

Incidence de l'humidité sur l'adsorption de COV sur charbon actif pour la caractérisation des gaz

Sylvie Traverse, Corinne Hulot

► **To cite this version:**

Sylvie Traverse, Corinne Hulot. Incidence de l'humidité sur l'adsorption de COV sur charbon actif pour la caractérisation des gaz. 4es Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Nov 2019, Paris, France. ineris-03319930

HAL Id: ineris-03319930

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-03319930>

Submitted on 13 Aug 2021

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.

Incidence de l'humidité sur l'adsorption de COV sur charbon actif pour la caractérisation des gaz

Sylvie TRAVERSE^{1*}, Corinne HULOT²

¹: GINGER-BURGEAP, 19 rue de la villette 69425 Lyon Cedex 3, s.traverse@groupeginger.com

²: INERIS, Parc Technologique ALATA - BP2 60550 Verneuil-en-Halatte, corinne.hulot@ineris.fr

* contact : s.traverse@groupeginger.com

Résumé

La présence de pollutions organiques volatiles dans les sols nécessite la mesure des concentrations dans les gaz du sol en vue d'évaluer leurs impacts (MTES, 2017). A l'heure actuelle en France, les prélèvements des gaz du sol sont le plus souvent réalisés par aspiration et adsorption sur charbons actifs. Récurrents dans les diagnostics de sites pollués, les défauts de caractérisation des concentrations gazeuses peuvent générer des incertitudes majeures dans la conduite des Plans de gestion [1]. Ciblée comme pouvant être à l'origine de telles difficultés, l'influence de la température et de l'humidité relative sur l'adsorption d'hydrocarbures (BTEX et composés aliphatiques C4-C10) et de solvants chlorés (Tétra et trichloroéthylène) sur les supports de type charbon actif de marques SKC et Orbo est l'objet des travaux présentés.

Les travaux présentés sont issus des projets EFEMAIR et TEMPAIR cofinancés par l'ADEME et des travaux de l'INERIS reposant sur des essais en chambre d'exposition pour le Ministère en charge de l'environnement dans le cadre *GT Laboratoires*.

Les essais conduits qu'ils soient en conditions maîtrisées (chambre d'essais) ou contrôlées (sites expérimentaux) montrent, pour une exposition des charbons actifs en deçà de la capacité maximale d'adsorption, l'absence d'influence de cette humidité relative de 50 à 99% et pour des températures de 8 à 23°C sur l'adsorption des molécules ciblées pour les gammes de concentrations testées. Il a cependant été mis en évidence une compétition d'adsorption entre les différentes fractions d'hydrocarbures pouvant conduire à des déplacements des molécules entre les zones de mesures et les zones de contrôle de ces charbons actifs. Un tel phénomène conduit dans les essais réalisés à l'absence de représentativité des concentrations estimées pour les fractions d'hydrocarbures aliphatiques inférieures à C7.

Introduction

En présence de vapeur d'eau comme en présence d'une pollution multi-composés, des phénomènes de compétition d'adsorption peuvent se produire sur les charbons actifs utilisés pour les prélèvements des gaz de sol, surtout si les différences d'affinité avec le support adsorbant ou les différences de concentration sont importantes. Les travaux recensés dans la littérature s'intéressent généralement aux capacités d'adsorption et temps de perçage et donc aux limites de saturation des supports adsorbants. Toutefois, la diminution de la capacité totale d'adsorption ne signifie pas nécessairement un défaut d'adsorption lors de prélèvements tant que cette capacité totale d'adsorption n'est pas atteinte. Dans le cadre des travaux présentés, c'est davantage la représentativité de la masse adsorbée sur une cartouche de charbon actif lors du prélèvement pour déterminer la concentration dans les gaz du sol qui est étudiée que la capacité d'adsorption de ces supports. Dans ce contexte, l'influence de l'humidité relative et de la présence de multiples pollutions sur l'adsorption a été étudiée pour des solvants (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes-BTEX et tétrachloroéthylène-PCE) en chambre d'essai INERIS [2], sur site expérimental pour des mélanges d'hydrocarbures aliphatiques (C4-C12) [3] et pour un mélange de tétrachloroéthylène-PCE et trichloroéthylène-TCE (99,8– 0,2 %) [4].

Les résultats présentés visent à répondre aux questionnements sur la représentativité des concentrations mesurées à partir de prélèvements sur charbon actif liée i) à la présence d'une humidité relative élevée et ii) à une compétition d'adsorption entre molécules. En outre, les essais en chambre d'exposition s'inscrivent dans le cadre des travaux du *GT Laboratoires* (MTES) visant à apprécier l'effet de conditions d'exposition des charbons actifs sur les analyses ayant pour conditions de référence une température de 20°C et une

hygrométrie relative de 50 %, pour cette dernière inférieure à celles généralement observées dans les gaz de sol.

Matériel et méthodes

Essais en chambre contrôlée INERIS

Les tests ont été réalisés dans la chambre d'exposition de l'INERIS [5], qui permet de simuler l'atmosphère à étudier dans des conditions expérimentales maîtrisées et répétables. Des paramètres tels que l'humidité, la température, la vitesse de l'air, et les concentrations sont ainsi contrôlés.

L'atmosphère simulée pour les tests contenait un mélange de BTEX et PCE généré à partir d'un mélange de solvants purs. La concentration en BTEX a été contrôlée durant les essais à l'aide d'un chromatographe automatique avec détecteur FID (GC/FID). Les concentrations ont été de l'ordre de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Benzène), de 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Toluène), de 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Ethylbenzène et Xylènes) et de 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le PCE.

Les prélèvements dynamiques sur 4 heures (débits des pompes 0,2 l/min) avec des supports de type tube PK50 ORBO-32 et adsorbant charbon actif (100/50 mg - petit tube et 400/200 mg - grand tube) ont été réalisés par séries de 10 prélèvements (5 grands tubes et 5 petits tubes). Les couples température/humidité testés sont : 20°C/50%, 20°C/70%, 20°C/90%, 10°C/50%, 10°C/70%.



Figure 1. Chambre d'exposition et ligne de prélèvement [2]

Essais sur sites expérimentaux

Les essais conduits pour apprécier l'effet de l'humidité relative des gaz sur l'adsorption des molécules organiques volatiles ont été réalisés dans deux projets distincts. Le projet TEMPAIR [4] portant sur le PCE et le TCE repose sur trois campagnes conduites en 2015 sur une sélection de 3 piezairs. Le projet EFEMAIR [3] portant sur les hydrocarbures aliphatiques repose sur deux campagnes conduites en 2017 et 2018 sur une sélection de 3 piezairs d'un autre site atelier. Pour ces deux projets, au cours de chaque campagne et sur chaque ouvrage, les mesures de température et d'humidité des gaz du sol ont été conduites. Les supports adsorbants utilisés pour la quantification des concentrations en laboratoire sont des charbons actifs de la marque SKC (SKC 226-01 100/50 mg et 226-09 400/200 mg). Les filtres anti-humidité utilisés sont des filtres commercialisés (RAE - Humidity Filtering II et SKC 226-44). Les dispositifs utilisés pour les prélèvements ont été les mêmes à chaque campagne (cf. tableau1). Des détecteurs par photo-ionisation (PID) de marque RAE ont été utilisés pour les purges des ouvrages et sur certains essais pour le suivi en aval des prélèvements.

Pour les solvants chlorés et les hydrocarbures sur charbons actifs, les extractions chimiques ont été conduites au CS₂ puis analyse par GC-MS.

Résultats et discussion

Essais en chambre d'exposition

Les suivis de température, d'humidité relative et de vitesse de l'air ont montré une stabilité de ces conditions. Les variations de concentrations lors de chacun des tests ont été inférieures à 10%.

La comparaison des différents essais n'a pas montré de variabilité significative. Ainsi pour les conditions expérimentales étudiées (gamme de concentrations, mélange de substances, débits de pompage, volumes prélevés, températures, humidités), les résultats montrent l'absence de variations significatives des concentrations (dans la gamme de l'incertitude analytique de 20%), quel que soit le couple température/humidité relative étudié, et le type de support (petit et grand charbons actifs).

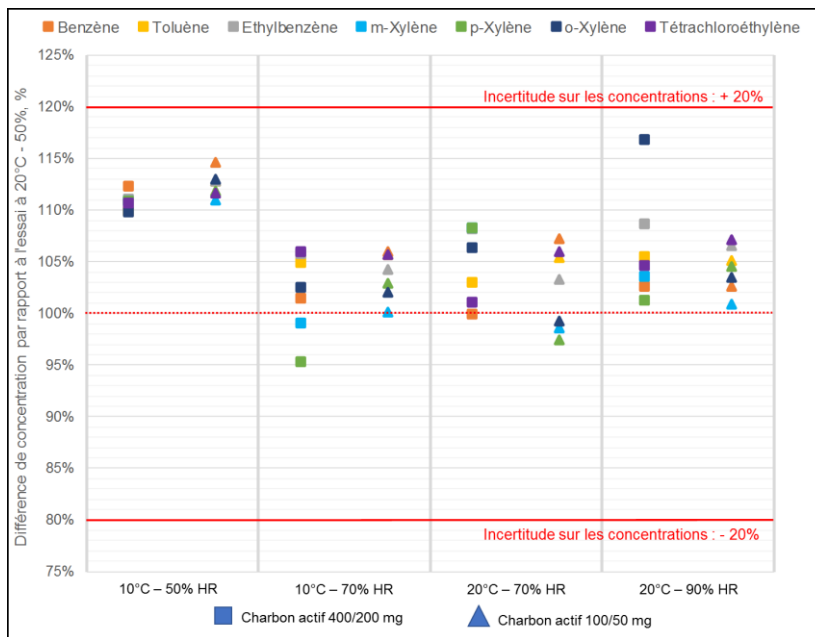


Figure 2. Ecart de concentrations mesurées lors des essais en chambre d'exposition pour différents couples température / humidité relative vis-à-vis de l'essai de référence à 20°C et 50% HR [2]

Essais sur sites expérimentaux – PCE et TCE

Les conditions de température dans les gaz du sol ont varié en fonction des campagnes de 6 à 23°C, l'hygrométrie entre 88 et 100% HR. Les masses de PCE adsorbées sur les charbons actifs ont varié lors des différentes campagnes et sur les différents ouvrages de 0,006 à 3,1 mg (et de 0,0008 à 0,0013 µg de TCE). Le rapport massique de PCE sur charbon actif (CA) a ainsi été au maximum de 0,031 g_{PCE}/g_{CA} et de 0,0001 g_{TCE}/g_{CA} pour le TCE, très inférieures à la capacité d'adsorption (0,37 g_{PCE}/g_{CA} et 0,24 g_{TCE}/g_{CA}, [6]). Pour l'ensemble des prélèvements, le PCE et le TCE étaient absents de la zone de contrôle. Il ressort de ces essais (figure 2) que dans les conditions des expérimentations (débits de prélèvement < 0,4 l/min, volumes prélevés de 3 à 20 litres, concentrations en PCE et TCE respectivement de 5 à 250 mg/m³ et < 1,3 mg/m³), les concentrations mesurées en utilisant ou non des filtres anti-humidité ne sont pas significativement différentes (écarts inférieurs ou de l'ordre de grandeur de l'incertitude analytique). Dans ces conditions, la compétition d'adsorption entre la vapeur d'eau, le PCE et le TCE ne met pas en défaut l'adsorption des polluants.

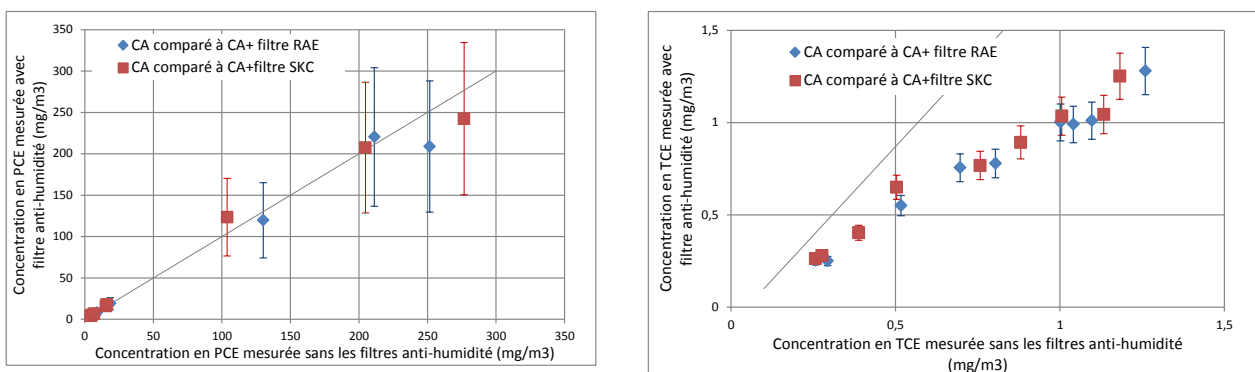


Figure 3. Comparaison des concentrations en PCE (gauche) et TCE (droite) mesurées sans ou avec les filtres anti-humidité de SKC et RAE [4]

Essais sur sites expérimentaux – Hydrocarbures aliphatiques

Lors de ces essais, l'hygrométrie a varié entre les ouvrages et les campagnes entre 59 et 97 %HR et la température entre 8 et 20°C. La pollution regroupe les fractions nC>6-nC8 (entre 46 et 65%), la fraction nC>5-nC6 (entre 7 et 52%) et la fraction nC>8-nC10 (entre 1 et 25%). Les masses d'hydrocarbures C5-C12 à partir desquelles le rapport entre la masse en zone de contrôle et celle en zone de mesure de 5% est dépassée sont comprises entre 0,2 et 0,3 mg_{TPH}/mg_{CA} en fonction des ouvrages. Cette adsorption « maximale » est nettement plus faible pour les hydrocarbures aliphatiques n>C5-C6, le dépassement du seuil de 5% se produit pour une masse de 0,006 à 0,14 mg/mg_{CA} en fonction des ouvrages. Ces écarts de la capacité d'adsorption peuvent s'expliquer par les différences de concentration et de composition du mélange.

Vis-à-vis de l'influence de l'humidité relative, les expérimentations réalisées montrent que la mise en série de dessiccateurs n'a pas d'incidence significative sur l'adsorption de ces mélanges d'hydrocarbures aliphatiques

sur les charbons actifs dans la gamme de concentrations de 500 à 46 000 mg/m³ et pour des volumes prélevés entre 5 et 15 litres.

Afin d'analyser les phénomènes de compétition d'adsorption sur le charbon actif, des prélèvements directement en sac tedlar ont été réalisés tant dans le flux de gaz provenant du piézair (*Amont CA*) qu'en aval des deux zones adsorbantes (*Aval CA*) pour différents volumes ayant transité à travers le charbon actif. Il est observé (20 I) pour les fractions C4-C5 des concentrations en aval du charbon actif plus importantes qu'en amont traduisant un phénomène de désorption de ces molécules spécifiquement. Les fractions C>6-C8 ont également en partie subies ce phénomène de désorption avec un rapport ZC/ZM de 1,2.

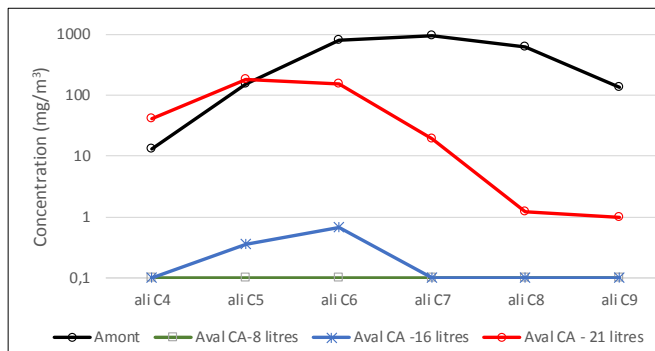


Figure 4. Concentrations en hydrocarbures en amont et en aval des charbons actifs pour différents volumes de prélèvement [3]

Ceci est vraisemblablement lié à la présence dans le mélange de molécules hydrocarbonées présentant des températures d'ébullition très différentes. Cette compétition d'adsorption explique les résultats obtenus, mettant en évidence une masse plus importante d'hydrocarbures <C7 en zone de contrôle par rapport à la zone de mesure pour certains échantillons dont les volumes prélevés sont proches ou supérieurs au volume de perçage. Quels que soient les volumes prélevés, les hydrocarbures >C8 ne sont pas retrouvés en zone de contrôle ou dans le flux en aval montrant que la présence de vapeur d'eau ou d'autres hydrocarbures ne perturbe pas leur adsorption.

Conclusions et perspectives

La norme ISO-18400-204 [7] recommande l'utilisation de filtres anti-humidité en série des supports de prélèvement de type charbon actif si l'humidité relative mesurée le rend nécessaire. Au regard des résultats présentés, ni la température, ni l'humidité ne semblent perturber l'adsorption d'hydrocarbures (BTEX et composés aliphatiques C4-C10) et de solvants chlorés (PCE et TCE) dans les gammes de concentrations testées.

Les travaux réalisés ont cependant montré qu'en présence de mélanges d'hydrocarbures aliphatiques, une compétition d'adsorption existe. Ainsi, il est recommandé de dimensionner les prélèvements de manière à ce que les masses de vapeur d'eau et de polluants soient inférieures à la capacité totale d'adsorption des supports. L'usage d'un analyseur de terrain lors de la purge pour adapter les volumes d'air à prélever (couplage durée, débit) et les supports adsorbants est ainsi recommandé. Enfin, pour les mélanges fortement concentrés en hydrocarbures contenant à la fois des fractions légères et lourdes, il est recommandé de privilégier d'autres types de prélèvements (adsorbants avec lits multiples, sac tedlar ou canister).

Références

- [1] MTES (2017). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. 19 avril 2017. www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Outils-de-gestion.html
- [2] INERIS - Marescaux, N., Spinelle, L., El-Masri, A., Marchand, C., Hulot, C. (2019). Prélèvements des gaz du sol. Impacts des conditions de température et d'humidité sur les performances d'analyse sur charbon actif. INERIS-DRC-19-177730-00920A. A paraître en 2019
- [3] Traverse S., Dorffer L., Esrael D., Côme J.M. (2018). Projet EFEMAIR. Axe 2-Evaluation des concentrations en hydrocarbures aliphatiques dans les gaz du sol. Influence de l'humidité relative et compétition d'adsorption entre hydrocarbures. Collection expertise ADEME. Mai 2018.
- [4] Traverse S., Hulot C., Gleize T., Richez F., Dorffer L. (2017). Projet TEMPAIR – partie 3. Prélèvement des gaz du sol : impact de filtres anti-humidité sur l'adsorption de PCE & TCE sur charbon actif et impact de la purge préalable au prélèvement. Collection expertise ADEME. Mars 2017
- [5] Gonzalez-Flesca, N. et Frezier, A. (2005). A new laboratory test chamber for the determination of diffusive sampler uptake rates. *Atmospheric Environment*, 39: p. 4049-4056
- [6] OSHA (1999) Methods development Team. Industrial hygiene Chemistry division. C J Elskamp.
- [7] AFNOR (2017). Norme ISO 18400-204. Qualité du sol – échantillonnage – partie 204 : Lignes directrices pour l'échantillonnage des gaz du sol. Janvier 2017

Remerciements

Les auteurs remercient l'ADEME et le Ministère en charge de l'environnement pour le co-financement des projets et en particulier Franck MAROT et Yves DUCLOS pour le suivi des projets ADEME. Sont également remerciés les propriétaires des sites expérimentaux et les laboratoires d'analyses intervenus dans les projets EFEMAIR et TEMPAIR (Agrolab, Explorair et TERA environnement).