

ARTICLES

Élimination du sulfure d'hydrogène par adsorption sur tissu de charbon actif. Essais sur site RATP

Hydrogen sulfide adsorption on activated carbon fiber. Tests on Parisian subway

Abdelkrim BOUZAZA*, Stéphanie MARSTEAU*,
Alain LAPLANCHE*, Bénédicte GARROT**

Résumé

Les émanations d'hydrogène sulfuré, dans certains locaux du métro parisien, posent des problèmes de corrosion des matériaux électriques et de mauvaises odeurs. L'élimination de H_2S par adsorption a pu être envisagée d'une façon favorable. Le charbon actif s'est révélé être, en plus d'un adsorbant, un excellent catalyseur pour la dégradation de H_2S . Après une étude au laboratoire, qui nous a permis d'acquies les données nécessaires concernant les cinétiques de dégradation, deux pilotes de traitement ont été dimensionnés et testés. Les tests, qui se sont déroulés dans un sous-quai et un local technique de la station Madeleine, se sont révélés concluants. Nous avons montré la faisabilité du procédé et aussi la validité des données obtenues au laboratoire.

Abstract

Hydrogen sulfide has an unpleasant odor and may cause damage to the electrical materials of the Parisian subway. The activated carbon has some intrinsic catalytic activity, so the removal of hydrogen sulfide is due to an adsorption-oxidation process. In a laboratory scale, some kinetic parameters were acquired, which allowed us to build up two dynamic reactors. These continuous reactors, equipped with activated carbon fibers, were tested on the Madeleine station of the Parisian subway. The feasibility of the elimination of H_2S by continuous adsorption-oxidation was confirmed. The relative humidity of the gas phase was found to play an important role in the performance of the elimination. The durability of the pilot tested was compatible with an industrial exploitation of the process.

Introduction

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un polluant gazeux susceptible de se trouver dans certaines atmosphères. Ce composé gazeux présente la caractéristique, à faible concentration, d'être mal-odorant et surtout de provoquer des phénomènes de corrosion sur les matériaux tels que les installations électriques [1, 2]. À des concentrations élevées, le gaz peut être mortel [3, 4].

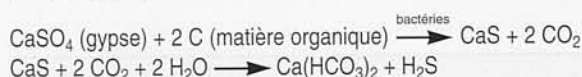
Une étude menée par E. Lorans [5] dans le métro parisien a révélé la présence de sulfure d'hydrogène dans certaines stations. Les nuisances olfactives sont très perceptibles par les usagers car le seuil olfactif est très bas (compris entre 8 et 17 ppb) [6]. De plus le sulfure d'hydrogène pose des problèmes de sécurité au niveau du matériel de commande de la RATP en raison de ses propriétés corrosives, en particulier sur les parties cuivrées. Ce phénomène est gênant et se pose notamment au niveau de la

* Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement (CNGE), École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes. Tél. : 02 23 23 80 56. Fax : 02 23 23 81 20.
E-mail : abdelkrim.bouzaza@ensc-rennes.fr

** RATP - Département Environnement et Sécurité-Domains d'Expertises de l'Environnement-Entité Qualité de l'Air, 13, rue Jules Vallès, 75547 Paris Cedex 11. Tél. : 01 48 04 14 87. E-mail : benedict.garrot@ratp.fr

nouvelle ligne 14. Les mesures mises en œuvre, dans les stations de métro Pyramides et Madeleine, ont montré que les émissions avaient lieu dans les sous-quais au niveau des infiltrations d'eau et que les concentrations en H_2S étaient en moyenne de 3 ppm. Des pics de concentration à 7 ppm ont ponctuellement été observés.

La présence de H_2S dans les tunnels s'explique par la nature du terrain [5]. En effet, le tunnel a été creusé dans les marnes et caillasses, qui sont des zones généralement très perméables et qui contiennent des bancs de gypse ($CaSO_4$). Des phénomènes de dissolution provoquent des cavités qui peuvent être vides ou comblées par les formations des niveaux supérieurs. Les fontis retrouvés ont nécessité le rembourrage du terrain à l'aide d'un mélange bento-nite-ciment-cendres volantes, donc un apport important en matière organique. L'enrichissement des eaux de nappes en carbone biodégradable a favorisé le développement de bactéries et notamment de bactéries anaérobies sulfato-réductrices responsables du dégagement de H_2S . Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



L'eau parvient dans les tunnels au niveau des raccords de bétonnage.

Les techniques d'élimination de ce polluant varient selon les teneurs rencontrées. À des concentrations élevées le procédé Claus est généralement utilisé [7, 8]. Pour des concentrations plus faibles, de l'ordre de grandeur de celles susceptibles de se trouver dans l'air ambiant ou à proximité des zones industrielles, plusieurs techniques ont été envisagées. Des oxydes métalliques ont été utilisés comme catalyseur de réaction d'oxydation de H_2S [9]. D'autres procédés font appel à l'utilisation du charbon actif comme adsorbant-catalyseur [10, 11]. Le charbon actif peut être imprégné de NaOH ou de KOH mais ce procédé est relativement coûteux en raison de la corrosivité des produits d'imprégnation [12, 13]. Des études [7, 14] ont montré que le charbon actif « brut » avait une activité catalytique intrinsèque vis-à-vis du sulfure d'hydrogène qui lui permettait d'éliminer ce dernier. Dans ces conditions, adsorption-oxydation, le sulfure d'hydrogène est transformé soit en dioxyde de soufre, soit en soufre élémentaire [11]. Les conditions opératoires peuvent influencer sur le mécanisme réactionnel. Généralement à température ambiante, on observe l'oxydation du H_2S en S. En présence d'oxygène, l'oxydation de H_2S donne de l'eau et du soufre. Néanmoins, les données de la littérature [11, 15, 16] sont parfois contradictoires en ce qui concerne les mécanismes réactionnels. Une donnée est cependant acquise, c'est le rôle majeur joué par l'humidité de l'air. Cette dernière accélère la réaction de dégradation du sulfure d'hydrogène [17].

Après une étude en laboratoire [6, 17] qui nous a permis d'acquérir les paramètres de dimension-

nement, des essais sur site ont été réalisés. L'objectif de cet article est de présenter les résultats obtenus avec deux prototypes et sur deux sites proposés par la RATP. Ces deux sites sont les sous-quais et un local technique de la station Madeleine.

Éléments de théorie

Nous rappellerons succinctement les principes de l'adsorption et nous insisterons plus particulièrement sur le cas de l'hydrogène sulfuré. Ce dernier présente la caractéristique de s'oxyder au contact du charbon actif qui joue le rôle d'un catalyseur. La modélisation de la cinétique d'oxydation sera discutée. Enfin, nous présenterons les éléments de dimensionnement nécessaires à la construction des pilotes.

Adsorption suivie d'une réaction chimique La catalyse hétérogène

Dans le cas de certains composés, tels que l'hydrogène sulfuré, l'adsorption peut s'accompagner d'une réaction chimique. L'adsorbant joue le rôle d'un catalyseur. C'est le phénomène de catalyse hétérogène.

Toute réaction de catalyse hétérogène implique la chimisorption d'au moins un des réactifs. Il y a donc une étape physique de transfert de masse entre la phase gazeuse et la surface du catalyseur [16]. Le mécanisme réactionnel est représenté schématiquement sur la figure 1 ci-contre.

L'ensemble de ces étapes détermine la cinétique de la réaction. On peut distinguer deux types de cinétique :

- la cinétique physique caractérisée par les étapes de transfert de matière (1), (2), (6) et (7) ;
- la cinétique chimique incluant les étapes de chimisorption et de réaction (3), (4) et (5).

La cinétique globale de la réaction de catalyse hétérogène sera déterminée par les étapes les plus lentes. Ces étapes peuvent être, selon les cas, de nature physique ou chimique. Dans le cas de l'adsorption-oxydation du sulfure d'hydrogène en phase gaz, les étapes physiques sont relativement rapides si les conditions expérimentales sont optimales (agitation, débit). Par conséquent seules les étapes chimiques détermineront la cinétique de réaction. Plusieurs modèles ont été élaborés pour décrire ce type de cinétique. On présentera plus particulièrement le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [16].

Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Ce modèle repose sur trois hypothèses fondamentales qui sont : 1. l'adsorption obéit au modèle de Langmuir, 2. l'étape déterminant la vitesse (edv) est l'étape chimique, 3. la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

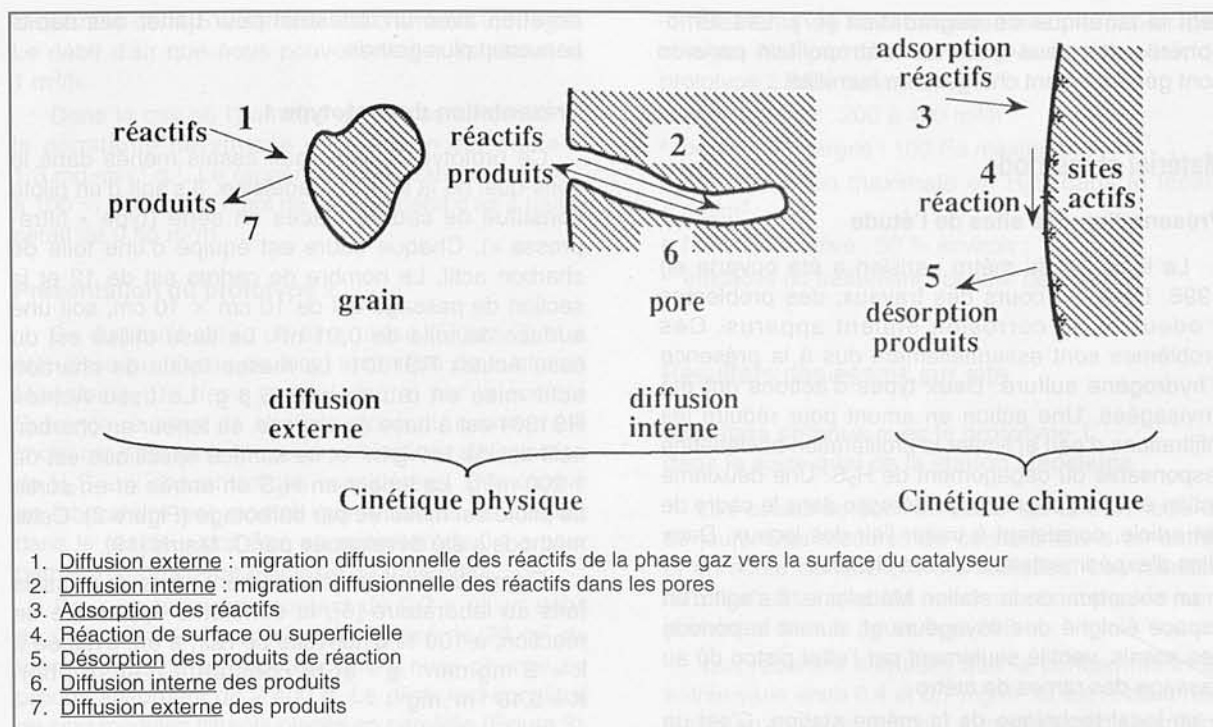


Figure 1.

Mécanisme de la catalyse hétérogène. Extrait de : Scacchi G, Bouchy M, Foucaut J-F, Zahraa O. Cinétique et Catalyse. © Technique & Documentation 1996 : 426 [16]. Reproduit avec autorisation.

Kinetic mechanism of the heterogeneous catalysis. From : Scacchi G, Bouchy M, Foucaut JF, Zahraa O. Cinétique et Catalyse. © Technique & Documentation 1996 : 426 [16]. Reproduced with permission.

On peut donc dire que la vitesse de la réaction r est égale à celle de l'edv. En supposant une réaction du type $A \rightarrow R$, on peut écrire [16] :

$$r = k \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A + K_R C_R} \quad (1)$$

où k = constante apparente de vitesse de réaction, K_A et K_R = constantes d'adsorption respectivement de A et de R, C_A et C_R = concentrations respectives de A et de R dans la phase gaz.

Dans cette expression de la vitesse, l'adsorption compétitive du produit formé est incluse. Il y a auto-inhibition de la réaction, le produit formé limite l'accessibilité des sites au réactif A et par conséquent on observe une diminution de la vitesse de réaction.

Dans le cas particulier de H_2S , Gosh et Tollefson [18] ont proposé une expression de la vitesse de réaction :

$$r = k \frac{K C_t}{(1 + K C_t)} \left(1 - \frac{q}{q^\infty}\right)^2 \quad (2)$$

où k = constante de vitesse, K = constante d'adsorption de Langmuir, q = capacité d'adsorption par unité de masse de charbon actif ($mg \cdot g^{-1}$), q^∞ = capacité maximale d'adsorption ($mg \cdot g^{-1}$), C_t = concentration en H_2S à un instant t .

NB : Le terme $(1 - q/q^\infty)$ représente l'inhibition de la réaction due au dépôt de soufre.

Pour estimer la vitesse initiale de réaction, et sachant qu'en général la quantité adsorbée est relativement faible, on peut négliger le terme d'inhibition de l'équation (2). L'expression de la vitesse initiale de réaction devient ainsi :

$$r = k \frac{K C_0}{1 + K C_0} \quad (3)$$

où C_0 = concentration initiale dans le cas d'un réacteur discontinu ou concentration d'entrée dans le cas d'un réacteur continu.

Dans la pratique, le terme $(K C_0)$ est relativement petit et peut être négligé devant 1. Donc la vitesse de dégradation peut être estimée d'une façon correcte par l'expression :

$$r = k \cdot K \cdot C_0 \quad (4)$$

Cette relation, relativement simple, nous permettra d'acquérir les éléments nécessaires au dimensionnement de pilotes de traitement. L'existence de cette réaction catalytique, de l'hydrogène sulfuré sur le charbon actif, est un paramètre intéressant. La durée de vie des filtres de traitement est ainsi beaucoup plus grande que dans le cas d'une adsorption pure. Sous l'effet de la réaction chimique, les sites d'adsorption sont régénérés continuellement et la saturation du support est atteinte beaucoup plus tard que pour une adsorption physique. De plus, l'humidité de l'air ambiant joue un rôle important en accélérant

rant la cinétique de dégradation [17]. Les atmosphères des sous-quais du métropolitain parisien sont généralement chargées en humidité.

Matériel et méthode

Présentation des sites de l'étude

La ligne 14 du métro parisien a été ouverte en 1998. Déjà, au cours des travaux, des problèmes d'odeur et de corrosion étaient apparus. Ces problèmes sont essentiellement dus à la présence d'hydrogène sulfuré. Deux types d'actions ont été envisagées. Une action en amont pour réduire les infiltrations d'eau et limiter la prolifération bactérienne responsable du dégagement de H_2S . Une deuxième action en aval, et qui nous intéresse dans le cadre de cet article, consistant à traiter l'air des locaux. Deux sites d'expérimentation ont été choisis :

- un sous-quai de la station Madeleine. Il s'agit d'un espace éloigné des voyageurs et, durant la période des essais, ventilé seulement par l'effet piston dû au passage des rames de métro ;
- un local technique de la même station. C'est un espace clos, situé sur le quai, initialement non ventilé et d'un volume d'environ 80 m^3 . Il présente des infiltrations d'eau importantes avec stagnation dans le local et existence d'un film bactérien.

Deux prototypes ont été utilisés lors de cette étude. Le premier, prototype 1, a servi d'abord aux études menées au laboratoire puis il a été testé sur site. Le second, prototype 2, a été conçu en colla-

boration avec un industriel pour traiter des débits beaucoup plus grands.

Présentation du prototype 1

Ce prototype a servi aux essais menés dans le sous-quai de la station Madeleine. Il s'agit d'un pilote constitué de cadres placés en série (type « filtre-presses »). Chaque cadre est équipé d'une toile de charbon actif. Le nombre de cadres est de 12 et la section de passage est de $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$, soit une surface de toile de $0,01\text{ m}^2$. Le tissu utilisé est du tissu Actitex RS1301. La masse totale de charbon actif mise en œuvre est $16,8\text{ g}$. Le tissu Actitex RS1301 est à base de viscose, sa teneur en charbon actif est de 140 g/m^2 et sa surface spécifique est de $1\,200\text{ m}^2/\text{g}$. La teneur en H_2S en entrée et en sortie de pilote est mesurée par barbotage (Figure 2). Cette méthode a été développée par C. Marris [19].

Éléments de dimensionnement : lors des essais faits au laboratoire [6], la constante apparente de réaction, à 100 % d'humidité de l'air, a été évaluée à $k = 2\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ et la constante d'adsorption $K = 5\cdot 10^{-4}\text{ m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$.

Par conséquent la vitesse de dégradation, à l'état stationnaire, en milligrammes par minute et par gramme de charbon actif, calculée sera :

$$r = k \cdot K \cdot C_e = 6 \cdot 10^{-4}\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$$

où C_e = concentration en H_2S dans le local = $0,6\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pour avoir un rendement proche de 100 % et connaissant la masse de charbon actif dans le pilote,

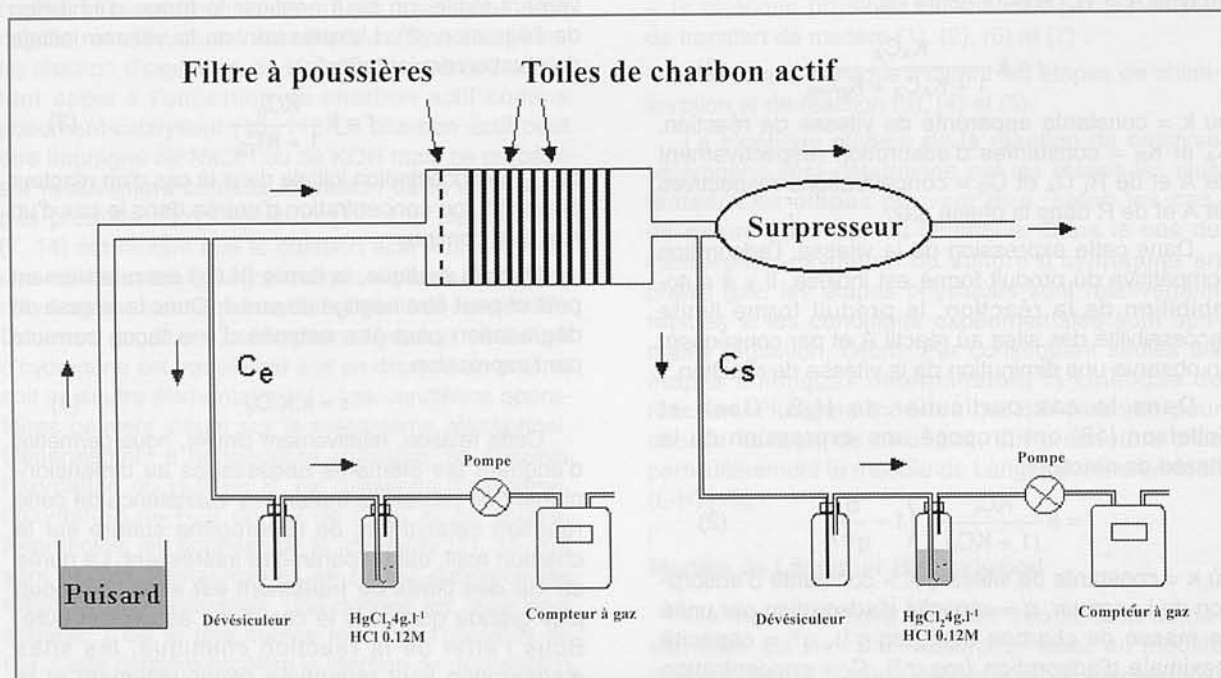


Figure 2.
Schéma de l'installation du prototype 1.
Experimental set-up for pilot 1.

la quantité de H_2S à éliminer est d'environ 0,6 mg/h. Le débit d'air que nous pouvons traiter est donc de 1 m³/h.

Dans le cas où l'humidité de l'air serait de 50 %, la constante de vitesse de réaction est égale à 1,3 mg.min⁻¹.g⁻¹. Le rapport à la constante de vitesse à 100 % d'humidité étant de 0,65, le débit d'air à traiter serait de 0,65 m³/h.

Présentation du prototype 2

Ce dispositif utilise un filtre plissé (Figure 3) et a été utilisé au niveau du local technique de la station Madeleine. Un tissu spécial, fourni par la société Sofrance, à base de charbon dopé au cuivre a été choisi car il présente la meilleure cinétique d'élimination de H_2S aux concentrations considérées. Des études au laboratoire ont montré que le temps de contact dans le réacteur doit être au minimum de 0,1 s pour permettre une bonne efficacité de traitement.

Pour un temps de contact de 0,2 s et un débit de 300 m³/h, le filtre doit être équipé de 20 m² de membrane, ce qui correspond à une charge en produit adsorbant de 2 400 g. Le pilote est constitué de cinq modules filtrants placés en parallèle (Figure 3). Le passage du flux gazeux dans ces modules est tangentiel.

Le local est mis en dépression par une unité de ventilation qui comprend un moto-ventilateur à forte pression, un caisson insonorisé, un filtre gravimétrique et le filtre à charbon actif. Ce dernier est délocalisé dans le sous-quai. Le suivi des concentrations en hydrogène sulfuré est réalisé par chromatographie en phase gazeuse (MEDOR). Le schéma et la photo de l'installation sont présentés sur la figure 4, p. 268.

Éléments de dimensionnement : le cahier des charges fixé par la RATP pour la construction du prototype 2 fut le suivant :

- débit à traiter : 200 à 400 m³/h ;
- pertes de charges : 100 Pa maximum ;
- concentration maximale en H_2S dans le local : 5 mg/m³ ;
- humidité relative : 50 % environ ;
- efficacité du traitement : proche de 100 %.

Résultats des essais sur site

Résultats obtenus avec le prototype 1 dans le sous-quai de la station Madeleine

Les essais se sont déroulés sur une période de 39 jours. Des mesures de concentrations en entrée et en sortie de filtre ont été réalisées. Les résultats obtenus ainsi que les rendements calculés sont présentés dans la figure 5, p. 268.

Les résultats montrent que la concentration en entrée varie entre 0,4 et 0,7 mg/m³ et est relativement stable au cours du temps. Le rendement d'élimination est en moyenne de 98 %, ce qui correspond à la valeur attendue à partir du dimensionnement.

L'expression de la cinétique de dégradation est :

$$r = \frac{(C_e - C_s)}{m} \cdot \frac{Q}{60}$$

où C_e = concentration d'entrée (mg/m³), C_s = concentration en sortie (mg/m³), m = masse d'adsorbant (g), Q = débit de gaz (m³/h).

À partir des résultats expérimentaux, connaissant la cinétique de dégradation de H_2S , il est possible de

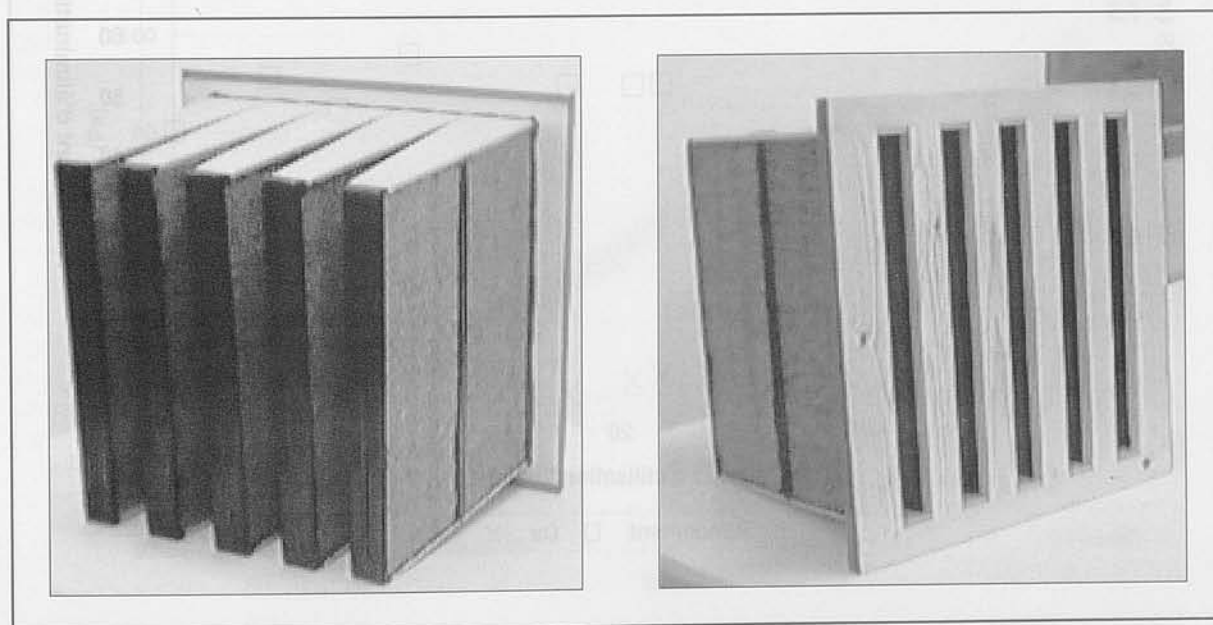


Figure 3.

Photos du prototype 2 (Photos : RATP. Reproduites avec autorisation).
Photos of the pilot 2 (Photos : RATP. Reproduced with permission).

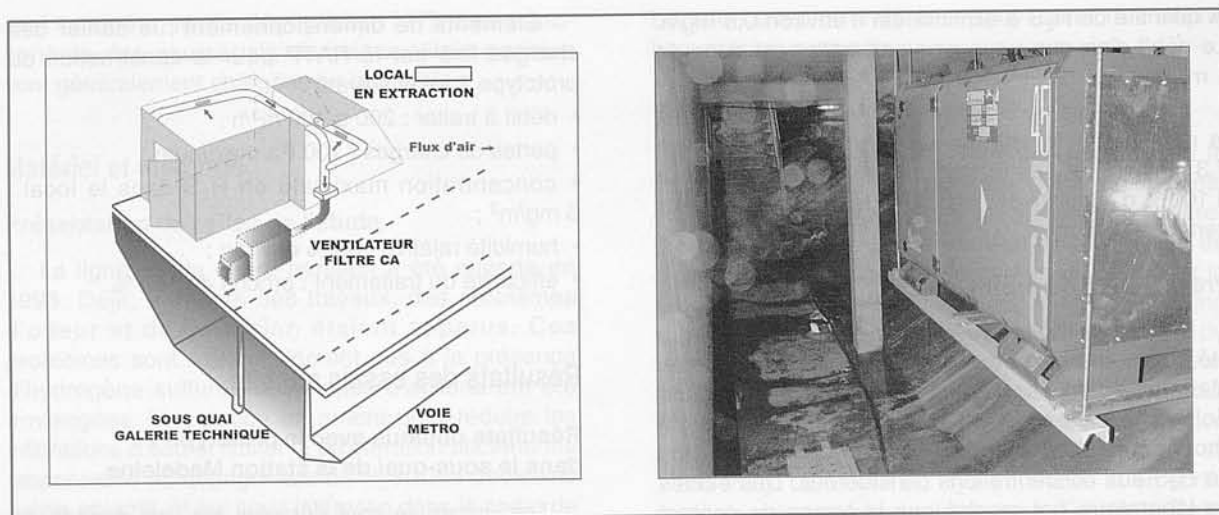


Figure 4.
Schéma et vue du système de filtration
du local technique de la station Madeleine
(Photos : RATP. Reproduites avec autorisation).

Schema of the treatment installation
at the technical site in Madeleine station
(Photos : RATP. Reproduced with permission).

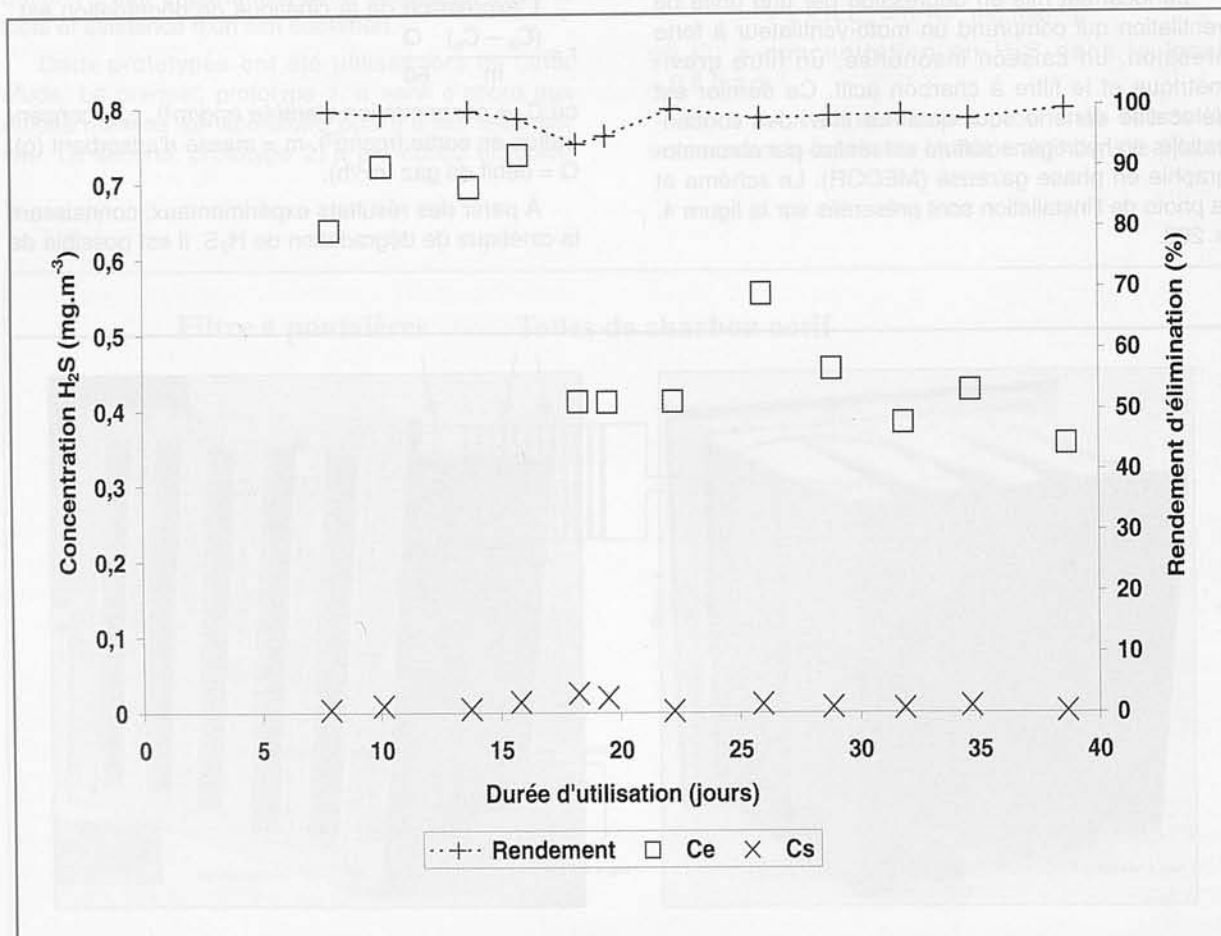


Figure 5.
Résultats des essais sous-quai de la station Madeleine.
Experimental results obtained in Madeleine station.

déduire le produit $k.K$ (constante de vitesse de réaction $\times$ constante d'adsorption) à partir de l'équation (4).

Les valeurs obtenues pour l'ensemble des essais sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1.
Évolution de la cinétique de dégradation
et du produit $k.K$.

Evolution of the kinetic degradation
and the product $k.K$ vs time.

Durée (j)	Ce (mg.m ⁻³)	r (mg.min ⁻¹ .g ⁻¹)	kK (m ³ .min ⁻¹ .g ⁻¹)
8	0,64	7,54 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³
10	0,73	8,49 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³
14	0,70	8,20 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³
16	0,74	8,60 10 ⁻⁴	1,17 10 ⁻³
18	0,42	4,59 10 ⁻⁴	1,12 10 ⁻³
19,5	0,41	4,64 10 ⁻⁴	1,13 10 ⁻³
22	0,41	4,87 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³
26	0,55	6,44 10 ⁻⁴	1,17 10 ⁻³
29	0,45	5,31 10 ⁻⁴	1,17 10 ⁻³
32	0,38	4,49 10 ⁻⁴	1,17 10 ⁻³
35	0,42	4,95 10 ⁻⁴	1,16 10 ⁻³
39	0,36	4,19 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³

On constate que, pour l'ensemble des mesures, la valeur du produit $k.K$ est relativement stable. En prenant la valeur de $K = 5.10^{-4}$ m³.mg⁻¹, trouvée lors de l'étude menée au laboratoire, on retrouve la valeur de la constante k . Cette valeur de $k = 2,3$ mg.min⁻¹.g⁻¹ est proche de celle qui nous a servi pour l'estimation du dimensionnement du pilote.

Ayant montré la faisabilité du procédé et la validité du dimensionnement réalisé au laboratoire, un second prototype fut réalisé. Ce prototype, nommé prototype 2, se rapproche plus d'un pilote semi-industriel. Il prend en compte l'efficacité du procédé mais il inclut en plus certaines contraintes d'ordre technique telles que les pertes de charges.

Résultats obtenus avec le prototype 2 dans le local technique de la station Madeleine

Les essais, avec le prototype 2, se sont déroulés au niveau d'un local technique de la station Madeleine et ont duré environ un an. Le suivi des concentrations en hydrogène sulfuré est réalisé une fois par semaine. Afin de suivre l'encrassement du filtre, des mesures de différence de pression entre l'entrée et la sortie sont réalisées en continu par un capteur.

Évolution des pertes de charges

Le suivi de l'évolution des pressions s'est déroulé sur les quatre premiers mois (Figure 6). On note une augmentation progressive des pertes de charge mais elles restent néanmoins inférieures à la valeur maximale définie par le cahier des charges, à savoir

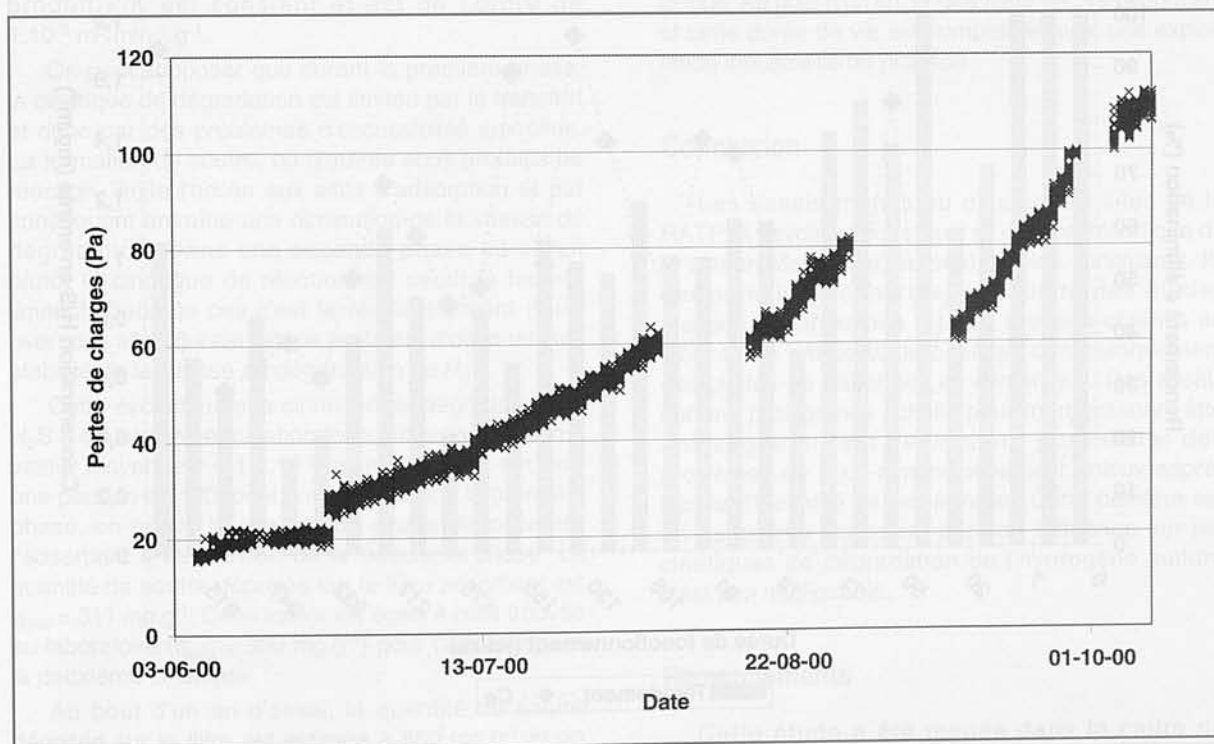


Figure 6.
Évolution des pertes de charge sur le prototype 2.
Evolution of the pressure drop on the pilot 2.

100 Pa. Cette évolution traduit un encrassement du filtre dû aux poussières présentes dans l'atmosphère du local retenues par la membrane de charbon actif. Pour éviter ce problème, au bout du quatrième mois, un filtre à poussières a été installé. Un nettoyage régulier de ce dernier a permis de limiter ce phénomène.

Évolution de l'efficacité du filtre

La mesure régulière des concentrations, en entrée et en sortie, en hydrogène sulfuré nous a permis de suivre l'évolution de l'efficacité du traitement réalisé au niveau du local technique.

Le suivi de la concentration d'entrée en H_2S montre que celle-ci est en moyenne de 1 mg.m^{-3} avec des pics pouvant atteindre $1,7 \text{ mg.m}^{-3}$ (Figure 7). Ces valeurs sont inférieures à celle qui était prévue lors du dimensionnement et qui était de 5 mg.m^{-3} .

Le rendement d'élimination en H_2S , qui était proche de 100 % initialement, se met à fluctuer autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 50 %. Les baisses de rendement ont même atteint des valeurs de 20 %. Cette efficacité relativement faible, par rapport à ce qui était prévu par le dimensionnement, pourrait être due à la faible humidité de l'air. En effet, lors du dimensionnement, on avait considéré une humidité de l'air à 50 %, or des mesures ponctuelles de l'humidité ambiante du site d'essai ont donné une valeur proche de 40 %. Lors des essais menés au

laboratoire, on a constaté que le passage d'une humidité de 50 % à 20 % faisait baisser le rendement d'élimination d'un facteur 3,5. De plus, il est possible que lors des premiers mois, où les essais se sont déroulés sans filtre à poussières, une partie de la toile adsorbante se soit encrassée. Ceci aurait pour effet de diminuer la surface accessible à l'adsorption et par conséquent d'entraîner une baisse de l'efficacité. Une étude plus complète sur ce pilote permettrait de quantifier plus précisément l'effet de ces paramètres.

À partir des résultats expérimentaux, il est possible de calculer la valeur du produit $k.K$ à partir de l'équation (4).

On peut donc tracer l'évolution du produit $k.K$ au cours du temps (Figure 8, p. 271). On constate que les valeurs varient entre $0,95.10^{-3}$ et $3,03.10^{-3} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$. La moyenne sur l'ensemble des essais est de $k.K = 1,18.10^{-3} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à celle obtenue au laboratoire ($k.K = 5,2.10^{-3} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$), étant donné la faiblesse du rendement obtenu.

L'évolution du produit $k.K$ au cours du temps (Figure 8), montre deux phases distinctes :

- une première phase, correspondant aux quatre premiers mois d'utilisation, où la constante $k.K$ diminue de moitié ;
- une seconde phase où la décroissance de la constante $k.K$ est relativement faible. On peut même

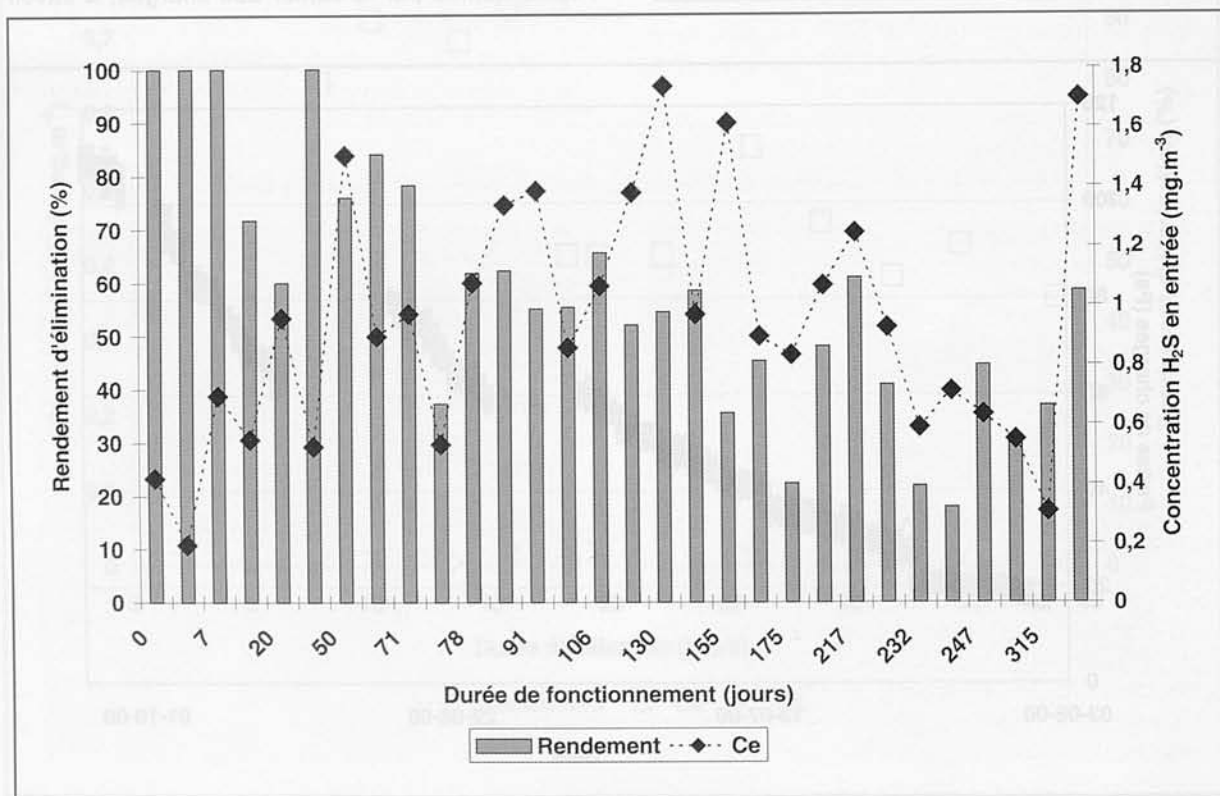


Figure 7.
Résultats des essais dans le local technique de la station Madeleine.
Experimental results obtained in the technical site in Madeleine station.

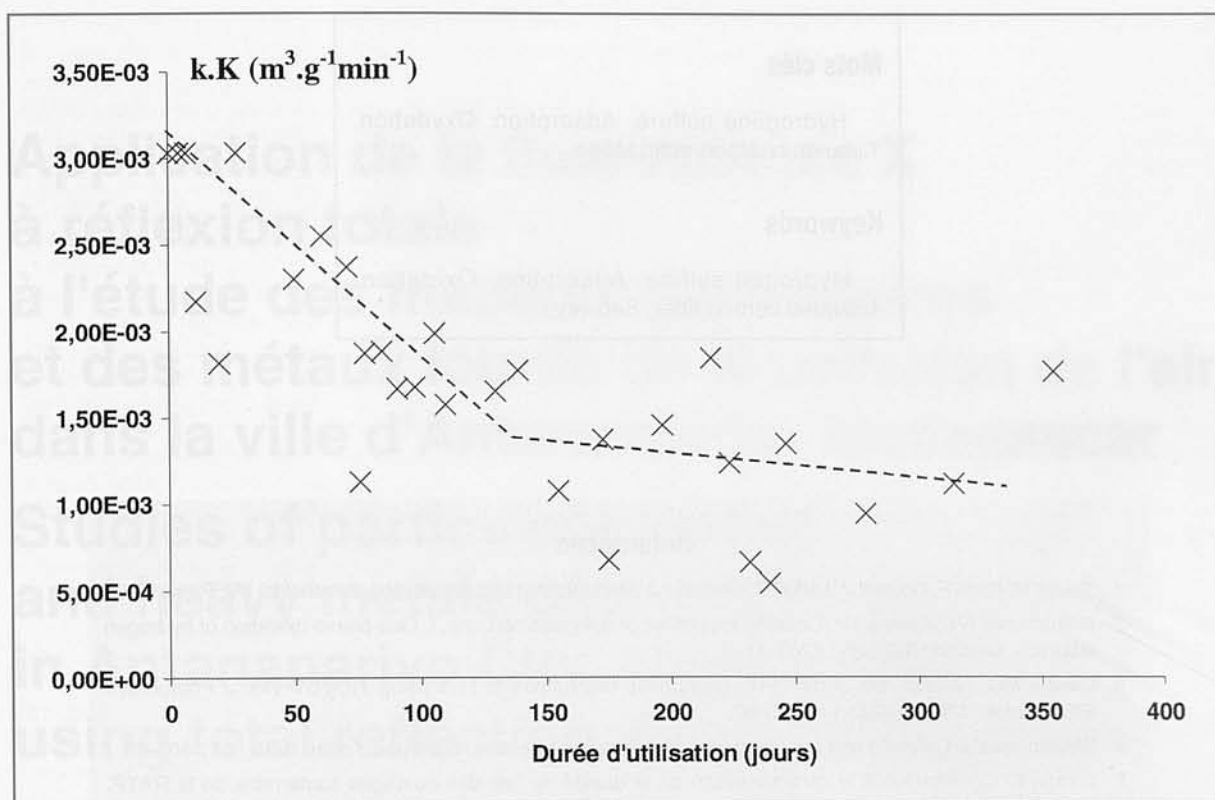


Figure 8.
Évolution du produit k.K au cours temps d'utilisation du prototype 2.
Variation of the product k.K vs time for the pilot 2.

considérer que, dans les conditions de l'essai, le produit k.K est constant et est de l'ordre de $1.10^{-3} \text{ m}^3.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

On peut supposer que durant la première phase, la cinétique de dégradation est limitée par le transfert et donc par des problèmes d'accessibilité aux sites. La formation de soufre, ou d'autres sous-produits de réaction, limite l'accès aux sites d'adsorption et par conséquent entraîne une diminution de la vitesse de dégradation. Dans une seconde phase ce serait plutôt la cinétique de réaction qui serait le facteur limitant. Dans ce cas c'est le renouvellement (turn-over) des sites qui est l'étape limitante, d'où la relative stabilité de la vitesse de dégradation de H_2S .

Cette évolution de la cinétique de dégradation de H_2S a été observée au laboratoire. En prenant comme valeur moyenne $r = 1,8.10^{-3} \text{ mg}.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1}$, et ceci sur une période de 120 jours correspondant à la première phase, on trouve la quantité de soufre déposée sur l'adsorbant à l'apparition de la deuxième phase. La quantité de soufre déposée sur le filtre adsorbant est $q_{\text{ads}} = 311 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$. Cette valeur est égale à celle trouvée au laboratoire ($q_{\text{ads}} = 300 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$) pour l'apparition de la deuxième cinétique.

Au bout d'un an d'essai, la quantité de soufre déposée sur le filtre est estimée à $850 \text{ mg}.\text{g}^{-1}$ et on n'observe pas de désactivation du support adsorbant. Le processus de désactivation est moins rapide que lors des expériences menées au laboratoire, ce qui

induit une durée d'utilisation du filtre beaucoup plus longue. Au bout d'un an, le filtre reste encore performant et cette durée de vie est compatible avec une exploitation industrielle du procédé.

Conclusion

Les essais menés au niveau des sites de la RATP, à savoir un sous-quai et un local technique de la station Madeleine, se sont révélés concluants. Ils ont permis de confirmer la validité des études menées au laboratoire [6]. Les résultats obtenus au laboratoire ont servi de base au dimensionnement des pilotes de traitement en dynamique. Des essais sur une plus grande échelle peuvent maintenant être envisagés. Il faut cependant, pour éviter des problèmes de sous-dimensionnement, mieux appréhender l'humidité de l'air à traiter. Cette dernière est un paramètre important car son influence sur les cinétiques de dégradation de l'hydrogène sulfuré n'est pas négligeable.

Remerciements

Cette étude a été menée dans le cadre du programme PREDIT. Nous remercions la RATP, en particulier Mme Parfait et M. Villanova, pour sa participation à cette étude.

Mots clés

Hydrogène sulfuré. Adsorption. Oxydation.
Tissu de charbon actif. Métro.

Keywords

Hydrogen sulfide. Adsorption. Oxidation.
Activated carbon fiber. Subway.

Références

1. Devos M, Patte F, Rouault J, Laffort P, Gemert LJ. Standardized human olfactory thresholds. IRL Press 1990.
2. Mikhalovsky SV, Zaitsev YP. Catalytic properties of activated carbons. I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. *Carbon* 1997 ; 35 : 1367-74.
3. Canela MC, Alberici RM, Jardim WF. Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS. *J Photochem Photobiol A : Chem* 1998 ; 112 : 73-80.
4. Wieckowska J. Catalytic and adsorptive desulphurization of gases. *Catalysis Today* 1995 ; 24 : 405-65.
5. Lorans E. Contribution à la caractérisation de la qualité de l'air des ouvrages souterrains de la RATP. Les sources de composés volatils et leur impact olfactif. Thèse, Université de Rennes 1, N°1647, 1996.
6. Marsteau S. Élimination du sulfure d'hydrogène par des tissus de charbon actif. Application au traitement d'air dans les locaux confinés. Thèse, Université Rennes 1, N° 2499, 2001.
7. Meeyoo V, Lee JH, Trimm DL, Cant NW. Hydrogen sulphide emission control by combined adsorption and catalytic combustion. *Catalysis Today* 1998 ; 44 : 67-72.
8. Kohl A, Riesenfeld F. Gas purification, 3rd Ed. Gulf Publishing Co, Houston 1979.
9. Li KT, Yen CS, Shyu NS. Mixed-metal oxide catalysts containing iron for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. *Applied Catalysis A : Gen* 1997 ; 156 : 117-30.
10. Katoh H, Kuniyoshi I, Hirai M, Shoda M. Studies of the oxidation mechanism of sulphur containing gases on wet activated carbon fibre. *Applied Catalysis B : Env* 1995 ; 6 : 255-62.
11. Primavera A, Trovarelli A, Andreussi P, Dolcetti G. The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon. *Applied Catalysis A : Gen* 1998 ; 173 : 185-92.
12. Bagreev A, Bandoz TJ. H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification. *Carbon* 2001 ; 39 : 2303-11.
13. Bandoz TJ, Bagreev A, Adib F, Turk A. Unmodified versus caustics-impregnated carbons for control of hydrogen sulfide emissions from sewage treatment plants. *Environ Sci Technol* 2000 ; 34 : 1069-74.
14. Klein J, Henning KD. Catalytic oxidation of hydrogen sulphide on activated carbons. *Fuel* 1984 ; 63 : 1064-7.
15. Furimsky E. Activity of spent hydroprocessing catalysts and carbon supported catalysts for conversion of hydrogen sulphide. *Applied Catalysis A : Gen* 1997 ; 156 : 207-18.
16. Scacchi G, Bouchy M, Foucaut JF, Zahraa O. Cinétique et Catalyse. Technique & Documentation 1996.
17. Bouzaza A, Laplanche A, Marsteau S. Adsorption-oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon fibers: Effect of the composition and the relative humidity of the gas phase. *Chemosphere (Accepted for publication 2003)*.
18. Gosh TK, Tollefson EL. Kinetics and reaction mechanism of hydrogen sulfide oxidation over activated carbon in the temperature range of 125-200 °C. *The Can J of Chem Eng* 1986 ; 64 : 969-76.
19. Marris C. Développement et applications de nouvelles méthodes d'analyse de composés soufrés et azotés odorants dans les émissions gazeuses. Thèse, Université Rennes 1, N° 1879, 1997.