100 et KOH 200, les quantités de sulfure d'hydrogène fixé sont nettement inférieures, bien que la quantité d'imprégnant déposé soit plus importante. L'étude de la morphologie du dépôt d'imprégnant réalisée dans le chapitre B a montré que l'élévation de la quantité d'imprégnant déposé, liée à l'augmentation de la concentration de la solution d'imprégnation, s'exprimait essentiellement par une augmentation de la taille des cristallites d'imprégnant. Les très gros cristallites présents à la surface des fibres imprégnées dans des solutions de concentrations 100 g.L⁻¹ et 200 g.L⁻¹ se dissolvent certainement beaucoup

moins bien dans la solution de surface, et la quantité d'ion carbonate est donc moindre. D'autre part, les très gros cristallites déposés sur la surface externe bouchent partiellement l'espace inter-fibres et réduit la surface externe des fibres accessible aux gaz, donc la surface de contact entre H₂S et l'imprégnant.

Le mécanisme proposé est par conséquent validé pour des tissus imprégnés dans des solutions de concentrations inférieures à 100 g.L⁻¹. Pour les tissus imprégnés dans des solutions plus concentrées, le mécanisme de fixation de H₂S est probablement le même, mais d'autres phénomènes viennent se greffer et empêchent l'imprégnant de réagir dans son intégralité avec les molécules de sulfure d'hydrogène dissoutes.

II.5.1.2. Analyse de la surface par diffraction des rayons X

Une première analyse de la surface d'un échantillon de tissu imprégné (KOH 150) mis en contact avec H₂S (en présence de vapeur d'eau), sans traitement thermique préalable, a été réalisée (figure C15). L'analyse par DRX a directement suivi la mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène.

Les numéros des fiches PDF (Powder Diffraction File) de toutes les espèces cristallisées mises en évidence sont reportées dans le tableau C3.

Produit	KHCO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ ; 1,5 H ₂ O	KHS	K ₂ SO ₄
Numéro fiche	12-292	16-820	11-655	10-275	25-681

Tableau C-3 : Numéro des fiches PDF^[9]

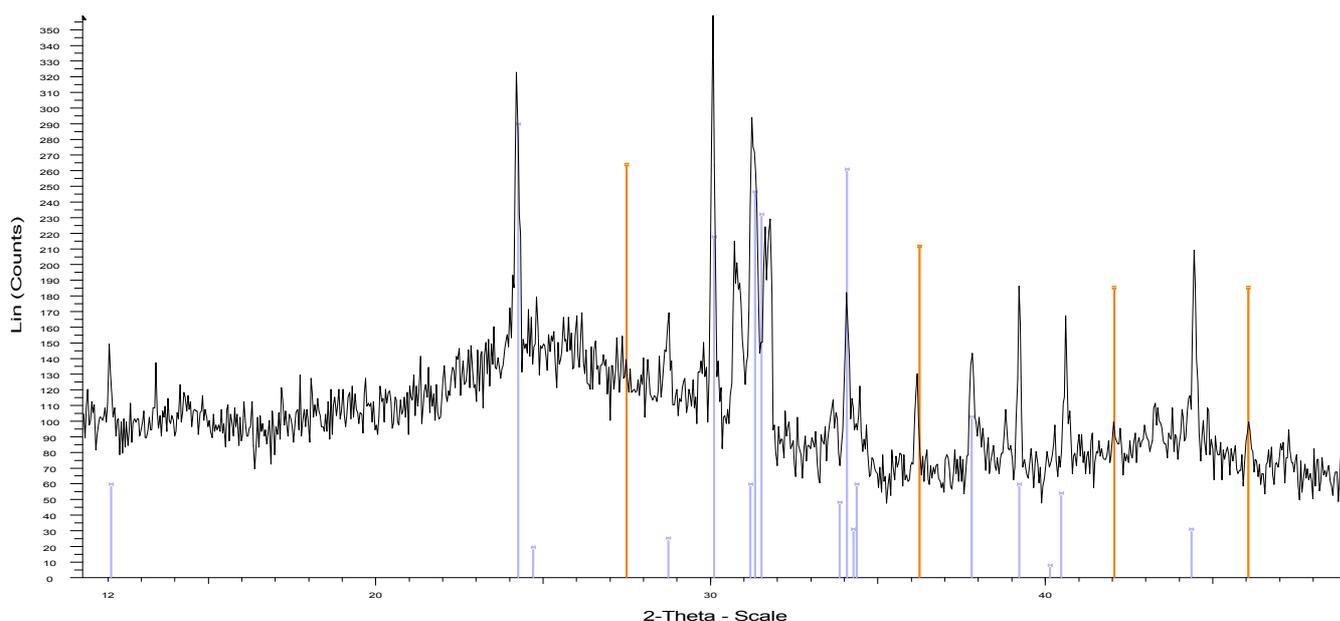


Figure C-15 : Diffractogramme d'un tissu imprégné KOH 150 après mise en contact avec H₂S

Les pics correspondent à des cristallites de KHCO_3 (imprégnant présent à la surface des fibres qui n'ont pas été traitées thermiquement) et KHS. Ce diffractogramme donne trois informations intéressantes : d'une part le sulfure d'hydrogène a effectivement réagi avec l'imprégnant pour former l'espèce HS^- qui a ensuite cristallisé en KHS, d'autre part tout l'imprégnant n'a pas été consommé ; enfin, malgré une constante de réaction plus petite comparée à la constante de réaction entre le sulfure d'hydrogène et l'ion CO_3^{2-} , l'espèce HCO_3^- réagit avec le sulfure d'hydrogène dissous.

Une deuxième analyse a été réalisée sur un échantillon KOH 10 (figure C16). Les fibres imprégnées ont été traitées thermiquement, puis mises en contact avec du sulfure d'hydrogène et de la vapeur d'eau. Une dizaine de jours dans le laboratoire a séparé la mise en contact avec le sulfure d'hydrogène de l'analyse par DRX.

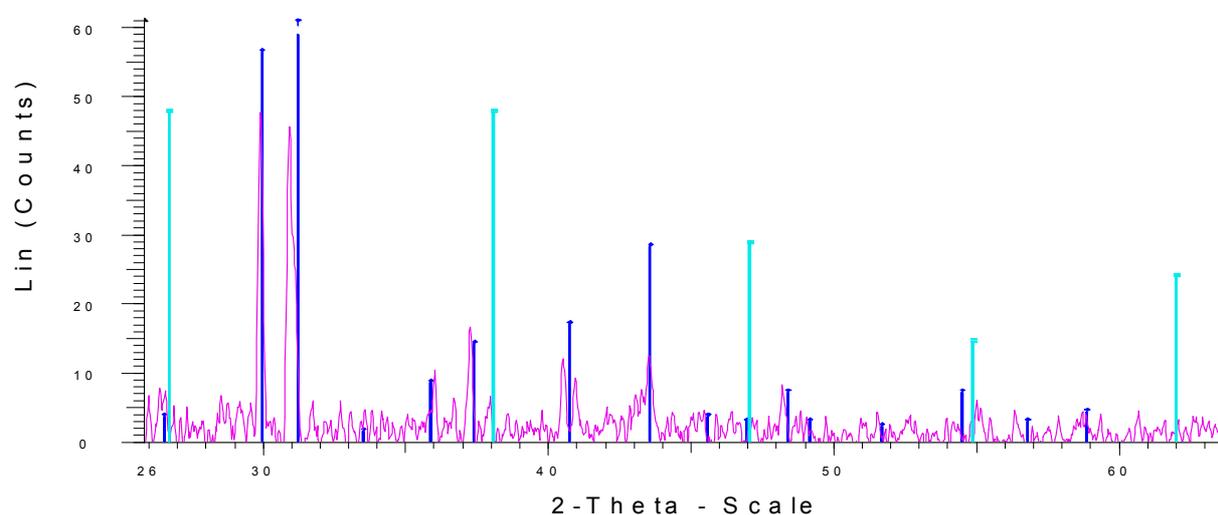


Figure C-16 : Diffractogramme d'un tissu KOH 10 quelques jours après mise en contact avec H_2S

Les pics correspondent aux espèces K_2CO_3 , KHS et K_2SO_4 .

L'analyse a été reconduite sur le même échantillon KOH 10 quelques semaines plus tard (figure C17) :

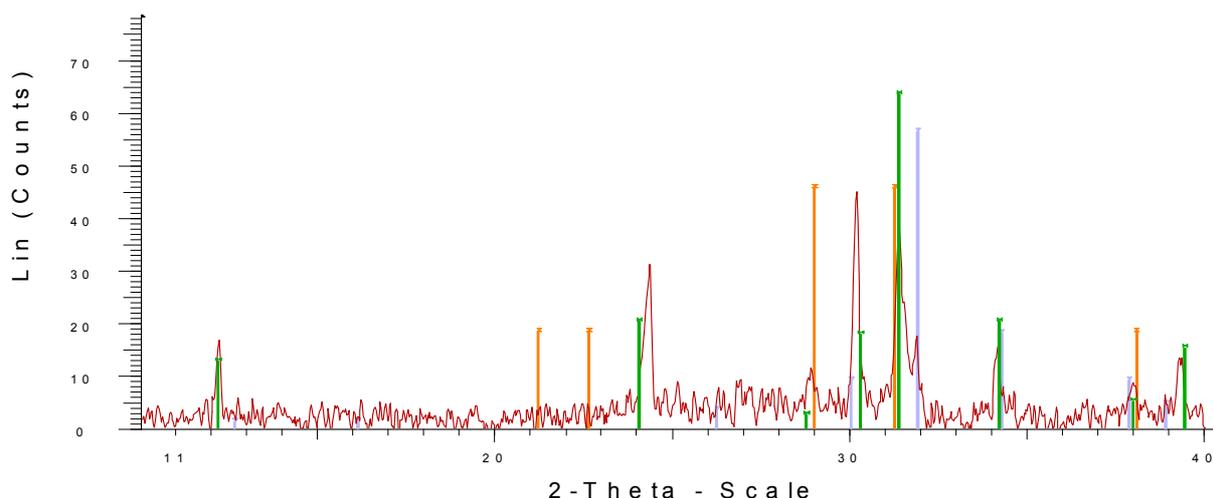


Figure C-17 : Diffractogramme d'un tissu KOH 10 quelques semaines après mise en contact avec H₂S

Les pics correspondent cette fois-ci aux espèces K₂CO₃ et K₂SO₄.

Ces analyses des espèces chimiques cristallisées présentes à la surface des tissus après mise en contact avec du sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau mettent en évidence la présence de KHS.

Ces analyses mettent également en évidence un phénomène d'oxydation de KHS en K₂SO₄. L'oxydation de KHS est partielle quelques jours après la mise en contact des fibres imprégnées avec H₂S, et quelques semaines plus tard la quantité de KHS est inférieure à la limite de détection de l'appareillage de DRX. Par conséquent, l'oxygène présent dans l'air de stockage des fibres après mise en contact avec H₂S est probablement responsable de cette oxydation progressive.

II.5.1.3. Dosages par chromatographie ionique

Le dosage des ions HS⁻ requiert une colonne chromatographique très spécifique dont le laboratoire ne dispose pas. En revanche les ions sulfates peuvent être quantifiés par une colonne anionique classique. Des échantillons de tissus, mis en contact avec H₂S sont mis en solution aqueuse sous agitation magnétique durant 2 heures. Les solutions sont ensuite analysées par chromatographie ionique (tableau C4) :

	Ions SO_4^{2-} dosés par chromatographie ionique mol.g ⁻¹	Quantité de H_2S fixé mol.g ⁻¹
KOH 10	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
KOH 50	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
KOH 100	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$

Tableau C-4 : Dosage des ions sulfates par chromatographie ionique

Les quantités d'ions sulfates, dosés par chromatographie ionique, sont nettement inférieures aux quantités de sulfure d'hydrogène fixé, déterminées par intégration des courbes de perçage. Donc la réaction entre le sulfure d'hydrogène et l'imprégnant ne produit pas directement les ions sulfates. L'espèce K_2SO_4 , est issue de l'oxydation, par l'oxygène de l'air, des cristallites de KHS produit par la réaction entre l'imprégnant et H_2S .

II.5.1.4. Observation de la surface des fibres au MEB

Deux échantillons de tissu ont été observés au MEB avant et après mise en contact avec H_2S en présence de vapeur d'eau (figures C18-C21)

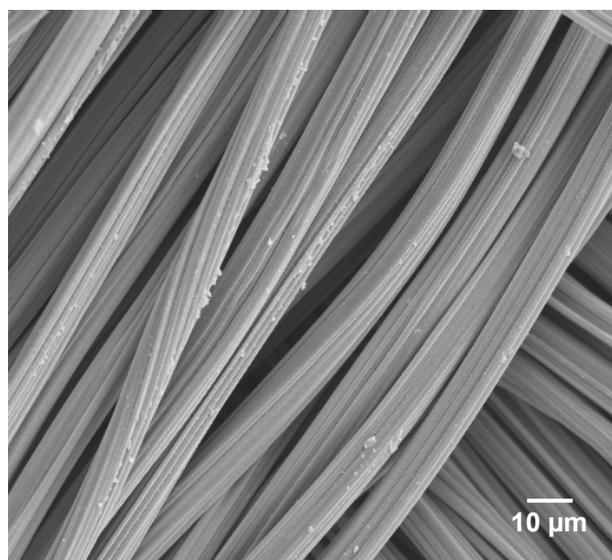


Figure C-18 : tissu imprégné KOH 10

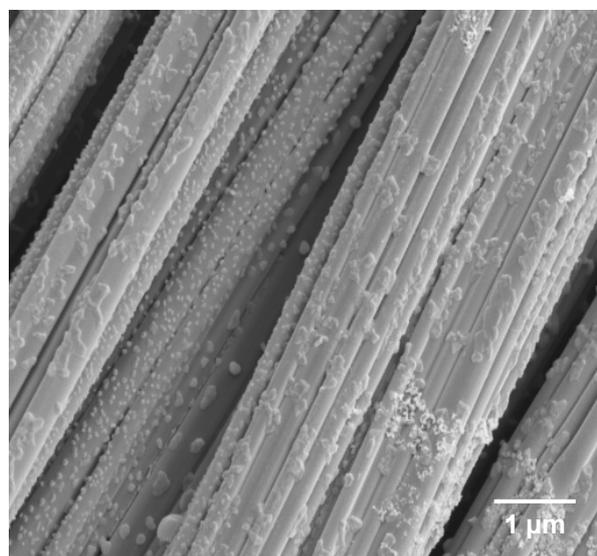


Figure C-19 : tissu imprégné KOH 10 saturé en sulfure d'hydrogène

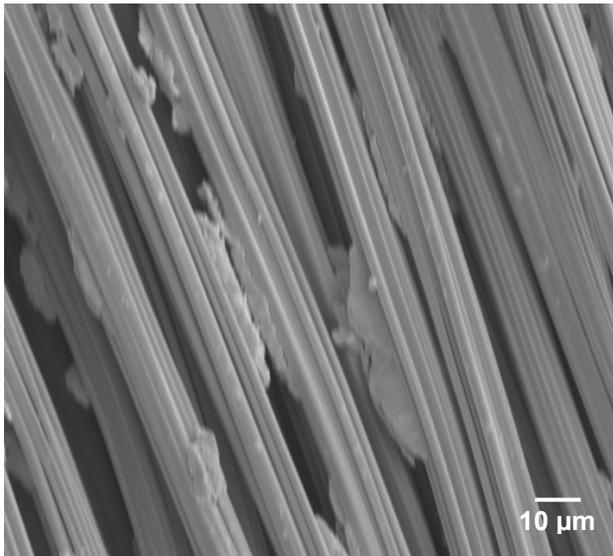


Figure C-20 : tissu imprégné KOH 150

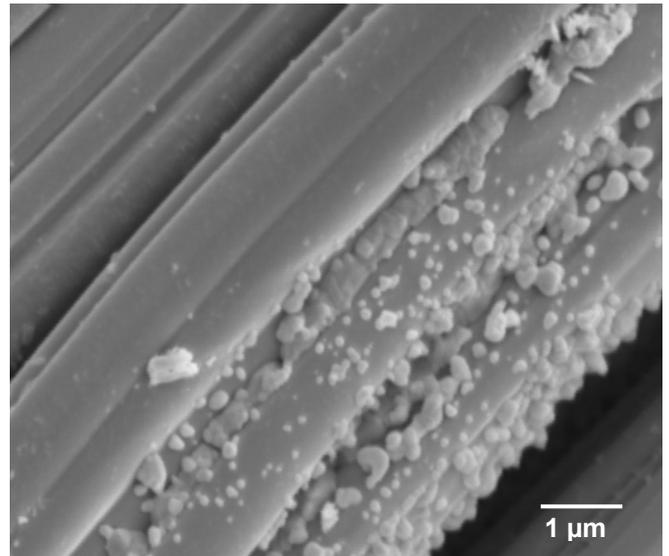


Figure C-21 : tissu imprégné KOH 150 saturé en sulfure d'hydrogène

Ces images mettent en évidence l'augmentation du nombre des cristallites présents à la surface des fibres mises en contact avec H_2S , en particulier pour le tissu KOH 10. Les cristallites sont de petite taille et répartis de façon homogène à la surface des fibres. Notamment dans le cas du tissu KOH 150, les très gros cristallites d'imprégnant visibles à la surface des fibres avant mise en contact avec H_2S ont complètement disparu au profit de multiples petits cristallites, qui sont probablement des cristallites de KHS et de $KHCO_3$. En effet, lors de la mise sous vide, pour le dépôt d'or, puis dans l'enceinte du MEB, la solution aqueuse qui recouvre la surface disparaît, les ions K^+ , HS^- et les ions carbonates présents dans cette solution cristallisent. Le séchage est brutal et rapide ce qui favorise la formation de cristaux de petites tailles répartis de façon homogène à la surface des fibres.

II.5.2. Mise en évidence du rôle passif des fibres pour la fixation du sulfure d'hydrogène

Si le mécanisme proposé est valable, les fibres de carbone ne sont que des supports de réaction qui ont comme spécificité d'être très hygroscopiques. La microporosité des fibres imprégnées n'est absolument pas mise à contribution dans la fixation du sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau. Aussi, les fibres pourraient être remplacées par n'importe quel support hydrophile, du coton par exemple.

Pour vérification, un morceau de coton a été introduit dans tube en pyrex (figure C22) :

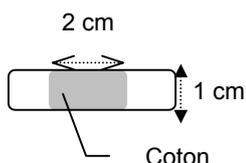


Figure C-22 : Réacteur pour la fixation de H₂S sur du coton

Ce réacteur est ensuite inséré dans le dispositif de mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène à la place du réacteur décrit au paragraphe I.

Après avoir pris soin de vérifier que le coton seul ne fixait pas de sulfure d'hydrogène, 3,1.10⁻² g de KOH sous forme de pastilles solides sont déposés au sein de l'échantillon de coton. La capacité de fixation de H₂S du coton imprégné est ensuite mesurée.

La courbe de perçage obtenue pour un débit des gaz de 15 L.h⁻¹, une fraction volumique de H₂S de 100 vpm et une pression partielle de vapeur d'eau de 17 mbar est représentée sur la figure C23 :

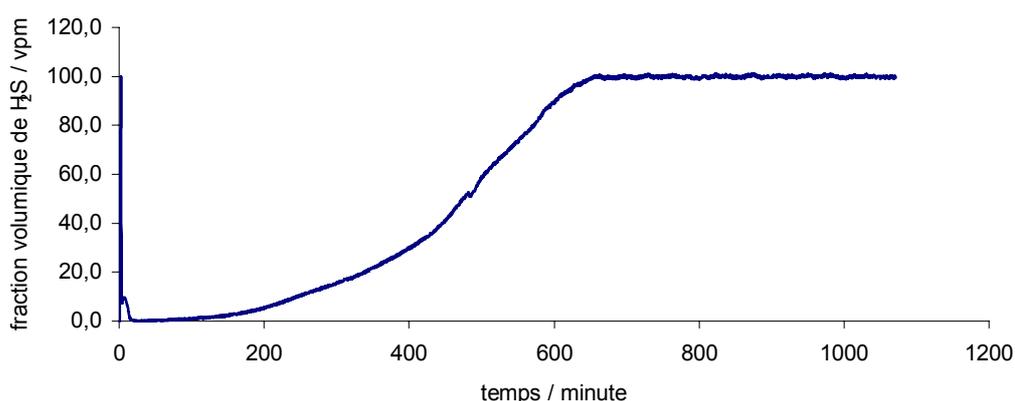


Figure C-23 : Courbe de perçage de H₂S à travers un lit de coton garni de pastilles de KOH

La courbe de perçage obtenue montre que le coton contenant les pastilles de KOH fixe le sulfure d'hydrogène. Lorsque le coton est extrait du réacteur, les pastilles de KOH ne sont plus visibles, elles se sont complètement dissoutes. D'autre part, aucune odeur ne trahit la présence de sulfure d'hydrogène à la surface du coton. Les molécules de H₂S se sont donc transformées. Le coton hydrophile s'est imbibé d'eau, KOH s'est dissous et les ions OH⁻ ont réagi avec le sulfure d'hydrogène.

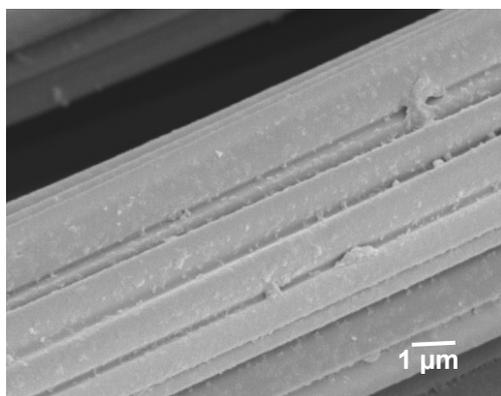
Cette expérience apporte une nouvelle justification du mécanisme proposé pour la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau.

La capacité obtenue exprimée en quantité de H₂S fixé par mole de KOH est égale à 0,52 mol.mol⁻¹. Le rendement n'est donc pas élevé puisque seulement la moitié de KOH a réagi.

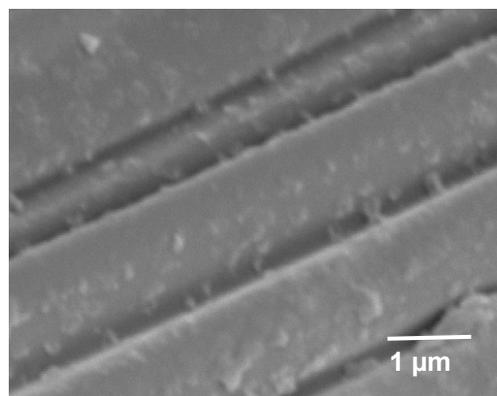
L'utilisation des fibres en tant que support de réaction se justifie afin d'augmenter ce rendement. En effet, déposé à la surface des fibres en certaines proportions, l'imprégnant est consommé dans son intégralité.

II.5.3. Mise en évidence du rôle passif de l'élément potassium

D'après le mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau proposé, les ions K^+ sont spectateurs, seuls les ions OH^- sont acteurs. Par conséquent, des tissus imprégnés dans des solutions aqueuses de NaOH devraient fixer le sulfure d'hydrogène de la même manière. Afin d'examiner cette proposition, un échantillon de tissu est imprégné dans une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 30 g.L^{-1} selon le protocole d'imprégnation décrit dans le chapitre A. Le grammage après imprégnation par NaOH est égal à 122 g.m^{-2} (le tissu vierge utilisé pour cette expérience a un grammage de 103 g.m^{-2} , il s'agit du tissu C). L'imprégnation a donc effectivement entraîné un dépôt d'imprégnant à la surface des fibres qui a été visualisé au MEB (figures C24 et C25) :



**Figure C-24 : Tissu imprégné NaOH 10
grossissement * 4500**



**Figure C-25 : Tissu imprégné NaOH 10
grossissement * 12000**

En raisonnant par analogie, les cristallites présents à la surface des fibres sont très probablement des cristallites de NaHCO_3 issus de la carbonatation de NaOH par le CO_2 de l'air.

Les fibres imprégnées par NaOH sont ensuite introduites dans le réacteur et mises en contact avec le sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau afin de vérifier qu'elles fixent effectivement H₂S (figure C.26) :

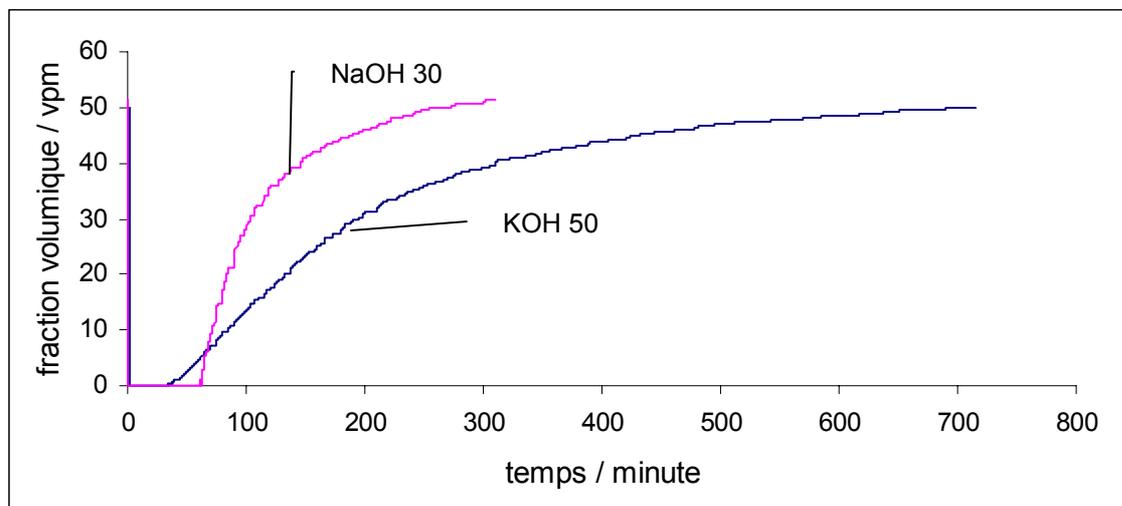


Figure C-26 : Courbes de perçage de H₂S de tissus C imprégnés par une solution de NaOH 30 g.L⁻¹ et une solution de KOH 50 g.L⁻¹

Le débit des gaz est de 30 L.h⁻¹, la fraction volumique de H₂S de 50 vpm et l'humidité relative de 50% à 25°C.

Les fibres imprégnées dans la solution d'hydroxyde de sodium, mises en contact avec du sulfure d'hydrogène et de la vapeur d'eau, présentent une courbe de perçage d'allure semblable aux fibres imprégnées par l'hydroxyde de potassium, ce qui permet d'émettre l'hypothèse de mécanismes semblables dans les deux cas. Le tissu imprégné NaOH 30 a une capacité de fixation de H₂S égale à $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$, la capacité du tissu KOH 50 est égale à $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ g.g}^{-1}$. Les rapports entre les quantités de sulfure d'hydrogène fixé sur chacun des deux tissus et les concentrations molaires des solutions d'imprégnation sont très voisins : 0,043 dans un cas et 0,049 dans l'autre. Les quantités d'imprégnant déposé et de sulfure d'hydrogène fixé pour les fibres NaOH 30 et KOH 50 sont cohérentes, ce qui justifie notre hypothèse d'un mécanisme semblable de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées par KOH et NaOH.

D'autres imprégnants : KI, K₂CO₃ ont été testés pour confirmer la présence des réactions acido-basiques entre l'imprégnant et le sulfure d'hydrogène à la surface des fibres, toujours en présence de vapeur d'eau. Les courbes de perçage obtenues lors de la mise en contact des tissus imprégnés par les diverses solutions avec le sulfure d'hydrogène, ont des allures similaires aux courbes de perçage obtenues avec des fibres imprégnées par KOH. Les capacités varient avec la force des différentes bases utilisées et avec la taille des ions.

Des imprégnations à l'oxalate de fer ont également été réalisées pour mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction entre le sulfure d'hydrogène et l'imprégnant. Les difficultés rencontrées lors de la mise en solution de l'oxalate de fer (non soluble en solution aqueuse) ne nous ont pas permis d'approfondir cette étude. Les détails de ces imprégnations sont donnés dans l'annexe 8.

III. Etude des effets thermiques engendrés par la fixation de H₂S

Les réactions qui composent le mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres vierges et imprégnées s'accompagnent d'effets thermiques quantifiables par la technique de calorimétrie isotherme. L'étude de ces effets thermiques est donc un moyen de valider les mécanismes et éventuellement de mettre en évidence des étapes omises. L'étude des effets thermiques permettra également la détermination des variations d'enthalpie spécifique (par unité de masse de tissu) des réactions intervenant dans le mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres vierges et imprégnées, en l'absence, et en présence, de vapeur d'eau.

Des détails concernant la technique calorimétrique sont donnés dans l'annexe 9.

III.1. Rappel des mécanismes de fixation de H₂S sur les fibres vierges ou imprégnées en présence et en absence de vapeur d'eau

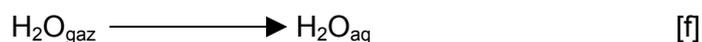
- Fibres vierges sans vapeur d'eau

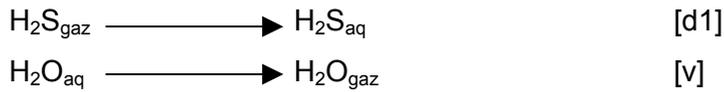
Le sulfure d'hydrogène s'adsorbe physiquement à la surface des fibres.



- Fibres vierges en présence de vapeur d'eau

L'eau adsorbée forme un film dans lequel H₂S se dissout. Le film d'eau se vaporise lors du retour à des conditions sèches.





Dans le cas des fibres imprégnées, la présence des espèces phosphorées peut être négligée devant celle de l'imprégnant. En revanche, aucune espèce chimique n'est prépondérante à la surface des fibres vierges, il faut donc tenir compte de ces espèces phosphorées.

Par conséquent, deux autres réactions s'ajoutent au mécanisme : l'hydratation [H] des espèces phosphorées lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans le gaz vecteur et leur déshydratation [D] lors du séchage des fibres.

- Fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau
Le mécanisme est décrit au paragraphe II.4.3.

III.2. Protocole expérimental

- Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour la mesure des effets thermiques est schématisé sur la figure C27 :

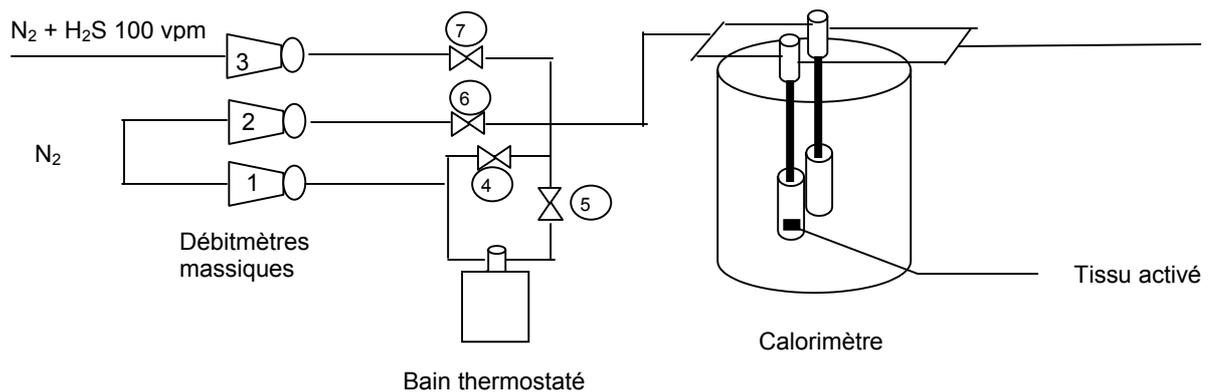


Figure C-27 : Dispositif expérimental pour la mesure des effets thermiques

Les gaz sont fournis par l'Air Liquide, l'azote utilisé est très pur (alphagaz 2), le sulfure d'hydrogène est dilué dans de l'azote (H₂S 100 vpm). Trois débitmètres massiques modèles 5850 TR (Brooks) assurent l'introduction des gaz dans le système. La vapeur d'eau est introduite dans l'azote par « léchage » d'une solution liquide d'eau ultra pure. La pression

partielle de vapeur d'eau est fixée et contrôlée par la température de l'eau dans le ballon, elle-même régulée par la température d'un bain thermostaté de type RC6 CS (Lauda). Le calorimètre dont dispose le laboratoire est un appareil SETARAM C80 accompagné d'un logiciel d'acquisition et de traitement des données Setsoft 2000, également produit par la société SETARAM. Le calorimètre C80 ne nécessite pas d'étalonnage, il est par ailleurs équipé d'un détecteur fluxmétrique électrique qui annule l'effet des dérives résiduelles de la température du bloc calorimétrique et des perturbations parasites. Les cellules utilisées sont des cellules à circulation. Elles sont équipées d'un filetage placé en amont de la partie contenant l'échantillon qui augmente le temps de séjour des gaz dans l'enceinte du calorimètre et permet l'homogénéisation de leur température avec celle du calorimètre.

La forme, la matière, la longueur des tuyaux qui acheminent les gaz dans les cellules, puis vers la purge, doivent être identiques pour les deux cellules afin d'assurer une symétrie aussi parfaite que possible du montage. Cette symétrie est primordiale pour la fiabilité de la mesure des effets thermiques. La cellule de référence est vide, l'autre contient l'échantillon. Le calorimètre enregistre, au cours du temps, la température au sein des cellules et les variations de flux thermique entre la cellule de référence et la cellule de travail contenant l'échantillon.

- Protocole expérimental

Le protocole expérimental doit permettre de dissocier les réactions qui interviennent lors de la mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène en présence de vapeur d'eau ; il est donc nécessaire de séparer les mises en contact avec la vapeur d'eau d'une part et le sulfure d'hydrogène d'autre part.

Les échantillons de tissu sont traités thermiquement afin de désorber l'eau, de déshydrater les espèces phosphorées dans le cas des fibres vierges et de décomposer KHCO_3 en K_2CO_3 dans le cas des fibres imprégnées. Une fois traitées, les fibres sont pesées puis introduites dans la cellule du calorimètre. Le protocole expérimental se compose ensuite de 4 étapes au cours desquelles la composition du flux gazeux évolue. Le débit des gaz en revanche reste constant tout au long de l'expérience. Ce débit est de 3 L.h^{-1} , la consigne des trois débitmètres est fixée à $1,5 \text{ L.h}^{-1}$.

Lors de la 1^{ère} étape, les vannes 4 et 6 sont ouvertes, les vannes 5 et 7 fermées. Les cellules du calorimètre sont traversées par un flux d'azote sec. Cette étape est indispensable pour rétablir l'équilibre entre les cellules perturbé par l'introduction de l'échantillon dans la cellule de travail. Cette étape permet également la désorption des molécules d'eau adsorbées lors du transfert des fibres, du réacteur de traitement thermique, à la cellule du calorimètre.

Lorsque l'équilibre est rétabli (signal calorimétrique stable), la vanne 4 est fermée et la vanne 5 ouverte (2^{ème} étape). La moitié du flux d'azote transite donc par le ballon d'eau et se charge en vapeur d'eau. Une fois la ligne de base à nouveau retrouvée, la vanne 6 est fermée et la vanne 7 ouverte (3^{ème} étape) : le flux de sulfure d'hydrogène remplace le flux d'azote sec. Ainsi, le débit total des gaz et la pression partielle de vapeur d'eau du mélange introduit dans les cellules restent inchangés. Après une nouvelle stabilisation du signal, les vannes 5 et 7 sont fermées, les vannes 6 et 4 ouvertes (4^{ème} étape), c'est à nouveau un flux d'azote sec qui balaye les cellules du calorimètre. Pour la détermination des effets thermiques générés par l'adsorption de sulfure d'hydrogène en absence de vapeur d'eau, la vanne 5 qui permet l'introduction de la vapeur d'eau restera toujours fermée, la vanne 4 toujours ouverte et la 3^{ème} étape suivra la 1^{ère}.

Au cours des 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} étapes du protocole expérimental le flux de gaz introduit dans le calorimètre est modifié, ce qui se traduit par un pic calorimétrique, exothermique ou endothermique. Les courbes calorimétriques obtenues seront donc composées de 3 pics distincts (2 pics seulement dans les cas des expériences en absence de vapeur d'eau).

- Conditions expérimentales

Toutes les conditions expérimentales sont communes à l'ensemble des expériences réalisées, mis à part l'humidité relative qui pourra prendre trois valeurs distinctes, et qui sera toujours précisée.

Le débit des gaz est fixé à 3 L.h⁻¹, la température à l'intérieur du calorimètre est maintenue à 25°C, la fraction volumique de H₂S dans le flux gazeux est de 50 vpm, l'humidité relative sera égale à 0%, 30% (soit 906 Pa) ou 50% (1500 Pa), à 25°C.

III.3. Analyse métrologique de la mesure

Le calorimètre enregistre au cours du temps des écarts de puissance thermique (exprimée en Watt) entre les cellules de référence et de travail .

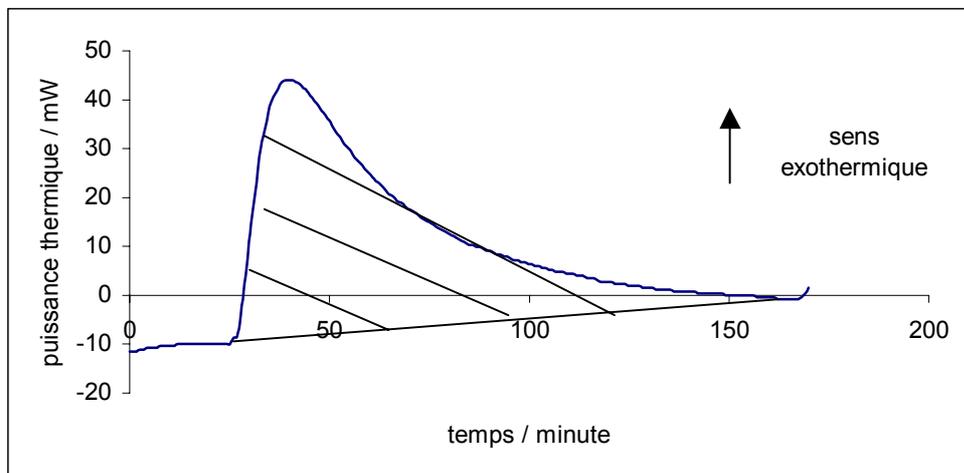


Figure C-28 : Signal calorimétrique

Le logiciel Setsoft 2000 calcule l'aire sous le pic (aire hachurée sur la figure C28). Cette aire correspond à une variation d'enthalpie spécifique (par unité de masse d'échantillon) de réaction exprimée en $J.g^{-1}$.

La variation d'enthalpie molaire correspondant à chaque réaction sera exprimée en joule par unité de quantité de réactif ($J.mol^{-1}$).

Un essai à blanc a été réalisé afin de s'assurer de la symétrie du montage et de la neutralité des cellules vis à vis de l'adsorption de chacun des gaz introduits dans le calorimètre (figure C29) :

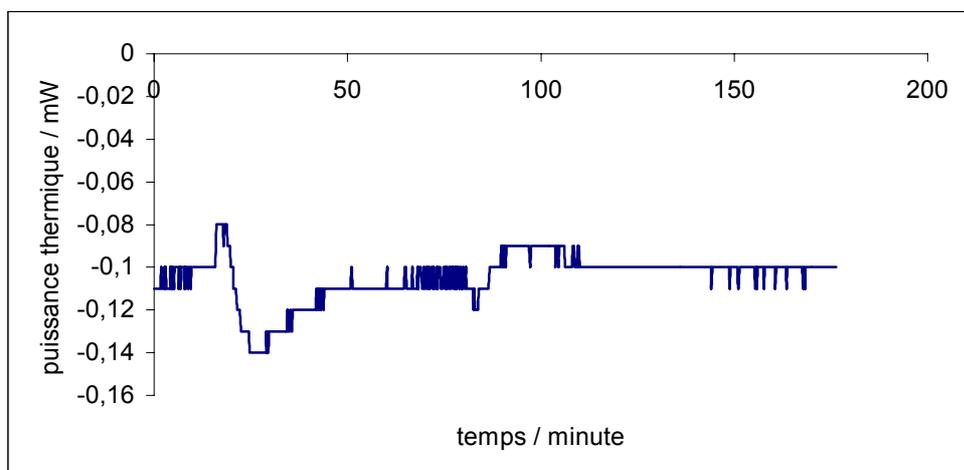


Figure C-29 : Essai à blanc

Le signal calorimétrique est enregistré tout au long de l'expérience, qui suit les 4 étapes du protocole expérimental.

Les variations de puissance thermique sont du même ordre de grandeur que le bruit de fond de l'appareil (créneau indiquant un bruit électronique), ce qui valide la symétrie du montage et la neutralité des cellules à vide, vis-à-vis de l'adsorption des gaz. Cet essai à blanc permet également de déterminer la ligne de base, située à $-0,1$ mW, ligne de base qui n'est pas affectée par les fluctuations du mélange gazeux introduit dans le calorimètre. Le décalage de la ligne de base par rapport au zéro théorique peut s'expliquer par une légère dissymétrie du montage. Cette ligne de base sera systématiquement prise en compte lors de l'exploitation des résultats des expériences calorimétriques.

Des essais de répétabilité de la mesure ont été réalisés sur un tissu vierge (2 expériences, figure C30) et sur un tissu KOH 50 (2 expériences, figure C31).

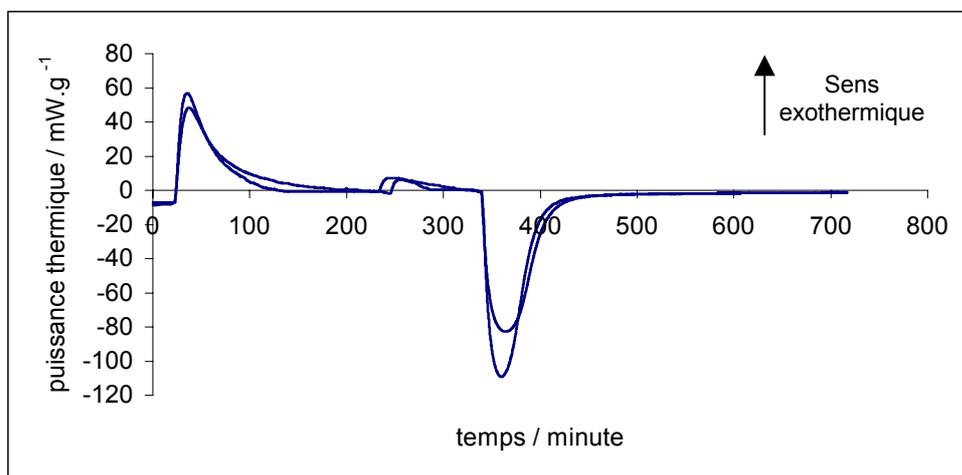


Figure C-30 : Tissus vierges : HR=30% (à 25°C)

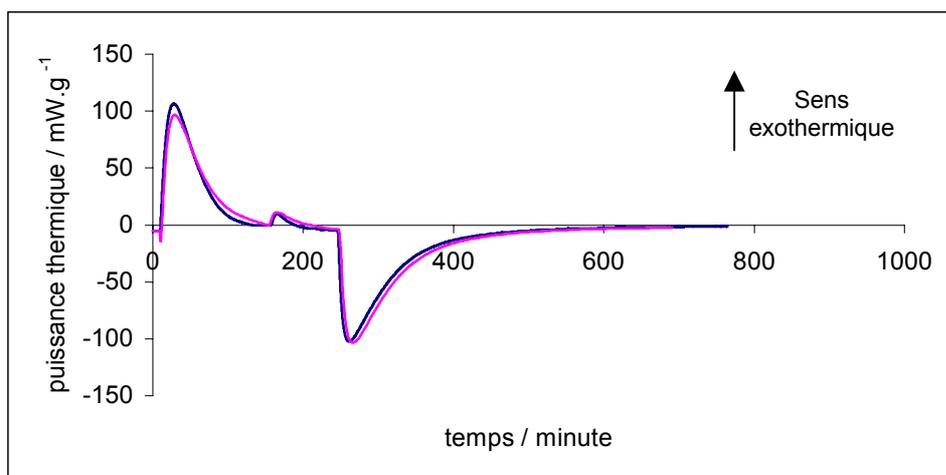


Figure C-31 : Tissus KOH 50 : HR=30% (à 25°C)

Le 1^{er} pic correspond à l'introduction de la vapeur d'eau dans les cellules (2^{ème} étape), le 2^{ème} pic au rajout de H₂S au mélange gazeux (3^{ème} étape) et le 3^{ème} au retour à l'azote sec (4^{ème} étape).

Les variations d'enthalpie spécifique correspondant à chaque pic sont consignées dans le tableau C5 :

Variation d'enthalpie spécifique / J.g ⁻¹	Tissu vierge n°1	Tissu vierge n°2	KOH 50 n°1	KOH 50 n°2
1 ^{er} pic	-174	-171	-354	-368
2 ^{ème} pic	-21	-19	-20	-19
3 ^{ème} pic	253	254	575	580

Tableau C-5 : Variations d'enthalpie spécifique correspondant aux pics calorimétriques

L'écart moyen sur la mesure est de 2,7% pour le 1^{er} pic, de 7,2% pour le 2^{ème} pic et inférieur à 1% pour le 3^{ème} pic.

L'incertitude sur la mesure est faible pour les 1^{er} et 3^{ème} pics qui sont des pics d'aire élevée. Le 2^{ème} pic est de plus faible amplitude ce qui explique l'incertitude relative plus importante.

III.4. Détermination des variations d'enthalpie spécifique des réactions mises en jeu lors de la fixation de H₂S

III.4.1. Données expérimentales et théoriques nécessaires aux calculs des variations d'enthalpies molaire et spécifique

L'ensemble des variations d'enthalpie spécifique ainsi que toutes les autres données expérimentales et théoriques requises pour les différents calculs de variations d'enthalpie de réaction sont reportées dans ce paragraphe.

- Espèces chimiques présentes à la surface des fibres

Les quantités d'imprégnant ont été déterminées par chromatographie ionique.

	Tissu vierge HR=0%	Tissu vierge HR=30%	KOH 10 HR=30%	KOH 50 HR=30%	KOH 100 HR=30%	KOH 200 HR=30%	KOH 300 HR=30%
Espèces phosphorées / mol.g ⁻¹	0	1,74.10 ⁻⁴	0	0	0	0	
K ₂ CO ₃ mol.g ⁻¹	0	0	0,17.10 ⁻³	0,32.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	3,9.10 ⁻³	5,2.10 ⁻³
H ₂ S fixé mol.g ⁻¹	3,2.10 ⁻⁴	2,7.10 ⁻⁵	0,32.10 ⁻³	0,62.10 ⁻³	4,4.10 ⁻⁵	2,7.10 ⁻⁵	

Tableau C-6 : Espèces chimiques présentes à la surface des fibres

Les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène reportées dans le tableau C6, ont été mesurées dans des conditions opératoires identiques à celle des expériences calorimétriques (hormis le débit des gaz pris égal à 15 L.h⁻¹) : même fraction volumique de H₂S (50 vpm), humidité relative comprise entre 0% et 30% à 25°C. Dans le protocole expérimental de mesure des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène, la vapeur d'eau et le sulfure d'hydrogène sont introduits simultanément dans le réacteur alors que dans le protocole expérimental de mesure des effets thermiques, par calorimétrie, les deux gaz sont introduits successivement dans l'enceinte du calorimètre. Nous avons pris soin de vérifier que cette pré-humidification des fibres ne modifie pas les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène. Ce résultat s'explique par la rapidité des phénomènes d'adsorption de l'eau et de dissolution de l'imprégnant ; lorsque la vapeur d'eau entre en contact avec les fibres, il se forme instantanément une solution de surface dans laquelle l'imprégnant se dissout très rapidement.

- Quantités d'eau adsorbée par les fibres

	Tissu vierge rincé	Tissu vierge non rincé	KOH 10	KOH 50	KOH 100	KOH 200	KOH 300
H ₂ O / mol.g ⁻¹ HR = 30%	0,0052	0,007	0,0010	0,014	0,013	0,013	0,014
H ₂ O / mol.g ⁻¹ HR = 50%		0,013					

Tableau C-7 : Quantités d'eau adsorbées sur les différents tissus à 25°C

Les quantités d'eau adsorbée ont été déterminées par gravimétrie.

- Variations d'enthalpie spécifique déterminées par intégration des courbes calorimétriques

Variation d'enthalpie spécifique / J.g ⁻¹		1 ^{er} pic	2 ^{ème} pic	3 ^{ème} pic
HR = 30% (P _{H₂O} = 906 Pa)	Tissu vierge rincé	-125	-26,6	216
	Tissu vierge non rincé	-174	-21,5	253
	KOH 10	-257	-12	403
	KOH 50	-368	-20	580
	KOH 100	-380	-17	563
	KOH 200	-390	-9,7	517
	KOH 300	-390	-9	454
HR = 50 %	Tissu vierge non rincé	-394	-46	660
HR = 0 %	Tissu vierge		-9,7	8,6

Tableau C-8 : Variations d'enthalpie spécifique mesurées par intégration des courbes calorimétriques

Le tissu vierge dit 'rincé' est un tissu vierge qui ne présente plus d'espèces phosphorées à sa surface.

- Données thermodynamiques requises^[10]

Toutes les variations d'enthalpie molaire sont données à 25°C.

	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$
Liaison hydrogène	[-20 ; -25]
Dissolution $\text{K}_2\text{CO}_{3\text{solide}}$	-29
Dissolution $\text{H}_2\text{S}_{\text{gaz}}$	-19,6
Dissolution $\text{KHS}_{\text{solide}}$	-1,8
Vaporisation $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$	43,8
Adsorption physique	-30
$\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} + \text{CO}_{3\text{aq}}^{2-} \longrightarrow \text{HS}_{\text{aq}}^- + \text{HCO}_{3\text{aq}}^-$	7,8
$\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}} + \text{HCO}_{3\text{aq}}^- \longrightarrow \text{HS}_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$	13
$\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}} \longrightarrow \text{CO}_{2\text{g}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$	-20,95

Tableau C-9 : Variations d'enthalpie molaire standard à 25°C

Solubilité à 25°C de K_2CO_3 : 8,1 mol.L⁻¹

Solubilité de H_2S sous 50 vpm de H_2S à 25°C : 7.10⁻⁶ mol.L⁻¹.

III.4.2. Réactions mises en jeu lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans l'enceinte du calorimètre

Les effets thermiques, dus aux réactions mises en jeu lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans les cellules du calorimètre, sont traduits par le 1^{er} pic. L'effet global est exothermique.

Les réactions mises en jeu lorsque les cellules sont traversées par un flux d'azote et de vapeur d'eau comprennent l'adsorption des molécules d'eau à la surface des fibres, l'hydratation des espèces phosphorées présentes sur les fibres vierges et la dissolution dans le film d'eau de l'imprégnant déposé à la surface des fibres imprégnées.

Les effets thermiques enregistrés lors de la 1^{ère} étape de l'expérience correspondent donc à deux phénomènes qui se superposent, que ce soit pour les fibres vierges ou imprégnées. Afin de déterminer les variations d'enthalpie spécifique de chacune des réactions, il est nécessaire d'isoler les phénomènes.

- Adsorption d'eau

Afin de déterminer les variations d'enthalpie spécifique de l'adsorption de l'eau à la surface des fibres, un échantillon de tissu vierge est rincé jusqu'à l'élimination totale des espèces phosphorées. Cet échantillon est ensuite introduit dans la cellule de travail du calorimètre. Le signal calorimétrique obtenu est représenté sur la figure C32 :

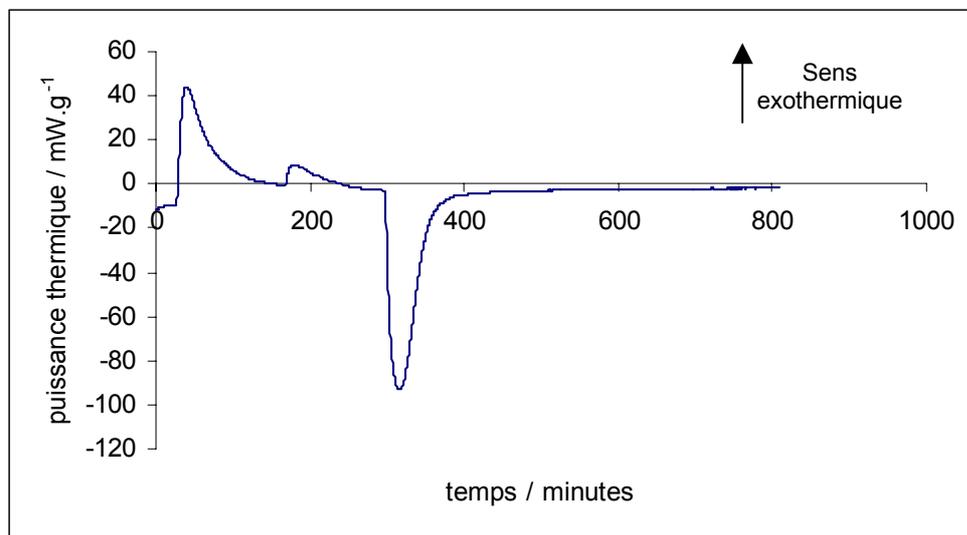


Figure C-32 : Signal calorimétrique pour un tissu vierge rincé , HR=30% à 25°C

La variation d'enthalpie spécifique de l'adsorption de l'ensemble des molécules d'eau adsorbées est déterminée par intégration du 1^{er} pic du graphe ci-dessus. La quantité spécifique de molécules d'eau adsorbées est par ailleurs déterminée par gravimétrie. La variation d'enthalpie molaire de l'adsorption d'eau, ΔH_f , est égale au rapport de ces deux grandeurs :

$$\Delta H_f = \frac{-125}{0,0052}$$

$$\Delta H_f = -24 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 0,6 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

L'adsorption d'eau à la surface des fibres se fait par liaisons hydrogènes entre, les molécules d'eau et les groupements de surface dans un premier temps, puis entre les molécules d'eau à l'état gazeux et les molécules d'eau déjà adsorbées. Dans les tables thermodynamiques, la variation d'enthalpie molaire pour la formation de liaison hydrogène est comprise en -20 kJ.mol^{-1} et -25 kJ.mol^{-1} . La valeur expérimentale est par conséquent comprise dans la plage des valeurs théoriques.

- Hydratation des espèces phosphorées

Lors du traitement thermique qui précède l'introduction des fibres vierges dans la cellule du calorimètre, les espèces phosphorées issues de l'activation des fibres sont déshydratées.

Lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans le calorimètre, ces espèces phosphorées se réhydratent. En supposant que les quantités d'eau adsorbée sur les sites de surface des fibres vierges (rincées et non rincées), sont identiques, alors la différence entre les quantités d'eau adsorbée par ces deux types de fibres correspond à la quantité d'eau qui a servi à l'hydratation des espèces phosphorées.

Un échantillon de tissu vierge est introduit dans l'enceinte du calorimètre (figure C30), l'humidité relative est fixée à 30%.

Connaissant la quantité spécifique d'espèces phosphorées présentes à la surface des fibres (déterminée par chromatographie ionique et étant égale à $1,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$), la variation d'enthalpie spécifique cumulée des réactions d'adsorption d'eau et d'hydratation des espèces phosphorées, et la variation d'enthalpie spécifique d'adsorption de l'eau (ΔH_f), on peut calculer la valeur de la variation d'enthalpie molaire d'hydratation de ces espèces ΔH_{hyd} en supposant les deux contributions indépendantes.

$$\Delta H_{hyd} = \frac{-174 + 24 \cdot 10^3 \times (0,007 - 0,0052)}{1,74 \cdot 10^{-4}}$$

$$\Delta H_{hyd} = -752 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

Ne connaissant pas la nature chimique exacte des espèces phosphorées présentes à la surface des fibres vierges, il est difficile de comparer cette valeur de variation d'enthalpie avec une donnée de référence.

Afin de confirmer la cohérence des deux résultats précédents (variations d'enthalpie molaire d'adsorption d'eau et d'hydratation des espèces phosphorées), un nouvel échantillon de tissu vierge est introduit dans l'enceinte de calorimètre, l'humidité relative étant cette fois-ci fixée à 50%. La quantité spécifique d'eau adsorbée à 50% d'humidité relative sur les fibres vierges est connue ainsi que la variation d'enthalpie spécifique cumulée des réactions d'hydratation et d'adsorption d'eau. La variation d'enthalpie spécifique liée à l'hydratation des espèces phosphorées reste identique au cas précédent (30 % d'HR). Dans ces conditions, la variation d'enthalpie molaire d'adsorption d'eau ΔH_f vaut :

$$\Delta H_f = \frac{394 - 752 \cdot 10^3 \times 1,74 \cdot 10^{-4}}{0,013 - 1,8 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Delta H_f = -23,5 \text{ kJ.mol}^{-1} (\pm 0,6 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

Compte tenu de l'incertitude sur la mesure, cette variation d'enthalpie est conforme à celle déterminée précédemment.

Cette expérience confirme donc la cohérence des résultats.

- Dissolution de l'imprégnant

L'imprégnant présent sur les fibres introduites dans le calorimètre est sous forme de K_2CO_3 , $KHCO_3$ s'est décomposé durant le traitement thermique qui précède l'introduction des fibres dans la cellule de travail.

Les espèces phosphorées présentes à la surface des tissus imprégnés sont négligées. Rappelons que ces espèces se sont transformées en phosphate de potassium lors du traitement d'imprégnation et que par conséquent, les espèces phosphorées ne sont pas hydratées comme dans le cas des tissus vierges (l'enthalpie d'hydratation étant très importante, les espèces phosphorées ne pourraient pas être négligées malgré leur faible quantité, comparée à la quantité d'imprégnant).

Des échantillons de fibres imprégnés dans des solutions de concentration C_{KOH} variant de 10 à 300 $g.L^{-1}$ sont tour à tour introduits dans l'enceinte du calorimètre. L'humidité relative pour toutes les expériences est fixée à 30%.

Les différentes courbes calorimétriques obtenues sont les suivantes (figure C33) :

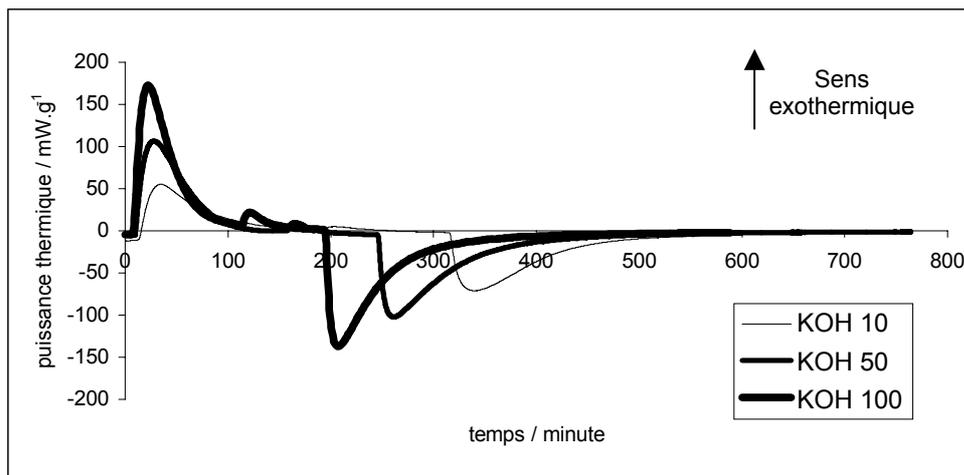


Figure C-33 : Courbes calorimétriques obtenues pour différents tissus imprégnés, HR=30%.

Pour des raisons de lisibilité du graphique, les courbes correspondant aux tissus KOH 200 et KOH 300 ne sont pas représentées.

Pour la détermination de la variation d'enthalpie molaire de dissolution de l'imprégnant, seul le 1^{er} pic importe. Ce 1^{er} pic traduit les chaleurs dégagées lors de l'adsorption de l'eau et de la dissolution de l'imprégnant.

Plus les tissus sont chargés en imprégnant, plus le 1^{er} pic est marqué. Cette constatation est logique dans la mesure où la dissolution de K_2CO_3 est exothermique. Les variations d'enthalpie spécifique correspondant à l'introduction de la vapeur d'eau dans les cellules du calorimètre sont représentées en fonction de C_{KOH} (concentration des solutions dans lesquelles les différentes fibres ont été imprégnées) (figure C34).

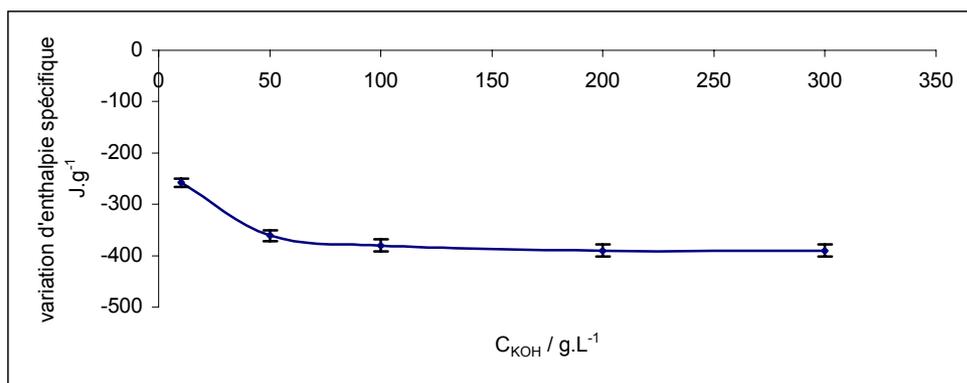


Figure C-34 : Variations d'enthalpie spécifique correspondant au 1^{er} pic pour différents tissus imprégnés (HR=30%)

La variation d'enthalpie spécifique décroît jusqu'à $C_{\text{KOH}} = 100 \text{ g.L}^{-1}$, puis se stabilise. La phase de décroissance s'explique par la quantité croissante d'imprégnant qui se dissout dans la solution de surface.

La solubilité de K_2CO_3 à 25°C est de $8,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour le tissu KOH 100, le seuil de solubilité de K_2CO_3 de la solution de surface est atteint. Donc pour les tissus imprégnés dans des solutions de concentrations supérieures à 100 g.L^{-1} , étant donné que les quantités d'eau adsorbée sont sensiblement les mêmes ($0,013 \text{ mol.g}^{-1}$ pour les tissus KOH 100 et KOH 200 et $0,014 \text{ mol.g}^{-1}$ pour le tissu KOH 300), la quantité d'imprégnant qui se dissout reste constante ce qui explique le palier qui est atteint.

La variation d'enthalpie molaire, ΔH_{d_2} , de dissolution de K_2CO_3 (à 25°) dans une solution volumique, est égale à -29 kJ.mol^{-1} . Les quantités d'imprégnant déposé à la surface des fibres sont connues ainsi que les quantités d'eau adsorbée. A partir de ces données il est possible de comparer les variations d'enthalpie spécifique associées à l'introduction de l'eau dans l'enceinte du calorimètre pour chacun des tissus imprégnés. Ces variations d'enthalpie spécifique calculées sont comparées avec les valeurs expérimentales déterminées par intégration des pics calorimétriques. Les variations d'enthalpie spécifique calculées et expérimentales sont reportées dans le tableau C10 :

ΔH en J.g^{-1}	KOH 10	KOH 50	KOH 100	KOH 200	KOH 300
$\Delta H_{\text{dissolution K}_2\text{CO}_3}$	-5	-9	-44	-55	-55
$\Delta H_{\text{adsorption eau}}$	-240	-336	-312	-312	-336
$\Delta H_{\text{calculée}}$	-245	-345	-356	-377	-391
$\Delta H_{\text{expérimentale}}$	-258	-361	-380	-390	-390
Ecart	5%	4%	6%	3%	<1%

Tableau C-10 : Variations d'enthalpie spécifique correspondant au 1^{er} pic pour différents tissus imprégnés (HR=30%)

Les valeurs de $\Delta H_{\text{calculée}}$ sont déterminées de la façon suivante :

$$\Delta H_{\text{calculée}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times \Delta H_f + n_{\text{K}_2\text{CO}_3} \times \Delta H_{d2}$$

où $n_{\text{H}_2\text{O}}$ correspond à la quantité d'eau adsorbée sur les fibres et $n_{\text{K}_2\text{CO}_3}$ la quantité d'imprégnant présent sur les fibres.

Pour les tissus imprégnés dans des solutions de concentrations supérieures à 100 g.L^{-1} , tout l'imprégnant n'est pas dissout, les variations d'enthalpie spécifique correspondant à la dissolution de K_2CO_3 tient donc uniquement compte de la quantité dissoute, égale à la solubilité.

Les enthalpies calculées et expérimentales sont très voisines. Les écarts sont faibles, inférieurs à 6%, et pourraient être expliqués par le cumul des erreurs liées à l'intégration des pics calorimétriques et à la quantification de l'imprégnant.

La variation d'enthalpie molaire de dissolution de K_2CO_3 , donnée dans les tables pour des solutions volumiques (à 25°C), conduit à une bonne corrélation entre variations d'enthalpie spécifique calculées et expérimentales. **La solution de surface se comporte donc comme une solution volumique, les effets de surface sont négligeables.**

L'épaisseur du film d'eau dans les conditions de travail du calorimètre (30% d'humidité relative à 25°C) est égale à $0,43 \mu\text{m}$. Les rayons ioniques sont de l'ordre du dixième de nanomètre, on peut donc dire qu'à l'échelle des ions l'épaisseur de la solution de surface est importante, ce qui justifie le comportement volumique de la solution de surface.

III.4.3. Réactions mises en jeu lors de l'introduction du sulfure d'hydrogène dans l'enceinte du calorimètre

Une fois que le signal calorimétrique est revenu à la ligne de base, suite à l'introduction de vapeur d'eau dans le mélange gazeux, le sulfure d'hydrogène est ajouté au flux de gaz. Cet ajout se matérialise par un pic calorimétrique exothermique. Ce pic (le 2^{ème} pic des courbes calorimétriques) traduit la dissolution de H_2S dans le film d'eau et les réactions entre les molécules de H_2S dissout et l'imprégnant (lorsque les fibres présentes dans la cellule de travail sont imprégnées).

Dans le cas des expériences sans vapeur d'eau, le pic correspondant à l'introduction de H_2S dans les cellules du calorimètre traduit l'adsorption physique des molécules de H_2S à la surface des fibres.

- Adsorption physique de H₂S sur les fibres vierges

Afin de confirmer l'adsorption physique de H₂S à la surface des fibres en absence de vapeur d'eau, l'expérience calorimétrique est réalisée sur un tissu vierge (figure C35) :

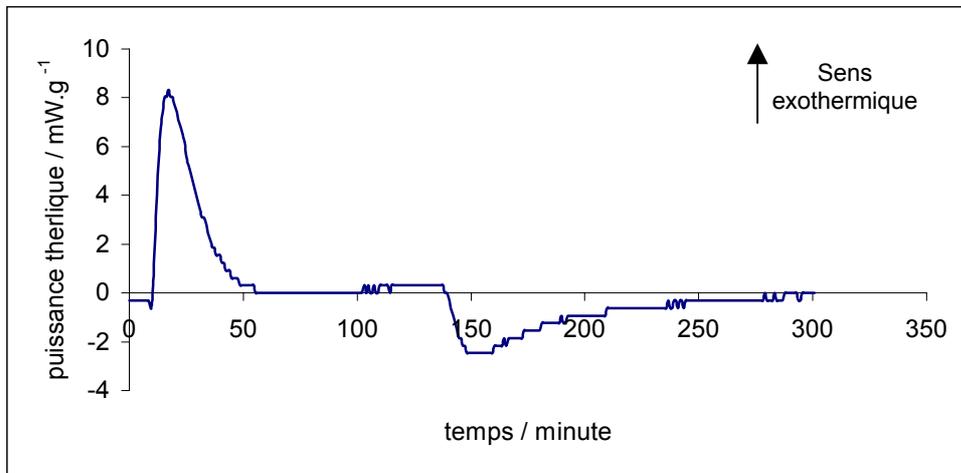


Figure C-35 : Courbe calorimétrique d'un tissu vierge, HR=0%

Cette courbe ne présente que deux pics. Le 1^{er} correspond à l'introduction de H₂S dans l'enceinte du calorimètre, le 2^{ème} au retour à l'azote seul.

Les variations d'enthalpie spécifique correspondant à ces pics sont égales et de signes opposés, résultat caractéristique de l'adsorption physique. L'adsorption est suivie d'une désorption qui génère les mêmes effets thermiques mais de signe contraire.

Connaissant la quantité spécifique (mol.g⁻¹) de sulfure d'hydrogène adsorbé sur les fibres vierges en absence de vapeur d'eau, déterminée par gravimétrie, il est possible de calculer la variation d'enthalpie molaire ΔH_p de l'adsorption de H₂S.

$$\Delta H_p = \frac{-9,7}{3,2 \cdot 10^{-4}}$$

$$\Delta H_p = -30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette valeur calculée est tout à fait conforme aux valeurs données par les tables thermodynamiques^[1] pour l'adsorption physique des gaz à 25°C.

Cette expérience confirme notre hypothèse sur l'adsorption physique de H₂S à la surface des fibres vierges en absence de vapeur d'eau.

- Fixation de H₂S à la surface des fibres vierges en présence de vapeur d'eau

Le tissu vierge fixe une quantité de sulfure d'hydrogène égale à $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ à 25°C en présence de 30% d'humidité relative. La variation d'enthalpie spécifique de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres déterminée par intégration du signal calorimétrique est égale à $-20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. D'où la variation ΔH d'enthalpie molaire de fixation de H₂S :

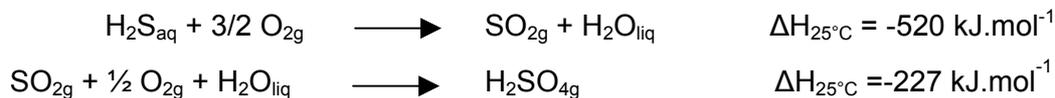
$$\Delta H = \frac{-20}{2,7 \cdot 10^{-5}}$$

$$\Delta H = -740 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette variation d'enthalpie est très grande, bien supérieure à celle qui correspond à l'adsorption physique, et également très supérieure à la variation d'enthalpie molaire ΔH_{d1} de dissolution de H_2S en solution aqueuse ($\Delta H_{d1} = -19,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 25°C).

Le seuil de solubilité spécifique de H_2S à la surface des fibres vierges est égal à $9,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.g}^{-1}$ or les fibres vierges fixent $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ de H_2S . Par conséquent, H_2S se dissout puis doit être consommé par une ou plusieurs réactions très exothermiques à déterminer.

De nombreux groupements oxygénés sont présents à la surface des fibres. Ces groupements pourraient être à l'origine d'une oxydation des molécules de H_2S dissoutes dans le film d'eau de surface. Les molécules de H_2S se dissoudraient dans le film d'eau, migreraient vers les groupements de surface et réagiraient selon des réactions du type :



Ces réactions d'oxydation sont très exothermiques et pourraient donc expliquer la valeur de la variation d'enthalpie molaire de fixation de H_2S à la surface des fibres vierges déterminée expérimentalement.

Afin de confirmer ces hypothèses sur l'oxydation de H_2S , les espèces chimiques, solubles dans l'eau, présentes à la surface d'un échantillon de tissu vierge après mise en contact avec H_2S sont analysées par chromatographie ionique. L'analyse met effectivement en évidence la présence d'ions sulfates à hauteur de $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$. Cette valeur est légèrement inférieure à la quantité de sulfure d'hydrogène fixée. Une partie des espèces soufrées a peut être été désorbée lors du balayage par l'azote sec ou ne s'est pas dissoute dans la solution de trempage des fibres ou s'est transformée en espèces non solubles ou non ionisées.

L'étude des effets thermiques engendrés par la mise en contact entre le sulfure d'hydrogène et les fibres vierges en présence et en absence de vapeur d'eau confirme l'hypothèse de l'adsorption physique de H_2S en absence de vapeur d'eau et de la dissolution du gaz dans le film de surface en présence de vapeur d'eau. Le mécanisme de fixation de H_2S sur les fibres vierges en présence de vapeur d'eau est précisé par la mise en évidence d'une oxydation du sulfure d'hydrogène par les groupements oxygénés de surface.

- Fixation de H₂S à la surface des fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau

La variation d'enthalpie spécifique en présence de vapeur d'eau (HR =30%), correspondant à l'introduction du sulfure d'hydrogène dans l'enceinte du calorimètre, contenant un échantillon de tissu KOH 10 est inférieure à celle déterminée pour les fibres vierges. Or le tissu KOH 10 fixe des quantités bien supérieures de sulfure d'hydrogène. Les mécanismes de fixation du sulfure d'hydrogène sont par conséquent différents selon que les fibres sont ou non imprégnées.

Dans le mécanisme réactionnel proposé pour la fixation de H₂S à la surface des fibres imprégnées, en présence de vapeur d'eau, H₂S se dissout puis réagit avec les ions CO₃²⁻ puis avec les ions HCO₃⁻. L'acide carbonique formé par la réaction entre H₂S_{aq} et les ions HCO_{3aq}⁻ libère du CO_{2g} et de l'eau. Les variations d'enthalpie molaire, ΔH_{r1}, ΔH_{r2} et ΔH_{r7}, de ces trois réactions valent respectivement 7,8 kJ.mol⁻¹, 13 kJ.mol⁻¹ et -20,9 kJ.mol⁻¹.

Comme pour les variations d'enthalpie spécifique liées à l'introduction de l'eau dans les cellules calorimétriques, les variations d'enthalpie spécifique calculées et expérimentales liées à l'introduction de H₂S dans l'enceinte du calorimètre sont comparées. Ces variations d'enthalpie comportent quatre termes, relatifs à la dissolution de H₂S, aux réactions avec les différents ions carbonates et au dégazage de l'acide carbonique.

ΔH en J.g ⁻¹	KOH 10 (HR=30%)	KOH 50 (HR=30%)	KOH 100 (HR 30%)	KOH 200 (HR 30%)
ΔH _{calculée}	-6,3	-12,2	-0,8	-0,6
ΔH _{expérimentale}	-12	-20	-17	-9,7
Ecart	47,5%	39%	95%	91%

Tableau C-11 : Variations d'enthalpie calculées et expérimentales pour la fixation de H₂S sur les fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau (HR=30%)

ΔH_{calculée} est calculée de la façon suivante :

$$\Delta H_{\text{calculée}} = n_{\text{H}_2\text{S}} \times \Delta H_{\text{d1}} + 0,5.n_{\text{H}_2\text{S}} \times (\Delta H_{\text{r1}} + \Delta H_{\text{r2}}) + n_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times \Delta H_{\text{r7}}$$

Où n_{H₂S} représente la quantité de sulfure d'hydrogène fixé et n_{H₂CO₃} la quantité d'acide carbonique qui s'est décomposé. En supposant les réactions totales, on a l'égalité suivante :

$$2n_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{H}_2\text{CO}_3}$$

Les variations d'enthalpie spécifique calculées et expérimentales sont très différentes pour l'ensemble des tissus. L'écart observé peut être expliqué par des valeurs fausses des variations d'enthalpie molaire de réaction considérées pour le calcul de ΔH_{calculée} ou par la présence d'autres réactions non prises en compte.

L'exploitation du premier pic des signaux calorimétriques obtenus pour chacun des échantillons a abouti à la conclusion d'un comportement de la solution de surface analogue à

celui d'une solution volumique. Par conséquent, les valeurs des variations d'enthalpie molaire des réactions entre le sulfure d'hydrogène et les ions carbonates considérées pour le calcul $\Delta H_{\text{calculée}}$ sont probablement correctes et l'écart entre $\Delta H_{\text{calculée}}$ et $\Delta H_{\text{expérimentale}}$ est dû à la présence d'autres réactions.

L'étude de la fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres vierges a mis en évidence une oxydation des molécules d' H_2S par les groupements de surface des fibres. Ces réactions d'oxydation sont très exothermiques et une quantité même infime de molécules subissant une oxydation entraîne d'importants effets thermiques. Si le sulfure d'hydrogène est oxydé à la surface des fibres vierges, il est possible qu'il le soit également à la surface des fibres imprégnées. Le pH et la nature des espèces présentes en solution diffèrent selon que les fibres sont imprégnées ou non, ainsi les réactions d'oxydation sont sans doute différentes et la variation d'enthalpie molaire d'oxydation déterminée pour les fibres vierges n'est pas valable dans le cas des fibres imprégnées.

Le mécanisme réactionnel proposé pour la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées est donc incomplet, il est accompagné d'une oxydation partielle des molécules de sulfure d'hydrogène dissoutes ou des ions HS_{aq}^- ou alors d'une adsorption des ions HS_{aq}^- sur des sites de surface ou encore d'une transformation de ces ions.

Dans le cas des tissus KOH 10 et KOH 50 la quasi totalité de l'imprégnant réagit avec les molécules de sulfure d'hydrogène. Dans ces deux cas, si tous les ions HS_{aq}^- réagissent au contact de la surface des fibres les variations d'enthalpie molaire de réaction (ΔH_{r3}) seraient égales -17 kJ.mol^{-1} pour le tissu KOH 10 et -13 kJ.mol^{-1} pour le tissu KOH 50, soit un écart de 23% entre les deux valeurs. Ces variations d'enthalpie molaire sont faibles pour des réactions d'oxydation, elles correspondent davantage à des variations d'enthalpie molaire d'adsorption, sur des sites de surface par exemple.

La variation d'enthalpie molaire de fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres est donc composée de trois termes qui correspondent à la dissolution des molécules dans le film d'eau de surface, la réaction des molécules dissoutes avec les ions carbonates et enfin la réaction des ions HS_{aq}^- : réactions d'oxydation ou d'adsorption sur des sites particuliers de surface. La variation d'enthalpie molaire associée à la fixation de sulfure d'hydrogène à la surface des fibres est alors de :

$$\Delta H = (-\Delta H_{d1} - \Delta H_{r3}) + \frac{\Delta H_{r1} + \Delta H_{r2} + \Delta H_{r7}}{2}$$

$$\Delta H = (-19,6 - 15) + \frac{13 + 7,8 - 20,95}{2}$$

$$\Delta H = -34,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La valeur -15 kJ.mol^{-1} correspond à la moyenne des deux valeurs de ΔH_{r3} : -17 et -13 kJ.mol^{-1} déterminées expérimentalement pour la réaction des ions HS_{aq}^- dans la solution de surface.

Les cas des tissus KOH 100 et KOH 200 sont à traiter séparément dans la mesure où contrairement aux tissus KOH 10 et KOH 50, l'imprégnant déposé à la surface de ces tissus n'est pas consommé dans son intégralité. Néanmoins, les interactions entre le sulfure d'hydrogène et l'imprégnant déposé restent les mêmes.

L'écart observé entre les variations d'enthalpie molaire calculées et expérimentales est encore plus important dans le cas des tissus KOH 100 et KOH 200. Les effets thermiques mesurés rendent compte d'une fixation spécifique de $4,9.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ de H_2S sur le tissu KOH 100 et de $2,8.10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ sur le tissu KOH 200. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs déterminées lors des mesures de capacités (respectivement $4,4.10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ et $2,7.10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$). En revanche, dans les deux cas, le tissu KOH 100 fixe plus de H_2S que le tissu KOH 200, ce qui confirme la cohérence des résultats.

Deux questions restent en suspend concernant d'une part les raisons pour lesquelles les capacités, déterminées avec notre dispositif d'analyse de gaz et par étude des effets thermiques, sont différentes et d'autre part concernant les capacités plus faibles des tissus KOH 100 et KOH 200 alors que la quantité d'imprégnant déposé est plus importante (par rapport aux tissus KOH 10 et KOH 50).

L'imprégnant déposé à la surface de fibres se présente sous forme de cristallites. Plus la solution dans laquelle a été immergé le tissu est concentrée, plus les cristallites présents à la surface des fibres sont gros. Pour des solutions très concentrées ($>100 \text{ g.L}^{-1}$), les cristallites bouchent partiellement l'espace inter-fibres réduisant ainsi la porosité externe des tissus. Dans le réacteur utilisé pour la mesure des capacités, le flux gazeux traverse le tissu, étant donné la diminution de la porosité, la vitesse linéaire des gaz à la traversée du tissu croît considérablement au détriment des échanges gazeux entre la solution de surface et le gaz. D'autre part, l'espace inter-fibres est obstrué par les cristallites d'imprégnant et il se crée des chemins préférentiels dans des espaces moins encombrés (figure C36) ce qui entraîne une diminution de la surface de contact entre l'imprégnant et le flux des gaz. La présence de ces chemins préférentiels qui limitent la surface de contact entre le sulfure d'hydrogène et la solution de surface et la vitesse linéaire des gaz qui augmente avec la quantité d'imprégnant déposé à la surface des fibres expliquent l'évolution des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène avec la concentration de la solution dans laquelle ont été imprégnées les fibres. La quantité de H_2S fixé sur les fibres ne dépend donc pas uniquement de la quantité de réactif présent à sa surface, d'autres paramètres cinétiques (vitesse des gaz) et géométriques (chemins préférentiels) interviennent.

Concernant les écarts de capacité observés entre les deux méthodes de mesure, il peut être expliqué à nouveau par les chemins préférentiels qui sont limités dans le cas des mesures de capacité par étude des effets thermiques (figure C37). En effet, dans l'enceinte de travail du calorimètre, le flux gazeux ne traverse pas le tissu mais lèche sa surface. Ainsi, la surface de contact entre la solution de surface et le sulfure d'hydrogène gazeux est plus importante et donc les quantités fixées sont supérieures.

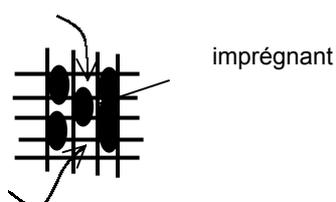


Figure C-36 : Ecoulement des gaz dans le réacteur utilisé pour la mesure des capacités de fixation de H₂S

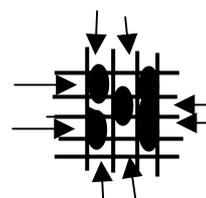


Figure C-37 : Ecoulement des gaz dans la cellule de travail du calorimètre, le gaz lèche la surface des fibres

III.4.4. Réactions mises en jeu lors de la dernière étape (retour à l'azote sec)

La dernière phase des expériences calorimétriques correspond au retrait de la vapeur d'eau et du sulfure d'hydrogène du gaz vecteur, elle est matérialisée par le 3^{ème} pic, endothermique.

- Fibres vierges en présence de vapeur d'eau

Dans le cas des fibres vierges, le 3^{ème} pic résulte de la vaporisation de la solution de surface, de la déshydratation des espèces phosphorées et éventuellement de la désorption ou transformation des espèces soufrées fixées.

Les variations d'enthalpie spécifique correspondant à cette dernière étape sont très importantes, beaucoup plus importantes que celles observées lors de l'introduction de la vapeur d'eau dans l'enceinte du calorimètre. Ce résultat s'explique par l'importance des variations d'enthalpie molaire d'évaporation de la solution de surface, comparées aux variations d'enthalpie d'adsorption d'eau.

Les variations d'enthalpie spécifique calculées et expérimentales pour l'évaporation de l'eau et la déshydratation des espèces phosphorées sont reportées dans le tableau C12 :

ΔH en $J.g^{-1}$	Tissu vierge rincé HR=30%	Tissu vierge HR=30%	Tissu vierge HR=50%
$\Delta H_{calculée}$	227	210	700
$\Delta H_{expérimentale}$	216	253	660
Ecart	5%	17%	6%

Tableau C-12 : Variations d'enthalpie spécifique correspondant au dernier pic

Pour la détermination de $\Delta H_{calculée}$, les espèces phosphorées sont supposées en solution et non plus sous forme hydratée, c'est-à-dire que toute l'eau adsorbée est vaporisée. Donc pour le tissu vierge (HR=30%) :

$$\Delta H_{calculée} = n_{H_2O} \times \Delta H_v + \Delta H_{hyd} \times n_p$$

où n_p est la quantité spécifique ($mol.g^{-1}$) d'espèces phosphorées présentes à la surface des fibres vierges.

$$\Delta H_{calculée} = 0,007 \times 43800 + 1,74.10^{-4} \times 752.10^3$$

$$\Delta H_{calculée} = 210 J.g^{-1}$$

Les écarts sont importants entre les variations d'enthalpie calculées et déterminées expérimentalement. Une désorption ou transformation des espèces soufrées présentes à la surface des fibres est certainement à l'origine des décalages observés.

- Fibres imprégnées

Concernant les fibres imprégnées, les effets thermiques observés lors du retrait de la vapeur d'eau et du sulfure d'hydrogène du flux gazeux sont dus à la vaporisation de la solution de surface et à la cristallisation de KHS et de l'imprégnant qui n'a pas réagi.

Les variations d'enthalpie spécifique, calculées et expérimentales, pour les effets thermiques générés lors du retour à l'azote sec, sont reportées dans le tableau C13 :

ΔH en $J.g^{-1}$	KOH 10 HR=30%	KOH 50 HR=30%	KOH 100 HR=30%
$\Delta H_{calculée}$	440	617	569
$\Delta H_{expérimentale}$	403	580	563
Ecart	8%	6%	1%

Tableau C-13 : Variations d'enthalpie spécifique correspondant au dernier pic

Les valeurs de $\Delta H_{calculée}$ sont déterminées de la façon suivante :

$$\Delta H_{calculée} = n_{H_2O} \times \Delta H_v + n_{H_2S} \times \Delta H_{c1} + n_k \times \Delta H_{c2}$$

où n_k représente la quantité spécifique d'imprégnant dissous qui n'a pas réagi.

Les variations d'enthalpie spécifique calculées et expérimentales sont cohérentes.

Les quantités spécifiques d'eau adsorbée sont très importantes comparées aux quantités de sulfure d'hydrogène fixé. La formation et la vaporisation de la solution de surface masquent donc partiellement les contributions des autres réactions.

Pourtant, les variations d'enthalpie spécifique engendrées lors du retour à l'azote sec suivent la même évolution que les variations d'enthalpie spécifique liées à la fixation du sulfure d'hydrogène (figure C38).

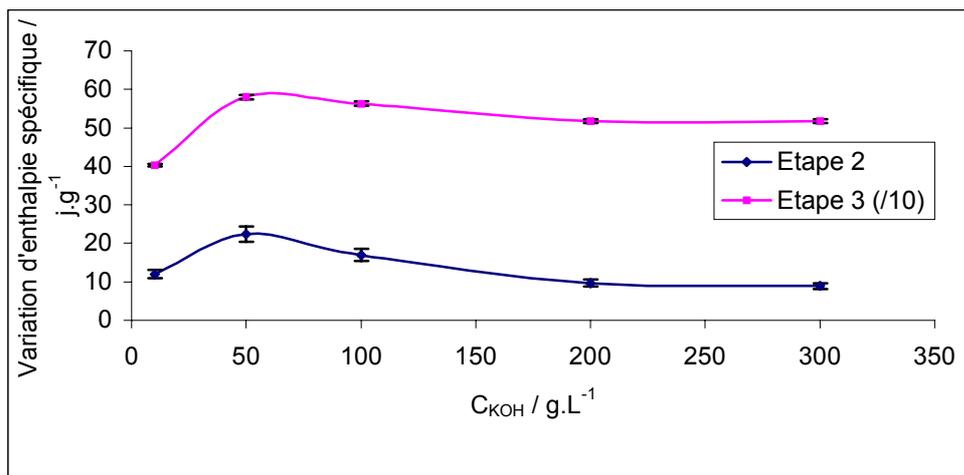


Figure C-38 : Evolution des variations d'enthalpie spécifique au cours des étapes 2 et 3 (HR=30%)

Les variations d'enthalpie spécifique générées par le retour à l'azote sec sont donc effectivement liées aux quantités de sulfure d'hydrogène fixées.

III.4.5. Conclusion

L'étude par calorimétrie isotherme des effets thermiques générés par la fixation de l'eau, du sulfure d'hydrogène, et par le retrait de la vapeur d'eau et du sulfure d'hydrogène du flux gazeux, confirme les mécanismes proposés pour la fixation de H_2S sur les fibres vierges en présence et en absence de vapeur d'eau, et sur les fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau. Cette étude a également mis en évidence l'oxydation du sulfure d'hydrogène par les groupements de surface lorsque les fibres vierges sont en contact avec H_2S et H_2O , et permis d'émettre l'hypothèse d'une transformation des ions HS_{aq}^- (oxydation ou adsorption sur des sites de surface) dans le cas des fibres imprégnées en présence de vapeur d'eau.

Les effets thermiques engendrés par l'adsorption et la désorption de l'eau sont très différents. Cette constatation est une nouvelle confirmation de la formation d'un film d'eau liquide de surface. En effet, les variations d'enthalpie molaire de formation des liaisons hydrogènes sont nettement supérieures aux variations d'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau. Cette différence permet d'expliquer le décalage observé entre les effets thermiques générés par l'introduction et le retrait de la vapeur d'eau.

L'eau s'adsorbe par formation de liaisons hydrogène. L'adsorption multicouches conduit à la formation d'une solution liquide de surface. Cette eau liquide se vaporise lors du retour à une atmosphère sèche.

Connaissant le mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres vierges et imprégnées, les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène pourraient être déterminées, par mesure des effets thermiques générés lors de la mise en contact des fibres avec H₂S.

IV. Influence des paramètres d'imprégnation et des paramètres variables de la mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène

IV.1. Optimisation des conditions d'imprégnation pour les capacités de fixation de H₂S

L'étude de l'influence des paramètres d'imprégnation sur les propriétés des fibres imprégnées a permis de conclure que la concentration de la solution d'imprégnation était le seul paramètre pertinent. L'optimisation des conditions d'imprégnation pour la fixation du sulfure d'hydrogène ne portera donc que sur C_{KOH}.

L'étude de l'influence de C_{KOH} sur les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène a été réalisée sur plusieurs tissus différents, le tissu A et le tissu C (des précisions sur ce tissu sont apportées dans l'annexe 6).

Pour le tissu C, le débit des gaz est fixé à 30 L.h⁻¹, la fraction volumique de H₂S à 50 vpm et la pression partielle de vapeur d'eau à 1500 Pa (50% d'humidité relative à 25°C).

Les courbes de perçage obtenues pour des échantillons de tissu imprégnés dans des solutions de différentes concentrations sont reportées sur la figure ci-dessous.

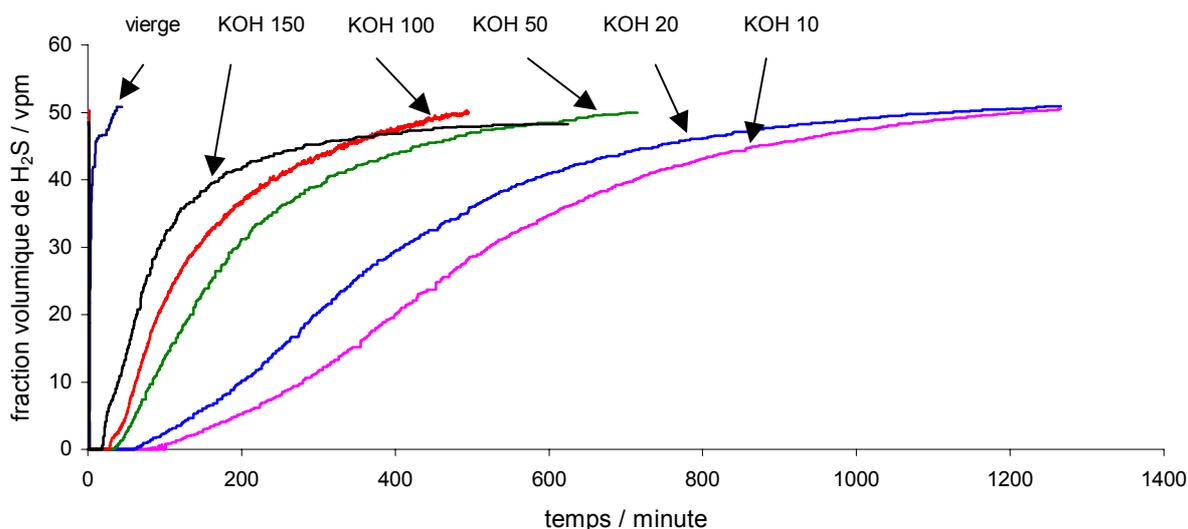


Figure C-39 : Courbes de perçage obtenues pour le tissu C imprégné dans des solutions de concentrations différentes

Lorsque la concentration de la solution d'imprégnation augmente, le temps de perçage diminue. Les capacités de fixation de H₂S sont reportées dans le tableau C14 :

	vierge	KOH 10	KOH 20	KOH 50	KOH 100	KOH 150
Capacité g.g ⁻¹	1,5.10 ⁻³	13.10 ⁻²	10.10 ⁻²	4,4.10 ⁻²	2,9.10 ⁻²	2,2.10 ⁻²

Tableau C-14 : Capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur des échantillons de tissu C imprégnés dans différentes conditions d'imprégnation

Le volume de l'espace inter-fibres du tissu C est plus important que celui du tissu A. Par conséquent, les volumes d'eau spécifiques embarqués à la surface des fibres lors de l'imprégnation sont plus importants et les quantités d'imprégnant déposés sont donc supérieures, ce qui explique les capacités de fixation de H₂S également plus élevées.

Les capacités de fixation de sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées décroissent avec C_{KOH}. Une explication de ce résultat a été apportée au paragraphe III.4.3 (p 167).

Dans le cas du tissu C, la limite de solubilité de l'imprégnant à la surface des fibres est atteinte pour le tissu KOH 10 : donc les quantités d'imprégnant dissoutes dans la solution de surface sont identiques pour tous les tissus. Lorsque C_{KOH} est supérieure à 10 g.L⁻¹, il subsiste de l'imprégnant non dissout à la surface des fibres.

Pour le tissu KOH 10, l'imprégnant est consommé quasiment intégralement, le rendement est optimal.

Pour les autres tissus, l'encombrement de la surface qui réduit la surface externe des fibres accessible aux gaz et qui est responsable d'une augmentation de la vitesse linéaire des gaz à la traversée du tissu, est un obstacle à la fixation de sulfure d'hydrogène.

L'optimisation de la concentration de la solution d'imprégnation pour la fixation du sulfure d'hydrogène réalisée sur le tissu A a donné les résultats suivants, figure C40 :

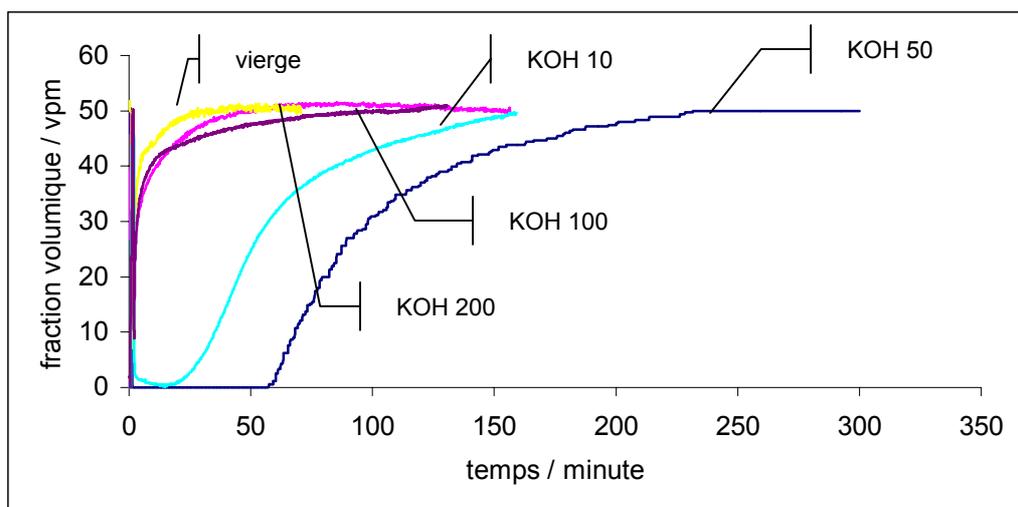


Figure C-40 : Courbes de perçage d'échantillons de tissu A imprégnés dans des solutions de différentes concentrations.

Pour toutes les mesures, le débit des gaz est de 15 L.h^{-1} , la fraction volumique de H_2S de 50 vpm, l'humidité relative de 30% à 25°C .

Les capacités correspondant aux différents échantillons sont reportées dans le tableau C15 :

	Vierge	KOH 10	KOH 50	KOH 100	KOH 200
Capacité g.g^{-1}	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$

Tableau C-15 : Capacités de fixation de H_2S d'échantillons de tissu A imprégnés dans des solutions de différentes concentrations

Il apparaît un maximum de capacité pour le tissu A KOH 50. Le tissu A KOH 10 est plus performant que le tissu KOH 100, lui-même plus performant que le tissu KOH 200. La limite de solubilité de l'imprégnant à la surface du tissu A est atteinte pour une valeur de C_{KOH} comprise entre 50 et 100 g.L^{-1} . Les conclusions sont les mêmes que dans le cas du tissu C, pour des concentrations supérieures à 100 g.L^{-1} .

IV.2. Influence des paramètres variables de la fixation du sulfure d'hydrogène sur les capacités de fixation des tissus

IV.2.1. Influence du débit du flux gazeux

Pour étudier l'influence du débit des gaz sur les performances du tissu KOH 50, la fraction volumique de sulfure d'hydrogène est fixée à 50 vpm. Seulement trois débits seront étudiés : 15, 20 et 30 L.h⁻¹. La gamme de débits est restreinte de par la sensibilité du détecteur PID pour la limite inférieure, et par les débits maxima, que peuvent imposer les débitmètres massiques utilisés, pour la limite supérieure.

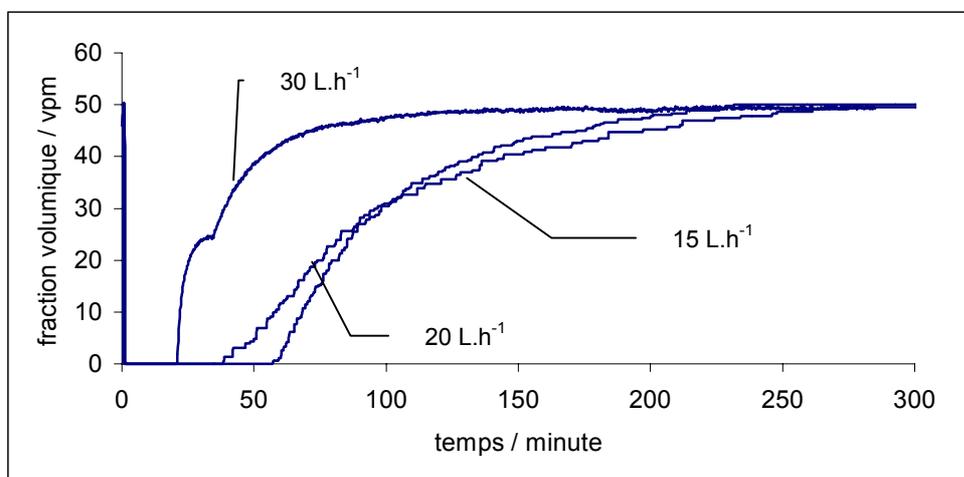


Figure C-41 : Influence du débit des gaz ($C_{\text{KOH}} = 50 \text{ g.L}^{-1}$)

Lorsque le débit des gaz est important les temps de perçage sont plus courts et la pente des fronts de perçage est importante. Ces constatations sont cohérentes. En effet, plus le débit des gaz est élevé et plus les quantités de sulfure d'hydrogène qui sont mises en contact avec les fibres sont importantes et la saturation du filtre est donc rapide.

Les capacités obtenues par intégration de ces courbes de perçage sont reportées dans le tableau C16 :

débit des gaz en L.h ⁻¹	30	20	15
capacités en g.g ⁻¹	0,020	0,023	0,021

Tableau C-16: Capacités de fixation du sulfure d'hydrogène du tissu KOH 50 pour les différentes valeurs de débit des gaz

Les capacités de fixation pour chacun des trois débits étudiés sont comprises dans l'intervalle de confiance de la mesure. Donc la valeur du débit des gaz modifie effectivement

les temps de percée, ainsi que la forme des fronts, en revanche les capacités de fixation de H₂S demeurent les mêmes.

IV.4.2. Influence de la fraction volumique de H₂S

Le débit des gaz est fixé à 30 L.h⁻¹ pour l'ensemble des essais.

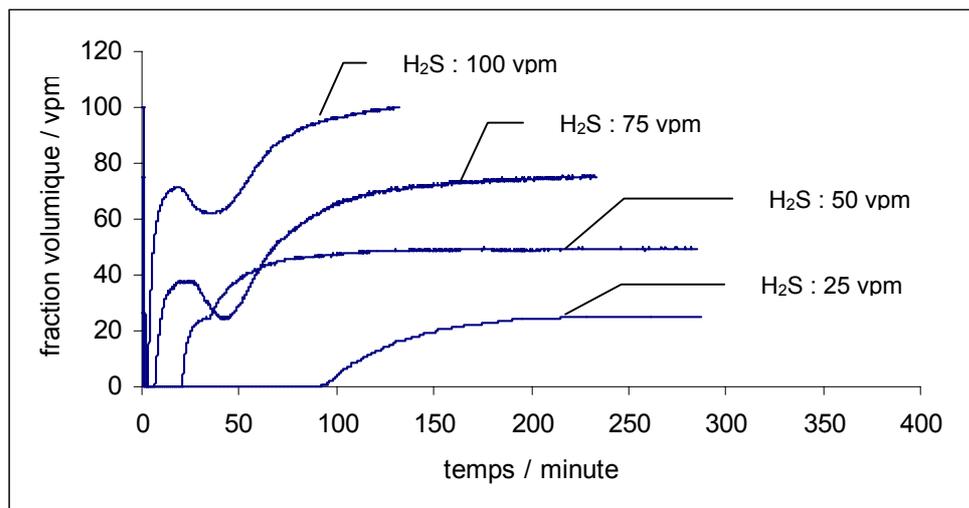


Figure C-42 : Influence de la fraction volumique de H₂S sur les capacités des fibres

Plus la fraction volumique de sulfure d'hydrogène est importante, plus la saturation du filtre est rapide. Ce résultat est confirmé par les temps de percage des courbes ci-dessus qui diminuent lorsque la fraction volumique de H₂S dans le flux gazeux augmente.

Les capacités obtenues par intégration des courbes de percage correspondant aux différentes fractions volumiques de H₂S sont reportées dans le tableau C17 :

fraction volumique de H ₂ S / vpm	100	75	50	25
capacités en g.g ⁻¹	0,019	0,019	0,020	0,022

Tableau C-17 : Capacités de fixation du sulfure d'hydrogène du tissu KOH 50 pour les différentes valeurs de fraction volumique de H₂S

Les capacités obtenues sont comprises dans l'intervalle de confiance de la mesure des capacités. Par conséquent, la fraction volumique de sulfure d'hydrogène n'a pas d'influence sur les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène.

Les courbes de percage correspondant aux fractions volumiques 75 et 100 vpm ont des allures singulières. Le percage est très rapide, puis, la fraction volumique de H₂S enregistrée en sortie de réacteur diminue, les quantités de H₂S fixé sur les fibres augmentent donc à nouveau et enfin le percage s'achève. Le sulfure d'hydrogène et la vapeur d'eau sont

introduits simultanément dans le réacteur. La formation du film d'eau de surface est très rapide, néanmoins, lorsque la fraction volumique de sulfure d'hydrogène devient trop importante, le volume de la solution de surface, dans les premiers instants de la mise en contact entre les fibres et le flux gazeux, est trop faible pour permettre la dissolution de l'intégralité du sulfure d'hydrogène qui entre dans le réacteur. Lorsque le volume de la solution de surface a atteint son maximum, le sulfure d'hydrogène se dissout en plus grande quantité, ce qui explique la diminution de la fraction volumique de sulfure d'hydrogène enregistrée à la sortie du réacteur. Cette diminution est enregistrée au même moment (au bout de 25 minutes) pour les courbes de perçage correspondant aux fractions volumiques 100 et 75 vpm. Dans le même temps, la courbe correspondant à la fraction volumique 50 vpm marque un petit palier. Ce résultat confirme notre hypothèse car les échantillons de tissus étant identiques pour toutes les expériences (KOH 50) le temps de 25 minutes obtenus correspond alors au temps nécessaire à la formation complète du film d'eau à la surface des fibres.

Lorsque les débits de travail et/ou la fraction volumique de sulfure d'hydrogène sont trop importants, une pré-humidification s'avère nécessaire afin de retrouver une évolution toujours croissante de la concentration en sulfure d'hydrogène dans le flux gazeux en sortie de réacteur (allure classique des courbes de perçage). Lorsque les débits des gaz ou la fraction volumique de sulfure d'hydrogène sont suffisamment faibles, la pré-humidification n'est pas nécessaire, la solution de surface se forme suffisamment rapidement pour consommer immédiatement tout le sulfure d'hydrogène présent dans le flux gazeux.

Les optimisations des conditions d'imprégnation et des paramètres variables de la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées n'ont pas fait l'objet d'une étude plus approfondie. En effet, nous avons focalisé nos efforts sur l'étude des mécanismes plutôt que sur les optimisations des capacités de fixation du sulfure d'hydrogène.

V. Modélisation des courbes de perçage

Lorsqu'un fluide pollué traverse un lit de charbons actifs, le polluant est éliminé par transfert de la phase fluide dans le solide. La portion de solide où se tient le transfert est appelé zone de transfert ou front d'adsorption. En fonction du temps, cette zone se déplace dans l'adsorbant pour atteindre la sortie du lit. En fin de cycle, la concentration en sortie est égale à celle en entrée, et le lit est complètement saturé. L'ensemble du phénomène est illustré par les courbes de perçage. Les capacités des filtres à charbons actifs sont déterminées par intégration de ces courbes^[11].

Les courbes de perçage sont caractérisées par le temps de perçage -temps au bout duquel la concentration du fluide en polluant, à la sortie du filtre, n'est plus nulle et par la forme du front. La modélisation de ces courbes doit prédire à la fois les temps de perçage et la forme des fronts^[12].

La forme des courbes de perçage et les temps de perçage dépendent des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et du gaz à adsorber, de l'étape limitante du mécanisme de fixation du gaz sur le solide, de la hauteur du lit et de la vitesse des gaz dans le lit. Le choix du modèle de représentation de l'équilibre d'adsorption du gaz sur le solide constitue la première étape de la modélisation des courbes de perçage. La deuxième étape consiste à définir, puis à caractériser mathématiquement, l'étape qui limite la cinétique de fixation du polluant sur l'adsorbant. Dans le cas des charbons actifs, l'étape limitante est plus souvent liée aux transferts de masse qu'à la réaction entre les molécules de gaz et le solide.

Trois types de transfert de masse sont susceptibles de limiter la cinétique d'adsorption globale :

- le transfert de masse externe : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbant pour arriver à leur surface,
- le transfert de masse interne : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules, ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide,
- les transferts de masse internes microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé^[13].

La dernière étape de la modélisation consiste à intégrer l'équation de conservation de la matière dans les phases fluides et solides :

Variation de
masse de
l'adsorbat au cours d'un temps Δt = Flux massique entrant - Flux massique sortant + Masse d'adsorbat adsorbé pendant Δt

L'intégration de l'équation de conservation de la matière repose sur les conditions initiales et les conditions aux limites.

En règle générale, les équations de conservation de la matière n'ont pas de solution analytique simple et le recours à des méthodes de résolution numérique s'impose^[14].

Pour modéliser la fixation d'un gaz qui traverse un lit d'adsorbant, il est nécessaire de choisir un modèle pour décrire les interactions entre le gaz et le solide, donc une modélisation des isothermes d'adsorption.

Il existe de nombreuses équations pour modéliser les isothermes d'adsorption. Les modèles thermodynamiques de Henry, Freundlich et Langmuir sont les plus fréquemment utilisés dans les modélisations des courbes de perçage. Ces modèles, détaillés dans l'annexe 10, décrivent les isothermes d'adsorption de corps purs.

V.1. Modélisation des courbes de perçage d'un gaz à travers un réacteur à lit fixe

Les modèles de courbes de perçage décrivent l'évolution, au cours du temps, de la concentration des gaz en sortie de réacteur, et permettent de connaître le temps nécessaire pour atteindre une valeur donnée de la concentration (temps de perçage).

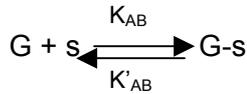
Il existe de nombreux modèles de courbes de perçage : des modèles classiques et des modèles élaborés par des auteurs pour des applications bien particulières.

V.1.1. Modèles classiques de courbes de perçage

- Modèle de Bohart et Adams (1920)

Bohart et Adams sont les auteurs de la première modélisation des courbes de perçage en 1920. Les interactions gaz/solide sont modélisées par l'équation de Langmuir et la vitesse

d'adsorption est limitée par la surface du matériau, c'est-à-dire le transfert de masse externe^[15]. L'adsorption du gaz sur le solide est régi par l'équilibre suivant :



où s représente les sites d'adsorption à la surface du solide.

L'équation de la réaction s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{AB}(q_m - q)C - k'_{AB}q$$

où q est la concentration en gaz à adsorber dans la phase solide, q_m la concentration des sites d'adsorption à la surface du solide, C la concentration dans la phase gaz de la colonne et k_{AB} et k'_{AB} les deux constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

Cette équation peut être résolue aisément lors de la phase initiale de l'adsorption, k'_{AB} est alors négligeable et l'adsorption selon le modèle de Langmuir est assimilée à une réaction irréversible d'ordre 1.

Ce modèle établi par Bohart et Adams pour l'adsorption de chlore sur charbons actifs, a été par la suite appliqué efficacement à l'adsorption de nombreux gaz sur des charbons actifs.

L'intégration des équations de conservation de la matière conduit à l'équation^[12] :

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_{AB}C_0 t - k_{AB}N_0 \frac{Z}{U_0}$$

où Z est la hauteur de la colonne, C_0 la concentration de la phase gaz en entrée de colonne, N_0 la concentration de la phase solide à saturation et U_0 la vitesse du gaz en fût vide.

Le tracé des courbes de variations de $\ln(C/C_0)$ en fonction de t permet de connaître la constante de réaction et la concentration à saturation pour une hauteur de lit et une vitesse des gaz données.

Le modèle de Bohart et Adams ne décrit que la phase initiale des courbes de perçage. Pourtant, il est souvent utilisé pour décrire l'intégralité des courbes de perçage.

- Modèle de Wheeler et Jonas (1972)

L'équation de ce modèle est tout à fait semblable à celle du modèle de Bohart et Adams, la réaction d'adsorption est également limitante et d'ordre 1. Le modèle de Wheeler et Jonas, par rapport à celui de Bohart et Adams, est en revanche valable pour les réactions renversables. En effet, la réaction d'adsorption n'est pas basée sur une équation de Langmuir du 1^{er} ordre, mais sur un équation du 2^{ème} ordre, où les molécules adsorbées constituent des nouveaux sites d'adsorption. La quantité très importante des sites

d'adsorption permet de ramener l'équation du 2^{ème} ordre à une équation du 1^{er} ordre apparent^[16].

L'équation de Wheeler et Jonas dérive d'une équation de continuité de matière, à l'origine écrite pour décrire des empoisonnements de catalyseurs ^[17, 18].

$$t = \frac{W_e M}{Q C_o} - \frac{W_e \rho_b}{k_{app} C_o} \ln\left(\frac{C_o - C}{C}\right)$$

où Q est le débit volumique de gaz, ρ_b la densité du lit, k_{app} la constante cinétique apparente de la réaction d'ordre 1 d'adsorption, M la masse d'adsorbant que contient le réacteur et W_e la capacité du lit (quantité maximale de gaz qui peut être adsorbé).

Le premier terme de l'équation correspond au temps de perçage, le deuxième décrit la forme du front.

Ce modèle de Wheeler et Jonas est équivalent à un autre modèle, le modèle de Thomas qui ne sera de ce fait pas détaillé. Ce modèle a été appliqué efficacement pour décrire les courbes de perçage de gaz à travers des lits de fibres de carbone activées^[19].

- Modèle de Yoon et Nelson (1984)

Ce modèle est basé sur une diminution de la probabilité d'adsorption des molécules avec l'encombrement de l'adsorbant. Ce modèle est très simple et ne requiert aucune donnée concernant les caractéristiques de l'adsorbant et du lit.

Le modèle de Yoon et Nelson pour l'adsorption d'un seul composant se formule de la façon suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) = k_{yn} t - \tau k_{yn}$$

où k_{yn} représente la constante de réaction et τ le temps auquel 50% du gaz entrant dans la colonne se retrouve en sortie de colonne.

Le calcul des courbes de perçage théoriques nécessite la détermination de k_{yn} et τ pour le gaz à adsorber. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement ^[12].

- Modèle de Clark (1987)

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que l'étape déterminante est le transfert de matière et que l'équilibre d'adsorption est réalisé en surface^[20]. Ce modèle combine les équations de Freundlich et de transfert de matière de la façon suivante :

$$U_o \frac{dC}{dZ} = K (C - C_{eq})$$

où K est un coefficient de transfert de masse et C_{eq} la concentration du gaz dans la colonne à l'équilibre.

La résolution du système de Clark conduit à un système d'équation complexe qui ne sera pas détaillé ici^[12].

- **Modèle de Wolborska (1989)**

Le transfert externe de matière (diffusion des gaz vers la surface solide) constitue l'étape limitante du processus d'adsorption. La modélisation de Wolborska ne décrit que la partie initiale des courbes de perçage, tout comme le modèle de Bohart et Adams. Le transfert de matière dans le réacteur à lit fixe est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_o \left(\frac{\partial C}{\partial Z} \right) + \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \right)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = v \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right) = \beta_a (C - C_s)$$

Les notations sont les mêmes que pour le modèle de Bohart et Adams. C_s est la concentration du gaz à l'interface gaz/solide, D le coefficient de dispersion axiale, β_a la constante cinétique du transfert externe de matière et v la vitesse de diffusion.

Pour résoudre ces équations, Wolborska suppose que $C_s \ll C$, $v \ll U_o$ et que la diffusion axiale est négligeable au tout début de l'expérience (D tend vers 0 lorsque t tend vers 0).

Dans ces conditions :

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta_a C_o}{N_o} t - \frac{\beta_a Z}{U_o}$$

avec

$$\beta_a = \frac{U_o^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_o D}{U_o^2}} - 1 \right)$$

Où β_o est le coefficient de transfert externe lorsque le coefficient de dispersion axiale D est négligeable.

Cette expression de Wolborska est équivalente à celle de Bohart et Adams si le coefficient k_{AB} est égal à β_a/N_o . Le tracé de $\ln(C/C_o)$ en fonction de t donne donc les mêmes informations.

V.1.2. Autres modélisations des courbes de perçage (2000-2004)

Pour modéliser les courbes de perçage, les auteurs négligent généralement le dégagement de chaleur lié à l'adsorption des gaz sur le solide et considèrent la température constante au cours du temps et homogène en tout point du lit. Cette approximation est correcte tant que

les quantités de gaz adsorbé restent petites. D'autre part, les flux gazeux qui traversent les réacteurs sont souvent importants, comparés aux dimensions des lits, ce qui permet de négliger les phénomènes de diffusion au sein de la phase fluide. Enfin, l'écoulement du fluide dans le réacteur est considéré comme stationnaire.

Les modèles de Lucas et al^[21], Hatzikioseyan et al^[22], Chern et al^[23] décrivent l'adsorption des gaz à la surface du solide par l'équation de Langmuir, Murillo et al^[24] utilisent le modèle de Freundlich. Tous ces modèles sont basés sur les équations de conservation de matière, de transfert de matière de la phase fluide vers la phase solide et d'adsorption des molécules de fluide sur le support solide. Ces modèles décrivent l'évolution de la concentration de l'adsorbat en sortie de réacteur à lit fixe de charbons actifs en fonction du temps.

Les effets thermiques ne sont néanmoins pas toujours négligeables, certains auteurs ont mis en évidence des élévations de température importantes provoquées par l'adsorption exothermique de gaz à la surface de granulés de charbons actifs ^[25]. Les constantes des réactions d'adsorption sont dépendantes de la température, leur évolution au cours du temps doit alors être prise en compte dans la modélisation des courbes de perçage.

V.2. Proposition d'un modèle de prédiction des courbes de perçage

Dans les modèles présentés dans la revue bibliographique du paragraphe précédent, la concentration du gaz en sortie de réacteur est exprimée en fonction de divers paramètres liés au flux gazeux, à la géométrie du lit et à la nature des interactions entre le gaz et le solide. Ces modèles ne considèrent pas l'évolution de la concentration du gaz à l'intérieur du filtre, les réacteurs sont assimilés à des boîtes noires dont seules les frontières sont prises en considération. En réalité, les concentrations dans les phases gaz ou liquide à l'intérieur des filtres évoluent selon l'axe de l'écoulement du fluide, le front de perçage progresse, la concentration ne devient homogène dans chacune des deux phases que lorsque le filtre est saturé ; le perçage est alors terminé.

V.2.2. Présentation du modèle

La modélisation des courbes de perçage est basée sur le choix d'un modèle d'interactions entre le gaz et le solide et la détermination d'une étape limitante.

La fixation du sulfure d'hydrogène, en présence de vapeur d'eau, sur les fibres de carbone imprégnées ne résulte pas d'un phénomène d'adsorption classique. Les modèles d'adsorption gaz-solide type Langmuir ne sont par conséquent pas adaptés pour décrire les interactions existant entre les fibres et le sulfure d'hydrogène. La description de ces interactions nécessite d'imaginer un modèle original approprié.

La vapeur d'eau présente dans le flux gazeux qui traverse le réacteur s'adsorbe à la surface des fibres pour former un film d'eau dans lequel le sulfure d'hydrogène vient se dissoudre. Une fois dissous, ce dernier réagit avec les ions carbonates présents dans la solution. La formation du film d'eau est considérée comme instantanée et ne sera pas prise en compte dans le modèle comme étape limitante possible. L'intérieur du filtre se compose donc de plusieurs phases, une phase gaz qui contient H_2S , une phase aqueuse qui contient les formes dérivées de H_2S dissous, une phase solide support constituée des fibres et une deuxième phase solide formée de l'imprégnant K_2CO_3 non encore dissous dans la solution de surface, ou ne pouvant se dissoudre car le produit de solubilité est déjà atteint. Le modèle consiste à prédire l'évolution en fonction du temps de la composition des phases gazeuse et liquide en composés soufrés en chaque point du réacteur. Le tissu qui constitue le filtre est placé perpendiculairement au flux gazeux, le filtre est découpé en n tranches dans le sens de l'épaisseur e_T du tissu (figure C43). Les tranches de filtre sont toutes d'épaisseur identique et de même diamètre, égal au diamètre du filtre.

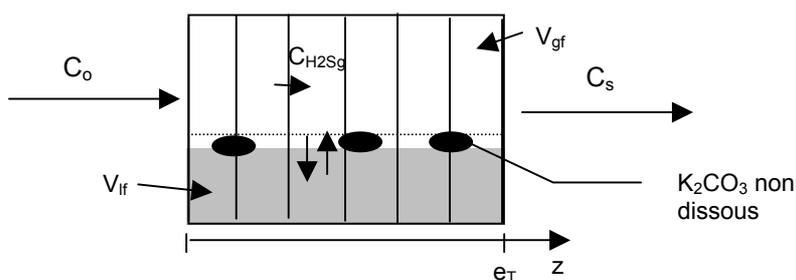


Figure C-43: Découpage du filtre

C_o représente la concentration du gaz en sulfure d'hydrogène en entrée de filtre. C_o est constante et égale à la valeur de la consigne imposée par les débitmètres massiques.

C_s correspond à la concentration en sulfure d'hydrogène du flux gazeux en sortie de réacteur mesurée par le PID.

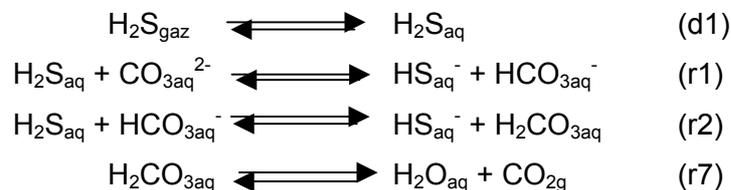
V_{gf} et V_{lf} sont respectivement les volumes des phases gaz et liquide dans le filtre.

La quantité de K_2CO_3 déposé à la surface des fibres augmente avec la concentration C_{KOH} de la solution dans laquelle les tissus ont été imprégnés. Puis, au-delà d'une concentration

C_{KOH} , pour laquelle le produit de solubilité de K_2CO_3 dans l'eau à la surface des fibres est atteint, la quantité non dissoute augmentera également avec la concentration de la solution C_{KOH} . Si le volume V_{lf} de la phase liquide reste constant, le volume de la phase gazeuse V_{gf} variera d'un tissu à l'autre en sens contraire de la concentration de la solution d'imprégnation puisque le volume apparent du filtre est constant : volume apparent = volume des phases gaz et liquide + volume de fibres + volume de K_2CO_3 non dissous.

L'objectif du modèle est de prédire l'évolution au cours du temps de la concentration C_s de sulfure d'hydrogène en sortie de filtre, en fonction des paramètres du flux gazeux et de la nature du tissu constituant le filtre.

Les interactions entre le sulfure d'hydrogène et les fibres imprégnées sont décrites par les équations suivantes :



Les réactions r1 et r2 sont considérées comme très rapides donc presque toujours à l'équilibre. La réaction d1 constitue l'étape limitante du mécanisme réactionnel.

La pression partielle de dioxyde de carbone dans le gaz vecteur est très faible ce qui permet la décomposition de l'acide carbonique en CO_2 et H_2O . Le débit des gaz étant important, la molécule de CO_2 libérée est rapidement entraînée, et la pression partielle de ce gaz demeurera faible au cours du temps dans tout le filtre.

Le système fait intervenir deux phases, la phase gaz et la phase liquide, les concentrations des différents constituants sont exprimées dans l'une des deux phases. Pour des raisons de commodité, les expressions de vitesse porteront sur des variations de quantités.

▪ Hypothèses

Des hypothèses de nature géométrique, physique et chimique ont été avancées pour modéliser les courbes de perçage.

- Les volumes de chacune des phases présentes dans le filtre sont supposés rester constants dès l'instant initial. L'intégralité de l'eau adsorbée sera supposée localisée sur la surface externe des fibres.
- Les débits imposés et donc les vitesses linéaires des gaz sont très grands devant l'épaisseur d'une tranche, par conséquent le transport par diffusion des molécules de gaz d'une tranche de filtre à la suivante est très petite devant la convection due au flux : *la diffusion axiale est négligeable.*

- Le tissu, de surface externe constante S , est placé perpendiculairement au flux de gaz, les concentrations des phases gaz et liquide au sein d'une même tranche sont considérées homogènes : *la diffusion radiale est également négligée.*
- L'imprégnant et la solution de surface sont supposés répartis de façon homogène sur la surface des tissus, par conséquent, *la même quantité d'ions carbonates est disponible dans chaque tranche de filtre.*
- Les quantités de sulfure d'hydrogène fixé sont faibles, donc les effets thermiques liés à la fixation du sulfure d'hydrogène sont jugés négligeables. En revanche, en début d'expérience, les effets thermiques générés par l'adsorption de l'eau et la formation du film de surface sont probablement importants. Ces effets ne seront pourtant pas pris en considération dans la mesure où le débit des gaz est jugé suffisamment important pour que le flux impose *une température constante dans le réacteur.* D'autre part, l'adsorption de l'eau est rapide, donc les éventuels échauffements engendrés n'interviendraient qu'en début d'expérience. Le réacteur est donc supposé isotherme.
- Les réactions (d1), (r1), (r2) et (r7) sont les seules réactions intervenant dans le système, toute autre réaction sera négligée (transformation des ions HS^- par exemple).
- K_2CO_3 présent à la surface des fibres n'est pas toujours disponible dans son intégralité pour réagir avec le sulfure d'hydrogène dissout. En particulier, lorsque les cristallites de K_2CO_3 sont trop gros, l'espace inter-fibres est obstrué, il se crée alors des chemins préférentiels et la surface de contact entre la solution de surface et le gaz peut être réduite. *La capacité d'un tissu n'est donc pas fixée par la quantité d'imprégnant déposé mais par la quantité d'imprégnant en contact avec le sulfure d'hydrogène : celle-ci pourra être déterminée a posteriori par l'expérience.*
- Etant donné les forts débits de travail et la faible pression partielle de CO_2 dans le gaz vecteur, la pression partielle de CO_2 dans le réacteur sera supposée constante tout au long des expériences.

- Mise en équation, dans une position z du filtre à un instant t

Expression de la vitesse de la réaction d1 dans une tranche :

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{S}_g}}{dt} = k_{d1}.C_{\text{H}_2\text{S}_g} - k'_{d1}.C_{\text{H}_2\text{S}_{aq}} \quad (1)$$

$$-\frac{1}{V_{gt}} \frac{dn_{\text{H}_2\text{S}_g}}{dt} = k_{d1} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{S}_g}}{V_{gt}} - k'_{d1} \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{S}_{aq}}}{V_{lt}} \quad (2)$$

où V_{lt} représente le volume de la phase liquide dans chacune des tranches et V_{gt} le volume de la phase gaz. $C_{\text{H}_2\text{S}}$ et $n_{\text{H}_2\text{S}}$ représentent les concentrations et quantité de gaz polluant dans une des px tranches du filtre.

$$V_{gt} = \frac{V_{gf}}{px} = \frac{\varepsilon \times (S \times e_f)}{px} \quad (3)$$

La surface S du filtre est égale à $12,56 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, ε désigne la porosité à l'échelle des fils, $\varepsilon = 1 - C_F$ où C_F la compacité des fils est égale à 0,38.

V_{lf} et V_{gf} respectivement les volumes des phases liquide et gazeuse dans le filtre.

$$V_{lt} = \frac{V_{lf}}{px} \quad (4)$$

Posant $k''_{d1} = k'_{d1} \cdot \frac{V_{gt}}{V_{lt}}$, l'équation (2) devient :

$$-\frac{dn_{H_2Sg}}{dt} = k_{d1} \cdot n_{H_2Sg} - k''_{d1} \cdot n_{H_2Saq} \quad (5)$$

Les grandeurs n_{H_2Sg} et n_{H_2Saq} sont fonctions de t et de z.

Soit $K_{d1} = \frac{k_{d1}}{k'_{d1}}$ la constante de dissolution du sulfure d'hydrogène à 25°C lorsque la fraction volumique de gaz est égale à 50 vpm. $K_{d1} = 146$ (référence concentration : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Les volumes V_{gt} et V_{lt} étant fixés par la géométrie des tissus et les conditions opératoires (25°C, RH=50%), les valeurs de k'_{d1} et k''_{d1} sont déterminées par la valeur de k_{d1} .

Les réactions (r1) et (r2) sont toujours à l'équilibre donc la vitesse de consommation de l'espèce H_2S_{aq} est nulle et on peut écrire :

$$K_{r1} = \frac{n_{HS_{aq}} \cdot n_{HCO_{3aq}^-}}{n_{H_2S_{aq}} \cdot n_{CO_{3aq}^{2-}}} \quad (6)$$

$$K_{r2} = \frac{n_{HS_{aq}} \cdot n_{H_2CO_{3aq}}}{n_{H_2S_{aq}} \cdot n_{HCO_{3aq}^-}} \quad (7)$$

$$\text{D'où } n_{H_2S_{aq}} = n_{HS} \cdot \sqrt{\frac{n_{H_2CO_{3aq}}}{K_{r1} \times K_{r2} \cdot n_{CO_{3aq}^{2-}}}} \quad (8)$$

Les grandeurs n_{H_2S} , n_{CO_3} et $n_{H_2CO_3}$ correspondent aux quantités de chacune des espèces en indice dans une tranche.

Les constantes K_{r1} et K_{r2} de chacune des deux réactions (r1) et (r2) sont données dans la littérature : à 25°C, $K_{r1} = 1622$ et $K_{r2} = 0,21$.

La quantité d'espèce H_2CO_3 présente dans la solution de surface est fixée par la pression partielle de CO_2 dans la phase gaz. Cette pression est petite (de l'ordre du ppb) mais sa valeur ne nous est pas connue précisément. Nous avons choisi d'adopter pour $n_{H_2CO_3}$ la valeur de $3 \cdot 10^{-11}$ moles. Cette valeur est compatible d'une part avec les spécifications de l'Air

Liquide concernant les bouteilles de gaz utilisées et d'autre part avec la constante de dissolution du dioxyde de carbone dans les conditions opératoires considérées (25°C).

Conservation des espèces carbonées :

$$n_{CO_3^{2-}} = N_t - \frac{n_{HS_{aq}^-}}{2} \quad (9)$$

où N_t correspond à la quantité d'ions carbonates qui ont réagi dans une tranche de filtre. Comme l'imprégnant est supposé réparti de façon homogène à la surface des fibres, N_t est égal à la quantité totale N_f d'ions carbonates divisée par le nombre px de tranches. N_f définit en réalité la capacité du filtre.

$$N_t = \frac{N_f}{px} \quad (10)$$

En introduisant l'équation (9) dans l'expression de $n_{H_2S_{aq}}$ (équation 8) on obtient :

$$n_{H_2S_{aq}} = n_{HS^-} \sqrt{\frac{1}{K_{r1} \times K_{r2}} \cdot \frac{n_{H_2CO_{3aq}}}{(N_t - \frac{n_{HS_{aq}^-}}{2})}} \quad (11)$$

D'où l'expression de la vitesse de disparition du sulfure d'hydrogène dans la phase gaz :

$$-\frac{dn_{H_2S_g}}{dt} = -k_{d1} \cdot n_{H_2S_g} + k_{d1}'' \times n_{HS_{aq}^-} \sqrt{\frac{1}{K_{r1} \times k_{r2}} \cdot \frac{n_{H_2CO_{3aq}}}{(N_t - \frac{n_{HS_{aq}^-}}{2})}} \quad (12)$$

- Résolution numérique du système

Les tranches sont indicées i , les pas de temps j .

La première tranche correspond à la tranche 1, la dernière à la tranche px .

La concentration du gaz en sortie de filtre C_s est égale à la concentration dans la phase gaz de la tranche px .

$n_g[i,j]$ représente la quantité de H_2S dans la phase gaz présente dans la tranche i au temps j ,

$n_l[i,j]$ la quantité d'ion HS^- dans la phase liquide dans la tranche i à l'instant j .

La quantité de sulfure d'hydrogène gazeux dans la tranche i au temps j est égale à la quantité de H_2S_g présent dans la tranche $i-1$ au temps $j-1$ moins la quantité qui a été consommée par la réaction durant un pas de temps unitaire dt .

La quantité d'ions HS^- présents dans la phase liquide de la tranche i à l'instant j est égale à la quantité d'ions présents dans cette même tranche i à l'instant $j-1$, plus la quantité d'ions produits par la réaction pendant le temps dt . Soit :

$$n_g[i,j] = n_g[i-1,j-1] + dn_{H_2S_g} \quad (13)$$

$$n_l[i,j] = n_l[i,j-1] + dn_{H_2S_g} \quad (14)$$

$dn_{H_2S_g}$ s'exprime alors de la façon suivante :

$$dn_{H_2S_g} = \left(-k_{d1} \cdot n_g[i-1,j-1] + k''_{d1} \cdot n_l[i,j-1] \sqrt{\frac{1}{K_{r1} \times k_{r2}} \frac{n_{H_2CO_{3aq}}}{(N_l - \frac{n_l[i,j-1]}{2})}} \right) dt \quad (15)$$

Pour éviter de garder en mémoire des données inutiles, seules les valeurs de n_g et n_l nécessaires aux calculs sont stockées, c'est-à-dire les valeurs de n_g dans chaque tranche aux temps j et $j-1$ et les valeurs de n_l dans chaque tranche au temps j .

Un pas de temps dt correspond au temps nécessaire aux gaz pour traverser une tranche de filtre, soit l'épaisseur e_T du filtre que multiplie la vitesse linéaire v du gaz et que divise le nombre de tranches. La vitesse v s'exprime comme le débit Φ du gaz que multiplie la tortuosité τ du filtre et que divise la section S du filtre et la porosité ε :

$$v = \frac{\Phi \cdot \tau}{S \cdot \varepsilon} \quad (16)$$

La tortuosité dans le cas du filtre étudié vaut $\frac{\pi}{2}$ (valeur modèle de contournement d'une sphère ou d'un cylindre) la compacité, calculée dans le chapitre B est égale à 0,38 (la porosité est égale à 0,62).

L'imprégnant se dépose sur la surface externe des fibres. Plus les fibres sont imprégnées dans des solutions concentrées en KOH, plus la quantité d'imprégnant déposé est importante. Les cristallites d'imprégnant encombrant l'espace inter-fibres, de ce fait, la porosité externe des tissus imprégnés diminue lorsque la concentration de la solution d'imprégnation augmente et la tortuosité augmente. Ainsi, la vitesse linéaire des gaz sera d'autant plus élevée que les tissus ont été imprégnés dans des solutions concentrées en KOH. La vitesse linéaire doit par conséquent être évaluée en fonction de deux paramètres dépendant de la concentration de la solution dans laquelle ont été imprégnées les fibres : la porosité et la tortuosité. Ces paramètres sont spécifiques à chaque tissu.

La porosité s'exprime comme le rapport du volume de pore par le volume total apparent du filtre. Ce volume est constant, donc la porosité varie comme le volume de pore dans le réacteur. Ce volume varie en sens inverse du volume de cristallites d'imprégnant déposé. Le volume de pore et la porosité sont par conséquent proportionnels à la concentration C_{KOH} de la solution dans laquelle les fibres ont été imprégnées :

$$\varepsilon \propto V_{gf} \propto C_{KOH}$$

Le volume V_{gf} de gaz dans le filtre devra être recalculé pour chaque tissu.

$$V_{gf} = e_T \times S \times \varepsilon \quad (17)$$

Le temps dt correspond au temps de séjour des molécules de gaz dans une tranche du filtre :

$$dt = \frac{e_T}{v \cdot px} \quad (18)$$

La constante k_{d1} constitue l'unique paramètre du modèle.

La résolution numérique a été réalisée en langage informatique FORTRAN. A 25°C, la constante k_{d1} a été déterminée égale à 400 s⁻¹.

Le programme écrit en Fortran est disponible dans l'annexe 11. Les paramètres qui doivent être entrés par l'utilisateur sont : le débit des gaz, la quantité N_f d'ions carbonates disponibles pour la réaction (qui correspond à la capacité du filtre), la concentration en sulfure d'hydrogène dans le gaz vecteur, le volume V_{if} de la phase liquide dans le filtre, la porosité du filtre et la tortuosité.

V.2.2. Résultats obtenus pour le tissu C

Tous les échantillons sont mis en contact avec le sulfure d'hydrogène dans des conditions identiques. Le seul paramètre variable est la concentration de la solution dans laquelle les fibres ont été imprégnées.

Le débit des gaz est de 30 L.h⁻¹, la fraction volumique de H₂S de 50 vpm et l'humidité relative de 50% à 25°C.

La porosité des fibres varie linéairement avec la concentration de la solution dans laquelle les fibres ont été imprégnées selon l'équation (déterminée expérimentalement) :

$$\varepsilon = a C_{KOH} + b$$

avec $a = -3,7 \cdot 10^{-3} \text{ L.g}^{-1}$ et $b = 0,65$.

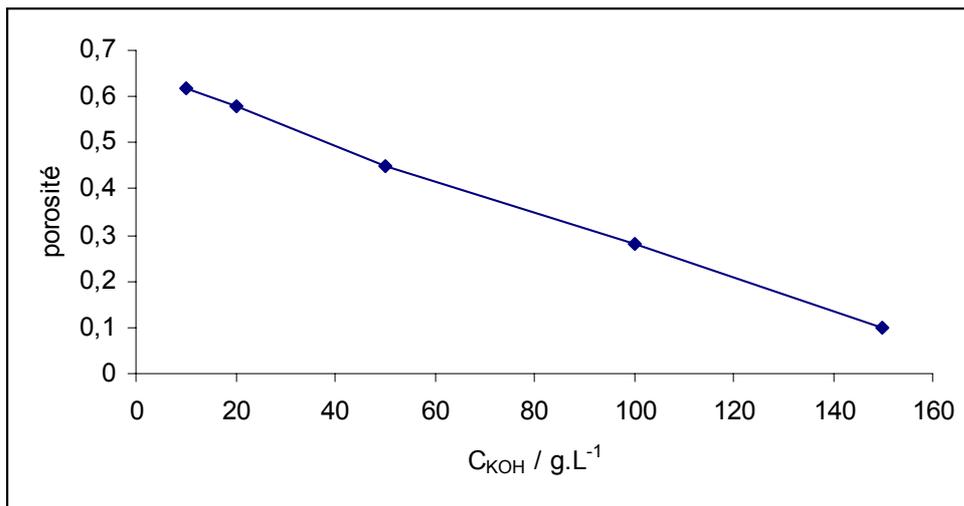


Figure C-44: Evolution de la porosité des fibres avec C_{KOH}

La tortuosité augmente linéairement avec l'encombrement de l'espace inter-fibres selon l'équation :

$$\tau = c C_{KOH} + \pi/2$$

avec $c = 4,3 \cdot 10^{-3} L.g^{-1}$.

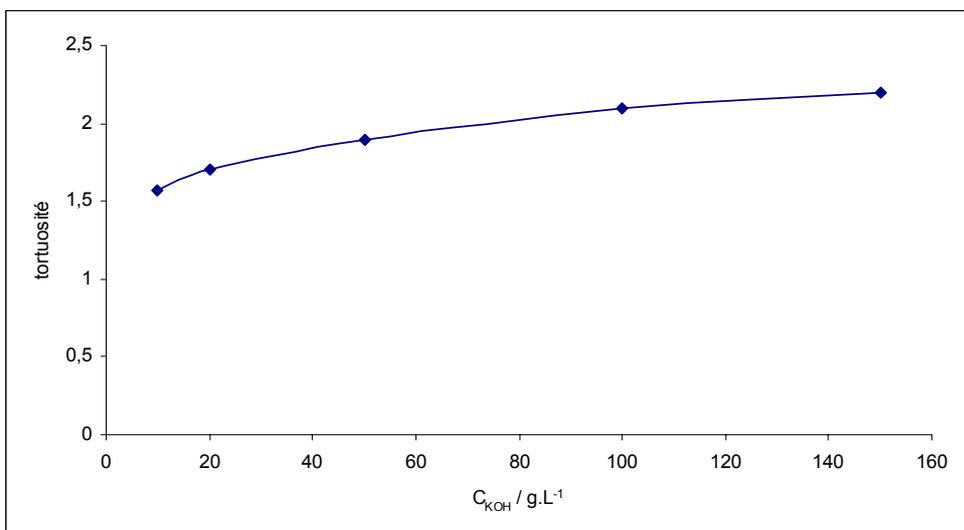


Figure C-45 : Evolution de la tortuosité des fibres avec C_{KOH}

La capacité des filtres (représentée par N_f) décroît avec la concentration de la solution d'imprégnation selon une loi puissance de la forme :

$$N_f = e C_{KOH}^h$$

avec $e = 0,0022 L$ et $h = -0,555$ (loi empirique que nous avons adoptée) :

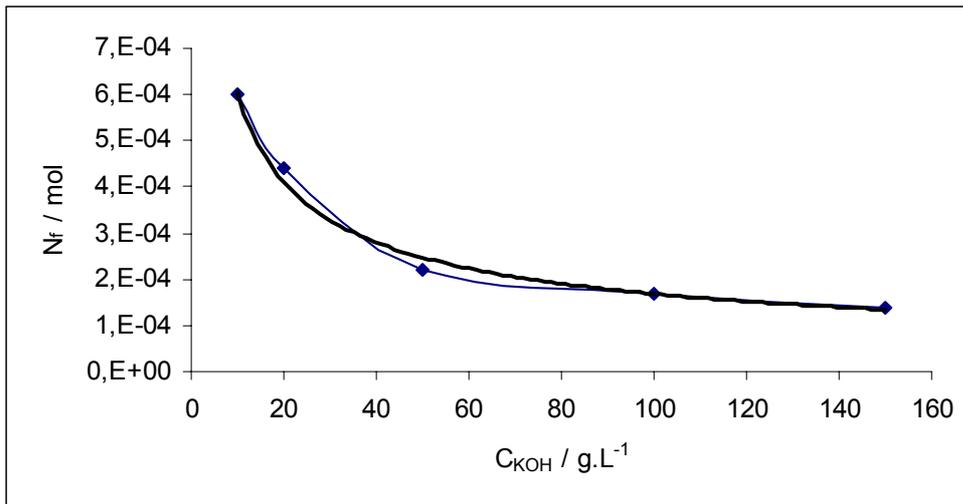


Figure C-46 : Evolution de la capacité des filtres en fonction de la concentration de la solution d'imprégnation, loi de variation en puissance

Les courbes de perçage expérimentales (traits fin) et modèles (traits épais) sont reportées sur les figures ci-dessous. Les paramètres qui varient sont la porosité, la tortuosité et la valeur de N_f qui tous trois sont fonction de la concentration de la solution dans laquelle les fibres ont été imprégnées.

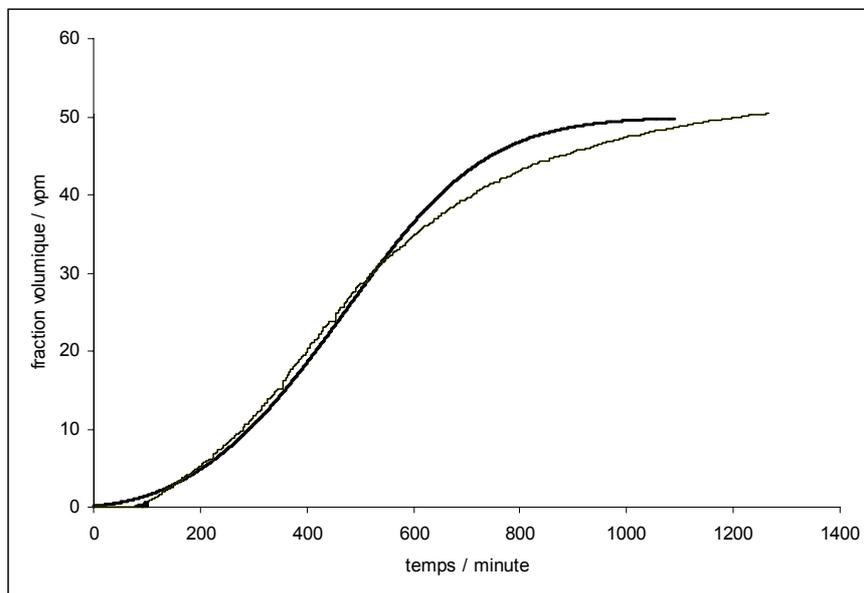


Figure C-47 : KOH 10

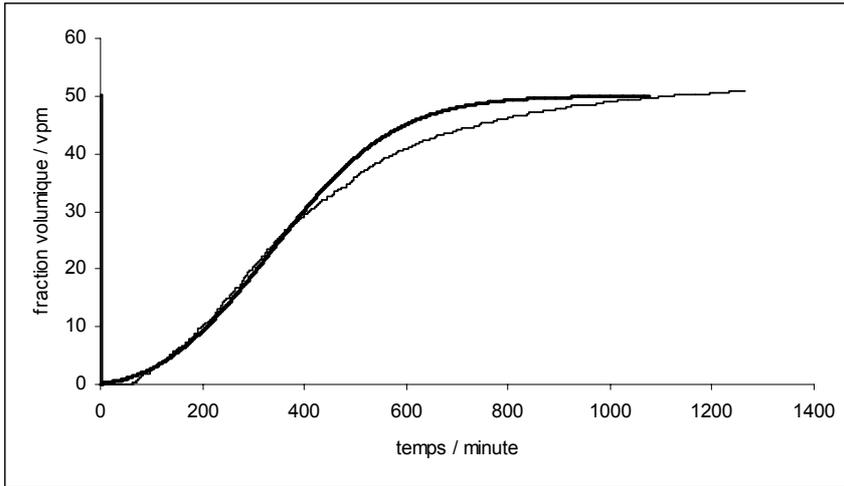


Figure C-48 : KOH 20

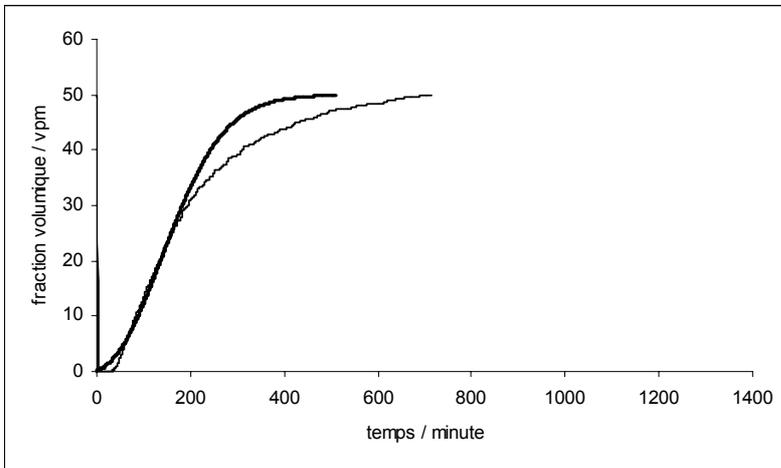


Figure C-49 : KOH 50

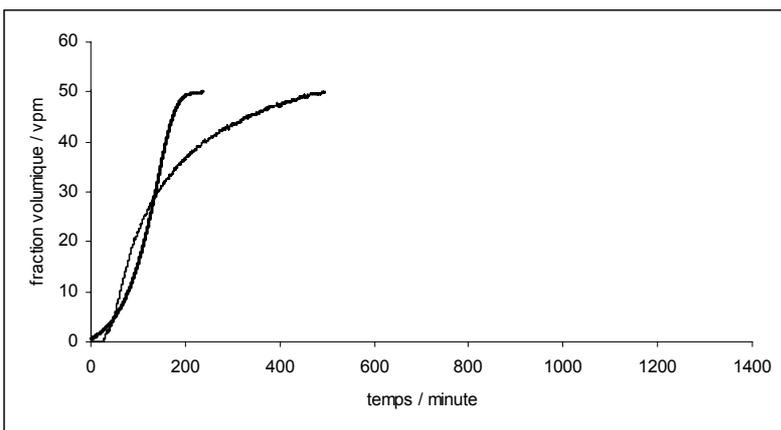


Figure C-50 : KOH 100

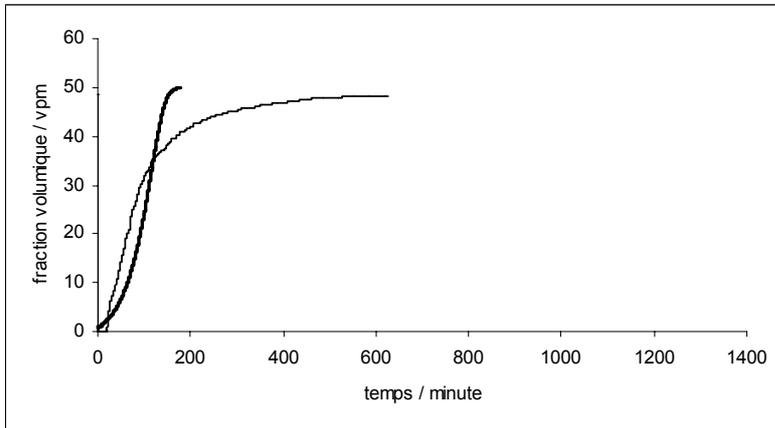


Figure C-51 : KOH 150

Les capacités des filtres déterminées expérimentalement et prévues par le modèle sont reportées dans le tableau C18.

Capacités / g.g ⁻¹	KOH 10	KOH 20	KOH 50	KOH 100	KOH 150
Expérimentale	0,13	0,10	0,044	0,029	0,022
Modèle	0,125	0,093	0,039	0,023	0,018

Tableau C-18: Capacités des filtres déterminées par intégration des courbes expérimentales et des courbes modèles

Les capacités obtenues par intégration des courbes modèles se situent dans le domaine d'incertitude de la mesure. Donc les courbes modèles prédisent de façon correcte les capacités des filtres.

Pour les tissus KOH 10, KOH 20 et KOH 50, le modèle prédit assez bien la forme des fronts de perçage. En revanche, pour les tissus KOH 100 et KOH 150, le modèle ne retranscrit plus la réalité de façon très fidèle. Pour ces tissus, les phénomènes de surface prennent de l'importance du fait de l'encombrement de l'espace inter-fibres par les cristallites d'imprégnant qui ne sont pas dissous. La solution de surface est plus difficilement accessible aux gaz, des problèmes de diffusion externe du sulfure d'hydrogène vers la solution de surface interviennent probablement, et expliquent le décalage entre les courbes expérimentales et modèles. La diffusion externe peut même devenir l'étape limitante du mécanisme pour les tissus KOH 100 et KOH 150.

Pour toutes les courbes, on constate un léger décalage en début d'expérience, les courbes modèles percent plus progressivement et la valeur de la fraction volumique dans le flux en sortie de réacteur est faible mais non nulle pour les courbes modèles ; par contre elle semble

nulle pour les courbes réelles. Ce décalage s'explique en partie par la limite de détection du détecteur PID qui ne permet pas de détecter les très faibles teneurs de sulfure d'hydrogène. Le modèle est capable de prédire les capacités et la forme des fronts de perçage grâce aux courbes d'évolution de la porosité, de la tortuosité et de la capacité des filtres en fonction de la concentration de la solution dans laquelle les fibres ont été imprégnées.

V.2.3. Résultats obtenus pour le tissu A

Toutes les expériences sont réalisées sur le tissu A KOH 50. Cette fois-ci ce sont le débit des gaz et la fraction volumique de sulfure d'hydrogène qui varient d'une expérience à l'autre. La température est toujours fixée à 25°C et l'humidité relative à 50% (à 25°C).

Les paramètres du modèle qui varient sont : la concentration du flux gazeux en sulfure d'hydrogène en entrée de réacteur : C_0 , et le débit Φ des gaz. Les courbes expérimentales (trait fin) et modèles (gros trait) obtenues sont reportées sur les figures ci-dessous.

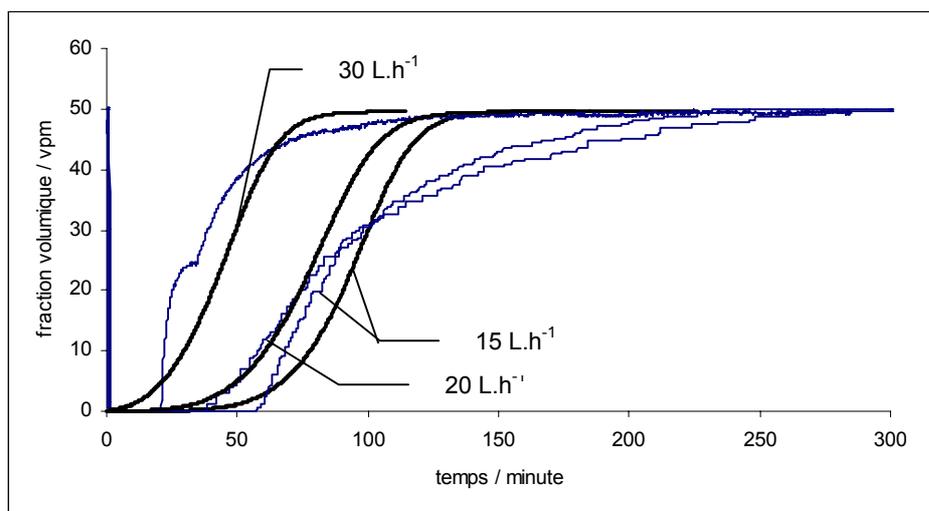


Figure C-52 : Courbes expérimentales et modèles de perçage. La fraction volumique de sulfure d'hydrogène est égale à 50 vpm, les débits varient de 15 à 30 L.h⁻¹.

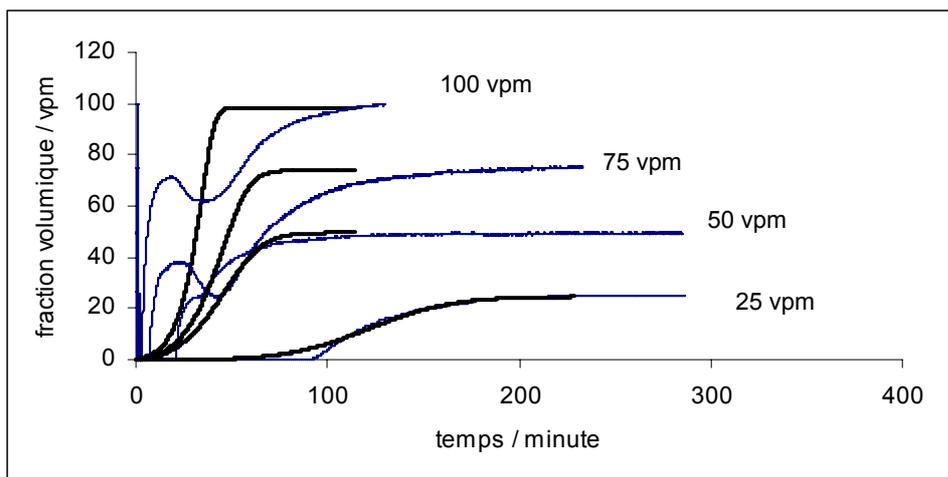


Figure C-53 : Courbes expérimentales et modèles de perçage. Le débit est égal à 30 L.h⁻¹, les fractions volumiques de sulfure d'hydrogène varient de 25 à 100 vpm.

Les capacités expérimentales et calculées à partir des courbes modèles sont reportées dans le tableau C19 :

Capacités / g.g ⁻¹	Fraction volumique de H ₂ S = 50 vpm			Débit : 30 L.h ⁻¹		
				25 vpm	75 vpm	100 vpm
	15 L.h ⁻¹	20 L.h ⁻¹	30 L.h ⁻¹			
Expérimentales	0,021	0,023	0,020	0,023	0,019	0,019
Modèles	0,018	0,019	0,018	0,021	0,022	0,022

Tableau C-19 : Capacités des filtres déterminées par intégration des courbes expérimentales et des courbes modèles

Les capacités déterminées par intégration des courbes de perçage sont comprises dans le domaine d'incertitude de la mesure. Par conséquent le modèle est apte à prédire les capacités des filtres dans les différentes conditions de mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène.

Les courbes modèles ne décrivent pas fidèlement la forme des fronts de perçage des courbes expérimentales. Néanmoins, les tendances sont respectées : lorsque le débit croît, les courbes percent plus rapidement et les fronts de perçage sont moins étalés, de même lorsque la fraction volumique de H₂S augmente, les temps de perçage sont plus courts et les fronts sont plus relevés.

Le modèle ne prend pas en compte la formation du film d'eau de surface, les anomalies des courbes de perçage correspondant aux fibres mises en contact avec des flux gazeux dont le débit est égal à 30 L.h⁻¹ et la fraction volumique de sulfure d'hydrogène égale à 75 et 100 vpm ne sont donc pas prévues par le modèle.

Le modèle élaboré est un modèle mono-paramétrique, fondé sur des hypothèses fortes. Il permet néanmoins de prédire correctement les capacités des filtres, et la forme des fronts de

perçage, pour les fibres imprégnées dans des solutions peu concentrées en hydroxyde de potassium. Pour les fibres imprégnées dans des solutions plus concentrées, le mécanisme proposé ne suffit plus à décrire les interactions entre les fibres et le sulfure d'hydrogène. Il se crée des chemins préférentiels au sein du filtre, la zone de contact entre la solution de surface et le gaz décroît, et le transfert externe des molécules de sulfure d'hydrogène vers la surface des fibres doit alors être pris en compte. La dissolution et l'homogénéisation de l'imprégnant est également peut-être à considérer.

Ce modèle pourrait donc être amélioré d'une part en intégrant les transferts externes de molécules de gaz ou ions dans la solution de surface, et d'autre part en prenant en compte la formation de la solution de surface. Ainsi, les allures particulières des courbes obtenues pour des forts débits et des fractions volumiques de sulfure d'hydrogène élevées, en entrée de réacteur, pourraient être prédites. Par ailleurs, l'évolution de la pression partielle de dioxyde de carbone, dû au dégazage de l'espèce H_2CO_3 , pourrait également être prise en considération pour ajuster les courbes simulées aux courbes expérimentales.

Références du chapitre C

1. Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J. F. & Zahraa, O. *Cinétique et catalyse* (Lavoisier Tec et Doc, Paris).(1996)
2. Dudzik, Z., Bilska, M. & Czeremuzinska, J. *Bulletin de l'Académie Polonaise des sciences* 22.(1973)
3. Boudou, J. P., Chehimi, M., Broniek, E., Siemieniowska, T. & Bimer, J. *Carbon* 41, 1999-2007.(2003)
4. Chiang, H. L., Tsai, J. H., Tsai, C. L. & Hsu, Y. C. *Separation purification technology* 35, 903-918.(2000)
5. Steijns, M., Koopman, P., Nieuwenhuijse, B. & Mars, P. *journal of catalysis* 42, 96-106.(1976)
6. Cal, M. P., Strickler, B. W. & Lizzio, A. A. *Carbon* 38, 1757-1765.(2000)
7. Adib, F., Bagreev, A. & Bandosz, T. J. *Colloid and Interface Science* 216, 360-369.(1999)
8. Knacke, O., Kubaschewski, O. & Hesselmann, K. *Thermochemical properties of inorganic substances* (Springer-Verlag, Berlin).(1991)
9. International-Centre-of-Diffraction-Data *Powder Diffraction File, Inorganic phases* (ICDD)
10. Hodgman, C. D., Weast, R. C., Shankland, R. S. & elby, S. M. S. *Handbook of chemistry and physics* (The chemical Rubber publishing co., Cleveland).(1963)
11. Cloirec, P. L. *Techniques de l'ingénieur* G1, G1 770.(2003)
12. Aksu, Z. & Gönen, F. *Process Biochemistry* 39, 599-613.(2003)
13. Sun, L. M. & Meunier, F. *Les Techniques de l'ingénieur* JP, J2-730.(2003)
14. Weber, W. J. & Smith, E. H. *Environment science technologies* 21, 1040-1050.(1987)
15. Cloirec, P. L., Guernion, C., Bennarka, B. & Martin, G. *Science de l'eau* 5, 259-272.(1986)
16. Besson, J., Azzopardi, M., Caillet, M., Sarrazin, P. & Soustelle, M.(1963)
17. Jonas, L. A. & Rehmann, J. A. *Carbon* 11, 59-64.(1972)
18. Wheeler, A. & Robell, A. J. *journal of catalysis* 13, 299-305.(1968)
19. Perrard, A., Joly, J. P. & Martin, C. *Proceeding Carbon 2003 Oviedo Spain*.(2003)
20. Tsai, W. T., Chang, C. Y. & Ho, C. Y. *Journal of Hazardous Materials* B69, 53-66.(1999)
21. Lucas, S., Calvo, M. P., Palencia, C. & Cocero, M. J. *The journal of supercritical fluids*.(2004)
22. Hatzikioseyan, A., Tsezos, M. & Mavitunaa, F. *Hydrometallurgy* 59, 395-406.(2000)
23. Chern, J. M. & Chien, Y. W. *Water Research* 36, 647-655.(2001)
24. R.Murillo, Garcia, T., Aylon, E., Callen, M. S., Navarro, M. V., Lopez, J. M. & Mastral, A. M. *Carbon* 42, 2009-2017.(2004)
25. Fiani, E., Perier-Camby, L. & Thomas, G. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 60, 557-570.(2000)

CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés au cours de nos travaux de recherche à la fixation de sulfure d'hydrogène sur des fibres de carbone activées. Le fabricant de ces fibres avait pour objectif la mise au point d'un produit spécifique pour l'élimination du sulfure d'hydrogène contenu dans des effluents gazeux. Les fibres devaient être efficaces aux faibles teneurs (<100 vpm), en présence de vapeur d'eau et à température ambiante (25°C) pour permettre leur utilisation pour le traitement des odeurs.

Le sulfure d'hydrogène s'adsorbe en infimes quantités à la surface des fibres, en particulier en présence de vapeur d'eau. Afin d'accroître les quantités fixées, un traitement chimique de surface, qui favorise les affinités entre les fibres et le sulfure d'hydrogène, était nécessaire.

Pour créer des affinités chimiques entre la surface des fibres et le sulfure d'hydrogène, et ainsi favoriser la fixation de ce gaz, nous avons opté pour un traitement d'imprégnation dans des solutions d'hydroxyde de potassium. Ce traitement, mis en œuvre sur les fibres après activation, sans traitement thermique spécifique, se distingue des procédés généralement adoptés pour modifier la surface des charbons actifs.

L'étude morphologique des tissus a permis la détermination de plusieurs grandeurs : taille des fibres et fils, compacité, surfaces spécifiques (à l'échelle des fibres, des fils et du tissu), quantité de fibres par fil. Ces données se sont avérées précieuses pour la modélisation de l'imprégnation et des courbes de perçage réalisée par la suite.

La caractérisation de la nature chimique des espèces présentes à la surface des fibres avant et après imprégnation a mis en évidence la nature de l'imprégnant déposé. Les caractérisations morphologiques et géométriques des fibres avant et après traitement ont, par ailleurs, apporté des réponses sur la localisation de l'imprégnant à la surface des fibres, et sur la relation entre les quantités déposées et la concentration de la solution d'imprégnation. Ces résultats ont suggéré le mécanisme d'imprégnation suivant : lorsque les fibres sont immergées dans les bains d'imprégnation, la solution envahit l'espace inter-fibres, dont le volume a été déterminé au cours de l'étude morphologique. Lors de leur retrait du bain, le volume de solution occupant l'espace inter-fibres est retenu autour des fibres. Les ions K^+ et OH^- présents dans ce volume forment alors des germes de KOH, qui grossissent

grâce à la migration des ions vers ces germes. Le KOH cristallisé est ensuite carbonaté en KHCO_3 par le dioxyde de carbone, présent dans l'air du laboratoire. Cette carbonatation est limitée par l'apport de CO_2 , qui diffuse du volume de la pièce vers la surface des fibres. Le temps de séjour des fibres, la durée et la température de séchage n'ont pas d'influence sur les volumes de solution embarquée donc seule la concentration de la solution d'imprégnation influe sur la quantité d'imprégnant déposé à la surface des fibres. L'imprégnant KHCO_3 se dépose sur la surface externe des fibres. Plus la quantité d'imprégnant est importante, plus les cristallites de KHCO_3 sont gros et obstruent l'espace inter-fibres.

La détermination des volumes inter-fibres a permis l'élaboration d'un modèle qui prédit la quantité d'imprégnant déposé connaissant la concentration de la solution d'imprégnation.

L'imprégnation, puis la mise en contact des fibres avec le sulfure d'hydrogène, ont lieu en présence d'eau, liquide ou gazeuse. L'étude des interactions entre les fibres et les molécules d'eau était donc nécessaire à la compréhension des mécanismes. Cette étude a montré que lorsque les fibres sont en contact avec des molécules d'eau, il se forme une solution aqueuse localisée en surface, dans l'espace inter-fibres.

Pour déterminer les quantités de sulfure d'hydrogène fixé à la surface des fibres, nous avons mis au point un dispositif expérimental de mesure dynamique par analyse de gaz. Ce dispositif simule l'utilisation des fibres en filtration gazeuse. Les données, collectées par l'analyseur placé en amont du filtre, conduisent à la construction de courbes de perçage. Ces courbes représentent l'évolution, en fonction du temps, de la concentration en sulfure d'hydrogène du flux gazeux à la sortie du filtre.

Le dégazage des fibres favorise la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées, en présence de vapeur d'eau. Au cours de l'étape de dégazage, les cristallites de KHCO_3 présentes à la surface des fibres se décomposent en K_2CO_3 , le dégazage est donc en réalité un traitement thermique des fibres.

Un coton hydrophile, contenant des pastilles de KOH, placé dans un réacteur approprié, fixe efficacement le sulfure d'hydrogène dans des conditions de pression partielle de vapeur d'eau non nulle. D'autre part, les capacités de fixation de H_2S obtenues sont similaires en remplaçant les fibres imprégnées par KOH par des fibres imprégnées par NaOH. Enfin, la caractérisation chimique de la surface des fibres après mise en contact avec H_2S et H_2O a mis en évidence la présence de cristallites de KHS. Les résultats de cette série (non exhaustive) d'expériences et d'analyses réalisées, ont conduit à la proposition du mécanisme suivant pour décrire la fixation du sulfure d'hydrogène à la surface des fibres en présence de vapeur d'eau : une partie de l'eau s'adsorbe sur la surface externe des fibres et

forme une solution liquide dans laquelle le sulfure d'hydrogène et l'imprégnant déposé à la surface des fibres se dissolvent. Les espèces dissoutes réagissent ensuite en solution pour former les espèces HS^- et H_2CO_3 , lui-même dissocié en dioxyde de carbone et eau. Lorsque les fibres sont ensuite séchées, l'hydrogénosulfure de potassium cristallise.

La structure microporeuse des fibres n'entre pas en ligne de compte pour la fixation du sulfure d'hydrogène. Les fibres sont en réalité utilisées en tant que supports hydrophiles, très performants pour la fixation du sulfure d'hydrogène, et capables de surcroît de fixer d'autres molécules.

L'hydrogénosulfure de potassium peut être éliminé efficacement de la surface des fibres par simple lavage dans des solutions aqueuses. Après lavage, les fibres doivent en revanche être imprégnées de nouveau avant une nouvelle utilisation ; les fibres imprégnées sont à usage unique.

Les effets thermiques générés lors de la mise en contact entre les fibres, vierges ou imprégnées, et un flux gazeux composé de vapeur d'eau et de sulfure d'hydrogène, ont été mesurés par calorimétrie isotherme. L'exploitation de ces résultats a validé les hypothèses émises concernant la formation d'un film d'eau à la surface des fibres, la dissolution de l'imprégnant et du sulfure d'hydrogène dans cette solution et les réactions chimiques entre les espèces dissoutes. L'étude calorimétrique a permis par ailleurs de compléter les mécanismes de fixation du sulfure d'hydrogène, en particulier sur les fibres vierges : en absence de vapeur d'eau, le sulfure d'hydrogène est physisorbé sur les fibres et en présence de vapeur d'eau ; H_2S est, en revanche, oxydé par les groupements présents à la surface des fibres. Enfin, cette étude des effets thermiques a montré que le film d'eau formé à la surface des fibres se comporte comme une solution volumique.

La poursuite de l'objectif industriel nous a conduit à étudier l'influence des conditions d'imprégnation sur l'efficacité des fibres, et à rechercher une concentration optimale de la solution d'imprégnation. Le sulfure d'hydrogène réagit avec l'imprégnant déposé ; pourtant, les quantités de gaz fixé n'évoluent pas proportionnellement aux quantités d'imprégnant présent à la surface des fibres. En effet, l'imprégnant est localisé dans l'espace inter-fibres, dont le volume décroît à mesure que la quantité d'imprégnant déposé augmente. La réduction de l'espace inter-fibres favorise l'apparition de chemins préférentiels dans des zones où les cristallites d'imprégnant sont moins gros ou moins nombreux. La surface de contact entre le flux gazeux et les fibres est donc réduite, il en est de même pour les quantités de sulfure d'hydrogène fixé.

Les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène fluctuent selon la nature des fibres. Les meilleures performances obtenues, en terme de capacité, sont égales à 13 % (ou $0,13 \text{ g.g}^{-1}$), capacité 100 fois supérieure à celles des fibres vierges mesurée dans des conditions identiques.

L'objectif scientifique de compréhension des mécanismes semble atteint grâce à une modélisation des courbes de perçage. Le modèle prédit, en fonction des caractéristiques des tissus et des conditions opératoires, d'une part les capacités des fibres et d'autre part l'évolution, au cours du temps, de la concentration, en sulfure d'hydrogène, du flux gazeux en sortie de réacteur.

Un développement de la modélisation des courbes de perçage proposée serait possible dans le cas de diffusion radiale ou axiale des gaz, que nous n'avons pas étudiée.

Nos travaux de recherche consolident nos connaissances en matière d'imprégnation des fibres de carbone activées, et des charbons actifs d'une manière générale. Ils ouvrent des perspectives d'une utilisation différente des charbons actifs en tant que supports pour des réactions en solution aqueuse superficielles.

Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés à des imprégnants autres que l'hydroxyde de potassium, uniquement pour la validation du mécanisme proposé. Mais il serait utile de comparer l'efficacité de tissus imprégnés par d'autres bases que l'hydroxyde de potassium.

Il serait également intéressant de travailler sur des techniques de séchage qui permettraient une meilleure répartition des cristallites d'imprégnant à la surface des fibres. Des cristallites de plus petite dimension, répartis de façon homogène sur la surface externe des fibres limiteraient l'apparition des chemins préférentiels. La quantité d'imprégnant en contact avec le flux gazeux pourrait être alors plus importante, tout comme les quantités de sulfure d'hydrogène fixé. Au cours de nos travaux, nous avons remarqué des disparités entre des fibres, imprégnées dans des solutions identiques, séchées sous vide et à l'étuve ; les cristallites d'imprégnant semblaient plus petits sur les fibres séchées sous vide. Cette piste de recherche mériterait une attention particulière.

La continuité de nos travaux est actuellement assurée par des recherches sur l'imprégnation de granulés de charbons actifs par des solutions de K_2CO_3 , pour fixer du dioxyde de carbone selon un mécanisme similaire à celui proposé pour la fixation du sulfure d'hydrogène.

ANNEXE 1

Mise en évidence du phénomène d'adsorption et principaux modèles de l'adsorption

1. Mise en évidence du phénomène d'adsorption

Les techniques les plus couramment utilisées pour mettre en évidence et quantifier les phénomènes d'adsorption sont :

- La thermogravimétrie

La fixation d'une molécule de gaz sur un solide contribue à faire varier la masse de ce solide et une simple pesée permet d'obtenir des informations sur la quantité fixée en fonction des paramètres du système (pression et température).

- La volumétrie

En système fermé, la fixation d'une molécule de gaz sur un solide contribue à faire diminuer la pression partielle de ce gaz et une simple mesure de pression dans le réacteur permet d'accéder aux informations souhaitées.

- La calorimétrie

Le phénomène d'adsorption se caractérise par un effet exothermique et il existe aujourd'hui des calorimètres suffisamment sensibles pour accéder à ces informations.

- Autres méthodes

Les méthodes ci-dessus sont valables pour la physisorption et la chimisorption. Dans le cas de la chimisorption, les transferts électroniques, peuvent donner lieu à des modifications des propriétés électriques du matériau. De telles évolutions peuvent être exploitées par des mesures de conductivité électrique ou par des mesures de potentiel de surface.

De manière générale, ces techniques permettent d'évaluer la quantité de molécules gazeuses fixées à la surface d'un solide et cela en fonction des paramètres du système : pression et température du gaz considéré.

2. Les différents modèles de l'adsorption

- Modèle de Hill

La couche d'adsorption, c'est-à-dire l'ensemble adsorbant + adsorbé, est assimilée à une solution de l'adsorbé dans l'adsorbant. On lui applique alors les relations fondamentales de la thermodynamique des solutions.

Dans ce cas les variables possibles sont la pression, la température, les quantités d'adsorbant n_a .

Le nombre de constituants indépendants est de 2, le nombre de paramètres extérieurs de 2 (P et T), le nombre de phases de 2 d'où une variance v égale à 2. On peut ainsi tracer des isothermes $n_a=f(P)$ à T constante, des isobares $n_a=f(T)$ à P constant et des isostères $P=f(T)$ à n_a constant.

- Modèle de Hill et Everett

La couche adsorbée est assimilée à une phase condensée du constituant gazeux qui pourra être caractérisée par une équation d'état. Dans ce cas, le nombre de constituants indépendants est égal à 1 (corps adsorbé), le nombre de phase est égal à 2 mais le nombre de paramètres extérieurs est égal à 3, il faut en effet tenir compte de l'adsorbant qui intervient par son champ de force, la variance est donc à nouveau égale à 2.

ANNEXE 2

Calcul de la compacité dans le cas d'un arrangement à trois contacts

Un empilement dans le cas d'un arrangement à trois contacts peut être représenté de la façon suivante (figure1) :

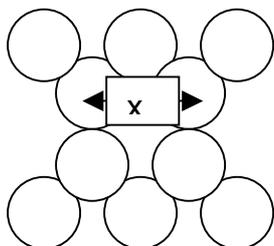


Figure 1 : Arrangement avec trois contacts par fibre en structure hexagonale : C=0,605 ; z=3

L'assemblage à trois contacts avec une structure hexagonale régulière (figure 1) est déterminé par la constante x. Cette variable x est calculée à partir de la relation de compacité définie comme la surface de solide sur la surface totale. A partir de la figure 2 la surface solide est définie dans une maille comme égale à 2 fois la surface d'un disque ; la surface totale est pour sa part égale à la surface du rectangle interne + la surface des 2 triangles isocèles, soit :

$$C = \frac{2\pi r^2}{rx+xh} \quad \text{avec} \quad h = \sqrt{4r^2 - \frac{x^2}{4}} \quad \text{d'où} \quad C = \frac{2\pi r^2}{rx + x \sqrt{4r^2 - \frac{x^2}{4}}}$$

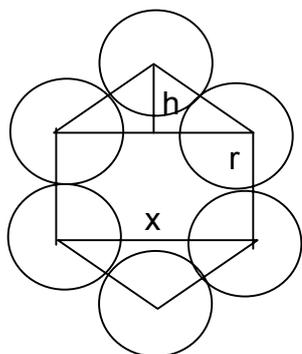


Figure 2 : Calcul de la constante x

Si l'hexagone (figure 2) est régulier alors : $\frac{h}{\frac{x}{2}} = \text{tg}30^\circ = 0,57$

soit $h = 0,285 x$

$$h^2 = 4r^2 - \frac{x^2}{2}$$

D'où $x^2 = \frac{4r^2}{0,33}$ $x = 3,36r$ et $C = 0,605$

ANNEXE 3

Méthodes BET et MP de Brunauer

1. Détermination de la surface spécifique d'un solide : la méthode BET^[1]

▪ Théorie

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une théorie de l'adsorption physique reposant sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption est localisée sur des sites bien définis et équivalents
- Les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles
- L'adsorption s'effectue par empilement successif des molécules, en multicouche (les molécules adsorbées de la première couche servant de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche, etc....)
- Il existe un équilibre permanent entre les molécules qui sont adsorbées et celles qui sont désorbées.

Ces hypothèses conduisent à l'équation suivante, connue sous le nom d'équation BET.

$$\frac{1}{V} \frac{P}{P_0 - P} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

V est le volume de gaz adsorbé sous la pression P,

P₀ est la pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience,

V_m est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface d'une couche monomoléculaire de gaz,

C est une constante caractéristique du système solide/gaz étudié. Elle est liée à l'énergie différentielle d'adsorption E₁ de la première couche, et à l'énergie de liquéfaction du gaz E_L (supposée égale à l'énergie d'activation de l'adsorption dans les couches suivantes), par la relation :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

D'après l'équation BET, si l'on trace les variations de la quantité $\frac{P}{V \cdot (P - P_0)}$ en fonction de la pression relative P/P₀, on doit obtenir une droite, appelée droite BET, et ce pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30.

La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite doivent permettre de déterminer les valeurs de C et V_m .

On peut calculer la valeur de la surface spécifique S, selon la relation suivante :

$$S = \frac{1}{m} N a_s \frac{V_m}{V_M}$$

m est la masse de l'échantillon dégazé

N est la constante d'Avogadro

V_M est le volume molaire du gaz

a_s est le maître-couple d'une molécule de gaz.

Remarque : L'équation BET n'est applicable que pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30. En effet, le modèle ne tient pas compte de l'hétérogénéité de la surface du solide qui se manifeste pour des faibles valeurs de la pression (inférieures à 0,05), ni des interactions entre molécules adsorbées qui modifient l'isotherme d'adsorption lorsque la pression atteint une valeur suffisante.

- Principe de la mesure des quantités adsorbées

Avant analyse, il est nécessaire de dégazer l'échantillon afin d'éliminer toutes les molécules physisorbées de la surface de l'échantillon.

Il existe deux méthodes principales pour mesurer les volumes adsorbés : la méthode volumétrique, utilisée par la plupart des appareils commercialisés et la méthode gravimétrique.

Dans le cadre de notre étude, c'est la méthode volumétrique qui a été utilisée.

L'azote constitue le gaz adsorbable utilisé ($P_0=720$ Torr), les expériences étant réalisées à la température de l'azote liquide (77K). Dans ce cas, a_s vaut $0,162 \text{ nm}^2$ et si V_m est exprimé en cm^3 d'azote gazeux par gramme, l'équation donnant S en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ s'écrit :

$$S = \frac{4,35}{m} V_M$$

Avec l'azote il est possible de mesurer des surfaces spécifiques variant de quelques $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à quelques centaines de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

- Limite de validité de la méthode BET

La méthode BET ne s'applique que dans le cas des isothermes de types II et IV selon la classification BDDT (détaillée dans l'annexe 4), et dans le cas des solides non poreux ayant une isotherme de type I.

Dans le cas des isothermes de type I, le calcul de la surface spécifique BET peut se faire dans de bonnes conditions, mais la valeur obtenue n'a pas de signification physique si le solide est microporeux. En effet, l'adsorption ne se déroule pas physiquement de la même manière dans les micropores (c'est à dire dans les pores dont les dimensions sont voisines de celles des molécules adsorbées), car la notion de 'couche monomoléculaire' ne s'applique pas. Il faut donc considérer avec prudence les valeurs de C et de V_m obtenues mathématiquement lorsque le solide est microporeux.

La microporosité se manifeste sur l'isotherme par un volume important adsorbé pour des faibles pressions relatives. Expérimentalement, le volume microporeux est 'rempli' pour des valeurs de P/P_0 de l'ordre de 0,01 (pour N_2).

2. Méthode MP de Brunauer

La méthode de Brunauer permet de calculer la répartition poreuse d'un solide, présentant des pores en fente, à partir du diagramme t.

Le diagramme t représente le volume adsorbé en fonction de l'épaisseur t (elle-même fonction de P/P_0). Ce diagramme est tracé à partir de la relation $F(t)=\log(P/P_0)$. La fonction F est choisie selon la valeur C obtenue pour l'échantillon étudié. Ce diagramme permet de comparer le volume adsorbé expérimentalement à celui qui serait nécessaire pour former une couche d'épaisseur t. Trois types de courbes sont obtenues, indiqués sur la figure 1.

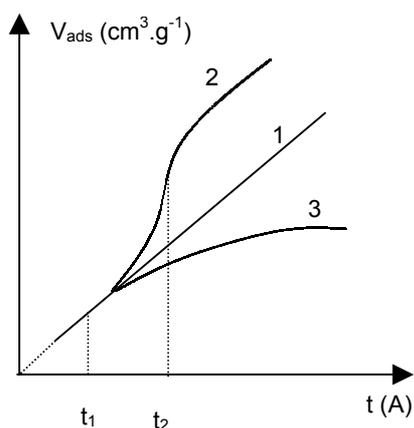


Figure 1 : Diagramme t

La courbe 1 correspond à un solide non poreux, la courbe 2 à un solide poreux donnant lieu à de la condensation capillaire, la courbe 3 à un solide poreux ne donnant pas lieu à de la condensation capillaire.

Si le diagramme t est de la forme 3 et si par un point A_k d'abscisse t_k on trace la tangente à la courbe, la pente de cette tangente permet de déterminer la surface S_k développée par les pores de largeur supérieure à $2t_k$. En calculant la surface S_k pour plusieurs points A_k on accède par différence à la surface développée par les pores de largeur comprise entre $2t_k$ et $2t_{k+1}$ et $2t_{k+1}$ etc... On obtient donc une distribution de la surface des pores (et par suite de leur volume) en fonction de leur largeur.

ANNEXE 4

Classification des isothermes d'adsorption physique

L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. Brunauer, Deming, Deming et Teller ont proposé une classification des isothermes selon cinq types très distincts, la classification BDDT. Plus récemment, une sixième isotherme est venue s'ajouter à la classification de BDDT^[2].

Les six isothermes sont représentées sur la figure 1.

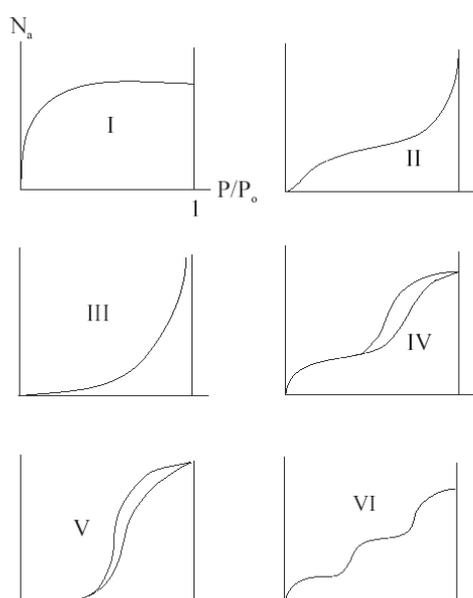


figure 1 : Classification des isothermes d'adsorption physique

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible.

L'isotherme d'adsorption de type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multi-moléculaire.

L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. Le changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption de type VI a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

ANNEXE 5

Zones de prédominance des carbonates

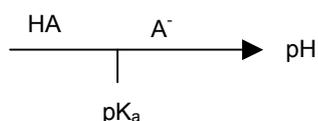
Lorsqu'un acide HA est mis en solution aqueuse, il réagit avec les molécules d'eau pour former la base A⁻. S'il s'agit d'un acide fort, l'espèce HA disparaît totalement, si HA est un acide faible, il se crée un équilibre entre les espèces HA et A⁻ dont la constante est K_a définie par :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Le pH de la solution est alors donné par la relation :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

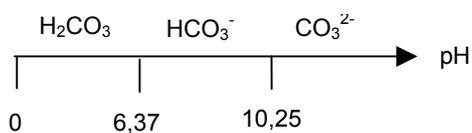
Portons sur l'axe gradué en pH la valeur pH=pK_a :



Si pH=pK_a, [HA]=[A⁻].

Si pH<pK_a, [HA]>[A⁻] il y a prépondérance de l'espèce HA et pour pH>pK_a il y a prépondérance de l'espèce A⁻.

Zones de prépondérance des carbonates :



L'ion HCO₃⁻ appartient à deux couples acide-base distincts, c'est un ampholyte. Le pH d'une solution d'ampholyte est donné par la relation :

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

Où pK_{a1} et pK_{a2} correspondent aux pK_a des deux couples acide-base^[3].

Le pH d'une solution de HCO₃⁻ est de 8,31.

ANNEXE 6

Caractéristiques des tissus B et C

1. Tissu B

Le tissu B est un tissu activé physiquement par CO_2 .

Le tissu B vierge a un grammage égal à : 200 g.m^{-2} (grammage plus de deux fois supérieur à celui du tissu A).

L'évolution du grammage des tissus avec la concentration de la solution d'imprégnation est reportée sur la figure 1.

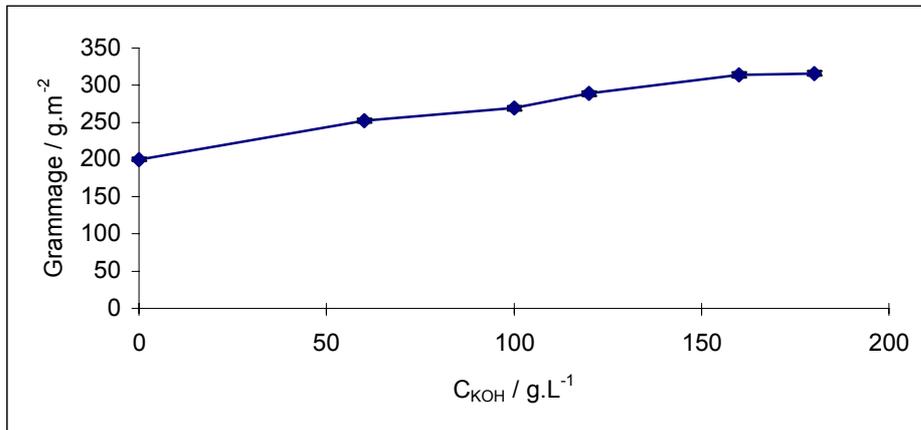


Figure 1 : Evolution du grammage du tissu B avec la concentration de la solution d'imprégnation

2. Tissu C

Le tissu C est un tissu activé chimiquement à l'acide phosphorique tout comme le tissu A. Le traitement d'activation du tissu C est suivi d'un traitement thermique dont nous ignorons tout. Ce traitement agit comme une sur-activation du tissu.

Le grammage du tissu C est égal à 103 g.m^{-2} , grammage légèrement supérieur à celui du tissu A.

L'évolution du grammage du tissu avec la concentration de la solution d'imprégnation est représentée sur la figure 2 :

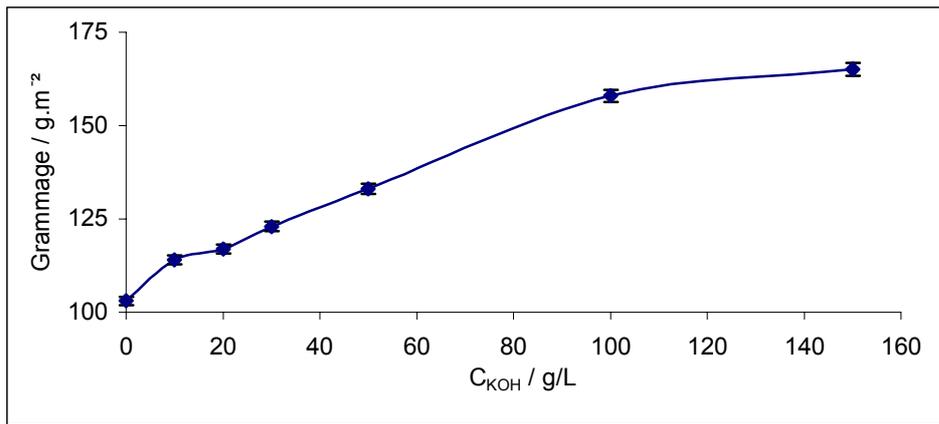


Figure 2 : Evolution du grammage du tissu C avec la concentration de la solution d'imprégnation

ANNEXE 7

Dégagement de CO₂ lors du dégazage

Lors du dégazage, l'hydrogencarbonate de potassium déposé à la surface des fibres lors du traitement d'imprégnation se décompose en carbonate de di-potassium. La réaction de décomposition est la suivante :



Afin de mettre en évidence le dégagement de CO₂, un analyseur infra-rouge, modèle URAS 10 E de la société Hartmann et Braun est inséré dans le dispositif de mesure des capacités de fixation de H₂S, en lieu et place du PID. Les gaz sortant du réacteur durant dégazage (85°C sous balayage d'azote sec) entrent dans l'analyseur de CO₂.

La mise en évidence du dégagement de CO₂ est réalisée sur le tissu B. Les quantités de CO₂ sortant du réacteur sont mesurées et enregistrées au cours du temps (figure 1).

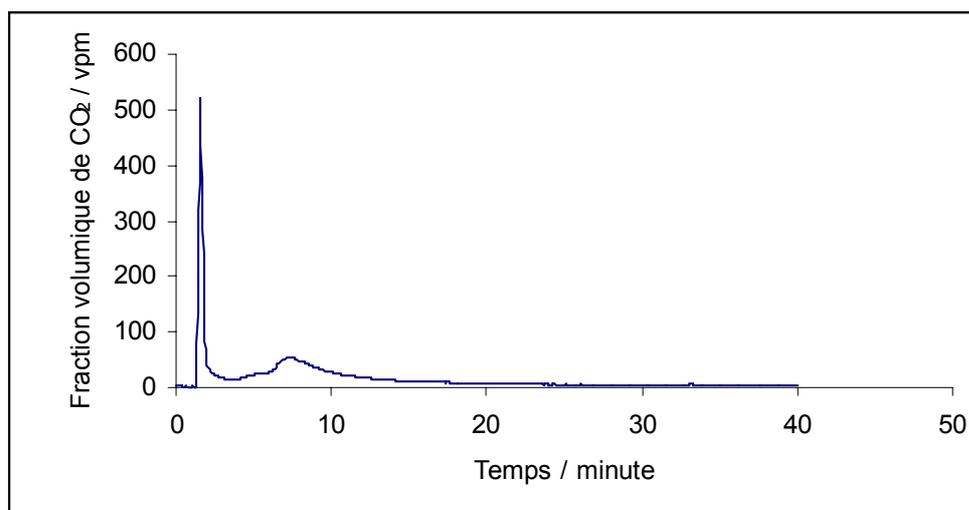


Figure 1 : Dégagement de CO₂ lors du dégazage d'un tissu B à 85°C sous balayage d'azote sec

L'expérience débute par la vérification de l'absence de CO₂ dans l'azote : le réacteur est court-circuité, l'azote est introduit directement dans l'analyseur. La première partie de la courbe correspond à cette étape : la courbe se confond avec l'axe des abscisses, aucune trace de CO₂ n'est détectée.

L'introduction de l'azote dans le réacteur et donc le début du dégazage s'accompagne d'un dégagement important et très rapide de CO₂, matérialisé par un pic sur la figure 1. Ce dégagement de CO₂ est dû à l'évacuation de l'air initialement présent dans le réacteur avant l'expérience. Ce premier pic n'est pas suivi d'un retour à la ligne de base mais d'un second

pic. Le signal se stabilise au niveau de la ligne de base 20 minutes après le début de l'expérience.

Le dégagement de CO_2 mis en évidence par cette expérience provient nécessairement du tissu, nous l'attribuons à la décomposition du KHCO_3 en K_2CO_3 .

ANNEXE 8

Essais d'autres imprégnants

Avec l'imprégnation par l'hydroxyde de potassium, c'est le caractère acide du sulfure d'hydrogène qui est exploité. Et si KOH s'avère être un imprégnant efficace, d'autres espèces chimiques basiques pourraient également favoriser la fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres de carbone activées. Par ailleurs, le sulfure d'hydrogène est un gaz réducteur et le choix d'un imprégnant approprié permettrait la mise en œuvre de réactions red-ox à la surface des fibres.

1. Imprégnation des fibres par d'autres bases

- Imprégnation des fibres dans des solutions de K_2CO_3

L'étude de l'imprégnation dans des solutions de K_2CO_3 a été réalisée sur le tissu C.

Le protocole d'imprégnation des fibres dans des solutions de K_2CO_3 est identique à celui décrit dans le chapitre A pour l'imprégnation des fibres dans des solutions de KOH.

L'évolution de la quantité d'espèce K_2CO_3 déposée sur les fibres avec la concentration de la solution d'imprégnation est reportée sur la figure 1 :

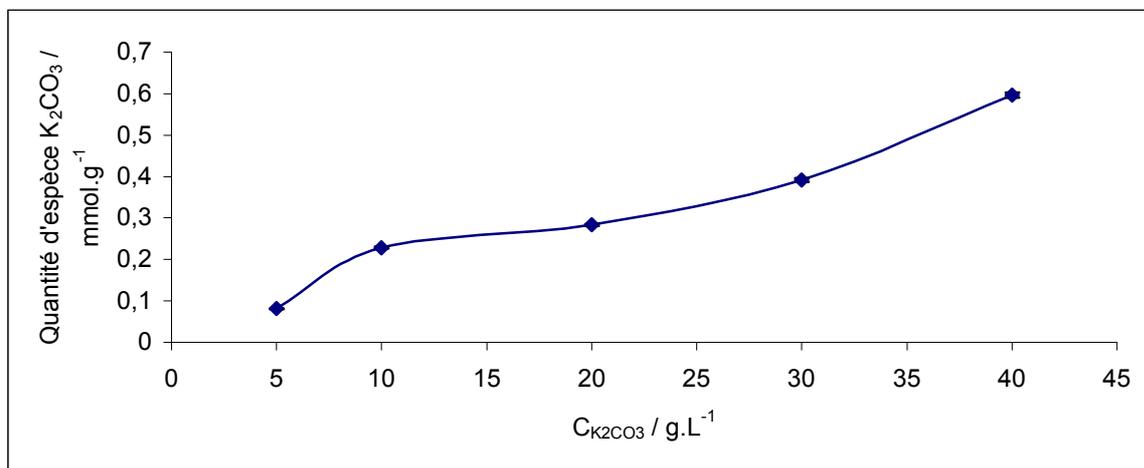


Figure 1 : Evolution de la quantité de K_2CO_3 déposée à la surface des fibres

La quantité d'espèce K_2CO_3 déposée à la surface des fibres augmente grossièrement de façon quasi linéaire avec la concentration de la solution d'imprégnation. Partant de cette constatation, l'hypothèse est faite que les mécanismes d'imprégnation des fibres par des solutions de K_2CO_3 et de KOH sont assez semblables.

Des images MEB de fibres imprégnées dans des solutions de K_2CO_3 ont été réalisées pour visualiser le dépôt :

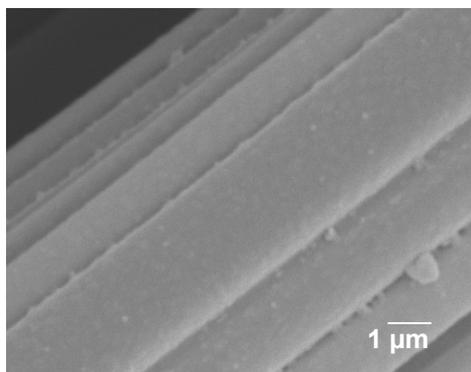


Figure 2 : Tissu imprégné K_2CO_3 5 (grossissement *4000)

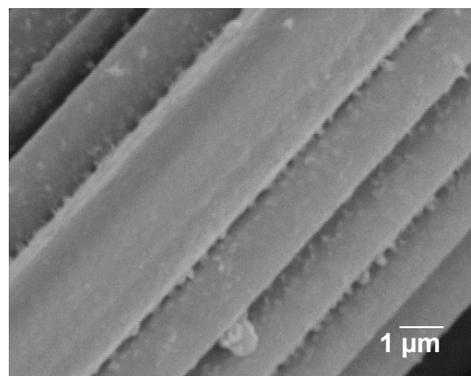


Figure 4 : Tissu imprégné K_2CO_3 40 (grossissement * 9000)

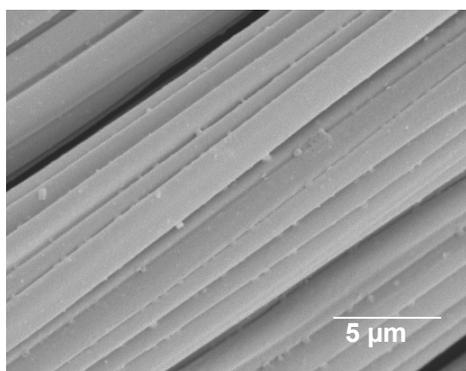


Figure 3 : Tissu imprégné K_2CO_3 20 (grossissement *2300)

Les cristallites d'imprégnant sont visibles à la surface des fibres, ils sont petits et répartis de façon homogène.

Des mesures de capacité de fixation du sulfure d'hydrogène de ces fibres imprégnées dans des solutions de K_2CO_3 ont été réalisées. Les courbes de perçage obtenues sont représentées sur la figure 5 :

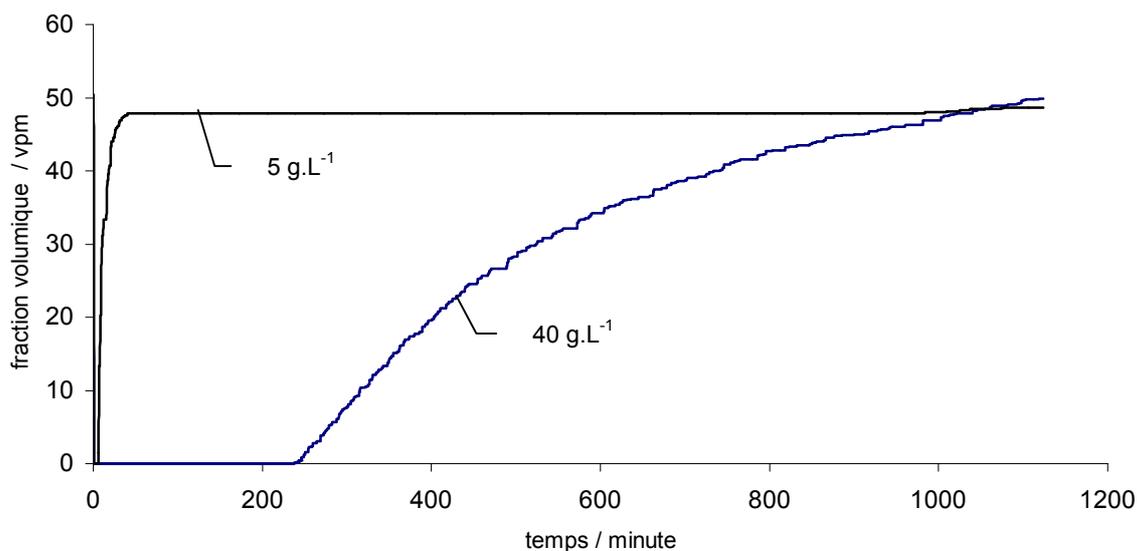


Figure 5 : Courbes de perçage correspondant à des fibres imprégnées dans des solutions de K_2CO_3 de concentration 5 g.L^{-1} et 40 g.L^{-1}

Pour les expériences conduisant aux courbes de perçage ci-dessus, le débit des gaz est fixé à 15 L.h^{-1} , la fraction volumique de H_2S de consigne est égale à 50 vpm, l'humidité relative est fixée à 50% à 25°C .

La capacité de fixation de H_2S de l'échantillon K_2CO_3 5 est très petite. Cette faible capacité s'explique par la faible concentration de la solution d'imprégnation : $0,036\text{ mol.L}^{-1}$ et donc la faible quantité d'imprégnant disponible à la surface des fibres pour réagir avec le sulfure d'hydrogène.

La capacité de fixation de H_2S de l'échantillon K_2CO_3 40 est proche de celle de l'échantillon KOH 10 (légèrement inférieure).

L'imprégnation par K_2CO_3 permet d'accroître les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées : K_2CO_3 constitue par conséquent un imprégnant potentiel efficace.

- Imprégnation par des solutions de KI

Des échantillons de tissu B imprégnés dans des solutions de iodure de potassium ont été testés pour leur efficacité à fixer le sulfure d'hydrogène. Ces tissus se sont révélés performants en présence de vapeur d'eau.

2. Imprégnation par des solutions d'oxalate de fer

Afin de mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction à la surface des fibres, des échantillons de tissu C ont été imprégnés par des solutions d'oxalate de fer (FeC_2O_4). L'oxalate de fer n'est pas soluble dans l'eau pure, l'imprégnation a donc été réalisée dans une solution d'acide chlorhydrique. La concentration en oxalate de fer est fixée à 25 g.L^{-1} . Pour favoriser la dissolution, la solution est chauffée et maintenue à 50°C pendant les 20 minutes de séjour des fibres dans le bain d'imprégnation. Enfin, les fibres sont séchées sous air à l'étuve à 100°C pendant 2 heures.

Le tissu C est activé à l'acide phosphorique qui reste présent à la surface des fibres. Le choix de l'acide phosphorique pour dissoudre l'oxalate de fer serait donc un choix judicieux. Malheureusement l'acide phosphorique est trop faible pour dissoudre l'oxalate de fer.

Le grammage après imprégnation du tissu C dans la solution d'oxalate de fer 25 g.L^{-1} est égal à 112 g.m^{-2} (grammage du tissu vierge : 103 g.m^{-2}). L'imprégnation a donc entraîné un dépôt d'imprégnant à la surface des fibres, dépôt visualisé au MEB, figure 6 :

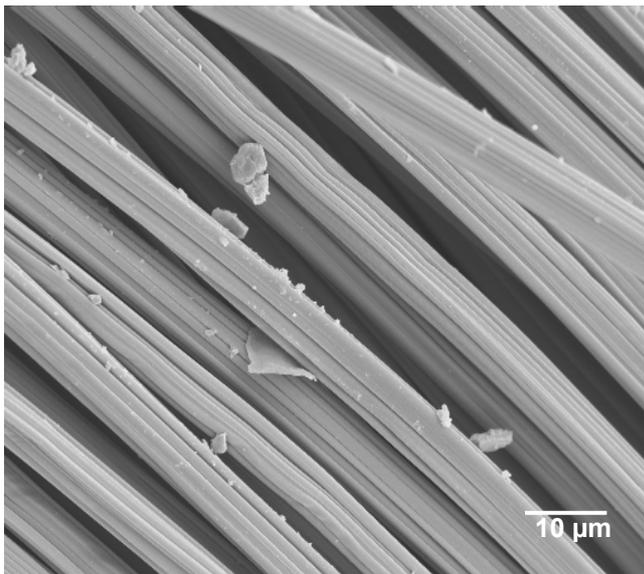


Figure 6: Tissu C imprégné dans une solution d'oxalate de fer de concentration 25 g.L^{-1} , grossissement * 500

Les cristallites d'oxalate de fer mis en évidence au MEB se présentent sous forme de plaquettes.

La capacité de fixation de l'échantillon de tissu C imprégné par l'oxalate de fer a été déterminée. La courbe de perçage obtenue est reportée sur la figure 7 :

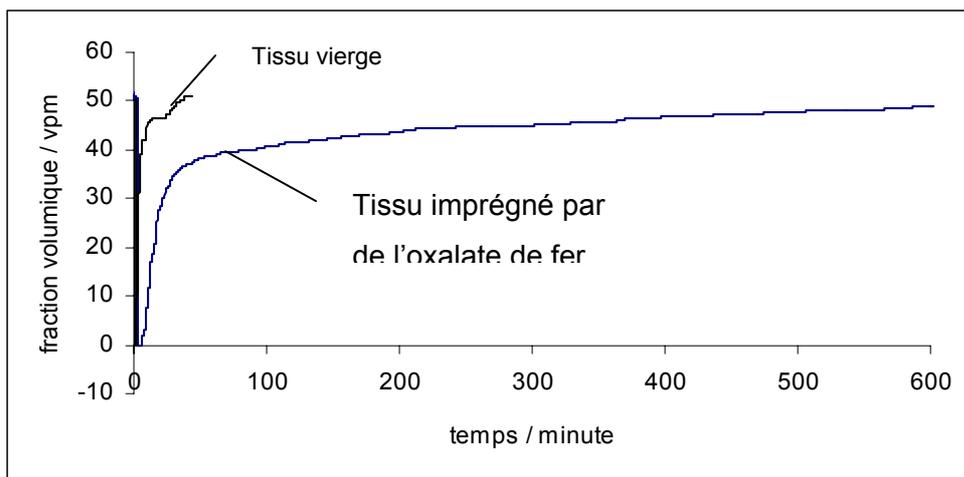


Figure 7 : Courbes de perçage correspondant au tissu FeC₂O₄ 25 et à un tissu vierge

Pour les deux expériences le débit des gaz est de 30 L.h⁻¹, la fraction volumique de H₂S de 50 vpm, l'humidité relative de 50% à 25°C, la température de travail. L'imprégnation du tissu C dans la solution d'oxalate de fer a permis d'accroître les capacités de fixation du sulfure d'hydrogène des fibres. La présence de vapeur d'eau dans le gaz vecteur n'est certainement pas nécessaire dans le cas des fibres imprégnées par l'oxalate de fer dans la mesure où cette espèce chimique n'est pas soluble dans l'eau. Aucune recherche sur le mécanisme de fixation du sulfure d'hydrogène sur les fibres imprégnées par l'oxalate de fer n'a été menée à bien. Néanmoins, il est logique de penser que ce sont les propriétés réductrices du sulfure d'hydrogène qui ont été exploitées dans cette expérience d'imprégnation par l'oxalate de fer.

ANNEXE 9

Notions de base de calorimétrie

✧ Principe de la mesure

D'une manière générale, la puissance thermique Π dégagée dans une cellule calorimétrique peut être décomposée en deux termes de production Π_1 et de fuites thermiques Π_2 :

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_2$$

D'une part la puissance thermique Π_1 due à une réaction causera une variation de la température de la cellule calorimétrique :

$$\Pi_1 = C_p \frac{dT}{dt}$$

D'autre part la puissance Π_2 sera évacuée de la cellule calorimétrique vers l'extérieur par un écart de température existant entre celle-ci et le bloc calorimétrique. Π_2 représente donc les fuites thermiques :

$$\Pi_2 = K(T - T_B)$$

La somme de ces deux termes donne l'équation calorimétrique exprimant la puissance Π échangée par le phénomène étudié :

$$\Pi = C_p \frac{dT}{dt} + K(T - T_B)$$

Avec T : la température de la cellule,

T_B : la température du bloc calorimétrique,

C_p : la capacité calorifique de la cellule,

K : la conductance thermique de la cellule.

✧ Théorie et intérêt de la calorimétrie différentielle

Calvet a repris le principe du calorimètre à conduction à pile thermoélectrique élaboré par Tian en utilisant cependant un dispositif différentiel mieux adapté à l'analyse thermique. L'appareil comprend deux cellules, qui sont tout à fait identiques afin d'obtenir la plus grande symétrie possible. La cellule de travail est le siège de l'effet thermique, tandis que l'autre set uniquement de référence. Ici, deux fluxmètres sont utilisés et il est possible de montrer que la

force électromotrice résultante est indépendante de toute variation de température externe. Ainsi, le principe du montage Calvet permet de mesurer la chaleur dégagée sans influence de la température du bloc calorimétrique T_B , qui, lorsqu'elle varie, peut présenter des effets perturbateurs. Dans ce qui suit, on montre que la mesure est effectuée sans l'effet perturbateur provenant de la température externe.

Soient T_B : la température du bloc calorimètre,
 T_T : la température de la cellule de travail,
 T_R : la température de la cellule de référence,
 Θ : la différence des températures des deux cellules.

Pour chacune des cellules de travail et de référence, on peut écrire l'équation calorimétrique :

$$\Pi_T = C_{p,T} \frac{dT_T}{dt} + K_T(T_T - T_B)$$

$$\Pi_R = C_{p,R} \frac{dT_R}{dt} + K_R(T_R - T_B)$$

A l'intérieur de la cellule de référence aucune chaleur n'est produite, ainsi :

$$\Pi_R = 0$$

et

$$\Pi = C_p \frac{d\Theta}{dt} + K\Theta$$

L'équation précédente montre qu'en employant un calorimètre différentiel, les perturbations dues à T_B restent sans effet sur la mesure. Lorsqu'une puissance thermique Π_L est dégagée dans la cellule de travail, il apparaît, entre celle-ci et la cellule de référence, une différence de température Θ . Les piles thermoélectriques délivrent une f.é.m. proportionnelle à cette différence. Il en résulte une déviation Δ de l'enregistreur mesurée expérimentalement telle que :

$$\Delta = g\Theta$$

avec Δ le signal délivré par le galvanomètre,
 g : la sensibilité électrothermique.

Dans ce cas on a :

$$\Pi = \frac{C_p}{g} \frac{d\Delta}{dt} + \frac{K}{g} \Delta$$

$$\Pi = \frac{K}{g} \left(\Delta + \tau \frac{d\Delta}{dt} \right)$$

avec $\tau = \frac{C_p}{K}$, constante de temps de l'appareil.

Cette dernière équation permet de calculer la puissance Π échangée à partir du signal calorimétrique Δ , moyennant un étalonnage du calorimètre. La quantité de chaleur échangée est représentée par la surface comprise entre la courbe de variation de la puissance thermique Π et l'axe des temps t . Elle est donc calculée par l'intégration des courbes $\Pi(t)$ ^[4].

ANNEXE 10

Modélisation des isothermes d'adsorption des corps purs

1. Modèle de Henry

Ce modèle prédit que, à **faible concentration**, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration (en gaz à adsorber) :

$$\rho_s n = Kc$$

avec ρ_s la masse volumique de l'adsorbant, n la quantité adsorbée, K la constante de Henry et c la concentration dans la phase fluide.

La relation de Henry doit être valable pour tous les types de systèmes adsorbant-adsorbé dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé 'domaine de Henry'. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également^[5].

2. Equation de Freundlich

Freundlich proposa en 1906 une équation semi-empirique des isothermes d'adsorption fonction de deux paramètres K et n :

$$m_e = KP^n$$

où m_e représente la masse spécifique de molécules adsorbées.

Cette isotherme est valable pour l'adsorption d'une seule espèce chimique.

Ce modèle présente un inconvénient de taille, il ne permet pas de retrouver la loi de Henry aux faibles valeurs pressions^[6]. Néanmoins, cette équation de Freundlich est simple et pratique ce qui explique qu'elle soit encore utilisée aujourd'hui. Au besoin, les auteurs modifient légèrement l'équation pour étendre sa validité aux faibles valeurs de pression.

3. Equation de Langmuir

Langmuir proposa en 1916 la première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur les solides et le premier modèle pour décrire ce phénomène. Pour écrire son équation, Langmuir considère que tous les sites d'adsorption du solide sont identiques, font intervenir les mêmes énergies d'interaction, et que les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles^[7]. Ainsi l'adsorption est monocouche, et la solution solide, site libérés-sites occupés, est idéale.

Une façon simple d'établir l'équation de Langmuir, consiste à considérer les vitesses d'adsorption et de désorption. Soit θ la fraction de l'aire superficielle du solide couverte à chaque instant par les molécules adsorbées. La vitesse de désorption est alors proportionnelle à θ : $k_1\theta$, où k_1 est une constante cinétique à une température donnée. De la même façon, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la fraction de surface non encore recouverte ($1-\theta$) et à la vitesse à laquelle les molécules heurtent la surface, qui pour une température donnée varie proportionnellement avec la pression du gaz. Ainsi la vitesse d'adsorption s'écrit : $k_2P(1-\theta)$.

L'écriture de ces vitesses suppose qu'il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées et qu'une molécule se désorbe et s'adsorbe de la même façon, que la surface du solide soit encombrée ou non.

A l'équilibre les vitesses d'adsorption et de désorption sont identiques donc :

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}$$

Avec $K = \frac{k_1}{k_2}$

Aux faibles valeurs de pression, $KP \ll 1$ et l'équation de Langmuir se simplifie par :

$$\theta = KP$$

L'équation de Langmuir suit donc la loi de Henry aux faibles pressions.

Lorsque la pression devient très grande, $1 \ll KP$ et θ tend vers 1.

Par conséquent, le modèle de Langmuir, comparé à celui de Freundlich, offre l'avantage d'être applicable sur toute la gamme de pression, avec des bases physiques claires.

ANNEXE 11

Modélisation des courbes de perçage : programme informatique

Le programme pour la modélisation des courbes de perçage est écrit en visual fortran 77.

```
program model
```

```
implicit none
```

```
integer :: px, pt, i, j, n
```

```
! px et pt correspondent aux nombres de tranches x et de pas de temps dt
```

```
parameter(px=20)
```

```
parameter(pt=10000000)
```

```
doubleprecision, dimension (:), allocatable::ng1
```

```
doubleprecision, dimension (:), allocatable::ng2
```

```
doubleprecision, dimension (:), allocatable::nl
```

```
doubleprecision :: dt, dnr,v, NH2Saq
```

```
doubleprecision ::vgf, vgt, vlf=2.5e-8
```

```
doubleprecision ::Co=2.2123e-3, Nf=6.7e-5,Nt
```

```
doubleprecision ::kd1=400, Kd2, Kd=146, kr1=1622, kr2=0.21
```

```
doubleprecision ::NH2CO3f=3e-11,NH2CO3t
```

```
doubleprecision :: eT=2.2e-4, S=12.56e-4
```

```
doubleprecision :: debit=4.2e-6, tortuosite=1.5, e=0.62
```

```
doubleprecision :: pKa=7.04, pH
```

```
! dt: pas de temps / s
```

```
! dnr: quantité de H2Sg consommé par la réaction / mole
```

```
! v: vitesse linéaire des gaz dans le réacteur / m/s
```

```
! NH2Saq: quantité de H2S dans la phase liquide / mole
```

```
! Vgf: volume de gaz dans le filtre / m3
```

```
! Vgt: volume de gaz dans une tranche de filtre / m3
```

```
! vlf: volume de la phase liquide dans le filtre / m3
```

```
! Co: concentration en sulfure d'hydrogène entrée de réacteur / mol/m3
```

```
! Nf: quantité de carbonate qui a réagi dans le filtre / mole
```

```
! Nt: quantité de carbonate qui a réagi dans une tranche
```

```
! kd1 et kd2 constantes cinétiques de la réaction de dissolution de H2S / s-1
```

```
! kd: constante de la réaction de dissolution de H2Sg
```

```
! kr1 et kr2: constantes des réactions entre H2S et respectivement CO32- et HCO3-
```

```
! NH2CO3f: quantité d'espèce H2CO3 dans le filtre / mole
```

```
! NH2CO3t: quantité d'espèce H2CO3 dans une tranche / mole
```

```
! eT: épaisseur du filtre / m
```

```
! S: surface du filtre / m2
```

```
! debit: débit des gaz / m3/h
```

```
! tortuosite: tortuosité du filtre
```

```
! e: porosité du filtre
```

```
! pH: pH de la solution de surface
```

```
! pKa:pKa du couple H2S/HS-
```

```

allocate (ng1(1:px))
allocate (ng2(0:px))
allocate (nl(1:px))

open(100,file='ng3.xls')

! Calcul des vitesses linéaires, des volumes gazeux et liquide dans chaque tranche
! ainsi que des quantités d'ions carbonates et d'acide carbonique dans chaque tranche

v=debit*tortuosite/(S*e)
vgf=S*eT*e
Nt=Nf/px
vgt=vgf/px
NH2CO3t=NH2CO3f/px

! Calcul de la constante kd2

kd2=kd1*vgf/(Kd*vlf)

! Initialisation des tableaux et des variables

dt=eT/(px*v)
ng2(1:px)=0
ng2(0)=Co*vgt
nl=0
ng1=0
n=10000

! Calcul des quantités d'espèces sulfurées dans les phases gazeuse et liquide

Do j = 1, pt
    Do i = 1, px
        NH2Saq=nl(i)*(NH2CO3t/(kr1*kr2*(Nt-nl(i)/2)))**0.5
        dnr=-(kd1*ng2(i-1)-kd2*NH2Saq)*dt
        ng1(i) = ng2(i-1)+dnr
        nl(i)=nl(i)-dnr
    end do

! Transfert des valeurs de quantité d'espèces sulfurées dans la phase gaz du temps j-1
! au temps j
! pour chaque tranche

do i=1, px
ng2(i)=ng1(i)
end do

! Ecriture des valeurs de la concentration de la phase gaz de la dernière tranche dans le
! fichier Excel
! On ne prend qu'une valeur sur 10000 pour ne pas avoir trop de données

```

```
if(n.eq.10000) then
write(100,*) J*2.2e-4/(v*px*60),' ',ng2(px)/vgt*22.4e3
n=0
else
n=n+1
end if

end do

close(100)

end
```


Références des annexes

1. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by powders and porous solids* (Academic press, Londres).(1999)
2. Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R. & Rouquerol, J. *Techniques de l'ingénieur*, P1050.(2003)
3. Didier, R. *Chimie générale* (Lavoisier, Paris).(1984)
4. Fiani, E. *Thèse Ecole nationale supérieure des Mines de St Etienne*.(2000)
5. Sun, L. M. & Meunier, F. *Les Techniques de l'ingénieur JP*, J2-730.(2003)
6. Weber, W. J. & Smith, E. H. *Environment science technologies* 21, 1040-1050.(1987)
7. Moore, W. J. *Chimie Physique* (Dunod, Paris).(1957)