

# OUTIL D'ESTIMATION DE LA DURÉE D'UTILISATION D'UN ADSORBANT

L'estimation de la durée de vie des média utilisés pour épurer un air pollué est une question fréquemment posée dont la réponse est rarement aisée, notamment pour le domaine des appareils de protection respiratoire (APR).

Un outil de calcul informatique a été développé à partir d'un modèle empirique reconnu basé sur l'équation de Wheeler-Jonas et d'un certain nombre d'essais réalisés à partir de bancs de génération d'atmosphères polluées. Cet outil permet à un utilisateur d'estimer la durée de vie des cartouches de son APR à partir de données d'exposition : type de polluant(s), concentration, température, débit respiratoire, type de cartouche(s), etc.

Cet article décrit le modèle développé et présente quelques résultats expérimentaux de validation ainsi que des perspectives d'évolution de l'outil.

## DU POURQUOI...

Il existe différentes façons d'épurer un flux d'air pollué [1]. L'adsorption est un des moyens les plus utilisés en hygiène industrielle [2]. Le recours à des adsorbants<sup>1</sup> comme moyen d'élimination des polluants gazeux doit s'accompagner d'un certain nombre de précautions. En effet, leurs performances vont à la fois dépendre de leur nature (matériau constitutif, activation spécifique...), de la façon dont ils sont mis en œuvre (tassage, temps de contact, vitesse de passage...) mais aussi des polluants auxquels ils sont confrontés.

La question fréquemment posée par les utilisateurs et les préventeurs concerne donc tout naturellement l'estimation de la durée de vie de ces adsorbants. Actuellement, les seules données disponibles pour caractériser la durée de vie d'un adsorbant sont le plus souvent issues de la norme EN 14387 [3] concernant les filtres anti-gaz des appareils de protection respiratoire (APR). Cette norme s'appuie sur des

essais d'efficacité par rapport à des gaz tests. L'utilisateur ne dispose donc que d'une information parcellaire : il connaît le temps d'utilisation (temps de percée<sup>2</sup>) d'un système adsorbant donné pour un effluent chargé en un polluant test. Les conditions de l'essai étant normalisées, les paramètres liés à la géométrie du système (masse d'adsorbant, vitesse de passage...) ainsi que la composition de l'effluent d'essai (molécule testée, concentration, humidité relative) sont bien définis. Or, l'adsorption est un phénomène physico-chimique complexe qui repose sur un équilibre thermodynamique entre deux phases (adsorbant et adsorbat<sup>3</sup>). Cet équilibre dépend à la fois de l'adsorbant, de l'adsorbant et des conditions de mise en œuvre. A partir d'essais sur un adsorbant donné, il n'est donc pas possible actuellement de connaître l'efficacité d'un adsorbant pour un autre gaz.

<sup>1</sup> Matériau solide présentant la propriété de fixer à sa surface certains gaz ou vapeurs.

<sup>2</sup> Temps à partir duquel une fraction de la concentration en polluant est détectable en aval de l'adsorbant.

<sup>3</sup> Substance à l'état de gaz ou de vapeur fixée par l'adsorbant.

- Appareil de protection respiratoire
- Percée
- Filtre
- Logiciel
- Calcul

► *Stéphanie MARSTEAU, Bruno GALLAND, INRS, département Ingénierie des procédés*

► *Cécile VALLIÈRES, Stéphanie PACAULT, CNRS, Laboratoire des réactions et génie des procédés (LRGP)*

## AID TO ESTIMATING ADSORBENT USAGE TIME

How to estimate the service life of media used to purify polluted air is a common question and its answer is rarely simple, particularly in the area of respiratory protective device (RPD).

A computing aid has been developed from a recognised empirical model based on the Wheeler-Jonas equation and a number of tests performed on benches generating polluted atmospheres. This aid allows the user to estimate the service life of his RPD filter cartridges based on exposure data: pollutant type, concentration, temperature, respiration rate, cartridge type, etc.

This paper describes the developed model and presents a few experimental validation results as well as the prospects for further developing the aid.

- Respiratory protective device
- Breakthrough
- Filter
- Software programme
- Computation

En l'absence d'études traitant de ce problème, les recommandations françaises pour l'utilisation des appareils de protection respiratoire [4] ne concernent pas l'estimation de la durée de vie des cartouches en utilisation réelle. Des approches différentes existent, notamment aux Etats-Unis et au Canada [5 - 8], qui proposent une estimation de la durée de vie des cartouches en fonction du polluant à traiter. Les outils logiciels ainsi développés et accessibles par Internet considèrent uniquement les cartouches d'APR commercialisées en Amérique du Nord et, de ce fait, leur utilisation par les préventeurs français dans le cadre d'une problématique élargie s'avère difficile. Nous avons choisi de travailler à partir des modèles utilisés par nos homologues canadiens et américains pour les cartouches équipant les appareils de protection respiratoire, tout en conservant la notion de gaz d'essai qui existe déjà au niveau normatif européen et qui sera conservé dans les normes internationales. Nous avons donc adopté une approche intermédiaire en travaillant sur l'extrapolation par la modélisation des résultats obtenus avec ce(s) gaz d'essai vers des polluants réels.

La démarche développée vise à donner les moyens aux utilisateurs de passer des résultats obtenus pour un gaz d'essai à une évaluation de la durée d'utilisation attendue pour un polluant réel. Dans un premier temps, nous avons restreint le domaine d'étude aux charbons de type A (selon la terminologie de la norme EN 14387) destinés aux solvants ayant une température d'ébullition supérieure à 65°C pour lesquels le gaz test est le cyclohexane.

## ... AU COMMENT

Sur la base d'une synthèse bibliographique, le choix de travailler avec l'équation de Wheeler-Jonas (équation 1) s'est imposé. Ce modèle empirique, dérivé de l'équation de Bohart et Adams [9], est très utilisé dans le cas d'adsorption de vapeurs pour décrire les courbes de percée idéales (symétriques). Il est basé sur un bilan de conservation de la matière et sur une cinétique d'adsorption constante, d'ordre 1 par rapport à la concentration en vapeur et par rapport à la concentration en sites d'adsorption libre. Il ne prend en compte que les phénomènes d'adsorption physique et néglige l'éventuel effet limitant de la diffusion.

L'équation de Wheeler-Jonas exprime le temps de percée  $t_p$  à partir de certaines

TABLEAU I

### Caractéristiques de l'adsorbant

Diamètre moyen des particules (mm)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
1	0,47	1 293

caractéristiques du charbon et du solvant à éliminer :

$$t_p = \frac{W_{e,C_0} M}{c_0 Q} - \frac{W_{e,C_0} \rho_b}{k_v c_0} \ln \left( \frac{c_0 - c_p}{c_p} \right) \quad (1)$$

avec :

$t_p$  : temps de percée (min),  
 $W_{e,C_0}$  : quantité sorbée à l'équilibre avec la concentration de polluant  $C_0$  (mol.kg<sup>-1</sup>),  
 $M$  : masse d'adsorbant (kg),  
 $\rho_b$  : densité apparente du lit de charbon (kg.m<sup>-3</sup>),  
 $Q$  : débit (m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>),  
 $c_0$  : concentration de polluant en entrée (mol.m<sup>-3</sup>),  
 $k_v$  : constante de vitesse de l'équation de Wheeler (min<sup>-1</sup>),  
 $c_p$  : concentration de polluant en sortie au temps  $t_p$  (mol.m<sup>-3</sup>).

Le temps de percée est ainsi exprimé sous la forme de la différence entre deux termes : le premier est égal au temps stoechiométrique (temps au bout duquel la concentration en sortie est égale à la moitié de la concentration en entrée) corrigé pour accéder à la valeur correspondant à une concentration en sortie  $c_p$  qui peut être la VLEP<sup>4</sup> ou un pourcentage de la VLEP du polluant concerné.

Les paramètres les plus difficiles à estimer ou à documenter sont respectivement la quantité sorbée<sup>5</sup> à l'équilibre  $W_{e,C_0}$  et la constante de vitesse de Wheeler  $k_v$ .

Nous avons utilisé la méthode développée par Wu [10] pour accéder à des valeurs expérimentales de la quantité sorbée à l'équilibre  $W_{e,C_0}$  et de la constante de vitesse de Wheeler  $k_v$ . En travaillant à partir des courbes de percée d'un gaz d'essai à différentes concentrations d'entrée, il est ensuite possible d'accéder à deux caractéristiques structurales du charbon que sont le volume microporeux  $W_0$  et le facteur de structure B.

C'est l'utilisation de ces paramètres structuraux et de la constante de vitesse de Wheeler  $k_v$  qui permettent d'estimer la durée d'utilisation de ce charbon actif vis-à-vis d'un autre polluant différent du gaz d'essai.

TABLEAU II

### Polluants testés

Produits
Cyclohexane
Heptane
Dichlorométhane
Acétonitrile
Méthyléthylcétone (MEK)

L'ensemble de ces phases a nécessité de réaliser des courbes de percée pour un adsorbant type (cf. *Tableau I*) et cinq polluants (cf. *Tableau II*). Elles ont été obtenues sur deux installations expérimentales de configurations différentes, en parallèle au Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (LRGP) dans le cadre de l'unité mixte Laboratoire de Filtration et d'Adsorption (LFA) et à l'INRS. Le schéma de principe des installations est reporté en *Annexe 1*.

## DE LA THEORIE...

Pour le gaz d'essai, le cyclohexane, et à partir de trois concentrations initiales, nous pouvons facilement accéder aux caractéristiques structurales du charbon que sont le volume microporeux  $W_0$  et le facteur de structure B en travaillant à partir des courbes de percée dont un exemple est présenté *Figure 1*.

Pour le charbon testé, les paramètres recherchés sont établis à :

$$W_0 = 0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ et } B = 2 \cdot 10^{-5}.$$

La connaissance de ces deux paramètres structuraux du charbon permet d'accéder à la quantité sorbée à l'équilibre pour un autre polluant sans nécessité de réaliser des essais expérimentaux.

Pour finaliser le calcul du temps de percée, la valeur de la constante de Wheeler  $k_v$  doit également être calculée.

<sup>4</sup> Valeur limite d'exposition professionnelle.

<sup>5</sup> Quantité de matière de l'adsorbat piégée par une quantité donnée d'adsorbant.

Trois paramètres influent sur cette constante, à savoir la vitesse de passage, le type de solvant et le diamètre moyen des particules de charbon actif.

Les résultats expérimentaux associés aux travaux de Wu [11] ont conduit à une équation empirique (2) :

$$k_v = 8355 + 400v_L - 6385d_p - 74,6 D_{iel} \quad (2)$$

avec :

$v_L$  : vitesse en fût vide<sup>6</sup> (cm.s<sup>-1</sup>),

$d_p$  : diamètre moyen des particules de charbon (mm),

$D_{iel}$  : constante diélectrique du solvant.

La *Figure 2* reprend la comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs de  $k_v$  calculées empiriquement selon l'équation (2) pour l'ensemble des essais.

La *Figure 2* montre que l'équation développée permet de calculer  $k_v$  de façon satisfaisante. Ce modèle pourra cependant être amélioré et affiné au fur et à mesure de l'élargissement du panel des gaz d'essais.

## ... A LA PRATIQUE

Les résultats précédents ont permis de développer un outil logiciel qui propose une évaluation du temps de percée pour un polluant.

Les données d'entrée de cet outil sont :

### - Solvant :

Nom,  
Concentration d'entrée.

### - Caractéristiques épurateur :

Nom cartouche (fabricant) ou dimensions et poids de charbon.

### - Paramètres opératoires :

Débit d'air pollué à traiter,  
Température, humidité relative, pression,  
Concentration de percée.

A partir de ces valeurs, le temps de percée vis-à-vis du solvant considéré est estimé. La comparaison des temps de percée expérimentaux et calculés pour les cinq solvants testés est résumée *Figure 3*.

<sup>6</sup> Vitesse supposée du gaz dans la cartouche vide

FIGURE 1

Courbes de percée (cyclohexane, T = 40°C, RH = 0 %, C<sub>0</sub> = 300 à 5000 ppm<sub>v</sub>)

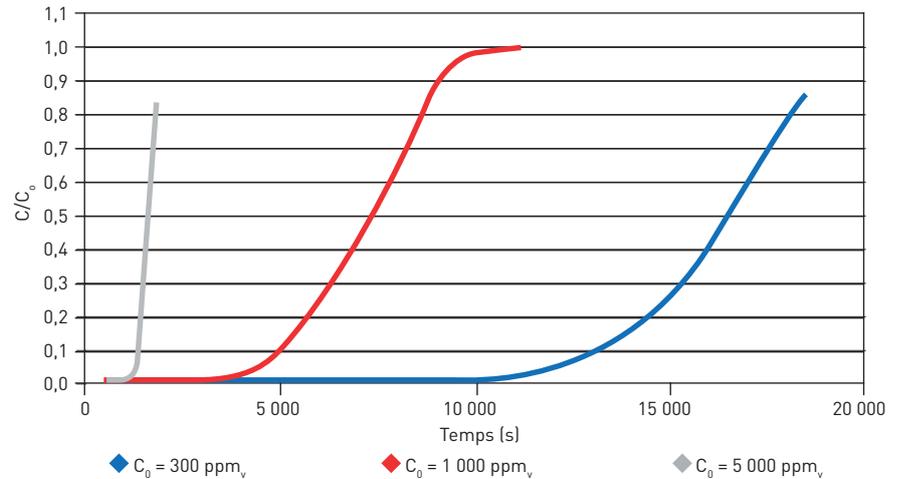


FIGURE 2

Comparaison des valeurs expérimentales de la constante de vitesse de Wheeler  $k_v$  de percée et des valeurs calculées selon l'équation (2) pour l'ensemble des essais

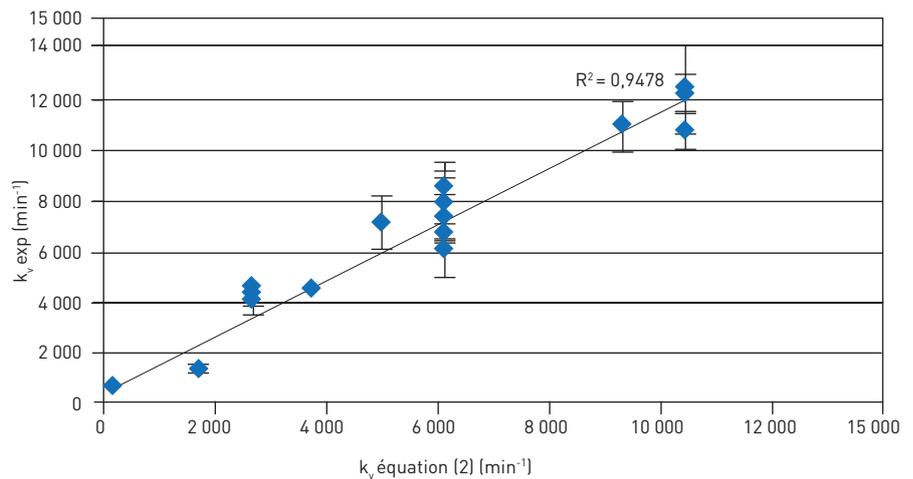


FIGURE 3

Comparaison des temps expérimentaux de percée et des temps calculés selon l'outil d'estimation pour l'ensemble des essais

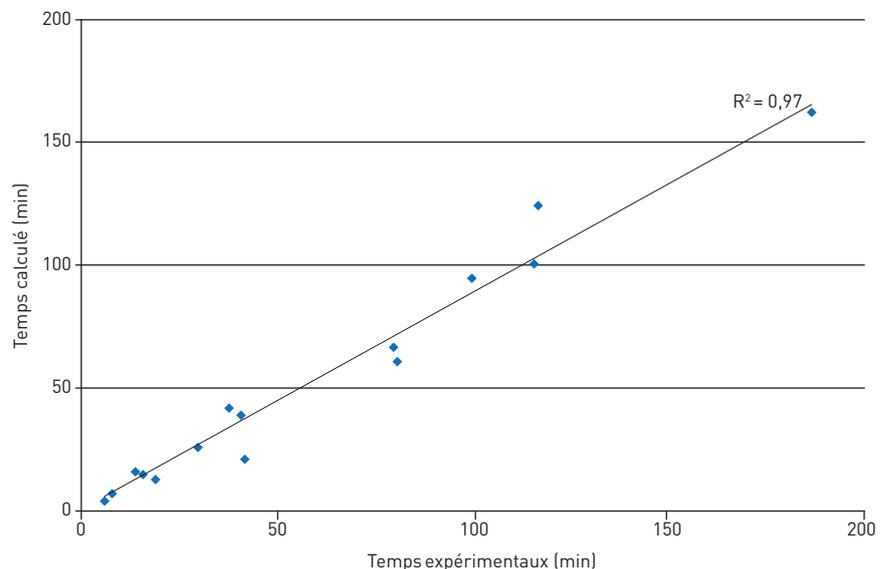


FIGURE 4

Influence du débit de passage sur les temps de percée calculés par l'outil d'estimation

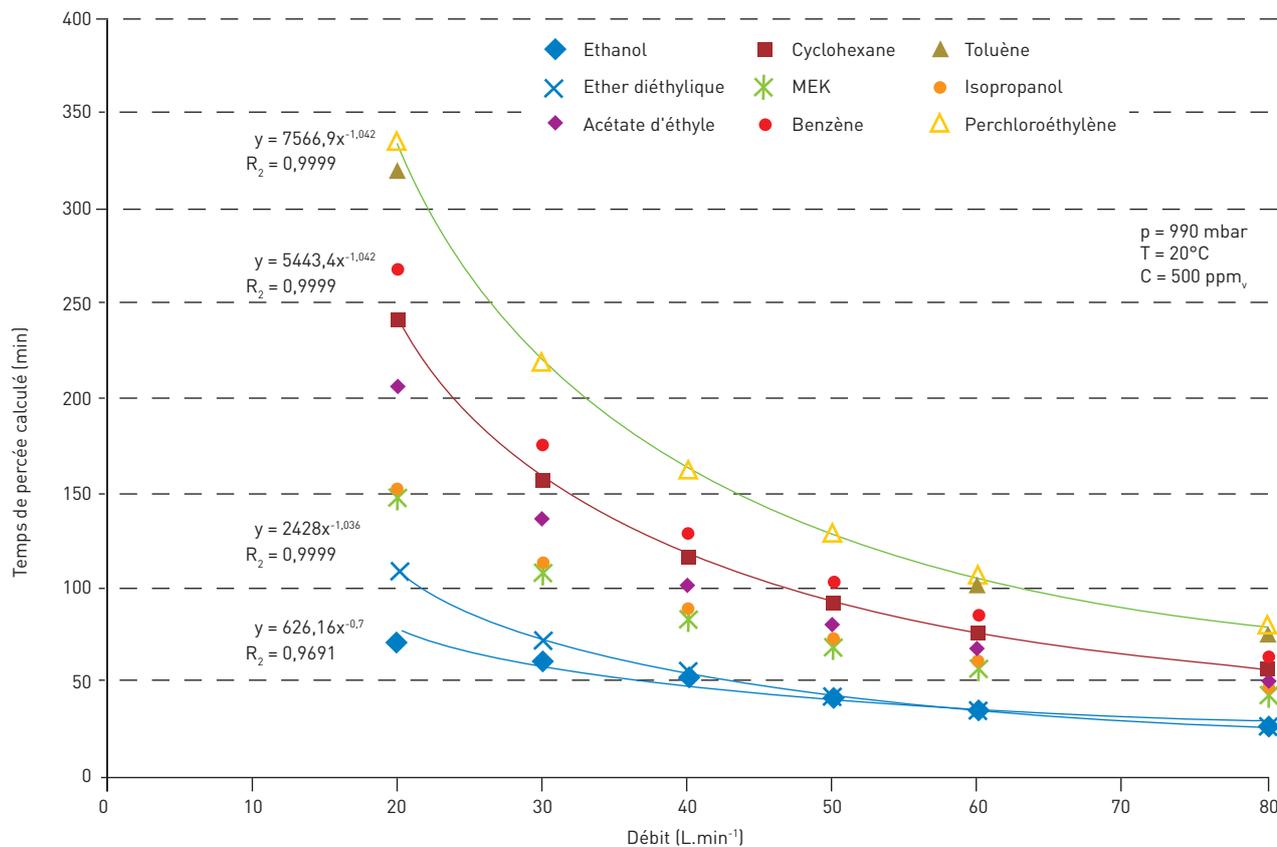
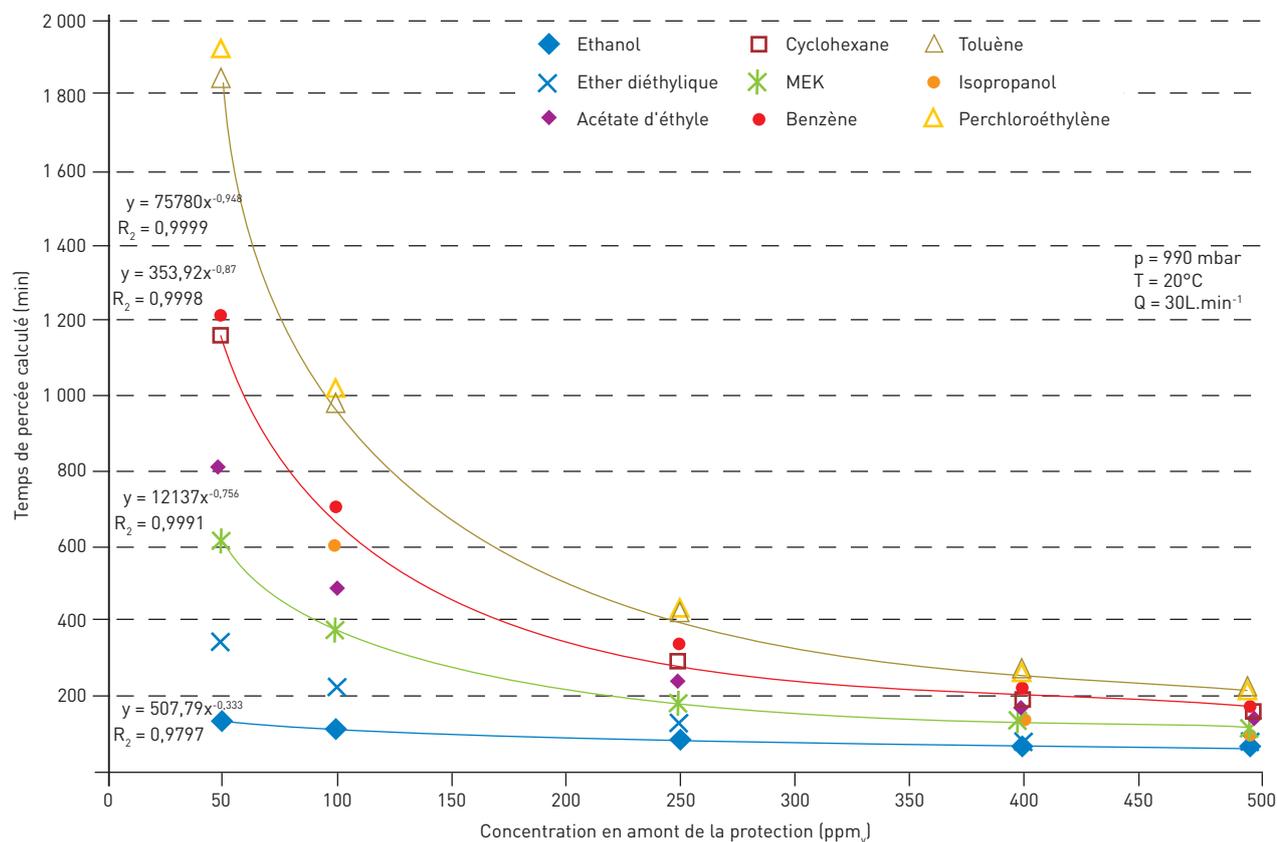


FIGURE 5

Influence de la concentration sur les temps de percée calculés par l'outil d'estimation



Les résultats montrent une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et l'estimation.

L'outil permet également un certain nombre d'extractions intéressantes ; notamment de visualiser l'influence du débit ou de la concentration initiale sur le temps de percée aux *Figures 4* et *5*. Les graphes mettent en évidence les limites de la notion de gaz d'essai, le cyclohexane pouvant avoir un temps de percée plus de deux fois supérieur aux gaz qu'il est sensé modéliser.

Toutes conditions égales par ailleurs, à un débit de 30 L.min<sup>-1</sup>, le cyclohexane mettra environ 150 minutes avant de percer tandis que l'éthanol sortira au bout de 60 minutes.

L'influence de la concentration initiale est également intéressante à visualiser. L'écart entre le gaz test et les polluants réels devient d'autant plus important que la concentration est faible. L'idée généralement admise d'une relation linéaire entre le temps de percée et la concentration apparaît comme fautive, notamment aux faibles concentrations.

Afin d'avoir une vision plus globale, les résultats des estimations ont été comparés à ceux obtenus en utilisant des logiciels disponibles sur des sites de fabricants (MSA, 3M) ou proposés par le NIOSH et l'IRSST.

Les données d'entrée pour cette comparaison ont été les suivantes :

• **Solvant :**

- Nom : La comparaison s'est faite sur la base d'une liste de solvants parmi les plus utilisés en France [12] auxquels le gaz test cyclohexane a été ajouté.  
- Concentration d'entrée : 100 ppmV.

• **Caractéristiques épurateur :**

- Cartouche (fabricant) ou dimensions et poids de charbon : cartouche Adv 200 GMA pour MSA, 6001 Organic Vapor Cartridge pour 3M et ces deux types de cartouches pour l'IRSST. Pour notre outil et Multivapor (NIOSH), les valeurs par défaut de ce dernier ont été conservées, soit deux cartouches de 8 cm de diamètre avec une masse de charbon totale de 95,6 g.

• **Paramètres opératoires :**

- Débit à traiter : 20 L.min<sup>-1</sup>.  
- Température 20°C, humidité relative < 65 %, pression 1,013 10<sup>5</sup> Pa.  
- Concentration de percée : 10 % de la concentration d'entrée.

Les temps de percée obtenus sont résumés *Tableau III*.

Le *Tableau III* montre qu'il existe une certaine disparité des résultats à la fois sur les valeurs calculées, sur les produits pris en compte et sur l'expression des temps d'utilisation. Par exemple, l'éther diéthylique n'est pas traité par le logiciel de l'IRSST alors que les fabricants annoncent des temps d'utilisation de l'ordre de 15 heures. Des écarts apparaissent sur certaines valeurs, comme pour la cyclohexanone avec des valeurs allant de 49 à 76 heures. Le logiciel proposé par MSA se démarque par l'expression des temps en ne donnant qu'une indication par rapport à un poste de travail de 8 heures.

**TABLEAU III**

Comparaison des temps de percée estimés par les différents outils de calculs prédictifs

		Logiciels					
		3M	IRSST 3M	IRSST MSA	NIOSH	MSA	INRS
Gaz test	Cyclohexane		38:00:00	32:00:00	37:11:00	>8:00:00	30:00:00
Alcools	Méthanol	0:11:00			0:00:00	4:04:00	0:02:00
	Isopropanol	34:00:00	28:00:00	24:00:00	32:50:00	>8:00:00	28:46:00
	Ethanol	13:00:00	11:05:00	9:20:00	15:35:00		5:27:00
Cétones	n-butanol	70:00:00	54:00:00	47:00:00	67:27:00	>8:00:00	45:13:00
	Acétone	11:00:00	9:37:00	7:52:00	8:35:00		6:13:00
	MEK	31:00:00	25:00:00	21:00:00	28:09:00	>8:00:00	18:03:00
Ethers	Cyclohexanone	76:00:00	57:00:00	49:00:00	71:19:00	>8:00:00	50:49:00
	Tétrahydrofurane	25:00:00	22:00:00	18:00:00	22:52:00	>8:00:00	14:35:00
	Ether diéthylique	17:00:00			14:42:00	>8:00:00	10:14:00
Aromatiques	Xylène	67:00:00	59:00:00	49:00:00	61:30:00	>8:00:00	48:44:00
	Toluène	62:00:00	51:00:00	43:00:00	54:53:00	>8:00:00	44:50:00
Halogénés	Perchloroéthylène	68:00:00	52:00:00	45:00:00	60:25:00	>8:00:00	46:57:00
	Dichloromethane	8:00:00			8:23:00		4:03:00
	Trichloroéthylène	49:00:00	40:00:00	34:00:00	43:11:00	>8:00:00	32:28:00
Esters	Acétate d'éthyle	33:00:00	29:00:00	24:00:00	29:20:00	>8:00:00	22:35:00
	Acétate d'isobutyle	54:00:00	50:00:00	41:00:00	40:03:00	>8:00:00	37:05:00

En rouge, solvants pour lesquels le logiciel alerte l'utilisateur sur les limites du calcul.

En grisé, le logiciel ne traite pas ce solvant.

Pour le NIOSH, il s'agit de la valeur moyenne du temps de percée.

Une extraction des valeurs issues des outils de calculs de nos homologues (cf. Figure 6) montre que l'outil développé donne des estimations cohérentes. Les temps d'utilisation estimés sont généralement inférieurs, ce qui va dans le sens de la prévention.

## EN RÉSUMÉ ET PAR LA SUITE...

La méthode développée et les résultats expérimentaux associés ont conduit à l'élaboration d'un outil de calcul qui permet de prévoir le temps de percée attendu pour un solvant donné dans des conditions de mise en œuvre variées (concentration, vitesse de passage, masse de charbon...). Le domaine de validité actuel de l'outil se limite notamment aux produits organiques correspondants aux cartouches de type A de la classification des APR et pour des vitesses de passage inférieures à  $0,29 \text{ m.s}^{-1}$ .

Afin de valider la robustesse de cet outil et d'étendre son champ d'application, un certain nombre d'essais complémentaires sont en cours. Il s'agit d'augmenter le nombre de gaz testés et d'enrichir la base de données des charbons actifs. L'influence de l'humidité et celle des copolluants seront également prises en compte, en s'appuyant sur les travaux de Wood [13]. A l'issue de ces essais complémentaires, cet outil sera rendu accessible aux préventeurs, soit courant 2012.

L'impact des cycles de fonctionnement (succession de périodes d'exposition et de non exposition à des débits variables) et du débit sinusoïdal sur la durée de vie des systèmes reste à évaluer. La prévision du temps de percée par l'équation de Wheeler-Jonas s'adaptera ainsi aux conditions réelles d'utilisation.

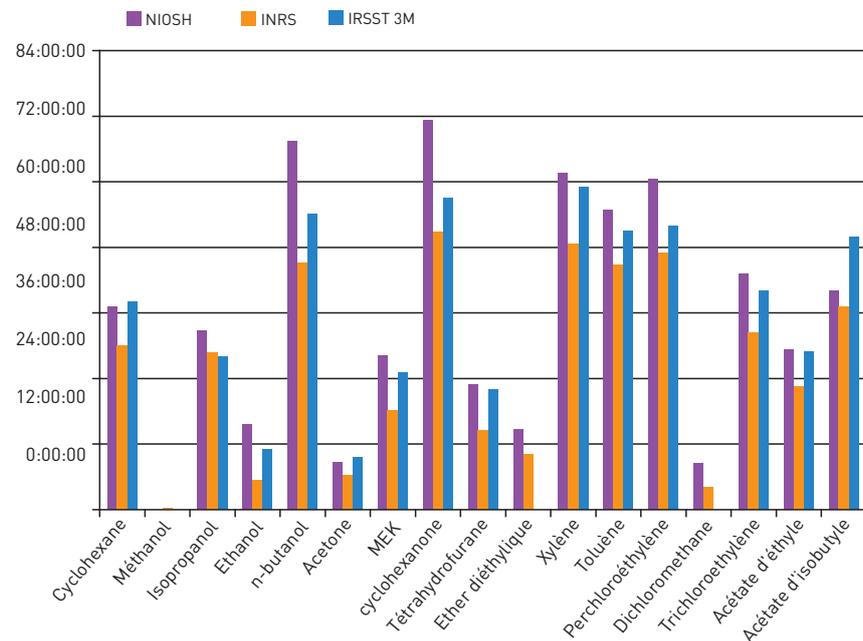
Cependant, l'outil prédictif développé nécessitera toujours de déterminer, au préalable et avec précision, la nature et les concentrations des polluants contenus dans l'air traversant l'adsorbant. Dans le cas contraire, son utilisation ne pourra se substituer à un dispositif d'alerte de l'utilisateur *in situ*, de type détecteur de saturation [14].

Reçu le : 07/02/2011

Accepté le : 09/02/2011

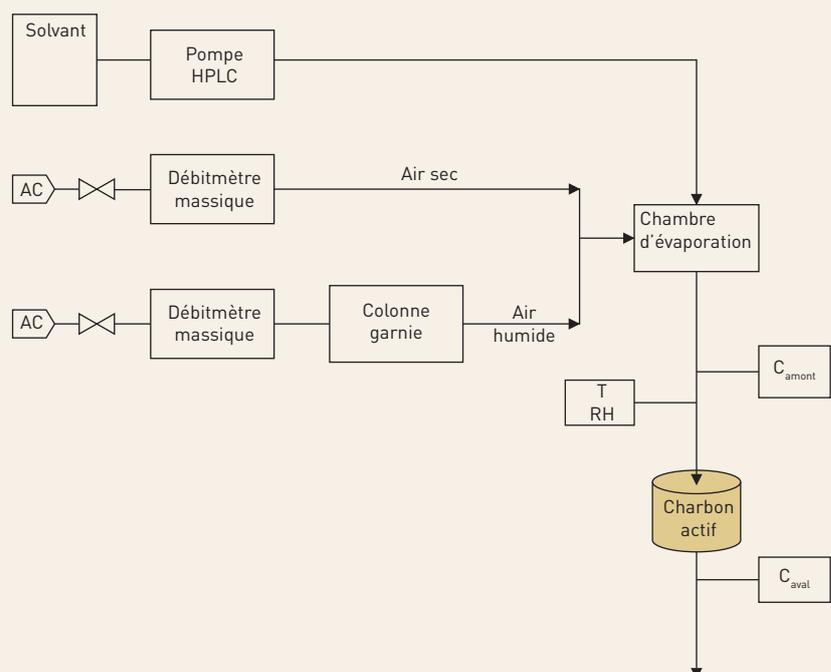
FIGURE 6

Comparaison des temps de percée estimés par les logiciels du NIOSH, de l'IRSST et de l'INRS



## ANNEXE

### SCHÉMA DE PRINCIPE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR LA MESURE DE FRONTS DE PERCÉE



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] MARSTEAU S. - Les procédés de traitement, INRS, 2005, ED 4260.
- [2] MARSTEAU S. - Adsorption, INRS, 2005, ED 4263.
- [3] Norme NF EN 14387 - Appareils de protection respiratoire - Filtres anti-gaz et filtres combinés. AFNOR (2004).
- [4] HURE P., GUIMON M. - Les appareils de protection respiratoire - Choix et utilisation. INRS, 2002, ED 780.
- [5] WOOD G.O. - Estimating service lives of organic vapor cartridges. *AIHA J.*, 55 1994, pp. 11 - 15.
- [6] WOOD G.O., LODEWYCKX P. - An extended equation for rate coefficients for adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in air-purifying respirator cartridges. *Am Ind Hyg Assoc J.*, 64 (5), 2003, pp. 646 - 650
- [7] WOOD G.O. - Affinity coefficients of the Polanyi/Dubinin adsorption isotherm equations - A review with compilations and correlations. *Carbon*, 39, 2001, pp. 343 - 356.
- [8] YOON Y. H., NELSON J. H., LARA J. - Respirator cartridge service life : Exposure to mixtures. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1996, 57 (9), pp. 809 - 819.
- [9] BOHART G.S., ADAMS E.Q. - Somme aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of American Chemical Society*, 42, 1920, pp. 523 - 544.
- [10] WU J., HAMMARSTROM L.G., CLAESSION O., FANGMARK, I. - Modeling the influence of physic-chemical properties of volatile organic compounds on activated carbon adsorption capacity. *Carbon*, 41, 2003, pp. 1322 - 1325.
- [11] WU J., CLAESSION O., FANGMARK, I., HAMMARSTROM L.G. - A systematic investigation of the overall rate coefficient in the Wheeler-Jonas equation for adsorption on dry activated carbons. *Carbon*, 43, 2005, pp. 481 - 490.
- [12] TRIOLET J. - Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004 - *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2005, 199, ND 2230, pp. 65 - 97.
- [13] WOOD, G., SNYDER J.L. - Estimating service lives of organic vapor cartridges III: Multiple vapors at all humidities. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4 (2007), pp. 363 - 374.
- [14] GALLAND B., DEMEY T. - Efficacité des capteurs de saturation de cartouche de masques épurants pour les vapeurs de solvants organiques - *Hygiène et Sécurité du Travail*, 2010, 221, ND 2337, pp. 17 - 24.