



Contribution au développement d'un procédé de lavage chimique compact. Traitement du sulfure d'hydrogène par le chlore à l'échelle semi-industrielle et de COV odorants par oxydation avancée ozone/péroxyde d'hydrogène à l'échelle du laboratoire.

Pierre-François Biard

► **To cite this version:**

Pierre-François Biard. Contribution au développement d'un procédé de lavage chimique compact. Traitement du sulfure d'hydrogène par le chlore à l'échelle semi-industrielle et de COV odorants par oxydation avancée ozone/péroxyde d'hydrogène à l'échelle du laboratoire.. Génie des procédés. Université Rennes 1, 2009. Français. <tel-00541110>

HAL Id: tel-00541110

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00541110>

Submitted on 29 Nov 2010

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.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

École Doctorale Sciences de la matière

présentée par

Pierre-François Biard

préparée à l'Unité Mixte de Recherche CNRS 6226
Laboratoire Sciences Chimiques de Rennes
Équipe Chimie et Ingénierie des Procédés
École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

**Contribution au
développement d'un
procédé de lavage
chimique compact.
Traitement du sulfure
d'hydrogène par le chlore à
l'échelle semi-industrielle et de
COV odorants par oxydation
avancée O_3/H_2O_2 à l'échelle du
laboratoire.**

**Thèse soutenue à l'ENSCR
le 20 Novembre 2009**

devant le jury composé de :

Marie-Hélène MANÉRO

Professeur à l'Université de Toulouse III /
rapporteuse

Diane THOMAS

Chargée de Cours à la Faculté Polytechnique de
Mons (Belgique) / *rapporteuse*

Abdeltif AMRANE

Professeur à l'Université de Rennes I / *président*

Éric DUMONT

Maître de Conférences à l'Université de Nantes /
examineur

Christophe RENNER

Directeur de Programme à Anjou Recherche (Veolia
Environnement) / *examineur*

Annabelle COUVERT

Professeur à l'École Nationale Supérieure de
Chimie de Rennes / *directrice de thèse*

Même quand on ne trouve rien, on renifle l'odeur de la vérité qui se cache.

Jean Rostand

REMERCIEMENTS

La rédaction de la thèse est le fruit de nombreux mois d'efforts, d'expérimentations, de réflexions, d'analyses, mais aussi parfois de désillusions ou de succès. Même si le résultat de cet exercice reste individuel, il n'aurait jamais pu être réalisé sans de nombreuses personnes, qui de manière plus ou moins importante, ont contribué au bon déroulement de ces trois années.

Cette thèse de l'Université de Rennes 1 a été réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE accordée par l'ANRT en 2006 et est donc le résultat d'une collaboration fructueuse entre un partenaire industriel, Anjou Recherche, le centre de recherche sur l'eau de Veolia Environnement, et un partenaire académique, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. Mes premiers remerciements sont ainsi destinés à Messieurs Hervé Suty et Pierre Le Cloirec, respectivement directeurs d'Anjou Recherche et de l'ENSCR. Que Messieurs Emmanuel Trouvé et Jean Cantet, chefs de département chez Anjou Recherche, ainsi que Monsieur Dominique Wolbert, Directeur de l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés de l'UMR CNRS 6226, soient également chaleureusement remerciés pour mon intégration dans leurs équipes.

Je tiens aussi à remercier les membres du Jury, Diane Thomas, Marie-Hélène Manéro, Éric Dumont et Abdeltif Amrane, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de figurer dans ce jury, pour leur lecture attentive du manuscrit, pour les nombreuses heures passées et la pertinence de leurs remarques sur le travail effectué.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de bénéficier de la part des membres de mon comité de pilotage d'une écoute attentive et toujours bienveillante, de nombreux conseils et d'une confiance sans faille. Je remercie ainsi chaleureusement Annabelle Couvert, Professeur à l'ENSCR et directrice de thèse, pour son soutien permanent, sa gentillesse et sa disponibilité. Je souhaite aussi remercier Monsieur Christophe Renner, Directeur du Programme « Traitement des Gaz et des Odeurs » chez Anjou Recherche, pour avoir toujours écouté et répondu à mes besoins et fait tout son possible pour m'intégrer au sein de l'équipe malgré l'éloignement, et Monsieur Jean-Pierre Levasseur, Expert à la Direction Technique de Veolia Eau, pour son regard averti et pragmatique. J'espère que nous pourrons poursuivre cette collaboration fructueuse.

Bien que peu présent dans les locaux d'Anjou Recherche, de nombreuses personnes ont contribué à la réalisation de la thèse. Sont ainsi remerciés Isabelle Charron, Julien Gouello, Philippe Zozor, Sébastien Bassivière, Flora Gerfaud, Florence Ducray, Denis Jacquin, Florencio Martin et Nadine Mailfait. Merci également à Romuald Malin pour sa patience à mon égard lors de la mise en route du pilote de St Fons en début de thèse, ainsi qu'à Ali Sylla et Patrick Riva pour leur aide dans la conception du pilote de laboratoire.

Côté ENSCR, une dédicace spéciale à mon zouzou, pour ce face-to-face magistral de trois années, mon Ben, pour la petite habitude matinale, entre autres choses, et Soussou... Merci également à Guillaume, Pierre, Thomas, Pascal, Minh Duc, Hayat, Ptit Ben, Derradji, Abdellah et aux anciens Gaël le canari, Ludo, Émilie, Aurélie, Nicolas, Ronan, Cédric, Nolwenn et Célia pour les bons moments passés au labo ou ailleurs. Merci à Valérie pour son aide et les franches rigolades le midi et aux permanents.

Je n'oublie pas celles qui m'ont aidé pendant les manipulations, mes stagiaires efficaces Marie-Alix et Adèle ainsi que Marguerite Lemasle, Isabelle Soutrel et Lucile Bidel. Merci également à Dominique Allaire et Lionel Leforestier pour leur disponibilité lors de l'installation du pilote à l'ENSCR et Christine Bauger, car un bureau propre, c'est bien !

Le mot de la fin sera pour toi, Marie, pour ton soutien et ta présence rassurante et indispensable à mes côtés.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I - État de l'art sur le traitement des odeurs et des COV par lavage chimique	5
I. Introduction	6
II. Nuisances olfactives et COV	6
II.1. Présentation générale	6
II.2. Impact des COV et des nuisances olfactives	7
II.3. Aspect réglementaire concernant les rejets	8
II.4. Sources de COV et examen des sources principales de pollutions odorantes	9
III. La métrologie des odeurs et COV	12
III.1. L'analyse physico-chimique	13
III.2. L'analyse olfactométrique	16
IV. Les méthodes de traitement curatives	19
IV.1. Introduction	19
IV.2. Présentation des différentes techniques de récupération	20
IV.3. Présentation des différentes techniques de dégradation	21
IV.4. Choix d'une technique de traitement	22
IV.5. Coûts et performances	24
IV.6. Les techniques émergentes	26
IV.7. Conclusion	28
V. Principe et théorie de l'absorption physique	29
V.1. Principe de l'absorption	29
V.2. Transfert de masse en phase homogène	29
V.3. Transfert de masse entre une phase gazeuse et une phase liquide	30
V.4. L'absorption avec réaction chimique	34
V.5. Présentation et caractéristiques des contacteurs gaz-liquide	38
VI. Intensification des procédés d'absorption. Procédé Aquilair PlusTM	42
VI.1. Quelques exemples de procédés intensifs de transfert	42
VI.2. Transfert de matière et hydrodynamique dans l'Aquilair Plus TM	47
VI.3. Conclusion - Comparaison des contacteurs intenses	48
VII. Les solutions de lavage oxydantes employées en lavage chimique	49
VII.1. Introduction	49
VII.2. Le chlore	51
VII.3. Le peroxyde d'hydrogène	53
VII.4. L'ozone	54

VII.5. Les Procédés d'Oxydation Avancée	63
VIII. Conclusion	68
Chapitre II - Étude de l'élimination du sulfure d'hydrogène par le procédé Aquilair PlusTM à l'échelle semi-industrielle	
I. Introduction	70
II. Matériel et méthodes	71
II.1. Description de l'installation et de son fonctionnement	71
II.2. Contacteur	73
II.3. Régulation	74
II.4. Analyses et mesures	74
III. Mise en place et optimisation de la régulation	75
IV. Résultats avec la configuration tassée	76
IV.1. Étude de la perte de charge	76
IV.2. Étude de l'efficacité	76
V. Résultats avec la configuration aérée	78
V.1. Perte de charge	78
V.2. Influence des conditions hydrodynamiques sur l'efficacité	79
V.3. Influence des conditions chimiques	81
V.4. Influence de la concentration d'entrée du sulfure d'hydrogène	82
VI. Modélisation du transfert de H₂S avec la configuration aérée	83
VI.1. Vérification des valeurs des constantes de vitesse apparentes de Bonnin (1991)	83
VI.2. Détermination du flux transféré dans le procédé Aquilair Plus TM	86
VI.3. Détermination de l'abattement	88
VI.4. Simulation de la perte de charge et de l'efficacité	91
VII. Consommation en réactifs (javel et soude)	92
VIII. Conclusion	93
Chapitre III - Traitement du DMDS par lavage chimique compact avec le procédé peroxone	
I. Introduction	96
II. Matériel et méthodes	97
II.1. Étude de la cinétique d'oxydation apparente du DMDS par l'ozone	97
II.2. Lavage chimique du DMDS dans le procédé Aquilair Plus TM	98
II.3. Techniques analytiques	102

III. Hydrodynamique et transfert de matière dans le procédé Aquilair Plus™ au laboratoire	105
III.1. Détermination du coefficient volumique de transfert côté gaz	105
III.2. Détermination de l'aire interfaciale	105
III.3. Détermination du coefficient volumique de transfert côté liquide	106
IV. Détermination de la constante cinétique apparente de réaction du DMDS avec l'ozone	108
IV.1. Détermination des stoechiométries apparentes	108
IV.2. Détermination de la constante cinétique relative	109
IV.3. Évaluation de la constante cinétique d'ozonation directe du DMDS	112
V. Élimination du DMDS dans le procédé Aquilair Plus™ à l'eau et au peroxyde d'hydrogène	113
V.1. Absorption physique dans l'eau du réseau	113
V.2. Influence du pH et de l'ajout de peroxyde d'hydrogène	114
VI. Lavage du DMDS par le procédé peroxone avec le mode 1	116
VI.1. Étude du transfert de l'ozone dans l'eau	116
VI.2. Étude du transfert en présence de peroxyde d'hydrogène	117
VI.3. Conclusion sur le mode 1	118
VII. Lavage du DMDS par le procédé peroxone avec le mode 2	119
VII.1. Étude du transfert de l'ozone dans l'eau dans les mélangeurs statiques	119
VII.2. Étude du transfert de l'ozone dans une solution de peroxyde d'hydrogène	121
VII.3. Étude de l'abattement du DMDS à l'ozone sans peroxyde d'hydrogène	126
VII.4. Étude de l'abattement en couplant ozone et peroxyde d'hydrogène	126
VII.5. Conclusion sur le mode 2	127
VIII. Élimination du DMDS par couplage O_3/H_2O_2 avec le mode 3	128
VIII.1. Transfert de l'ozone dans la colonne à bulles	128
VIII.2. Traitement du DMDS à l'ozone	134
VIII.3. Traitement du DMDS en couplant ozone et peroxyde d'hydrogène	138
VIII.4. Traçage des radicaux dans le laveur	141
VIII.5. Conclusion sur le mode 3	150
IX. Conclusion	151
Chapitre IV - Mise en place du procédé semi-continu : recyclage de la solution de lavage	152
I. Introduction	153
II. Matériel et méthodes	155
II.1. Présentation du pilote de traitement	155

II.2.	Étude de la distribution des temps de séjour _____	157
II.3.	Méthodes d'analyse _____	158
III.	Distribution des temps de séjour dans la colonne à bulles (compartiment C3) _____	160
III.1.	Introduction _____	160
III.2.	Principe de la distribution des temps de séjour _____	160
III.3.	Résultats _____	162
III.4.	Conclusion _____	164
IV.	Transfert de l'ozone dans la colonne à bulles (compartiment C3) _____	165
IV.1.	Étude du transfert sans peroxyde d'hydrogène _____	165
IV.2.	Étude du transfert en présence de peroxyde d'hydrogène _____	170
V.	Étude de l'abattement des COV à l'eau en circuit ouvert _____	177
V.1.	Traitement des composés neutres _____	177
V.2.	Traitement de l'acide butyrique et de la triméthylamine _____	180
VI.	Traitement des COV en circuit fermé avec et sans oxydants _____	182
VI.1.	Traitement des composés neutres _____	182
VI.2.	Traitement de la triméthylamine _____	185
VII.	Influence des concentrations de peroxyde d'hydrogène et d'ozone sur les performances du procédé _____	186
VII.1.	Évolution du profil de concentration du peroxyde d'hydrogène dans le procédé _____	187
VII.2.	Évolution du profil de concentration de l'ozone dans le procédé _____	188
VII.3.	Évolution du profil de concentration des COV dans le procédé _____	190
VIII.	Conclusion _____	199
VIII.1.	Transfert de l'ozone dans la colonne à bulles en présence de peroxyde d'hydrogène _____	199
VIII.2.	Traitement des COV dans le procédé semi-continu _____	199
VIII.3.	Optimisation de l'abattement _____	201
	Conclusion générale _____	202
	Références bibliographiques _____	209
	Annexe 1 _____	221
	Annexe 2 _____	224
	Annexe 3 _____	227
	Publications et communications _____	228

NOTATIONS ET ACRONYMES

Notation ou Acronyme	Définition	Unité
a/a^0	Aire interfaciale par unité de volume de liquide / réacteur	$m^2.m^{-3}$
A	Taux d'absorption	Adimensionnel
AB	Acide butyrique	
A_p	Surface spécifique d'un garnissage	$m^2.m^{-3}$
BTA	Butyraldéhyde	
BTOL	Butan-1-ol	
CB	Colonne à Bulles	
C_i ou $[i]$	Concentration d'un composé i	Variable
COV	Composé Organique Volatil	
Da	Nombre de Damköhler	Adimensionnel
DMDS	Diméthyldisulfure	
d_B	Diamètre des inclusions	m
dN	Flux élémentaire de polluant transféré	$mol.s^{-1}$
dV	Volume élémentaire de réacteur	m^3 ou L
D_{col}	Diamètre de la colonne (conduite)	m
$D_{i,m}$	Coefficient de diffusion de i dans le milieu m	$m^2.s^{-1}$
D_p	Diamètre d'un garnissage	m
DOT	Dose d'ozone transférée	$mol.L^{-1}$
DTS	Distribution des Temps de Séjour	
E	Coefficient d'accélération de transfert de masse	Sans unité
Eff_i	Efficacité de transfert ou abattement	%
f_{HO°	Taux d'oxydation d'un composé par la voie radicalaire	Adimensionnel
F_i	Flux d'un composé (transféré, consommé, etc.)	$mol.h^{-1}$ ou $mol.s^{-1}$
F_p	Facteur de garnissage	m^{-1}
G	Débit massique du gaz	$kg.h^{-1}$ ou $kg.s^{-1}$
G_m	Débit molaire du gaz	$mol.h^{-1}$ ou $mol.s^{-1}$
H_i	Constante de Henry de i	$Pa.m^3.mol^{-1}$
H_i'	Constante de Henry adimensionnelle de i	$(mol.L^{-1})/(mol.L^{-1})$
H_r	Hauteur du réacteur	m
Ha	Nombre de Hatta	Adimensionnel
HUT	Hauteur d'une Unité de Transfert	m
k_{ij}	Constante cinétique de la réaction de i et j	$L.mol^{-1}.s^{-1}$
k_G	Coefficient de transfert de film côté gaz	$m.s^{-1}$
k_{Ga}^0	Coefficient volumique de transfert de film côté gaz	s^{-1}
k_L	Coefficient de transfert de film côté liquide	$m.s^{-1}$
k_{La}^0	Coefficient volumique de transfert de film côté liquide	s^{-1}
Ka	Constante d'acidité	Sans unité
K_G	Coefficient de transfert global côté gaz	$m.s^{-1}$
K_L	Coefficient de transfert global côté liquide	$m.s^{-1}$
L	Débit massique du liquide	$kg.h^{-1}$ ou $kg.s^{-1}$
L_m	Débit molaire du liquide	$mol.h^{-1}$ ou $mol.s^{-1}$
L/G	Rapport des débits massiques de liquide et de gaz	$kg.kg^{-1}$
m_i	Constante de Henry relative aux fractions molaires	Adimensionnel
MEC	Méthyléthylcétone	
M_i	Masse molaire de i	$g.mol^{-1}$
N	Flux de polluant transféré	$mol.s^{-1}$
P	Pression du gaz	Pa ou bar

Notation ou Acronyme	Définition	Unité
POA	Procédé d'Oxydation Avancée	
p	Pression partielle	Pa ou bar
Q _G	Débit volumique du gaz	Nm ³ .h ⁻¹ ou m ³ .h ⁻¹
Q _L	Débit volumique du liquide	m ³ .h ⁻¹ ou L.h ⁻¹
Q _{O₃}	Débit volumique du flux d'ozone gazeux	Nm ³ .h ⁻¹ ou m ³ .h ⁻¹
R	Rapport réaction transfert	Adimensionnel
R	Constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R _{ct}	Rapport des concentrations en HO ^o sur O ₃	mol.L ⁻¹ /mol.L ⁻¹
RP	Réacteur Piston	
RPA	Réacteur Parfaitement Agité	
S _{col}	Section du contacteur	m ²
T	Température	K
T _m	Taux de mouillage d'un garnissage	m ² .s ⁻¹
TT	Taux de traitement en ozone	g.m ⁻³
TMA	Triméthylamine	
U _{SG}	Vitesse superficielle du gaz	m.s ⁻¹
U _{SL}	Vitesse superficielle du liquide	m.s ⁻¹
V	Volume du réacteur	m ³
VLE	Valeur Limite d'Exposition	ppmv
VME	Valeur Moyenne d'Exposition	ppmv
X	Demande immédiate en ozone	mol.L ⁻¹
Z	Rapport concentration diffusion	Adimensionnel
ΔP	Perte de charge	Pa ou mbar
ΔP/L	Perte de charge par unité de longueur	Pa.m ⁻¹ ou mbar.m ⁻¹
% transfert	Pourcentage de transfert d'un composé	%
Lettres grecques		
δ _G	Épaisseur du film gazeux	m
δ _L	Épaisseur du film liquide	m
ε	Indice de vide	Adimensionnel
ε _G	Rétention gazeuse	Adimensionnel
ε _L	Rétention liquide	Adimensionnel
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
σ _p	Tension superficielle du garnissage	N.m ⁻¹
τ	Temps de séjour	s
γ	Stœchiométrie de la réaction vis-à-vis de B	Sans unité
φ	Flux molaire du polluant à l'interface	mol.s ⁻¹ .m ⁻²
φ _j	Flux total du composé j transféré par diffusion	mol.s ⁻¹ .m ⁻²
Indices		
air	Relatif à l'air	
CB	Relatif à la colonne à bulles	
diss	Relatif à la réaction de dissociation de H ₂ S	
dissous	Relatif à l'ozone dissous	
E	À l'équilibre	
e	Relatif à l'entrée	
eau	Relatif à l'eau	
et	Relatif à l'étalonnage	
F	Relatif à un fluide	

Notation ou Acronyme	Définition	Unité
G laveur lu L m N o ox s réel rota	Relatif au gaz Relatif au laveur Relatif à une lecture (débitmètre) Relatif au liquide Relatif au milieu m Relatif aux conditions normales de température et de pression Global (« overall ») Relatif à la réaction d'oxydation d'H ₂ S Relatif à la sortie Relatif au débit réel (correction avec rotamètre) Relatif au rotamètre	
Exposants		
* 0 i j	Relatif à l'interface Relatif au volume du réacteur Relatif au composé i Relatif au composé j	

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Contexte de l'étude

De nombreuses activités anthropiques sont à l'origine de l'émission dans l'atmosphère de Composés Organiques Volatils (COV) mais aussi de composés inorganiques comme l'ammoniac ou le sulfure d'hydrogène. Les activités concernées sont souvent liées à la manipulation, le stockage ou la transformation de déchets organiques solides ou liquides (équarrissage, compostage, épuration des eaux usées, élevage agricole, etc.). Les caractéristiques principales de ce type de pollution sont l'occurrence d'un spectre large de composés de tailles moléculaires modérées et de natures chimiques différentes, ainsi que leur concentration relativement faible. Ainsi, les composés incriminés sont en général particulièrement odorants et peuvent provoquer des nuisances importantes pour les riverains et le personnel. De plus, la nocivité des COV est de plus en plus démontrée, contraignant les législateurs à établir des réglementations afin de limiter ces nuisances.

Différents procédés s'offrent aux exploitants pour tenter de réduire les nuisances olfactives. Parmi eux, le lavage chimique, qui repose sur le transfert des polluants dans une phase liquide, la plus souvent aqueuse, puis leur dégradation par une réaction chimique, fait figure de technologie concurrentielle. Le transfert s'effectue dans des contacteurs gaz-liquide permettant d'obtenir une bonne intimité entre le gaz et le liquide afin de favoriser les échanges de matière. Le plus souvent, des colonnes dites « garnies », c'est-à-dire remplies d'un garnissage autour duquel le liquide s'écoule, sont sélectionnées. Simplicité de mise en œuvre, efficacité élevée lorsque correctement dimensionnée et savoir faire ancien sont leurs principaux atouts. En revanche, en raison des temps de séjour relativement élevés mis en œuvre, de l'ordre de 1 à 2 s, la construction d'ouvrages de tailles souvent importantes est nécessaire.

Problématique

Pour tenter de réduire la taille des laveurs, un nouveau contacteur a été développé par Anjou Recherche (Veolia Environnement) et l'ENSCR. Il consiste en une structure en acier tissée, très aérée, insérée dans une conduite verticale. Le gaz circule à vitesse élevée ($> 12 \text{ m.s}^{-1}$) afin de réduire le diamètre de la colonne et d'entraîner énergétiquement le liquide à co-courant. Les collisions de la phase liquide contre le garnissage provoquent une dispersion élevée sous forme de gouttelettes. Cette dispersion importante combinée à l'agitation des deux phases favorise le transfert de matière, diminuant ainsi la longueur de contact nécessaire. La réduction des trois dimensions du laveur offre une grande compacité au procédé. L'énergie cinétique importante du gaz engendre bien entendu une augmentation des pertes de charge linéaires par rapport aux garnissages classiques. Toutefois, la diminution de la longueur opérationnelle de contact compense partiellement cette augmentation. La perte de charge totale reste donc modérée.

Une précédente étude de thèse à l'échelle du laboratoire a permis de montrer une bonne efficacité pour le traitement de l'ammoniac à pH acide et de composés soufrés réduits (H_2S , CH_3SH) en présence de chlore à pH basique. Des abattements supérieurs à 99% peuvent être obtenus en adaptant les conditions chimiques de lavage. Un pilote de taille semi-industrielle a dès lors été dimensionné et exploité sur une station d'épuration pour le traitement d' H_2S . Les premiers résultats se sont avérés décevants puisque les abattements les plus élevés mesurés étaient de 90% avec une perte de charge pourtant proche du laboratoire. L'explication avancée repose sur la diminution significative des effets de paroi à l'échelle semi-industrielle, le taux de vide et la structure ayant été conservés par rapport au laboratoire.

Le premier objectif de cette étude a donc été de poursuivre les essais à l'échelle semi-industrielle en modifiant la structure du garnissage pour tenter de gagner en efficacité.

Par ailleurs, les bonnes efficacités de transfert dénotées sur l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène ont été obtenues par la mise en place de réactions chimiques dans la solution de lavage afin de maintenir la force motrice de transfert, voire de l'accélérer. Deux types de réactions chimiques sont couramment utilisés : les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydation. Cependant, les réactions acido-basiques ne peuvent être implémentées que dans le cas du traitement de composés acides ou basiques (cas de l'ammoniac et de H_2S). En outre, les oxydants classiques, tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou le permanganate de potassium sont très sélectifs vis-à-vis des COV. En effet, les cinétiques mises en jeu peuvent varier de manière très importante selon le composé à traiter.

Dans l'optique d'appliquer le procédé au traitement des COV, un oxydant peu sélectif et très réactif vis-à-vis des COV est requis. La solution retenue est l'utilisation du radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ qui présente ces caractéristiques. Compte tenu de sa réactivité importante, il doit être préparé directement dans la solution de lavage par un Procédé d'Oxydation Avancée (POA). De nombreux POA sont envisageables, toutefois, le procédé peroxone combinant deux oxydants en solution, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, a été sélectionné. L'ozone étant produit en phase gazeuse, une étape supplémentaire de transfert gaz-liquide est nécessaire.

Le second objectif de l'étude a ainsi été de tester le procédé pour l'abattement des COV et de proposer une solution de lavage adaptée à cette problématique.

Organisation de l'étude

Le premier chapitre de ce manuscrit établit un état de l'art du traitement des odeurs et COV par lavage chimique, en présentant les théories indispensables à la compréhension et description des phénomènes chimiques et physiques mis en jeu. L'accent est mis sur les différents contacteurs couramment utilisés et notamment ceux issus de l'intensification des procédés.

Le deuxième chapitre concerne la poursuite des essais à l'échelle semi-industrielle du procédé. Une modification de la structure du garnissage est apportée afin de compenser la diminution des effets de paroi. L'influence de différentes conditions opératoires est testée puis un modèle est proposé afin de corrélérer l'abattement du sulfure d'hydrogène dans ces conditions.

Dans le chapitre III, l'abattement d'un composé de référence, le diméthyldisulfure, dans le contacteur de laboratoire avec le procédé peroxone est présenté. Ces essais sont réalisés **sans recirculation de la solution de lavage**. Trois configurations de mise en œuvre des réactifs sont ainsi testées. Un traceur de radicaux, le pCBA est ajouté afin d'étudier la production des radicaux hydroxyles dans la configuration retenue.

Enfin, dans le chapitre IV, **la recirculation de la solution de lavage est mise en œuvre**. L'application du procédé est finalement étendue à plusieurs COV, caractéristiques des effluents de compostage, appartenant à différentes familles (acide butyrique, triméthylamine, méthyléthylcétone, butyraldéhyde et butan-1-ol).

*CHAPITRE I - ÉTAT DE L'ART SUR LE TRAITEMENT DES
ODEURS ET DES COV PAR LAVAGE CHIMIQUE*

I. INTRODUCTION

Le développement d'un nouveau procédé de traitement des effluents gazeux exige la connaissance du contexte global. L'étude bibliographique réalisée présente la problématique actuelle des odeurs et des Composés Organiques Volatils (COV) et dresse un état de l'art sur les caractéristiques de ces nuisances, la réglementation en vigueur ainsi que les technologies d'analyse et de traitement disponibles. Ces données sont confrontées en termes d'avantages, inconvénients, coûts et domaines d'application.

La technique de traitement par lavage chimique sera particulièrement détaillée. Les données théoriques indispensables à la compréhension des mécanismes mis en jeu et au dimensionnement des laveurs seront largement abordées. Les technologies émergentes visant à réduire la taille des installations seront présentées. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur le procédé Aquilair PlusTM, objet de cette étude. Nous présenterons alors les résultats d'une étude préliminaire relative aux paramètres hydrodynamiques et au transfert de masse sur le contacteur de laboratoire.

Un des objectifs principaux de la thèse étant de développer une solution de lavage adaptée au traitement des COV, les différentes solutions de lavage couramment rencontrées seront décrites. La solution visée repose sur l'utilisation d'un Procédé d'Oxydation Avancée (POA) mettant en œuvre l'ozone (O₃) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Les données théoriques et techniques relatives à ces réactifs seront donc présentées.

II. NUISANCES OLFACTIVES ET COV

II.1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

II.1.1. Les Composés Organiques Volatils

Le droit français, dans la circulaire du 26 mars 1993, définit les COV comme des « substances organiques contenant du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates ». Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur à pression et température ambiante [Le Cloirec, 2004].

Cette définition plutôt ambiguë est complétée par un critère physique dans la directive européenne 1999/13/CE : la pression de vapeur saturante d'un COV doit être supérieure à 10 Pa à 20 °C et à pression atmosphérique. Notons qu'aux USA, le seuil retenu pour la pression de vapeur est plus faible, à savoir 0,13 Pa. Par ailleurs, il doit présenter une longévité et réactivité suffisantes dans l'atmosphère pour pouvoir participer à des réactions photochimiques.

Le méthane est exclu des COV de par sa provenance de rejets agricoles et naturels, mais aussi parce qu'il ne participe pas aux réactions photochimiques de l'atmosphère. Le terme de COV Non Méthanique est

parfois employé (COVNM). Les COV regroupent donc une très grande diversité de produits organiques de poids moléculaires suffisamment faibles pour passer à l'état de vapeur (et donc de nombreux solvants) : hydrocarbures saturés ou insaturés, hydrocarbures aromatiques et chlorés, esters, cétones, aldéhydes, amines, composés soufrés et azotés, acides gras volatils, composés halogénés, etc. [Popescu et al., 1998].

II.1.2. L'odeur

À la différence des COV, l'odeur en tant que telle n'a pas d'existence matérielle. Il s'agit d'une sensation résultant de la stimulation du système olfactif par des substances chimiques à l'état gazeux appelées molécules odorantes [Rognon et Pourtier, 2000]. Les molécules odorantes ont en général un poids moléculaire faible ($< 300 \text{ g.mol}^{-1}$) et sont un sous-ensemble des COV et des composés inorganiques volatils [Le Cloirec, 2002].

L'olfaction mettant en jeu à la fois des mécanismes physico-chimiques (interaction des molécules odorantes avec les neurorécepteurs situés dans la muqueuse olfactive), physiologiques (codage et transport de l'information) et psychologique (interprétation), l'appréciation de cette sensation présente souvent une variabilité importante. La notion d'odeur est donc particulièrement subjective et il est délicat de caractériser de manière fiable une nuisance olfactive. De plus, on perçoit souvent des mélanges de composés odorants, ce qui complique l'étude car des phénomènes de synergie ou d'inhibition sont mis en jeu [Thomas-Danguin, 1997]. Il n'existe donc pas de corrélation entre la grandeur de la sensation et les concentrations des molécules odorantes [Martin et Laffort, 1991].

Deux notions permettent de caractériser les problèmes d'odeur : l'odorité qui est la propriété que possède un corps ou un mélange d'avoir une odeur, c'est-à-dire d'être un stimulus olfactif, et la gêne qui est le caractère attribué à une odeur soit pour sa qualité odorante, soit pour la fréquence avec laquelle elle est perçue [Rognon et Pourtier, 2000]. En dessous d'une certaine concentration appelée le seuil de perception, les odeurs ne sont plus perceptibles par 50% de la population.

II.2. IMPACT DES COV ET DES NUISANCES OLFACTIVES

II.2.1. Impact des COV

La pollution due aux émissions de COV peut être approchée de manière globale suivant ses effets directs ou indirects sur l'homme et le milieu récepteur.

Les effets directs des COV sur la santé sont divers. Ils possèdent un pouvoir irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires variable selon le composé. Ils peuvent également entraîner différentes pathologies telles que des troubles cardiaques, digestifs et du système nerveux ainsi que des maux de tête. De plus, ils peuvent être cancérigènes, tératogènes et mutagènes par inhalation ou contact avec la peau. Les pathologies observées dépendent de la durée, de la fréquence et des concentrations d'exposition (toxicité

chronique ou aiguë). L'impact sur le milieu naturel est également important. En 1998, l'ouvrage de Le Cloirec est revenu avec précision sur tous ces effets directs dans le chapitre 6.

Afin de protéger les individus en contact avec de telles substances, des valeurs guides de concentration dans les ambiances de travail ont été définies :

- la VLE : Valeur Limite d'Exposition, qui est la teneur maximale ne pouvant être dépassée pendant plus de 15 minutes. Elle vise à prévenir les effets toxiques aigus chez les travailleurs.
- la VME : Valeur Maximale d'Exposition, qui est la teneur pondérée pour 8h/j et 40h/semaine de travail. Elle vise essentiellement à protéger les travailleurs des effets de l'exposition chronique en ambiance de travail.

Concernant les effets indirects, les COV contribuent à l'accroissement de la concentration en ozone dans la basse atmosphère (troposphère) par dérèglement du cycle de Chapman. Bien que la présence d'ozone soit indispensable dans la haute atmosphère, ses conséquences dans la troposphère sont dramatiques. En effet, l'ozone est un gaz à effet de serre notoire et engendre de nombreux effets indésirables sur la santé et l'environnement. Certains COV ont également une influence directe sur l'effet de serre, notamment les chlorofluorocarbures (CFC) [Popescu et al., 1998].

II.2.2. Impact des nuisances olfactives

Étant directement perceptibles, les nuisances olfactives sont parmi les pollutions les plus mal acceptées par les populations avec les poussières et le bruit. Pourtant, les concentrations mesurées sont généralement de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$ et les odeurs ne présentent pas, en général, de réels dangers pour la santé. En effet, celles-ci sont considérées comme gênantes, pour une population donnée, à partir de concentrations en composés émissifs généralement situées en deçà des seuils de toxicité. Par contre, l'amplification psychologique de la gêne peut prendre un caractère insupportable et divers impacts physiologiques et psychologiques sont alors observés [Popescu et al., 1998]. Ainsi, pour le confort des riverains et l'image de l'émetteur, elles doivent être combattues.

II.3. ASPECT RÉGLEMENTAIRE CONCERNANT LES REJETS

La France a affirmé sur la scène internationale son intention de réduire significativement ses rejets de COV à travers les protocoles de Genève (1991) et Göteborg (1999). Pour respecter ses engagements, elle a mis en place une réglementation renforcée par des directives européennes.

L'article L-220-2 du Code de l'Environnement mentionne que : « Constitue une pollution atmosphérique au sens du présent titre l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives »

[Malan et Pourtier, 2001 ; Prat, 2004 ; ADEME, 2005]. Toutefois, dans les textes européens (Directive 99/13/CE), les odeurs restent une nuisance alors que les COV sont des composés réglementés.

Des dispositions particulières concernent les sources fixes (installations industrielles) de pollution atmosphérique. L'action entreprise dans ce domaine est menée au travers de la réglementation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) (loi du 19 juillet 1976). Cette réglementation impose des valeurs limites ou des objectifs de réduction aux installations susceptibles de générer des nuisances ou des risques pour l'environnement. En fonction des inconvénients qu'elles occasionnent, les installations sont soumises à déclaration (impact limité) ou autorisation (impact plus conséquent) par la préfecture. La demande d'autorisation, qui comprend notamment une étude d'impact et une étude des dangers, fait l'objet d'une enquête publique et de plusieurs consultations [ADEME, 2005].

L'arrêté du 2 février 1998 apporte quelques précisions sur les rejets des ICPE soumises à autorisation. « Les poussières, gaz polluants ou odeurs sont dans la mesure du possible captés à la source et canalisés ». Il est recommandé l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, dans le respect de la qualité des milieux naturels [INERIS, 2009]. D'après l'arrêté du 29 mai 2000, si le flux horaire total d'un rejet dépasse 2 kg.h^{-1} , la valeur limite exprimée en carbone total de la concentration globale de l'ensemble des composés est de 110 mg.m^{-3} . Dans le cas de l'utilisation d'une technique d'oxydation pour l'élimination des COV ayant un rendement d'épuration supérieur à 98%, cette valeur est abaissée à 20 mg.m^{-3} .

Il n'existe pas de valeur limite pour les rejets odorants, toutefois, le préfet fixe par arrêté « le débit d'odeur des gaz émis à l'atmosphère par l'ensemble des sources odorantes canalisées, canalisables et diffuses, à ne pas dépasser. Le débit d'odeur est défini conventionnellement comme le produit du débit d'air rejeté (en $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) par le niveau (ou concentration) d'odeur. Le niveau d'odeur correspond au facteur de dilution qu'il faut appliquer à un effluent pour qu'il ne soit plus ressenti comme odorant par 50% des personnes constituant un échantillon de population ». Les débits d'odeur à ne pas dépasser ne garantissent pas l'absence de nuisance olfactive dans le milieu récepteur.

Notons qu'il existe des décrets et arrêtés spécifiques ainsi que des solutions proposées pour certaines activités (papeterie, combustion...) [INERIS, 2009]. L'ensemble des textes réglementaires sont consultables sur le site internet de Legifrance [Legifrance, 2009].

II.4. SOURCES DE COV ET EXAMEN DES SOURCES PRINCIPALES DE POLLUTIONS ODORANTES

II.4.1. Les sources de COV

Les sources de COV sont très nombreuses et variées (Figure 1). En 2008-2009, au premier rang des émetteurs, on retrouve l'industrie puis les transports, principalement automobiles. Dans l'industrie, les émissions peuvent être dues à l'utilisation de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, dégraissage des métaux, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc, etc.). Sont

également concernées les activités dont les émissions ne sont pas liées à la manipulation de solvants (raffinage du pétrole, utilisation de CFC, production de boissons alcoolisées, de pain, etc.). L'utilisation de produits domestiques (peinture, produits d'entretien, parfums et cosmétiques, tabac, etc.) et de combustibles dans des foyers sont également responsables d'émissions de COV. Par ailleurs, la biomasse est fortement émettrice (forêts). De la fin des années 80 jusqu'à nos jours, on constate une diminution importante de la quantité de COV émise en France. Cette tendance résulte des nombreux efforts faits sur les moyens de transport pour réduire leurs émissions [CITEPA, 2009].

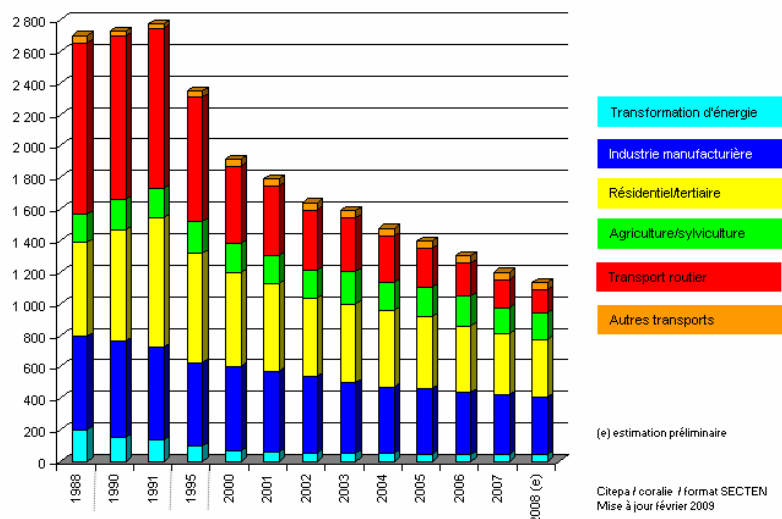


Figure 1. Émission de COVNM en kt.an^{-1} en France métropolitaine [CITEPA, 2009].

II.4.2. Nature des composés odorants

De nombreuses activités agricoles, industrielles et même domestiques sont sources de nuisances olfactives. Il est possible de les classer en deux catégories [Martin et Laffort, 1991] :

- les odeurs provenant de la fermentation aérobie ou anaérobie. Un grand nombre de déchets solides ou liquides, et de substances minérales ou végétales sont susceptibles de se dégrader en libérant des matières volatiles odorantes. Sont ainsi concernés les secteurs de l'élevage, l'équarrissage, le compostage des déchets ménagers, verts ou des boues d'épuration ou encore l'assainissement.
- les odeurs des usines de transformation. C'est le cas de l'industrie chimique, de l'agroalimentaire, des parfums ou de la papeterie.

D'autres types de classifications sont possibles. Les sources naturelles peuvent ainsi être distinguées des sources artificielles ou d'origine anthropique. Globalement, trois familles de composés chimiques sont à l'origine des phénomènes odorants en industrie [Popescu et al., 1998 ; Fitamant, 2001 ; Moletta, 2002] :

- les soufrés réduits : H_2S , mercaptans (RHS), sulfures (RSR'), polysulfures et aromatiques ;
- les azotés : ammoniac, amines légères aliphatiques, amines cycliques (indole, scatole) et des composés comme la pyridine ou la pyrazine ;

- les oxygénés : Acides Gras Volatils (AGV : acide de C1 à C8, avec notamment l'acide butyrique et l'acide valérique), les Alcools, Aldéhydes et Cétones (AAC), et esters.

Famille	Composé	Formule	Odeur caractéristique	Seuil olfactif (mg.m ⁻³)	
				Nagata	Devos et al.
Soufrés	Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	Œuf pourri	0,00058	0,026
	Méthylmercaptan	CH ₃ SH	Choux, ail	0,00014	0,002
	Éthylmercaptan	C ₂ H ₅ SH	Choux décomposé	0,00002	0,003
	Diméthylsulfure	(CH ₃) ₂ S	Légume décomposé	0,0077	0,006
	Diéthylsulfure	(C ₂ H ₅) ₂ S	Ethérée	0,00012	0,001
	Diméthyldisulfure	(CH ₃) ₂ S ₂	Putride	0,009	0,009
Azotés	Ammoniac	NH ₃	Piquant, irritant	1,1	0,36
	Méthylamine	CH ₃ NH ₂	Poisson décomposé	0,045	0,025
	Éthylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	Piquant, ammoniacal	0,086	0,60
	Triméthylamine	(CH ₃) ₃ N	Poisson	0,000079	0,006
	Triéthylamine	(C ₂ H ₅) ₃ N	Ammoniacal	0,023	1,32
Acides Gras Volatils	Acétique	CH ₃ COOH	Vinaigre	0,015	2,5
	Propanoïque	CH ₃ CH ₂ COOH	Vinaigre, sueur	0,0175	0,101
	Butyrique	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Beurre rance, vomis	0,00070	0,014
	Valérique	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	Sueur, transpiration	0,00016	0,020
Aldéhydes et cétones	Formaldéhyde	HCHO	Acre, suffocant	0,62	1,1
	Acétaldéhyde	CH ₃ CHO	Fruit, pomme	0,0029	0,34
	Butyraldéhyde	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	Rance	0,0024	0,028
	Isovaléraldéhyde	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ CHO	Fruit, pomme	0,00036	0,008
	Acétone	CH ₃ COCH ₃	Fruit doux	100	34,7
	2-Butanone	CH ₃ COC ₂ H ₅	Pomme verte	1,32	23,4
Aromatiques	Toluène	φ-CH ₃	Plastique	1,26	5,9
	Indole	C ₈ H ₇ N	Fécal, nauséabond	0,00146	0,0001
	Scatole	C ₉ H ₉ N	Fécal, nauséabond	0,00084	0,003
	Phénol	φ -OH	Désinfectant	0,018	0,42

Tableau 1. Propriétés des principales molécules odorantes [Devos et al., 1990 ; Nagata, 2003].

Le Tableau 1 présente les molécules les plus courantes. Il en ressort une grande variabilité entre les seuils olfactifs déterminés par la méthode japonaise (« Triangle Odor Bag Method »), compilées par Nagata (2003), et les valeurs de diverses provenances compilées par Devos et al. (1990). En réalité, les incertitudes sont toujours très élevées en olfactométrie et certaines méthodes conduisent à sur- ou sous-estimer les seuils olfactifs par rapport à d'autres [Higuchi, 2008 ; Ueno et al., 2008].

En traitement des eaux usées, les émissions gazeuses se composent en général et très majoritairement de sulfure d'hydrogène (H_2S) et dans une moindre mesure de méthylmercaptan (CH_3SH) et d'ammoniac (NH_3) [Bonnin, 1991 ; Gostelow et al., 2001]. Les COV sont présents seulement à l'état de traces. En revanche, les effluents provenant d'activités liées à la manipulation de déchets solides comme l'équarrissage [Nominé, 1979 ; Martin et Laffort, 1991], les sous produits d'animaux [ITERG, 2001], l'élevage [Rappert et Müller, 2005] ou le compostage [Eitzer, 1995 ; Tolvanen et al., 1998 ; Krzymien et al., 1999] présentent une proportion plus équilibrée des diverses familles présentées dans le Tableau 1.

III. LA MÉTROLOGIE DES ODEURS ET COV

En environnement, la métrologie de la pollution atmosphérique repose sur des mesures à la fois dans le milieu émetteur (sources d'émission) et dans le milieu récepteur (le voisinage) [Rognon et Pourtier, 2001]. L'objectif de notre étude étant l'abattement à la source des odeurs, nous allons plus particulièrement nous focaliser sur les mesures dans le milieu émetteur. Globalement, la métrologie des odeurs doit permettre non seulement d'établir un constat initial de la situation, mais aussi d'orienter les essais de traitements et de vérifier leur efficacité. Cependant, la notion d'odeur est très subjective et sa qualification ainsi que sa quantification ne sont pas, *a priori*, des démarches évidentes. Ainsi, deux approches complémentaires sont utilisées [Popescu et al., 1998 ; ADEME, 2005] :

- l'analyse olfactométrique basée sur une évaluation sensorielle, qui cible l'odeur elle-même et en permet une appréciation globale ;
- l'analyse physico-chimique qui cible les molécules responsables de l'odeur et permet l'identification de sa composition tant qualitativement que quantitativement.

Des appareils appelés « nez électroniques » et basés sur la reproduction du système olfactif par des capteurs sont également en développement depuis une vingtaine d'années. Néanmoins leur application dans le domaine de l'environnement reste limitée et cantonnée à des missions de surveillance [ADEME, 2005]. Toutefois, les efforts de recherche mis en œuvre actuellement devraient conduire au développement de produits fiables et complémentaires aux analyses classiques.

III.1. L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

La difficulté de la mesure physico-chimique résulte du fait que l'analyste est potentiellement confronté à plusieurs centaines de composés et que la classification admet une multitude de familles. Il existe donc un nombre conséquent de techniques d'échantillonnage et d'analyse possibles. Les informations fournies par la mesure peuvent être globales (mesure représentative de toute une famille ou d'un marqueur spécifique) ou spécifiques (identification et quantification individuelle de chaque molécule).

III.1.1. Prélèvements pour l'analyse physico-chimique

L'étape du prélèvement est essentielle pour assurer la fiabilité de la mesure. Il peut être réalisé sans concentration dans une ampoule en verre, une poche ou un conteneur métallique (canyster).

Si les concentrations des constituants du mélange gazeux sont inférieures ou proches du seuil de sensibilité de l'appareil de mesure, une préconcentration de l'atmosphère s'impose. Celle-ci peut être réalisée directement au moment du prélèvement en fixant les polluants par transfert gaz-liquide (absorption par barbotage) ou par transfert gaz-solide (adsorption).

III.1.1.1 Prélèvement par barbotage

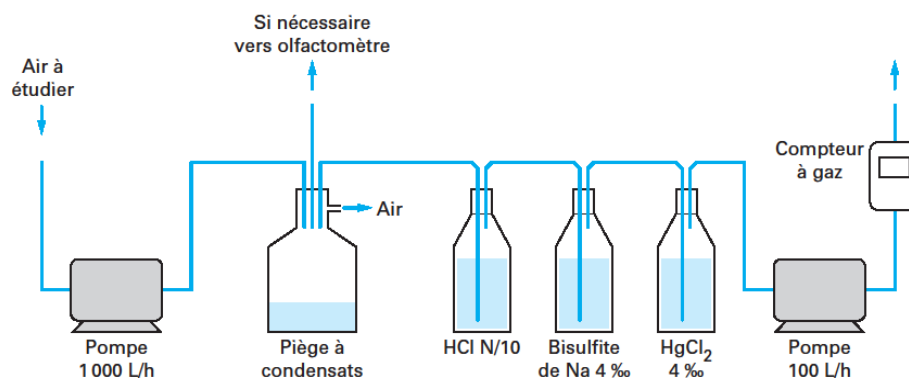


Figure 2. Exemple de montage pour l'échantillonnage de composés odorants par absorption [Rognon et Pourtier, 2001].

Produit à piéger	Solution absorbante
SO ₂	H ₂ O ₂
NH ₃	HCl à 0,1 N ou H ₃ BO ₄ à 0,5%
Amines	HCl à 0,1 N
Aldéhydes et cétones	NaHSO ₃ à 4 ‰
Aldéhydes	DNPH
Acides	Solution alcaline
H ₂ S et mercaptans	HgCl ₂ à 4 ‰

Tableau 2. Solutions absorbantes classiques pour composés odorants [Martin et Laffort, 1991 ; Le Cloirec, 1998].

Le prélèvement par barbotage consiste à transférer ou piéger un composé dans une solution appropriée (Tableau 2) [Maris, 1997]. Le transfert gaz-liquide s'accompagne le plus souvent d'une réaction chimique (réaction acido-basique, complexation, dérivaison avec un réactif organique...). Cette méthode ne présente pas de spécificité pour un composé déterminé mais peut permettre une sélectivité par famille de composés permettant de simplifier l'analyse et d'obtenir une mesure globale. Les composés piégés se trouvent en solution ou sous forme de précipité qui sont ensuite analysés en laboratoire. L'intérêt de la méthode est de concentrer sélectivement les composés ciblés dans un faible volume de liquide. En outre, elle nécessite un investissement faible et un équipement très simple (Figure 2).

III.1.1.2 Prélèvement par adsorption

Le prélèvement par adsorption permet d'obtenir des facteurs de concentration élevés et donc l'analyse de quantités très faibles [Maris, 1997 ; Demeestere et al., 2007]. En raison de sa grande efficacité, de la diversité des adsorbants et de la possibilité d'automatiser les opérations de prélèvement et d'analyse, cette technique est très utilisée pour les composés odorants et plus globalement les COV. Le prélèvement est le plus souvent réalisé en mode dynamique qui consiste à faire passer de grands volumes de gaz au travers d'un lit d'adsorbant. Les composés concentrés sont ensuite désorbés thermiquement ou par extraction à l'aide d'un solvant (type Soxhlet), voire par un fluide supercritique.

III.1.1.3 Prélèvement par micro extraction en phase solide

La micro extraction en phase solide se banalise de plus en plus dans les laboratoires d'analyse de l'air. C'est une technique rapide et facile à mettre en œuvre qui ne nécessite pas de solvant et d'appareil sophistiqué. Les COV sont directement extraits de l'air puis peuvent être désorbés thermiquement et analysés à l'aide d'un chromatographe [Maris, 1997 ; Demeestere et al., 2007]. L'appareillage est semblable à une seringue d'injection constituée d'une fibre de silice fondue, imprégnée d'une phase stationnaire. La fibre est placée dans une aiguille protectrice qui l'isole du milieu ambiant. Par pression du piston, la fibre sort de l'aiguille permettant aux composés organiques de s'y adsorber. Le temps d'équilibre d'adsorption varie entre 2 et 15 minutes. Passé ce délai, la fibre est replacée dans son aiguille par action du piston assurant ainsi une bonne conservation de l'échantillon.

III.1.1.4 Interférences lors du prélèvement

Dans les milieux chargés en poussières (cheminées, extracteurs), il est impératif de se méfier des éventuels dépôts ou colmatage par des particules dans les sacs ou supports [Le Cloirec, 1998]. Des préfiltres peuvent être utilisés sur les lignes de prélèvement avec le risque d'engendrer des pertes de COV par adsorption. Une humidité trop importante peut également biaiser les mesures. En effet, si de l'eau se condense sur une ligne de prélèvement, de nombreux produits polaires peuvent y être retenus.

Il convient également de se méfier de la température, des rayonnements UV du soleil et des oxydants atmosphériques (ozone, NO₂, HO°) qui peuvent dégrader les échantillons. Idéalement, le temps entre le prélèvement et l'analyse doit être minimisé.

III.1.2. Les techniques d'analyse physico-chimique

Il existe une grande variété de techniques disponibles sur le marché. Néanmoins, les techniques chromatographiques sont les plus rencontrées. Elles permettent la séparation puis la détection et la quantification des molécules. D'autres techniques annexes peuvent s'avérer intéressantes dans certains cas particuliers, notamment pour l'analyse globale de famille ou spécifiques de certains composés volatils inorganiques malodorants (H₂S, NH₃). Des ouvrages de référence peuvent être consultés pour compléter ces informations [Maris, 1997 ; Le Cloirec, 1998 ; Popescu et al., 1998].

III.1.2.1 La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Détecteur	Champ d'application
Flame Ionisation Detector (FID)	Quasi universel : COV avec liaison C-H (utilisé également pour les mesures en continu)
Photon Ionization Detector (PID)	Quasi universel et sélectif
Thermal Conductivity Detector (TCD)	Universel
Electron Capture Detector (ECD)	Spécifique aux molécules capables de capter des électrons (halogénés, soufrés...)
Nitrogen/Phosphorus Detector(NPD)	Spécifique aux COV azotés et phosphorés
Flame Photometric Detector (FPD)	Spécifique aux COV soufrés et phosphorés
Fourier Transform InfraRed (FTIR)	Universel et sélectif - Identification structurale
Mass Spectrometry (SM)	Universel et sélectif - Identification structurale

Tableau 3. Principaux détecteurs utilisés en chromatographie gazeuse.

Du fait de la volatilité des COV, la CPG (ou plus couramment GC en anglais) est la technique de choix d'analyse de ces composés. Elle permet une séparation des COV dans une colonne capillaire, puis leur détection. Elle est très courante pour des analyses ponctuelles après échantillonnage direct, par adsorption sur cartouche ou par SPME. Dans les deux derniers cas, les chromatographes sont munis de désorbeurs thermiques. Les chromatographes peuvent être équipés de passeurs d'échantillon, réduisant ainsi les coûts d'analyse. Il existe une très grande variété de colonnes permettant d'optimiser la séparation des composés.

La CPG peut également être envisagée directement sur site pour des mesures globales en continu (teneur totale en COVNM exprimée en équivalent propane) ou spécifiques. Dans le cas d'une analyse globale, il n'y a pas de séparation des composés et donc pas de colonne. L'analyseur se compose donc

uniquement d'un ou plusieurs détecteurs et l'emploi du terme « chromatographie » est abusif. Pour les analyses spécifiques en ligne, le système est équipé d'une boucle permettant un prélèvement à intervalle de temps régulier, puis l'injection dans la colonne de l'analyseur.

De nombreux détecteurs sont disponibles sur le marché. Leur rôle est essentiel pour l'identification et/ou la quantification des molécules. Les détecteurs peuvent être universels (détection de la plupart des composés organiques) ou spécifiques (Tableau 3). Les noms des détecteurs sont plus connus sous leur dénomination anglaise.

III.1.2.2 La Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC en anglais)

Cette technique est moins courante que la précédente pour l'analyse des COV. Elle est utilisée pour l'analyse de solutions absorbantes et parfois de cartouches d'adsorption. Il existe une importante diversité de colonnes. Les détecteurs utilisés en HPLC sont principalement la spectrophotométrie (UV-visible et infrarouge) pour les analyses universelles, la fluorométrie et l'électrochimie pour les analyses spécifiques.

III.1.2.3 Autres techniques

Suite à des échantillonnages par barbotage, il est nécessaire de procéder à l'analyse de la solution absorbante. Des analyses gravimétriques (mercaptans et H₂S après précipitation avec HgCl₂), volumétriques (composés azotés dans HCl par la méthode Kjeldhal), colorimétriques (NH₃ dans HCl) ou par absorption IR (NH₃ et SO₂) peuvent être envisagées.

III.2. L'ANALYSE OLFACTOMÉTRIQUE

III.2.1. Introduction à l'analyse olfactométrique

Dans bien des cas, les connaissances qualitatives et quantitatives de la composition de l'atmosphère ne suffisent pas pour caractériser ses propriétés odorantes. De plus, aucun capteur ne peut encore reproduire fidèlement les propriétés olfactives humaines. C'est pour ces raisons que l'olfactométrie est couramment utilisée [Rognon et Pourtier, 2001 ; ADEME, 2005].

Cette technique repose sur l'utilisation du nez humain pour mesurer à la fois le niveau et l'intensité d'une odeur. La perception d'une odeur varie d'un individu à l'autre mais aussi pour un même individu en fonction de son état physiologique et des conditions de flairage. Ainsi, un jury de nez représentatif de la population est utilisé pour ces analyses. Le jury est composé de 4 à 16 personnes selon la précision désirée. Les membres sont formés à la technique et sélectionnés pour la répétabilité de leurs résultats.

Il existe deux types d'olfactométrie : l'olfactométrie dynamique, pour laquelle l'échantillon gazeux est dilué en continu dans un flux d'air inodore et l'olfactométrie statique, pour laquelle la dilution est obtenue dans une enceinte fermée en introduisant un volume connu de l'échantillon dans un volume connu de gaz inodore [Popescu et al., 1998 ; Gostelow et al., 2001]. L'olfactométrie dynamique est en pratique beaucoup

plus utilisée car réputée plus fiable et est normalisée en Europe (norme EN 13725) [Debrieu, 2004 ; Gouronnec, 2004]. Elle est réalisée à partir d'un dispositif appelé olfactomètre qui permet la dilution d'un facteur 10 à 10000 de l'échantillon odorant par un gaz inodore, puis sa présentation aux membres du jury (Figure 3). La présentation se fait à un débit d'environ $2 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par l'intermédiaire d'un embout nasal ou d'un masque. En général, un dispositif à trois canaux est utilisé. Pour chaque essai, le mélange odorant est aléatoirement introduit dans un des canaux. Les deux autres canaux délivrent un air inodore. La pièce où se situe l'olfactomètre doit être munie d'un système d'alimentation en air filtré pour l'isoler du milieu ambiant et éviter la contamination avec d'autres odeurs.

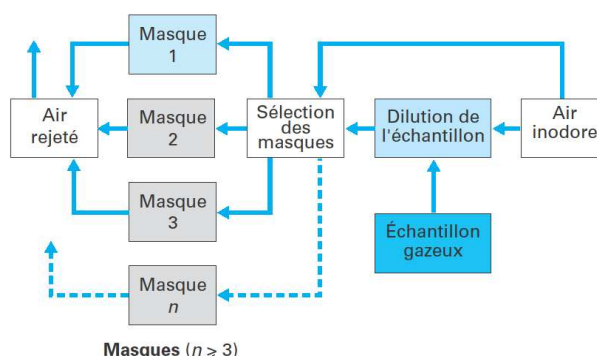


Figure 3. Schéma du principe d'un olfactomètre dynamique.

III.2.2. Prélèvements pour l'analyse olfactométrique

Le prélèvement est une étape cruciale dans la mesure où il conditionne la qualité et la fiabilité des résultats. Le choix de la méthode dépend du type d'olfactométrie à effectuer : l'olfactométrie en ligne ou en différé.

L'olfactométrie en ligne s'applique uniquement aux émissions provenant de sources canalisées ou canalisables et dont la concentration est constante pendant la durée du prélèvement. L'analyse a lieu directement sur site, ce qui impose de pouvoir isoler les experts et l'olfactomètre du milieu ambiant.

L'olfactométrie en différé est applicable à toutes les situations (sources canalisées, canalisables ou diffuses, et toutes les sources dont l'odeur varie en fonction du temps). L'échantillon doit être prélevé dans un sac. Le temps de conservation de l'atmosphère odorante entre le prélèvement et la mesure doit être aussi court que possible et ne doit pas excéder 24 heures. Le sac est disposé dans l'olfactomètre qui réalise ensuite les dilutions et la présentation.

III.2.3. Les différentes grandeurs mesurées en olfactométrie et les modes opératoires

La nuisance olfactive peut être caractérisée par trois mesures en olfactométrie : la concentration d'odeur (détection de l'odeur), l'intensité (quantification de l'odeur) et le caractère hédonique (appréciation de l'odeur). Si le débit d'odeur caractérise l'étendue de la zone polluée, c'est l'intensité à la source qui rend compte du niveau de pollution au voisinage immédiat du point d'émission [Perrin et al., 1991].

III.2.3.1 Mesure du facteur de dilution au seuil de perception

La concentration ou le niveau d'odeur a préalablement été défini au paragraphe II.3 et correspond au facteur de dilution (parfois noté K_{50} en France) [Rognon et Pourtier, 2001 ; Gouronnec, 2004 ; ADEME, 2005]. La méthode de mesure est normalisée au niveau européen (norme EN 13725) [CEN, 2003]. Celle-ci préconise d'exprimer la concentration d'odeur à partir de l'Unité Odeur Européenne (ou_E) qui correspond à la quantité de composé qui, présente dans 1 m^3 d'air, conduit au seuil de perception du jury. Ainsi, pour un hypothétique échantillon dont le facteur de dilution est égal à 2, la concentration d'odeur vaut $2\text{ }ou_E.\text{m}^{-3}$. Deux modes de réponses sont préconisés : la méthode à « choix forcé » et la méthode « oui/non ». La concentration d'odeur est déduite des réponses du jury après un traitement statistique.

III.2.3.2 Mesure de l'intensité d'odeur

L'intensité d'une odeur est définie dans la norme NF X 43-103 [Afnor, 1996] comme « la grandeur de la sensation pour un stimulus supérieur à celui correspondant au seuil de perception » [Popescu et al., 1998 ; Rognon et Pourtier, 2001 ; Gouronnec, 2004 ; ADEME, 2005]. Elle est fonction de la concentration du mélange odorant. La technique consiste à demander aux membres du jury de classer les échantillons, sur la base de leur intensité, en les comparant avec une gamme de référence odeur (niveaux supraliminaires) constituée généralement avec du butanol-1 ou de la pyridine.

En flairant directement l'échantillon, il est également possible de qualifier le caractère hédonique d'une odeur (plaisant, déplaisant) ainsi que son origine supposée (naturelle, urbaine, agricole ou industrielle). Cette mesure reste néanmoins particulièrement subjective et peu utilisée.

III.2.4. Applications industrielles

Les mesures d'odeur dans le milieu émetteur sont particulièrement indiquées pour [Gouronnec, 2004] :

- diagnostiquer : en dressant un bilan des émissions odorantes et en les hiérarchisant,
- vérifier la conformité des installations vis-à-vis de la réglementation,
- orienter et définir les solutions de traitement,
- modéliser l'impact olfactif du site,
- contrôler les rendements d'abattement olfactif des dispositifs de désodorisation (Figure 4).

C'est tout particulièrement ce dernier point qui nous intéresse pour le développement de nouveaux procédés de traitement. Toutefois, il ne faut pas perdre de vue que l'olfactométrie ne donne aucune indication quantitative et qualitative sur la composition chimique de l'atmosphère à traiter. Cette lacune est préjudiciable dans la mesure où la connaissance de la composition de l'air est indispensable pour le dimensionnement d'un procédé. L'analyse sensorielle et l'analyse physico-chimique sont donc complémentaires.

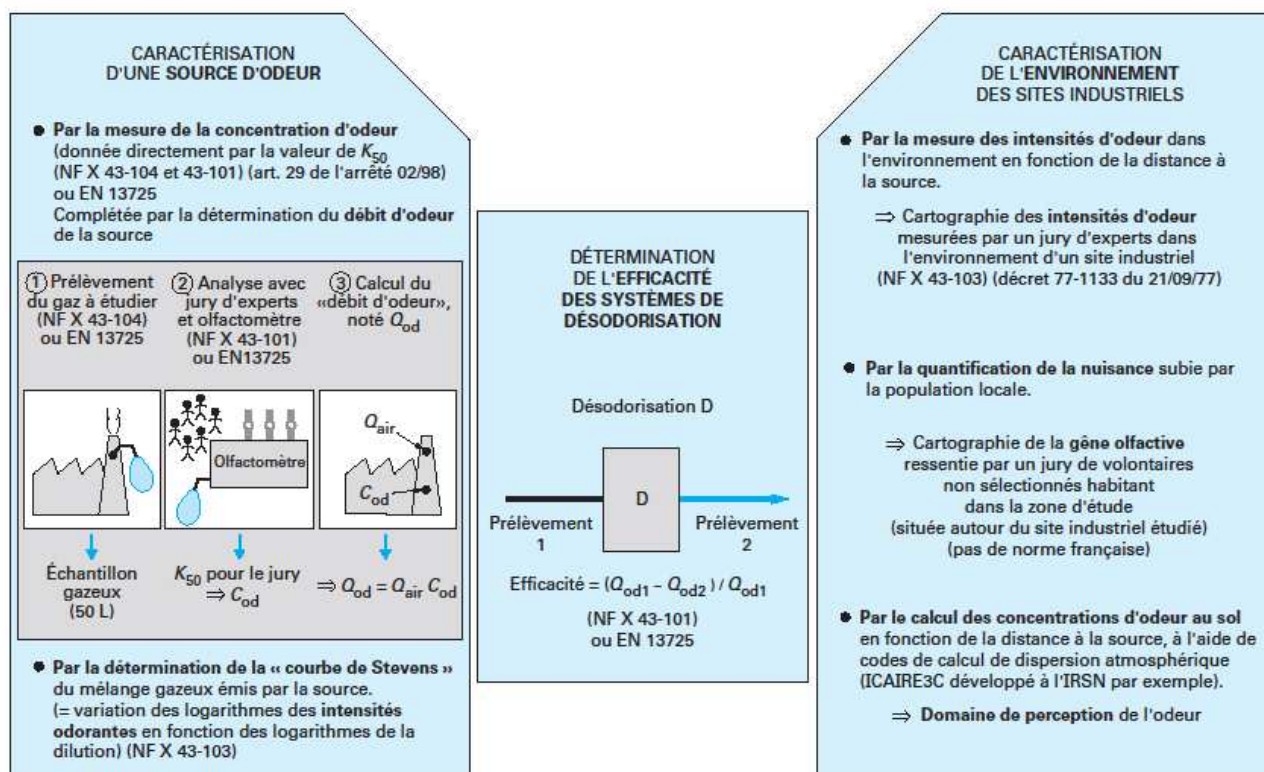


Figure 4. Application des mesures olfactométriques : récapitulatif [Gouronnec, 2004].

IV. LES MÉTHODES DE TRAITEMENT CURATIVES

IV.1. INTRODUCTION

La réglementation en vigueur contraint les industriels ou collectivités à limiter leurs émissions de COV ainsi qu'à réduire les nuisances olfactives. Bien que certaines méthodes préventives soient imaginables pour réduire les rejets, il est souvent indispensable de procéder à un traitement des effluents avant leur restitution à l'atmosphère. Cela implique naturellement d'isoler la source de la pollution, puis de capter et canaliser l'air à traiter.

Différentes techniques sont disponibles sur le marché. Certaines sont devenues des « classiques » et sont maintenant bien maîtrisées (absorption, adsorption, condensation, oxydation thermique, biofiltration). La recherche et développement à ce niveau consiste à optimiser les procédés et réduire les coûts. D'autres font tout juste leur apparition et doivent faire l'objet de recherches plus poussées (photocatalyse, plasma, biocatalyse, membrane ou couplage de différentes techniques).

Globalement, deux principes sont mis en jeu pour le traitement des COV : soit leur destruction (avec éventuellement une valorisation énergétique), soit leur récupération pour réutilisation [Khan et Ghoshal, 2000]. Ce traitement principal est souvent intégré dans une filière globale qui peut contenir des prétraitements (dépoussiérage, préchauffage, déshumidification...) et des post-traitements (traitement des sous-produits et déchets secondaires...) [Le Cloirec, 2002].

IV.2. PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE RÉCUPÉRATION

En traitement de gaz, les débits mis en jeu sont souvent importants (classiquement de 1000 à 100 000 m³.h⁻¹), ce qui se répercute naturellement sur les coûts de fonctionnement et d'investissement. L'intérêt des techniques récupératives est de concentrer les polluants afin de réduire les volumes à traiter, soit dans une phase gazeuse (perméation), soit sur un support solide (adsorption), soit dans une phase liquide (absorption et condensation). Ces techniques nécessitent donc plusieurs étapes et peuvent aboutir au recyclage des molécules ou à leur prétraitement avant destruction.

IV.2.1. La condensation

Le principe de cette technique est de refroidir et/ou de pressuriser l'air à traiter afin de provoquer la condensation des COV [Khan et Ghoshal, 2000]. Les phases organiques sont ensuite séparées de la phase aqueuse pour être valorisées. Il va de soi que cette technique est davantage adaptée aux COV possédant des températures d'ébullition assez élevées. De plus, elle reste peu utilisée (environ 5% des cas) car ne peut être envisagée que pour les effluents très concentrés et comportant un nombre limité de COV (≤ 3) afin d'être économiquement viable. Elle n'est donc pas imaginable pour le traitement de nuisances olfactives.

IV.2.2. L'adsorption

Cette technique est très courante pour le traitement des COV (25 à 35% des cas). Le principe du procédé est de transférer la pollution de la phase gazeuse vers la surface d'un matériau poreux (charbon actif, zéolithe...). Ce transfert a lieu grâce aux forces d'attraction qu'exerce le solide vis-à-vis des molécules gazeuses.

L'opération a lieu le plus souvent dans un lit fixe garni d'adsorbant mais récemment, des tissus de carbone activé ont fait leur apparition sur le marché permettant d'avoir une plus grande surface externe que les grains [Boulinguez et Le Cloirec, 2009]. Le gaz circule dans l'appareil de manière ascendante puis les molécules saturant progressivement l'adsorbant.

Le matériau est alors changé (Charbon Actif CA pour le traitement des odeurs) avant d'être réactivé à haute température ou est régénéré *in situ* (concentration de solvants et de COV). La régénération *in situ* peut se faire par passage d'un courant de vapeur d'eau (le plus souvent) ou de gaz chaud ou par chauffage du matériau (effet joule, infrarouge, induction ou micro-ondes) afin de provoquer la désorption des composés. Il est donc recommandé de travailler avec deux colonnes en parallèle pour réaliser ces opérations sur une des colonnes pendant que l'autre est en fonctionnement. Des étapes supplémentaires de séparation (condensation le plus souvent, extraction ou distillation) sont ensuite nécessaires pour la récupération des polluants [USEPA, 2006]. Cette technique reste la meilleure solution dans le cas du traitement d'un polluant seul ou de polluants non miscibles à l'eau [Soltys, 1998]. Notons qu'une nouvelle technologie prometteuse est actuellement en développement et repose sur la régénération *in situ* de zéolithes par destruction des molécules adsorbées à l'ozone [Manéro et al., 2005 ; Monneyron et al., 2007].

IV.2.3. L'absorption

L'absorption ou lavage de gaz consiste à transférer des molécules de la phase gazeuse vers une phase liquide sous l'effet du gradient de concentration entre les deux phases qui agit comme une force motrice. Le liquide de lavage peut être à base d'eau ou de solvant organique pour les COV les moins hydrosolubles [Bourgois et al., 2006 ; Bourgois et al., 2009]. L'absorption sous l'effet d'un simple transfert physique est peu courante. En effet, les COV ne sont en général pas suffisamment solubles dans l'eau pour assurer un bon abattement et l'alternative de l'utilisation d'un solvant nécessite des séparations secondaires complexes et coûteuses [Soltys, 1998]. Toutefois, certaines évolutions sont en cours pour essayer de régénérer des solvants via l'utilisation de micro-organismes [Darracq et al., 2009]. Il est possible d'accélérer le transfert à l'aide d'une réaction chimique en utilisant une solution acide, basique et/ou oxydante. Dans ce dernier cas, on ne peut plus rigoureusement parler d'une technique de récupération car le polluant est dégradé. Ce procédé est très couramment rencontré pour le traitement des nuisances olfactives [Le Cloirec et al., 2003]. La mise en œuvre s'effectue principalement dans des colonnes garnies, des colonnes à pulvérisation ou des venturis.

IV.3. PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES DE DÉGRADATION

Ces techniques sont généralement utilisées pour le traitement de mélanges de composés où la récupération n'est pas envisageable. En contre partie de la dégradation des composés, elles permettent parfois une valorisation énergétique [Soltys, 1998].

IV.3.1. Destruction par oxydation

L'oxydation thermique ou incinération représente environ 60% des traitements de COV mis en place actuellement en France. Elle consiste à brûler les molécules organiques pour produire du CO₂ et de l'eau. Néanmoins, la présence d'hétéroatomes (N, S, X) dans les molécules à dégrader engendre la formation de sous-produits indésirables tels que SO₂, des NO_x, ou des composés halogénés (HCl, Cl₂), ce qui restreint son champ d'application [Le Cloirec, 1998]. Deux types d'oxydation sont pratiqués : l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique. L'oxydation thermique est réalisée dans une enceinte à 750 °C et plus. L'air pollué est injecté dans une flamme de gaz naturel (méthane). L'oxydation catalytique est, quant à elle, réalisée dans une enceinte à 350 °C contenant un catalyseur (métaux précieux ou oxydes métalliques). La chaleur produite dans ce type d'installation peut être récupérée soit sur un mode régénératif (utilisation d'un lit de céramique) ou soit sur un mode récupératif (utilisation d'un échangeur de chaleur métallique) [Khan et Ghoshal, 2000].

IV.3.2. Destruction par traitement biologique

Cette technique reste encore peu courante pour le traitement des COV (environ 5%) sauf pour certaines applications, notamment le traitement des odeurs issues d'installation d'assainissement où sa rusticité est appréciée. Le principe du traitement biologique est basé sur la dégradation des composés organiques par des micro-organismes. La matière organique présente dans l'air est le substrat principal qui en présence d'oxygène, de sources d'azote et de phosphore, d'oligo-éléments et d'eau est dégradée en CO₂, H₂O et métabolites (sous-produits de réaction). Ces réactions fournissent un apport d'énergie aux micro-organismes et permettent leur multiplication [Le Cloirec et al., 2003]. Cette technique est recommandée pour des effluents assez peu concentrés ($< 1 \text{ g.m}^{-3}$) et est donc en général adaptée au traitement des odeurs de l'assainissement ou du compostage. Trois types de réacteurs sont utilisés : les biolaveurs, les biofiltres et les lits bactériens [Kennes et Thalasso, 1998 ; Pré et al., 2004]. Ceux-ci sont conçus pour favoriser le transfert de la pollution vers la phase aqueuse puis leur dégradation par les micro-organismes en suspension ou fixés sur un support solide (organique ou non). Les polluants doivent donc être solubles dans l'eau et biodégradables.

IV.3.3. Utilisation de produits masquants-neutralisants

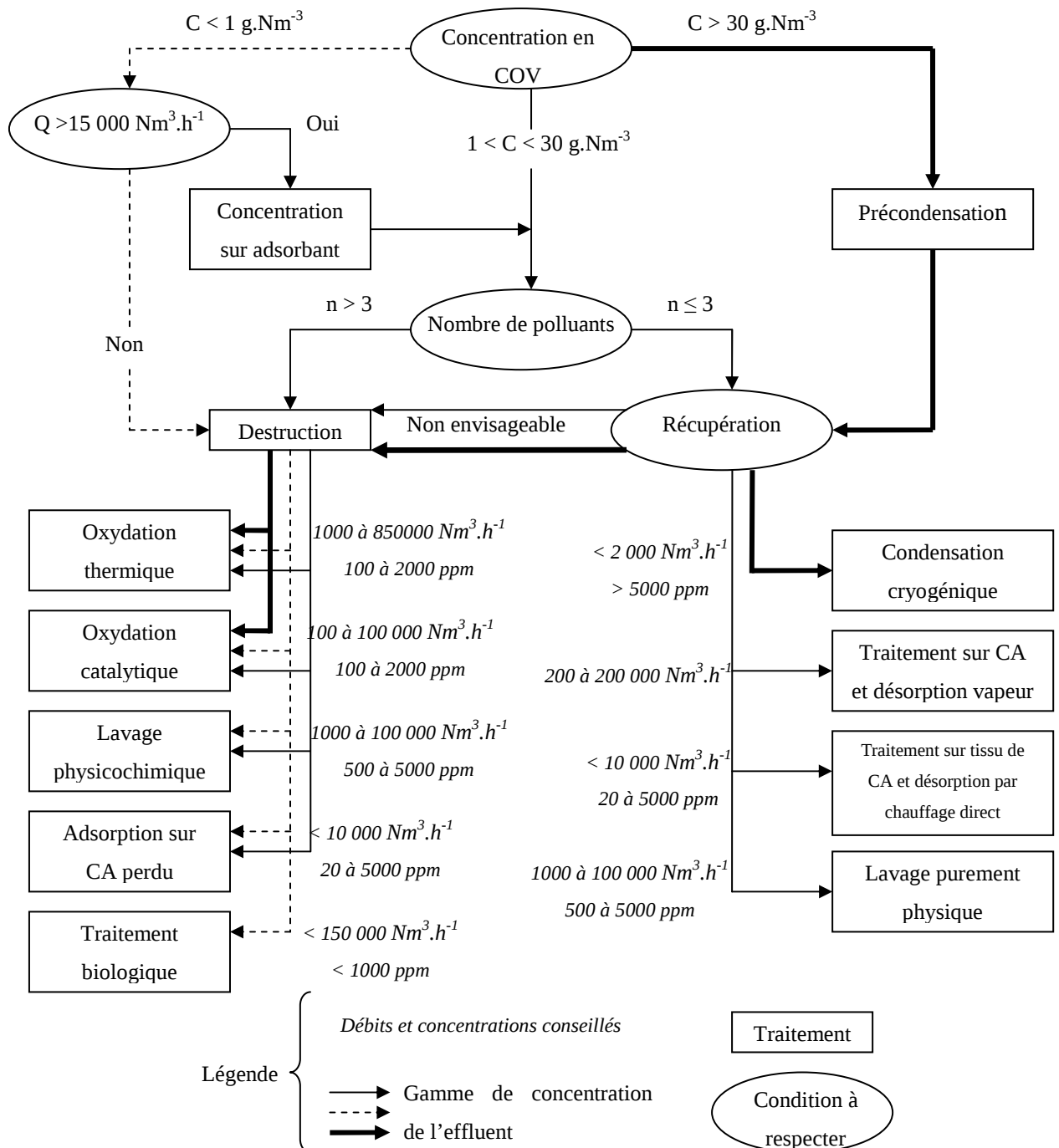
Cette technique peu courante et restreinte au traitement des odeurs repose sur l'application de produits masquants et neutralisants d'odeur au niveau de zones problématiques comme les sites ouverts. Son efficacité physico-chimique reste limitée [ADEME, 2005 ; Turpin, 2008 ; Turpin et al., 2009].

IV.4. CHOIX D'UNE TECHNIQUE DE TRAITEMENT

Le choix de la technique à mettre en œuvre est lié à de multiples paramètres [Ruddy et Carroll, 1993 ; Manéro et Roustan, 1995] : principalement au débit, à la nature et à la diversité des espèces présentes et aux concentrations à traiter. La solution adoptée doit répondre à différents impératifs : respect des seuils de rejets, coûts d'investissement et de fonctionnement acceptables. D'autres critères peuvent parfois s'avérer déterminants : encombrement minimum, maintenance, température et pression, etc. Il n'existe donc pas de méthode de traitement universelle.

Une approche par élimination peut permettre de présélectionner différentes techniques relativement facilement (Figure 5). Selon la problématique à traiter : nuisance olfactive, émission d'un solvant ou d'un cocktail de COV, les techniques de choix s'avèrent différentes. En effet, dans le cas où il est nécessaire de traiter un solvant assez concentré dans l'air, il peut être intéressant de mettre en œuvre une technique de récupération. S'il s'agit d'un mélange de COV, jusqu'à trois espèces, la récupération peut être envisagée. Au-delà de trois espèces, les coûts de séparation deviennent trop importants et une technique de dégradation sera plutôt envisagée. Ainsi, dans le cas d'un effluent odorant, l'odeur est souvent associée à un cocktail d'espèces et les techniques dégradatives sont largement privilégiées.

Ensuite, les propriétés de l'effluent ainsi que divers critères subjectifs peuvent permettre d'affiner le choix en respectant au mieux les contraintes d'efficacité et de rentabilité [Le Cloirec, 1998]. Par exemple,



N.B : Les conditions limites sont données à titre indicatif et sont susceptibles de varier.

Figure 5. Diagramme de détermination d'une méthode de traitement de COV [Le Cloirec, 1998 ; Soltys, 1998].

IV.5. COÛTS ET PERFORMANCES

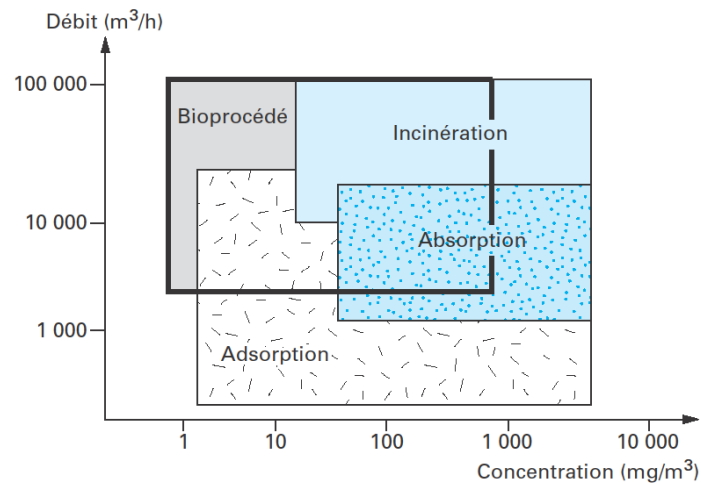


Figure 6. Zone de faisabilité économique des principaux procédés de traitement des odeurs [Le Cloirec et al., 2003].

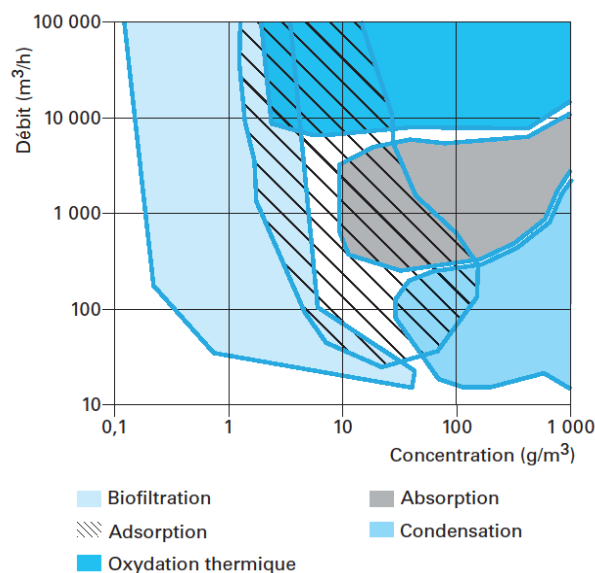


Figure 7. Zone de faisabilité économique de principaux procédés de traitement des COV [Le Cloirec, 1998].

Bien souvent, les deux arguments de vente principaux d'un procédé de traitement sont son efficacité et son coût, tant en investissement qu'en fonctionnement. Les figures 6 et 7 présentent les zones de faisabilité économique des différents procédés pour le traitement des odeurs et des COV en fonction de la concentration et du débit à traiter. Il est intéressant de noter la différence d'échelle de concentration entre les deux figures qui opposent les problématiques COV et odeurs. Les coûts de fonctionnement et d'investissement sont très variables selon les techniques pour des performances qui sont la plupart du temps supérieures à 90% d'abattement (Tableau 4). Globalement, les techniques les plus coûteuses, tant en investissement qu'en fonctionnement sont celles d'oxydation, mais elles permettent d'assurer de bonnes performances. La technique la plus attrayante financièrement est la biofiltration mais elle ne s'applique que dans certains cas précis (composé soluble).

Procédé	Efficacité (%)	Investissement (€/m ³ .h ⁻¹ à traiter)	Coût de fonctionnement (€/1000 m ³ de traité)	Avantages	Inconvénients et limites
Oxydation thermique	95 à 99	Récupératif : 5 à 95 Régénératif : 15 à 200	Récupératif : 1 à 6,2 Régénératif : 1,4 à 10,3	• Simplicité de mise en œuvre • Efficacité élevée • Récupération de chaleur • Pas de production de déchets	• Coût énergétique important • Coût d'investissement important • Ne convient pas aux gaz halogénés et soufrés • Formation de NOx à contrôler
Oxydation catalytique	90 à 98	5 à 96	0,6 à 6,2	• Simplicité de mise en œuvre • Efficacité élevée • Récupération de chaleur • Pas de production de déchets	• Coût d'investissement important • Coût de maintenance important • Empoisonnement du catalyseur • Ne convient pas aux gaz halogénés et soufrés
Absorption / lavage	95 à 98	7 à 32	1,7 à 8,2	• Utilisation simple pour une large gamme de débits, concentrations et composés • Technique souple qui accepte les variations de charges • Récupération des COV éventuelle en cas d'absorption purement physique	• Coût de fonctionnement important lié aux réactifs ou à la phase lavante • Génération d'un effluent aqueux pollué • Peut engendrer des opérations de séparation supplémentaires • Efficacité limitée pour les composés hydrophobes si utilisation d'une solution aqueuse
Adsorption sur CA	80 à 90	7 à 55	0,7 à 2,4	• Utilisation très simple • Supporte les variations de flux • Concentration de la pollution avant un traitement final ou la récupération des polluants	• Coût d'exploitation à rajouter pour la régénération de l'adsorbant • Craint les humidités supérieures 50 % • Certains composés obstruent durablement les pores (cétones, esters, aldéhydes)
Condensation	50 à 90	5 à 37	1,4 à 8,2	• Récupération de solvants	• Coût énergétique • Débit limité • Possibilité d'encrassement • Craint l'humidité (formation de givre)
Biodégradation	60 à 99 (souvent > 90)	15 à 25	0,2 à 0,5	• Faibles coûts d'investissement et de fonctionnement • Adaptés aux concentrations faibles et mélanges complexes (assainissement) • Rusticité	• Écoulements préférentiels • Nécessite une surveillance (humidité, éléments nutritifs, décolmatage) • Emprise au sol importante qui augmente avec le débit

Tableau 4. *Avantages, inconvénients, performances moyennes et coûts des techniques de traitement*
[Manéro et Roustan, 1995 ; Le Cloirec, 1998 ; Khan et Ghoshal, 2000 ; Le Cloirec et al., 2003 ; USEPA, 2006].

IV.6. LES TECHNIQUES ÉMERGENTES

Les techniques présentées précédemment sont maintenant bien connues et maîtrisées par les traiteurs de gaz, même si elles font sans cesse l'objet d'optimisation et d'intensification. Or, depuis quelques années, de nouvelles techniques prometteuses sont en cours de développement. Pour le moment, le manque d'informations les concernant limite leur application industrielle mais dans le futur, leur retard pourrait bien se combler au vu de leurs qualités.

IV.6.1. La biocatalyse

Dans sa philosophie, cette technique est relativement proche des techniques classiques de biodégradation (cf. § IV.3.2). Cependant, elle diffère par le fait que l'opération s'effectue sans phase aqueuse dans un bioréacteur gaz-solide [Lamare et Legoy, 1993 ; Russell et Yang, 1996]. Cela présente le grand avantage d'économiser l'étape du transfert des polluants et des substrats de la phase gazeuse vers la phase aqueuse et de simplifier la mise en œuvre. La destruction de composés peu solubles en phase aqueuse comme les halogènes est donc imaginable par cette technique. De plus, le fait d'avoir une phase continue gazeuse permet un gain en terme de transfert de matière par rapport à une phase continue aqueuse et la récupération/régénération du biocatalyseur est facilitée [Goubet et al., 2002 ; Lamare et al., 2004 ; Erable et al., 2005]. Deux types de biocatalyseurs peuvent être utilisés : des micro-organismes desséchés ou directement des enzymes possédant les propriétés désirées (déshalogénases, déshydrogénases, etc.). L'eau nécessaire aux réactions est apportée sous forme de vapeur et est adsorbée sur le biocatalyseur. La capacité de micro-organismes ou d'enzymes isolés à catalyser des réactions en phase gazeuse a été démontrée ; néanmoins, il n'existe pas encore d'application à l'échelle semi-industrielle pour la destruction de COV en continu et sur le long terme [Maugard et al., 2001].

IV.6.2. Les techniques membranaires

Très courantes en traitement de l'eau, les techniques membranaires font l'objet de recherches prometteuses à l'échelle du laboratoire pour l'abattement des COV [Khan et Ghoshal, 2000]. Cette technologie permet la séparation des COV de l'air en faisant passer le flux à travers une membrane conçue pour être 100 fois plus perméable pour les molécules organiques que pour l'air (N_2 et O_2) [USEPA, 2006]. Le perméat est fortement enrichi en COV et le rétentat composé de l'air dépollué peut subir un traitement de finition sur charbon actif ou bien être rejeté tel quel dans l'atmosphère. La séparation sur membrane ne peut assurer un fractionnement total des molécules et est donc davantage considérée comme une technique d'enrichissement qui doit être couplée à un traitement par condensation (le plus souvent), par adsorption ou par incinération [Popescu et al., 1998]. La force motrice qui permet le transfert des COV de part et d'autre de la membrane résulte d'une dépression effectuée en aval.

IV.6.3. La photocatalyse

La photocatalyse désigne une forme de catalyse hétérogène mettant en jeu un semi-conducteur, le plus souvent le dioxyde de titane. Des réactions d'oxydoréduction ont lieu à l'interface solide-fluide suite à la photoactivation indirecte du catalyseur dans l'UV [Fox et Dulay, 1993 ; Linsebigler et al., 1995]. Il y a donc un transfert d'énergie du rayonnement au catalyseur puis du catalyseur aux molécules à dégrader. Dans des conditions modérées (température et pression ambiantes), la photocatalyse permet la transformation de nombreuses molécules organiques en CO₂ et H₂O [Peral et al., 1997]. Le dioxygène est souvent considéré comme le principal agent oxydant. Pour le moment, l'énergie lumineuse est apportée par une source extérieure (lampe UV), néanmoins, de nombreux laboratoires tentent de développer des photocatalyseurs qui pourraient être activés par la lumière du soleil, ce qui offrirait un mode de traitement remarquable.

Cette technique particulièrement séduisante présente encore des inconvénients que la recherche devra combler. Le photocatalyseur peut sur le long terme faire l'objet d'empoisonnement, ce qui nécessite un renouvellement régulier. D'autre part, la minéralisation complète des polluants est délicate et la formation de sous-produits qui pourraient être plus nocifs que les molécules mères doit être contrôlée. Des améliorations sur la conception des réacteurs sont également à apporter. Cet aspect ne doit pas être négligé car un réacteur de photocatalyse, pour être efficace, doit respecter un certain nombre de contraintes : bon transfert de matière, bonne intimité entre les lampes et le photocatalyseur, surface de photocatalyseur importante et compacité du système. D'autre part, la conception doit prévoir une certaine facilité de maintenance (changement des lampes et du photocatalyseur). Enfin, le dimensionnement des réacteurs et la modélisation cinétique sont des tâches particulièrement ardues car les cinétiques de réaction sont dépendantes d'une multitude de facteurs (intensité UV, débit, concentration et nature des polluants, effets de synergie ou d'inhibition entre les polluants, humidité, concentration et nature des sous-produits).

IV.6.4. L'oxydation par plasma froid

Le plasma froid est un état gazeux dans lequel une faible quantité de molécules est ionisée. Le plasma froid est donc composé d'atomes, de molécules, d'ions et d'électrons. Ces composants ne sont pas en équilibre thermique et le milieu est caractérisé par deux températures différentes : la température des électrons qui se situe entre 10000 et 100000 K, et celle prédominante des molécules, atomes et ions qui est proche de la température ambiante [Énergie Plus, 2001 ; Kim, 2004]. Cette technique peut donc être utilisée avec des matériaux et des conditions incompatibles avec les hautes températures, à pression atmosphérique ou sous vide plus ou moins poussé [Harada et al., 2007].

Ces électrons très énergétiques présentent la propriété de produire des radicaux libres à partir des molécules mères. Ces radicaux peuvent ensuite réagir sur les polluants afin de conduire à leur minéralisation en présence d'oxygène principalement sous forme d'H₂O et de CO₂ [Chavadej et al., 2007]. Les polluants les plus facilement éliminables par cette technique sont principalement les COV halogénés, les hydrocarbures mais aussi des composés inorganiques comme SO₂, H₂S et les NO_x [Subrahmanyam et al., 2006]. Des NO_x

ainsi que des acides liés à la présence d'hétéroatomes dans le gaz à traiter peuvent être produits. Un post-traitement par lavage basique ou oxydant doit donc être envisagé [USEPA, 2006].

Le plasma froid est produit dans une enceinte confinée dans laquelle circule le gaz « plasmagène » à traiter. Le plasma est produit par application d'une décharge électrique contrôlée obtenue entre deux électrodes (par décharge silencieuse sous champ électrique, luminescence à basse pression ou couronne à pression atmosphérique) ou bien par un dispositif sans électrode sous champ électromagnétique ou micro-ondes [Énergie Plus, 2001 ; Kim, 2004 ; USEPA, 2006]. Les deux techniques les plus courantes et d'ores et déjà commercialisées sont celles utilisant un champ électrique alternatif à pression atmosphérique : la décharge silencieuse (Silent Discharge Plasma) ou la décharge par couronne (Corona Discharge).

Les performances affichées sont plutôt prometteuses surtout avec la technique de décharge par couronne (abattement > 97% en moyenne) avec des coûts concurrentiels [USEPA, 2006].

IV.6.5. Le couplage de techniques

Afin de combler les lacunes de chaque technique, il peut parfois s'avérer intéressant de coupler deux technologies simultanément ou successivement. Cet aspect a déjà été évoqué pour l'enrichissement d'effluent par des techniques récupératives (adsorption, membrane) avant une technique de dégradation permettant par ailleurs une réduction du débit. Ainsi, il peut être particulièrement intéressant de concentrer un effluent gazeux afin d'obtenir les concentrations d'autothermie préalablement à une incinération.

Le plasma est tout particulièrement intéressant en couplage. Le couplage de la catalyse avec le plasma reçoit de plus en plus d'attention comme moyen d'augmenter les abattements et d'orienter les réactions de dégradation afin de limiter la production de sous-produits indésirables et d'accroître la sélectivité vers l'oxydation totale [Kim, 2004 ; Subrahmanyam et al., 2006]. Le catalyseur peut être utilisé soit en aval du réacteur à plasma, soit directement à l'intérieur de celui-ci. Dans le premier cas, une forte désactivation du catalyseur est obtenue.

Les capacités de systèmes hybrides mêlant la photocatalyse et le plasma froid sont également étudiées. Dans ce type de système, la source d'énergie lumineuse nécessaire à la dégradation des polluants à la surface du TiO₂ est fournie par le plasma. Ce procédé permet de promouvoir la dégradation des polluants mais aussi la sélectivité en CO₂ [Lee et al., 2004].

IV.7. CONCLUSION

Bien qu'ayant des impacts différents, les problématiques COV et odeurs se révèlent intimement liées. Le panel de techniques de traitement disponible est très similaire. Celles-ci présentent toutes des inconvénients et génèrent des coûts difficilement supportables pour les exploitants. Ainsi, l'absorption, bien qu'étant une technologie souple génère des coûts d'investissement et de fonctionnement importants liés à la taille des installations. Il y a donc un réel besoin d'optimisation de cette technique.

V. PRINCIPE ET THÉORIE DE L'ABSORPTION PHYSIQUE

Le premier objectif de cette partie est de décrire le principe de l'absorption ainsi que les bases théoriques nécessaires à sa compréhension. Les différents appareils de transfert disponibles sont ensuite présentés.

V.1. PRINCIPE DE L'ABSORPTION

L'absorption est une opération unitaire qui consiste à transférer une ou des molécules d'une phase gazeuse à une phase liquide [Roustan, 2004]. Ce transfert de matière s'effectue au sein de réacteurs gaz-liquide dans lesquels les deux phases sont mises en contact le plus intimement possible (grande surface d'échange ou interface) afin d'optimiser l'échange.

Lorsque le composé transféré dans la phase liquide n'y subit aucune transformation, le processus est une simple absorption physique basée sur la solubilité du composé dans la phase liquide. Cependant, pour améliorer l'efficacité du procédé, la mise en œuvre d'une réaction chimique en phase liquide qui va dégrader le ou les composé(s) à éliminer est souvent recherchée. Par conséquent, l'efficacité du transfert peut être accrue et le liquide de lavage régénéré grâce à l'ajout de réactifs spécifiques aux différentes catégories de produits à traiter. Ainsi, les réactifs peuvent être acides, basiques et/ou oxydants [Le Cloirec, 1998 ; Popescu et al., 1998 ; Féliers, 2000 ; Busca et Chiara, 2003a et 2003b ; Charron, 2003].

Le transfert d'un polluant de part et d'autre de l'interface dépend à la fois de son équilibre entre les deux phases et de son transport dans chacune des phases. Ainsi, le transfert est un processus complexe car régi simultanément par des phénomènes thermodynamiques (diffusion et transfert à l'interface) et des phénomènes hydrodynamiques (transport par convection au sein des phases).

V.2. TRANSFERT DE MASSE EN PHASE HOMOGÈNE

Le transfert de masse en phase homogène résulte de deux phénomènes [Roustan, 2003]:

- la diffusion dite naturelle ou moléculaire (lorsque dans une phase fluide les concentrations ne sont pas homogènes dans l'espace, il y a une tendance naturelle pour chacun des constituants du mélange à aller dans la direction qui réduit ce gradient) ;
- l'agitation ou diffusion dite turbulente liée aux mouvements du fluide en écoulement.

Le flux d'un composé i transféré par diffusion naturelle est directement proportionnel au gradient de concentration qui agit comme une force motrice. Le flux dans une direction donnée de l'espace s'exprime par la première loi de Fick :

$$N_{i,x} = -D_{i,m} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{Éq. 1})$$

$N_{i,x}$: Flux du composé i transféré par diffusion moléculaire dans la direction x à travers une unité de surface fixe dans l'espace ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

$D_{i,m}$: Coefficient de diffusion de i dans le milieu « m » ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

$C_{i,m}$: Concentration de i dans le milieu « m » (mol.m^{-3})

À une température donnée, le coefficient de diffusion permet donc de quantifier la capacité d'un composé à se déplacer dans un certain milieu (air, eau pure, mélanges, etc.). Des ouvrages recensent des méthodes pour calculer les coefficients de diffusion dans différents milieux [Perry et Green, 1997 ; Roustan, 2003]. Les ordres de grandeur dans l'air et dans l'eau sont respectivement de 10^{-6} et $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

En pratique, l'intégration de la loi de Fick est peu réalisée car la diffusion turbulente s'ajoute à ce processus. Dans le cas du transfert gaz-liquide, on utilise davantage des modèles globaux qui représentent à la fois ce qui se passe à l'interface et dans chaque phase.

V.3. TRANSFERT DE MASSE ENTRE UNE PHASE GAZEUSE ET UNE PHASE LIQUIDE

Différentes théories ont été développées par Lewis et Whitman, Higbie, Danckwerts ou encore Torr et Marchello [Roustan, 2003]. En pratique, c'est la théorie dite du double film de Lewis et Whitman qui est la plus souvent utilisée pour sa simplicité et ses bonnes prédictions [Whitman, 1923].

V.3.1. Principe du modèle

On considère que pour chaque phase, la résistance au transfert est localisée dans deux films immobiles de chaque côté de l'interface. À l'intérieur de chacun de ces films d'épaisseur microscopique, le transfert est régi par diffusion moléculaire en régime permanent. À l'extérieur des films, la turbulence est telle que les concentrations dans chaque phase sont homogènes. Par ailleurs, l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface (Figure 8).

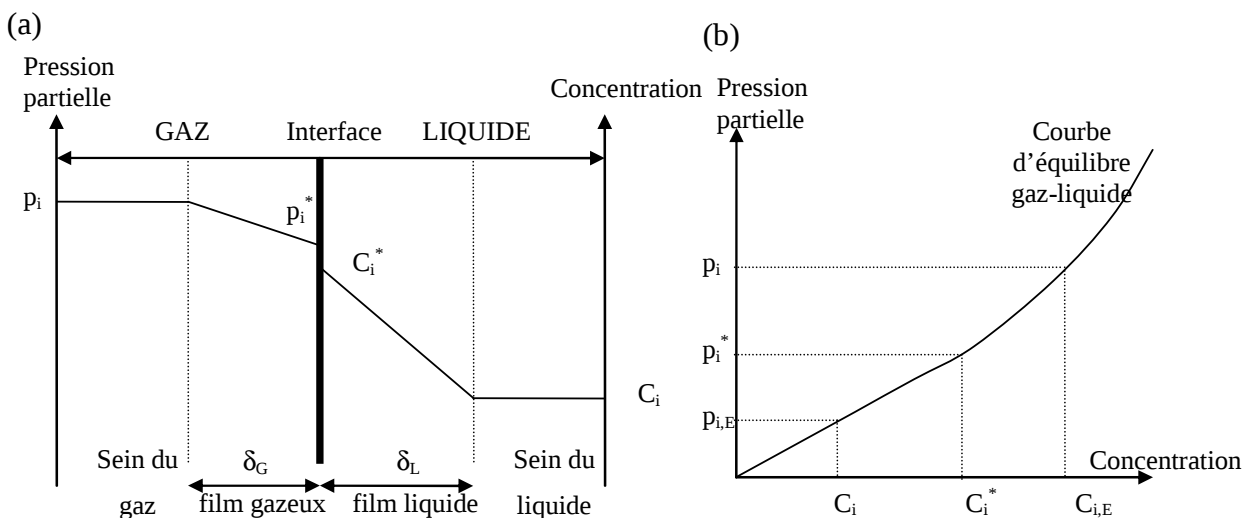


Figure 8. (a) Profil des concentrations à l'interface gaz-liquide selon la théorie du double film de Whitman (1923).

(b) Relation entre les pressions partielles et les concentrations à l'équilibre.

p_i et C_i : pression partielle dans la phase gaz et concentration dans le liquide du composé i (Pa et mol.m^{-3})

p_i^* et C_i^* : pression partielle et concentration au niveau de l'interface (Pa et mol.m^{-3})

$p_{i,E}$: pression partielle de i qu'il faudrait théoriquement avoir en phase gazeuse pour que celle-ci soit en équilibre avec le liquide à la concentration C_i (Pa)

$C_{i,E}$: concentration de i qu'il faudrait théoriquement avoir en phase liquide pour que celle-ci soit en équilibre avec le gaz à la pression partielle p_i (mol.m^{-3})

δ_G et δ_L : épaisseur des films stagnants côté gaz et côté liquide (m)

V.3.2. Équations des flux

L'application de la loi de Fick conduit pour le flux de i transféré par unité d'aire de surface d'échange (φ en mol par s par m^2 de surface d'échange) à :

$$\begin{aligned}\varphi &= \frac{D_{i,G}}{RT} \frac{(p_i - p_i^*)}{\delta_G} = \frac{k_G}{RT} (p_i - p_i^*) \quad \text{avec } k_G = \frac{D_{i,G}}{\delta_G} \\ &= D_{i,L} \frac{(C_i^* - C_i)}{\delta_L} = k_L (C_i^* - C_i) \quad \text{avec } k_L = \frac{D_{i,L}}{\delta_L}\end{aligned} \quad (\text{Éq. 2})$$

φ : nombre de moles de i transférées par seconde et par unité de surface d'échange ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

$D_{i,G}$ et $D_{i,L}$: coefficients de diffusion de i dans les phases gazeuse et liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

k_G et k_L : coefficients de transfert locaux de film côté gaz et liquide (m.s^{-1})

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

Les caractéristiques hydrodynamiques du système sont prises en compte par l'intermédiaire des épaisseurs des films qui dépendent de la géométrie, des propriétés physiques et de l'agitation des phases [Roustan, 2004].

Dans le cas du traitement de composés odorants ou COV faiblement concentrés, l'équilibre thermodynamique entre les phases est décrit par la loi de Henry (Figure 8 (b)) :

$$p_i = H_i C_{i,E} \quad p_{i,E} = H_i C_i \quad \text{et} \quad p_i^* = H_i C_i^* \quad (\text{Éq. 3})$$

avec H_i la constante de Henry du composé ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$). Pour un composé i , H_i varie selon la nature, le pH et la force ionique de la phase liquide ainsi que selon la température et la pression [Roustan, 2003]. Lorsque H_i croît, la solubilité de i diminue. H_i peut être exprimée sous plusieurs unités (adimensionnelle, $\text{atm.m}^3.\text{mol}^{-1}$, atm, etc.) [Roustan, 2004]. Dans un souci de clarté, elle sera toujours exprimée et considérée en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ (unité SI) dans ce manuscrit, sauf mention contraire.

Dans la pratique, la pression partielle et la concentration au niveau de l'interface n'étant pas accessibles, on utilise davantage des coefficients de transfert globaux (K_L et K_G en m.s^{-1}) de telle sorte que :

$$\varphi = \frac{K_G}{RT} (p_i - p_{i,E}) \quad \text{et} \quad \varphi = K_L (C_{i,E} - C_i) \quad (\text{Éq. 4})$$

L'avantage de ces équations est que $p_{i,E}$ et $C_{i,E}$ peuvent facilement être calculées par la loi de Henry connaissant p_i et C_i . Les coefficients de transfert globaux sont liés aux coefficients de transfert de film par les relations suivantes :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_i}{RTk_L} \quad (\text{Éq. 5})$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{RT}{H_i k_G} \quad (\text{Éq. 6})$$

Les concentrations et pressions partielles variant le long du contacteur, il est habituel d'exprimer le flux pour des éléments de hauteurs de contact (dz) ou de volume (dV) infinitésimaux :

$$\begin{aligned} dN &= \phi a^0 dV = \frac{K_G}{RT} (p_i - p_{i,E}) a^0 dV = \frac{k_G}{RT} (p_i - p_i^*) a^0 dV \\ &= K_L (C_{i,E} - C_i) a^0 dV = k_L (C_i^* - C_i) a^0 dV \end{aligned} \quad (\text{Éq. 7})$$

dN : flux de polluant transféré (mol.s^{-1})

a^0 : aire interfaciale par unité de volume de réacteur ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)

dV : unité de volume de réacteur (m^3) = $S_{\text{col}} dz$ avec S_{col} la section du contacteur (m^2)

Le flux de polluant transféré dans tout le contacteur est obtenu par intégration de ces équations sur le volume du réacteur en tenant compte des évolutions des concentrations et pressions partielles. Pour simplifier, il est possible de tenir compte des moyennes logarithmiques des concentrations entre l'entrée et la sortie.

V.3.3. Remarques-Conclusion

Remarque 1 : De nombreux COV étant peu solubles en phase aqueuse, H_i est donc grand et la résistance au transfert de masse se situe dans de nombreux cas au niveau du film liquide (Figure 9):

$$\frac{1}{k_L} \gg \frac{RT}{H_i k_G} \Rightarrow k_L \approx K_L \quad (\text{Éq. 8})$$

$$p_i \approx p_i^* \text{ et } C_{i,E} \approx C_i^* = \frac{p_i}{H_i} \quad (\text{Éq. 9})$$

$$dN = k_L a^0 \left(\frac{p_i}{H_i} - C_i \right) dV \quad (\text{Éq. 10})$$

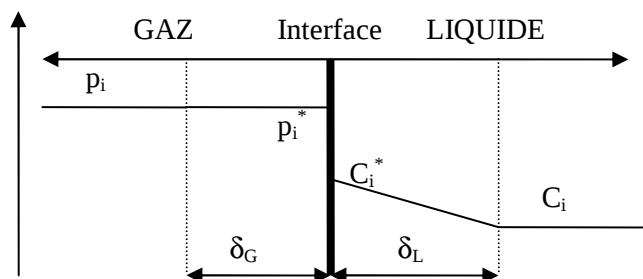


Figure 9. Profil des concentrations à l'interface gaz-liquide selon la théorie du double film de Whitman (1923) dans le cas d'une résistance dans la phase gazeuse négligeable.

Remarque 2 : Les coefficients de transfert de film $k_L a^0$ et $k_G a^0$ d'un composé dans un contacteur donné peuvent être obtenus de manière expérimentale en mettant en œuvre des absorptions physiques ou chimiques

dans des conditions bien particulières [Roustan, 2003]. Il existe également des relations semi-empiriques adimensionnelles permettant de calculer les termes k_L et k_G dans différents types de contacteurs gaz-liquide [Trambouze et Euzen, 2002].

Remarque 3 : Les déterminations expérimentales de k_L et k_G s'effectuant avec un gaz donné (O_2 , CO_2 , NH_3 , etc.), il convient d'effectuer des corrections pour les déterminer pour un gaz différent. Pour deux composés i et j , on a [Roustan, 2003]:

$$\frac{k_L^i}{k_L^j} \approx \left(\frac{D_{i,L}}{D_{j,L}} \right)^{0,5-0,7}$$

$$\frac{k_G^i}{k_G^j} \approx \left(\frac{D_{i,G}}{D_{j,G}} \right)^{0,5}$$

(Éq. 11)

Remarque 4 : Des relations précédentes, il apparaît que les coefficients de transfert ne sont pas directement proportionnels aux coefficients de diffusion. Cela est donc en contradiction avec le modèle de Lewis et Whitman pour lequel l'apparente proportionnalité des coefficients de transfert avec les coefficients de diffusion n'est qu'un effet de représentation [Schweich, 2001]. Toutefois, dans la pratique, ce modèle permet une bonne description des phénomènes et reste ainsi le plus usité.

La Figure 10 présente les différents facteurs permettant d'accroître le flux transféré. La réalité est plus complexe car certaines modifications peuvent avoir des effets à la fois positifs et néfastes. Par exemple, à débits donnés, l'augmentation du diamètre du réacteur permet d'accroître le volume mais entraîne une réduction des vitesses superficielles qui bien souvent génère une diminution de l'agitation et des turbulences.

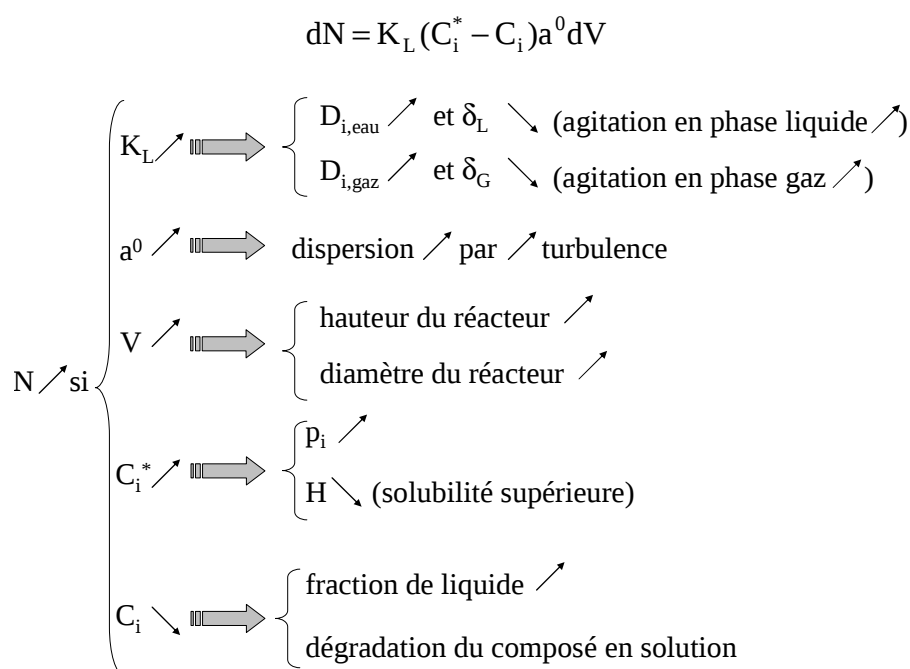


Figure 10. Présentation des facteurs permettant d'augmenter le flux transféré.

V.4. L'ABSORPTION AVEC RÉACTION CHIMIQUE

Lors du traitement des odeurs, il est souvent question de transférer de nombreux composés mais peu concentrés. Leur valorisation n'est donc pas économiquement acceptable car elle nécessite de nombreuses opérations de séparation. Par conséquent, leur dégradation irréversible dans la phase liquide est souvent recherchée.

V.4.1. Rôles de la réaction chimique pour le lavage de gaz

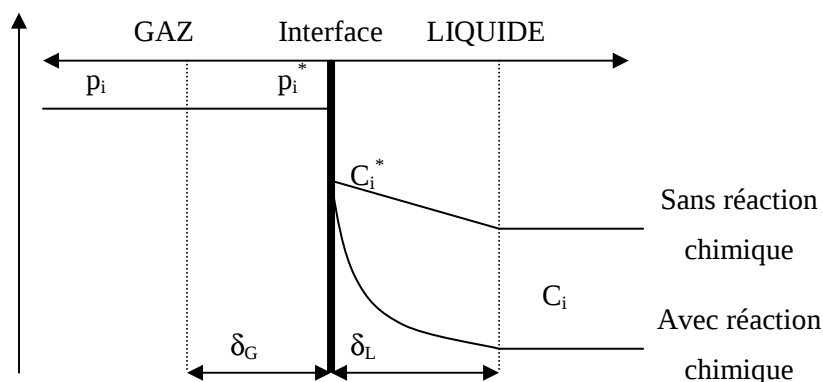


Figure 11. Comparaison des profils de transfert sans et avec réaction chimique en phase liquide.

La mise en œuvre d'une réaction chimique en phase liquide assure un triple rôle :

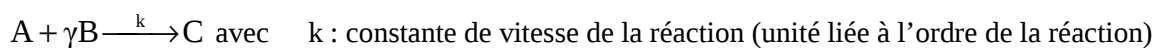
- la régénération *in situ* de la phase lavante ;
- le maintien d'une force motrice de transfert en diminuant la concentration du polluant en phase liquide et donc en augmentant le gradient de transfert ($C_i^* - C_i$ le plus grand possible) ;
- une éventuelle accélération du transfert par modification des profils de concentration au voisinage de l'interface (phénomène de « pompage ») [Schweich, 2001]. En effet, la consommation du polluant dans le film liquide peut entraîner une courbure du profil de concentration. Le flux de matière transféré peut ainsi être nettement augmenté (Figure 11).

V.4.2. Transfert de masse avec réaction chimique : cas d'une réaction irréversible d'ordre global 2

Le dernier point peut être démontré en s'appuyant sur la théorie du double film et en formulant les hypothèses suivantes :

- l'équilibre thermodynamique est réalisé à l'interface gaz-liquide ;
- le réactif n'est pas volatil ;
- le régime permanent est établi dans le film.

Pour cela, considérons la réaction irréversible suivante du polluant A en phase liquide sur un réactif B.



γ : coefficient stœchiométrique de B

La résolution du bilan de matière dans le film liquide permet de montrer dans le cas d'une réaction du deuxième ordre (ordres partiels par rapport au réactif et au polluant égaux à 1) que [Roizard et al., 1997 ; Le Cloirec, 1998 ; Roustan, 2004] :

$$dN = k_L a^0 E (C_A^* - C_A) dV = K_L a^0 (C_{A,E} - C_A) dV \quad (\text{Éq. 12})$$

E est appelé le coefficient d'accélération de transfert de masse et représente le rapport entre le flux transféré avec réaction chimique et le flux transféré en l'absence de réaction chimique, donc $E \geq 1$. Selon les différents régimes réactionnels mis en jeu dans le film et le liquide, l'accélération du transfert sera plus ou moins importante. Si $E > 1$, la résistance apparente en phase liquide est diminuée et le K_L avec réaction est supérieur au K_L sans réaction. E est fonction de deux nombres adimensionnels : le nombre de Hatta (Ha) et le rapport « concentration-diffusion » (Z) (Tableau 5). Dans le cas le plus courant où il n'y a pas d'accumulation du polluant au sein du liquide, alors :

$$E = \frac{Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)}{Z}}}{\text{th} \left(Ha \sqrt{1 - \frac{(E-1)}{Z}} \right)} \quad (\text{Éq. 13})$$

Nom du critère	Formule	Caractéristiques
Hatta (Ha)	$\frac{\sqrt{\gamma k C_B D_{A,L}}}{k_L}$	Rapport de la conversion maximale possible dans le film par la quantité maximale traversant le film. Indique où s'effectue la réaction.
Concentration-Diffusion (Z)	$\frac{D_{B,L} C_B}{\gamma D_{A,L} C_A^*}$	Sert à déterminer le facteur d'accélération limite ($E_{\text{lim}} = 1 + Z$) pour un éventuel Hatta infini. E ↗ avec Z.
Réaction-Transfert (R)	$\frac{k C_B \varepsilon_L}{k_L a^0}$	Rapport entre le débit maximal de A consommable ($k C_B C_A^* \varepsilon_L$) sur le débit maximal de A absorbable physiquement ($k_L a^0 C_A^*$). Compare la rapidité de la réaction par rapport à celle du transfert.
Damköhler (Da) appliqué au transfert	$k_L a^0 \tau$	Rapport entre le temps de séjour du liquide dans le réacteur (V/Q_L) et le temps caractéristique de transfert ($1/k_L a^0$). $Da < 1$ signifie que le transfert de matière est plus lent que le passage du liquide.

C_A^* et C_B correspondent à la concentration de A à l'interface et de B au sein du liquide. ε_L est la rétention liquide dans le réacteur (rapport du volume de liquide sur le volume total du réacteur). τ est le temps de séjour du liquide = V/Q_L , V étant le volume du réacteur et Q_L étant le débit volumique de liquide.

Tableau 5. Critères permettant de caractériser les différents régimes en absorption chimique [Roizard et al., 1997 ; Schweich, 2001].

Lorsqu'il y a accumulation du polluant au sein du liquide, on constate que la valeur de E obtenue par l'équation (13) varie peu. Ainsi, Hatta indique si la réaction s'effectue majoritairement dans le film ou le cœur du liquide pour un système chimique et un réacteur donnés. Les différents nombres adimensionnels permettant la résolution des équations de transfert sont compilés dans le Tableau 5. Les calculs font apparaître différents cas limites, principalement en fonction de Hatta (Annexe 1). Dans l'Annexe 1, la résistance en phase gaz est considérée comme négligeable et donc $k_L E = K_L$. Si cette condition n'est pas respectée, alors :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_i}{RTEk_L} \quad (\text{Éq. 14})$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{Ek_L} + \frac{RT}{H_i k_G} \quad (\text{Éq. 15})$$

Lorsque $Ha^2 \ll 1$ ($Ha < 0,3$), le taux de conversion dans le film est négligeable, la réaction a lieu totalement dans le volume du liquide ($\Rightarrow E = 1$) [Schweich, 2001]. Le profil de concentration du polluant dans le film reste linéaire. Les nombres adimensionnels permettant de déterminer la concentration dans le cœur du liquide sont R et Da et la Distribution des Temps de Séjour (DTS) doit être prise en compte. Deux types de réacteurs idéaux peuvent être introduits : le Réacteur Piston (RP) ou le Réacteur Parfaitement Agité (RPA). Dans le premier cas on considère qu'il n'y pas de mélange dans l'axe de l'écoulement et donc la concentration du polluant évolue dans cet axe. Au contraire, dans un RPA, on considère que l'ensemble de la solution est homogène et que la concentration du polluant est identique en tout point du cœur du liquide et égale à la concentration de sortie du réacteur. Pour accroître la quantité transférée, il faut à la fois favoriser le transfert ($K_L a^0$ élevé) et la réaction chimique dans le cœur du liquide avec un temps de séjour hydraulique et une rétention liquide élevés comme dans une colonne à bulles ou une cuve mécaniquement agitée. Pour les deux types de réacteurs idéaux, bien que la réaction soit lente dans le film, il est possible sous certaines conditions que la concentration du composé transféré tende vers 0 dans le cœur du liquide (cas "c" de l'Annexe 1). Dans ce cas, seules les propriétés de transfert interviennent.

Au contraire, si $Ha^2 \gg 1$ ($Ha > 3$), la réaction étant très rapide par rapport à la diffusion voire instantanée, elle a lieu entièrement dans le film et les nombres adimensionnels utiles sont Z et Ha [Roizard et al., 1997 ; Schweich, 2001 ; Roustan, 2003]. R et Da ne sont plus pertinents car le polluant ne pénètre plus dans le cœur du liquide. Dans ce cas, il faudra privilégier un contacteur offrant une forte aire interfaciale tel qu'un éjecteur ou des mélangeurs statiques (Annexe 1). Plus le facteur d'accélération E est élevé, et plus la résistance en phase liquide diminue, il convient donc de vérifier que l'hypothèse de la résistance en phase gaz négligeable est toujours valable lorsqu'une réaction chimique rapide est mise en jeu.

Remarque : Dans un contacteur, la composition de la solution de lavage varie tout au long de l'appareil de transfert si la DTS diffère de celle d'un RPA. En théorie, il faudrait donc faire le calcul de E pour chaque élément de volume dV et réaliser une intégration pour calculer N. Dans la pratique, une bonne

estimation peut être obtenue en calculant les potentiels de transfert et les coefficients d'accélération aux deux extrémités de l'appareil de transfert et en utilisant la moyenne logarithmique.

V.4.3. Accélération du transfert : autres cas

Dans le cas particulier d'une réaction irréversible d'ordre différent de 2, il est néanmoins possible d'utiliser l'équation (13) en calculant Hatta par la formule suivante [Hikita et Asai, 1964] :

$$Ha^2 = \frac{1}{k_L^2} \frac{2}{m+1} kD_{A,L} C_A^{*(m-1)} C_B^n \quad (\text{Éq. 16})$$

Où m et n représentent respectivement l'ordre de la réaction par rapport à A et B. Dans le cas des réactions d'oxydation avec les oxydants classiques (ClO^- , H_2O_2 , O_3 , HO°) et des réactions acide-base, le mécanisme correspond à des étapes bimoléculaires [Féliers, 2000 ; Beltrán, 2004 ; Deborde et Von Gunten, 2008]. La cinétique est donc de second ordre avec des ordres partiels pour chaque réactif de un. Par conséquent, le nombre de Hatta peut être simplement évalué par l'équation du Tableau 5.

Par ailleurs, lorsque deux réactions chimiques irréversibles de A ont lieu simultanément en phase liquide, on considère :

$$Ha^2 = Ha_{\text{reaction1}}^2 + Ha_{\text{reaction2}}^2 \quad (\text{Éq. 17})$$

$$Z = \text{Max}(Z_{\text{réaction1}}, Z_{\text{réaction2}}) \quad (\text{Éq. 18})$$

Lors de l'absorption simultanée de plusieurs composés réagissant en phase aqueuse, l'usage de l'équation (13) est théoriquement impossible mais permet une estimation de l'ordre de grandeur des coefficients d'accélération. En dehors de ces cas, seule la résolution numérique de système d'équations différentielles complexes permettra d'évaluer l'accélération du transfert, notamment lorsque les réactions mises en œuvre sont réversibles [Vas Bhat et al., 1999].

V.4.4. Conclusion

Dans le cas d'une absorption avec réaction chimique avec résistance en phase liquide, le flux de transfert est exprimé par :

$$dN = k_L a^0 E(C_i^* - C_i) dV = K_L a^0 (C_{i,E} - C_i) dV \quad (\text{Éq. 12})$$

$$\text{Avec } \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_i}{RTek_L} \quad (\text{Éq. 14}) \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{Ek_L} + \frac{RT}{H_i k_G} \quad (\text{Éq. 15})$$

Au regard de cette équation, les deux étapes préliminaires au dimensionnement d'un procédé de lavage chimique sont : le choix de la phase lavante, qui peut influencer sur les valeurs de E et du gradient de concentration, auquel la partie VII est consacrée, et le choix du contacteur, qui joue principalement sur la valeur de $K_L a^0$. L'objet de la section suivante est de présenter les principaux contacteurs gaz-liquide.

V.5. PRÉSENTATION ET CARACTÉRISTIQUES DES CONTACTEURS GAZ-LIQUIDE

V.5.1. Paramètres géométriques et opératoires caractéristiques des échangeurs gaz-liquide

Les opérations d'échange gaz-liquide sont caractérisées par un certain nombre de paramètres opératoires, maîtrisés par l'opérateur (Tableau 6), et géométriques, liés au réacteur (Tableau 7). Ces valeurs conditionnent directement les performances et le dimensionnement des contacteurs.

Nom	Symbole	Caractéristique
Vitesse du gaz (m.s^{-1})	U_{SG}	Rapport du débit volumique de gaz Q_G sur la section S_{col} du contacteur. Correspond à la vitesse du gaz en fût vide.
Vitesse du liquide (m.s^{-1})	U_{SL}	Rapport du débit volumique de liquide Q_L sur la section S_{col} du contacteur. Correspond à la vitesse du liquide en fût vide.
Rapport massique L/G	L/G	Rapport entre les débits massiques du liquide et du gaz $(Q_L \rho_L)/(Q_G \rho_G)$
Temps de séjour (s)	τ	Temps moyen passé par le fluide dans le contacteur $V_{réacteur}/(Q_L + Q_G)$
Rétention de gaz / de liquide (%)	ϵ_G/ϵ_L	Rapport du volume de la phase gazeuse (liquide) rapportée au volume total du réacteur (garnissage éventuel inclus)
Taux d'absorption A	$L_m/(m_i G_m)$ $Q_L RT/(Q_G H_i)$	Rapport du débit molaire de liquide L_m sur le produit de la constante de Henry m_i et du débit molaire de gaz G_m

Tableau 6. Paramètres opératoires caractéristiques des échangeurs gaz-liquide.

Les vitesses de passage, le rapport L/G, le taux d'absorption et le temps de séjour découlent directement des débits de gaz et de liquide appliqués (Tableau 6). Lors du dimensionnement d'un contacteur gaz-liquide, on cherche à minimiser autant que possible le rapport L/G afin de diminuer la consommation de liquide et d'énergie nécessaire à sa mise en circulation. Le taux d'absorption est un paramètre très utile pour le dimensionnement des contacteurs. L'optimum économique se situe pour des valeurs de A comprises entre 1,2 et 2 [Roustan, 2003]. Bien que les rétentions puissent intuitivement paraître égales au rapport de chaque débit sur la somme des débits, en réalité, cela n'est pas toujours le cas, en particulier dans les colonnes à garnissage où le débit de gaz n'intervient pas sur la rétention liquide. En revanche, les propriétés physiques du liquide de lavage (tension superficielle, viscosité, etc.) ont une influence prépondérante [Copigneaux, 1993].

m_i est la constante de Henry relative aux fractions molaires tel que $y_i = m_i x_i$, où x_i et y_i sont les fractions molaires de i respectivement dans le liquide et le gaz. m_i est relié à la constante de Henry H_i ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) par :

$$m_i = H_i \frac{\rho_L}{M_L P}, \text{ où } M_L \text{ est la masse molaire du liquide (kg.mol}^{-1}\text{) et } P \text{ la pression absolue (Pa).}$$

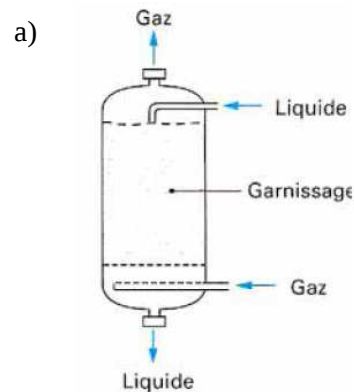
Les paramètres géométriques permettent en première approche d'apprécier les capacités de transfert d'un réacteur ainsi que l'énergie à fournir (Tableau 7). Ils peuvent être déterminés de manière expérimentale. Le diamètre des inclusions peut être mesuré à l'aide de caméras numériques (technique non intrusive) ou à l'aide de sondes à fibres optiques ou électrochimiques (intrusive). a^0 , $k_L a^0$ et $k_G a^0$ sont classiquement mesurés à l'aide de techniques mettant en œuvre des absorptions chimiques ou physiques [Sharma et Danckwerts, 1970 ; Lara Marquez et al., 1994 ; Kies, 2002 ; Roustan, 2003 et 2004].

Nom	Symbole	Caractéristique
Diamètre des inclusions (m)	d_B	Correspond au diamètre moyen des gouttes (liquide dispersé) ou des bulles (gaz dispersé) dans le réacteur
Aires interfaciales volumiques d'échange ($m^2.m^{-3}$)	a et a^0	Traduisent les surfaces d'échange par m^3 de liquide (a) ou de réacteur (a^0)
Coefficients de transfert de film du liquide et du gaz ($m.s^{-1}$)	k_L , k_G	Représentent les conductances de transfert au niveau de l'interface gaz-liquide. Indiquent la phase qui limite ou contrôle le transfert
Coefficients volumiques de transfert de film du liquide et du gaz (s^{-1})	$k_L a^0$, $k_G a^0$	Produit des coefficients de transfert de film et de l'aire interfaciale
Perte de charge (Pa ou mbar)	ΔP	Caractérise l'énergie à fournir pour mettre en mouvement les fluides dans le contacteur. Souvent rapportée à une unité de longueur (Pa/m)
Puissance volumique ($kW.m^{-3}$)	P/V	Caractérise la puissance à fournir pour traiter un m^3 de gaz

Tableau 7. Paramètres géométriques caractéristiques des échangeurs gaz-liquide.

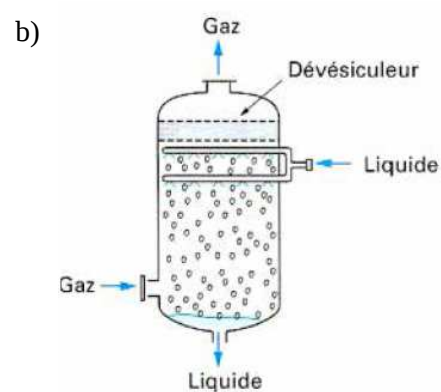
Trois types de circulation du liquide peuvent être rencontrés : à contre-courant, à co-courant ou à courants croisés. La configuration à contre-courant est la plus rencontrée. Le gaz et le liquide circulent en sens inverse, le liquide s'écoulant gravitairement. Avec cette technique, le nombre d'étages théoriques est potentiellement illimité si l'on accroît la hauteur d'échange [Roustan, 2003]. En revanche, l'engorgement possible limite les gammes de vitesses superficielles accessibles. À co-courant, le gaz et le liquide s'écoulent dans le même sens (vertical ascendant, descendant ou à l'horizontal). L'avantage de cette configuration est qu'il n'y a pas d'engorgement possible. Cependant, il n'y qu'un seul étage théorique au maximum, c'est-à-dire que l'équilibre gaz-liquide peut être atteint dans le contacteur, le transfert devenant nul. À courants-croisés, le gaz et le liquide s'écoulent à la perpendiculaire. Il n'y a pas d'engorgement possible et plusieurs étages théoriques sont possibles mais la conception et le dimensionnement sont plus complexes.

Appareil	Usage en traitement de l'air	Principe	Avantages	Inconvénients	U_{SG} $m.s^{-1}$	Puissance volumique $kW.m^{-3}$	ϵ_G %	ϵ_L %	k_L $10^{-4} m.s^{-1}$	k_G $10^{-2} m.s^{-1}$	a^0 $m^2.m^{-3}$
Colonne à garnissage ^a (packed column)	Le plus classique. Tous les usages	Mise en contact du gaz et du liquide à travers un garnissage de nature diverse. Fonctionne le plus souvent à contre-courant (parfois à courants croisés).	Coût relativement bas. Technologie simple et très bien maîtrisée.	Encombrement	Lente 1 à 5	0,01-0,2	>80	2-20	0,5-5	1-5	50-300
Colonne à pulvérisation Tour à atomisation ^b (spray tower)	Traitement des composés à très grande solubilité	Pulvérisation du liquide de lavage à l'aide de buses au sommet d'un réacteur. Formation de gouttelettes circulant à contre-courant.	Très grande simplicité. Perte de charge du gaz très faible.	Performance souvent médiocre car les gouttes ont tendance à coalescer.	Très lente 0,5 à 2 $m.s^{-1}$	Faible pour le gaz mais conséquente pour le liquide	>80	2-20	1-15	0,5-2	10-500
Colonne à plateaux ^c (plate column)	Rare. Remplace la colonne garnie pour les diamètres élevés	Mise en contact des phases à travers une succession de plateaux. Le gaz monte de plateau en plateau à travers des orifices et le liquide descend par des conduites à déversoirs.	Conseillés quand grand diamètre nécessaire	Investissement important. Dimensionnement ardu. Construction complexe	Lente	0,002 -0,04	70-95	5-30	1-5	1-5	40-100



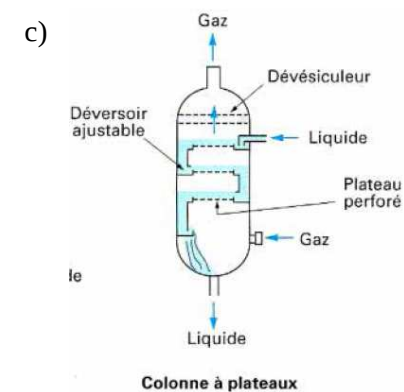
Référence en traitement des COV ou odeurs :

[Bonnin, 1991 ; Dang Van et al., 1998c ; Charron, 2003]



Références en traitement des COV ou odeurs :

[Cotte, 1996 ; Roustan, 2003 ; Turpin et al., 2008 et 2009]



Références en traitement des COV :

[Pierucci et al., 2005]

Tableau 8. Principaux échangeurs gaz-liquide utilisés pour le traitement des gaz [Roizard et al., 1997 ; Trambouze et Euzen, 2002 ; Roustan, 2003].

V.5.2. Les différents contacteurs

Il existe une grande diversité de contacteurs gaz-liquide disponibles sur le marché. Le rôle d'un échangeur gaz-liquide en absorption est de transférer une quantité maximale de la phase gazeuse vers la phase liquide tout en respectant au mieux les contraintes de construction (coût d'investissement, taille de l'appareillage, etc.) et d'exploitation (ΔP , consommation énergétique, maintenance, coût de fonctionnement, consommation des solutions de lavage et réactifs, etc.) [Le Cloirec, 1998].

On distingue deux grandes catégories de contacteurs selon la nature de la phase dispersée, et donc du type d'inclusions rencontrées (bulles, gouttes, films liquides) [Roustan, 2003 et 2004]. Dans le cas du traitement des gaz, la phase dispersée est naturellement liquide (malgré quelques exceptions). Le choix du contacteur est principalement lié aux propriétés physico-chimiques des composés à traiter (notamment la solubilité dans la phase lavante) et aux régimes réactionnels mis en œuvre dans la phase liquide en cas d'utilisation de réactions chimiques. Le Tableau 8 compile les caractéristiques des principaux contacteurs à phase dispersée liquide utilisés pour le traitement des gaz. L'ouvrage de Trambouze et Euzen (2002) consacre une partie entière à la description de ces contacteurs. Récemment, de nouveaux réacteurs dits à haute énergie ont fait leur apparition et seront présentés plus en détail à la fin de ce chapitre (Cf. § VI). La colonne garnie reste à ce jour le contacteur de choix pour les applications les plus communes d'absorption en traitement de l'air. Seules des applications très spécifiques comme le traitement de composés très solubles ou de débits très importants peuvent conduire au choix des tours à atomisation ou aux colonnes à plateaux.

Les contacteurs gaz-liquide sont associés à une cuve de pied qui permet de recueillir et stocker la solution de lavage. Cette dernière est en général recirculée de la cuve à l'entrée du contacteur. De plus, un dévésiculeur est souvent ajouté pour assurer une séparation fine du gaz traité et de la solution de lavage.

En général, les garnissages employés dans les colonnes garnies sont de type « vrac ». Depuis quelques années, des garnissages dits « structurés » constitués par l'empilement de lamelles plissées formant une succession de pics et de vallées suscitent de plus en plus d'attention. Ils permettent en effet d'assurer un bon transfert avec une perte de charge minimale [Olujic et al., 1999]. Une étude a également démontré l'intérêt du garnissage Sulzer BX pour l'abattement de différents COV [Dang Van et al., 1998a et 1998b et 1998c].

VI. INTENSIFICATION DES PROCÉDÉS D'ABSORPTION. PROCÉDÉ AQUILAIR PLUSTM

En raison des débits élevés souvent mis en œuvre en désodorisation, la construction d'ouvrages possédant des dimensions importantes est nécessaire. La tendance actuelle est de développer des contacteurs plus performants en terme de transfert afin d'accroître leur compacité. Naturellement, une augmentation des capacités de transfert passe par des vitesses des fluides et une dissipation d'énergie supérieures afin de fournir la turbulence et la dispersion nécessaires. On parle ainsi d'intensification des procédés [Al Taweel et al., 2005]. Différents réacteurs ont ainsi été développés.

VI.1. QUELQUES EXEMPLES DE PROCÉDÉS INTENSIFS DE TRANSFERT

VI.1.1. Les venturi-scrubbers

Il s'agit d'appareils constitués d'un système convergent-divergent traversé par le courant de gaz à traiter (Figure 12). Le liquide et le gaz circulent à co-courant. Par suite du rétrécissement brutal de la section, l'augmentation de l'énergie cinétique du gaz entraîne la dispersion du liquide en fines gouttelettes (400 μm en moyenne) maintenues en suspension par le flux gazeux circulant à haute vitesse ($> 20 \text{ m.s}^{-1}$). Le liquide est injecté au moyen d'une ou plusieurs buses : soit à la paroi du venturi au niveau du col (venturi simple) soit juste en amont du col du venturi (venturi éjecteur) [Trambouze et Euzen, 2002].



Figure 12. Schéma de principe d'un Venturi et d'un Venturi éjecteur [Roizard et al., 1997].

Ces appareils sont conçus pour traiter de forts débits de gaz et pour éliminer en parallèle les poussières. Des réactions de neutralisation avec des réactifs acides ou basiques sont souvent mises en jeu. Ces réactions étant en principe instantanées, et donc à fort taux d'accélération, la résistance se situe côté gaz. Le principal inconvénient de ce système réside dans la très forte perte de charge engendrée. D'autre part, bien que la littérature n'en fasse peu écho, il est fort probable que l'absorption de composés peu hydrosolubles en l'absence de réaction chimique rapide soit difficile dans ce type de réacteur à faible temps de séjour et fonctionnant à co-courant.

Il a été démontré de bonnes capacités d'épuration pour l'ammoniac et le dioxyde de soufre (abattement de 50 à 95% pour SO_2 , et $> 75\%$ pour NH_3) avec un venturi-éjecteur à l'échelle semi-industrielle ($500 < Q_G < 1800 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) [Gamisans et al., 2002].

VI.1.2. L'aéro-éjecteur

Le principe d'un aéro-éjecteur est relativement proche d'un venturi puisqu'il s'agit de créer une dépression de la phase gazeuse afin d'entraîner et de disperser le liquide (Figure 13). L'aéro-éjecteur est suivi d'une colonne à bulles pour affiner le transfert et séparer les phases. L'énergie consommée est supérieure à celle d'un venturi mais selon les inventeurs du dispositif, la récupération de cette énergie est plus efficace [De Billerbeck, 1996].

Notons que dans l'aéro éjecteur, la phase dispersée est le liquide tandis que dans la colonne de séparation, la phase dispersée est le gaz. Compte tenu de la forte rétention de liquide dans la colonne de séparation où le temps de contact est largement majoritaire, la mise en œuvre de réaction chimique rapide au sein du liquide n'est pas souhaitable. Les auteurs privilégient donc ce type de dispositif pour un recyclage des composés absorbés ou pour une subséquente biodégradation [De Billerbeck, 1996]. Les valeurs des coefficients de transfert k_L , k_G et de l'aire interfaciale ne sont pas reportées dans la littérature.

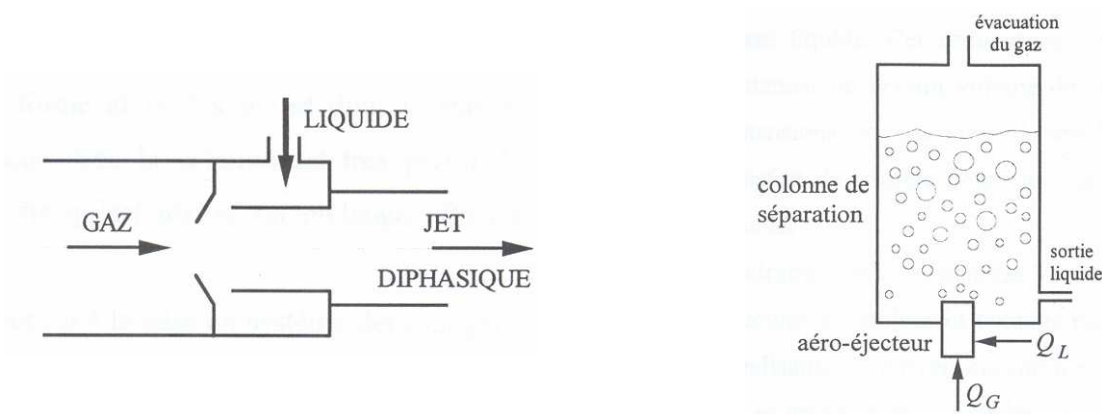


Figure 13. Schéma de l'aéro-éjecteur et du contacteur gaz-liquide.

VI.1.3. Les lits garnis à rotation

Le principe de ce contacteur repose sur la mise en rotation à haute vitesse (de quelques centaines à quelques milliers de tours par minute) d'un garnissage afin d'accroître l'accélération des phases et ainsi augmenter sensiblement l'efficacité du transfert gaz-liquide. La compacité du système entraîne une diminution de l'investissement initial et des coûts de fonctionnement par rapport à une colonne à garnissage classique [Wei et al., 2003 ; Lin et al., 2006]. Initialement, ces appareils étaient conçus pour un fonctionnement à contre-courant (Figure 14). Néanmoins, la tendance à l'engorgement limitait les vitesses au sein du contacteur. Des contacteurs à courants croisés ont avantageusement été développés, permettant d'atteindre des vitesses de passage supérieures à $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [Guo et al., 1997]. Les aires interfaciales peuvent

atteindre plus de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Des résultats intéressants pour le traitement des COV ont été obtenus [Chen et Liu, 2002 ; Lin et al., 2004 ; Lin et al., 2006]. De plus, une étude économique a conclu sur la viabilité du procédé pour le traitement de l'isopropanol [Wei et al., 2003].

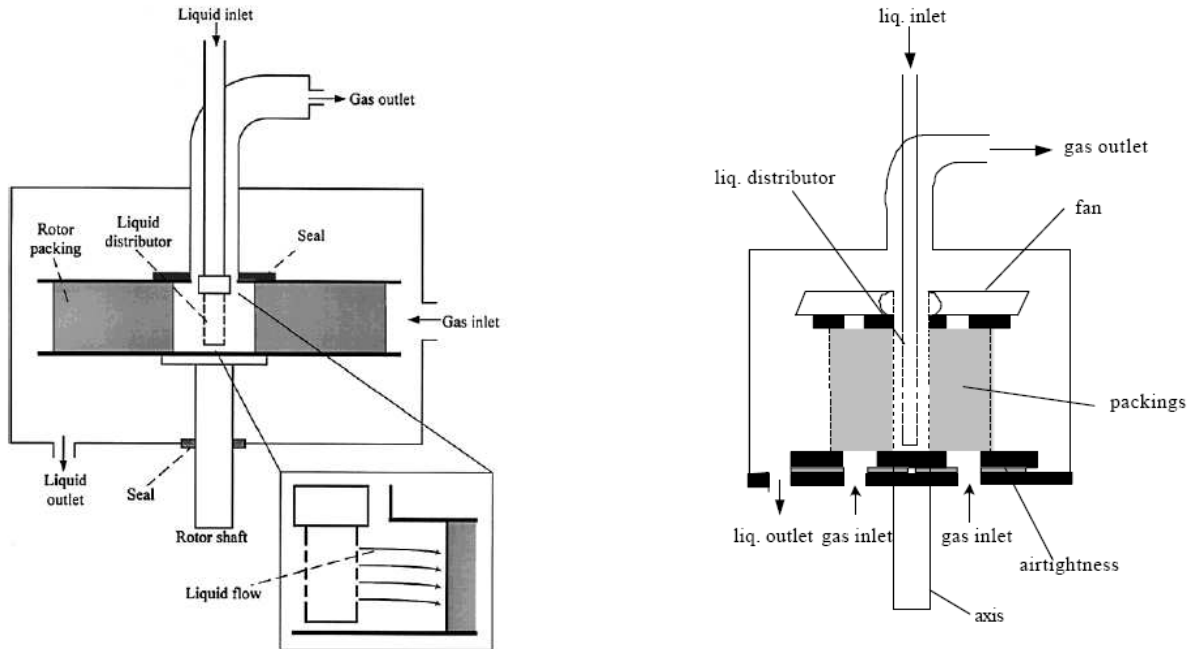


Figure 14. Schéma de principe d'un lit garni à rotation fonctionnant à contre-courant [Chen et Liu, 2002] et à courants croisés [Wei et al., 2003].

VI.1.4. La colonne à gouttes transportées

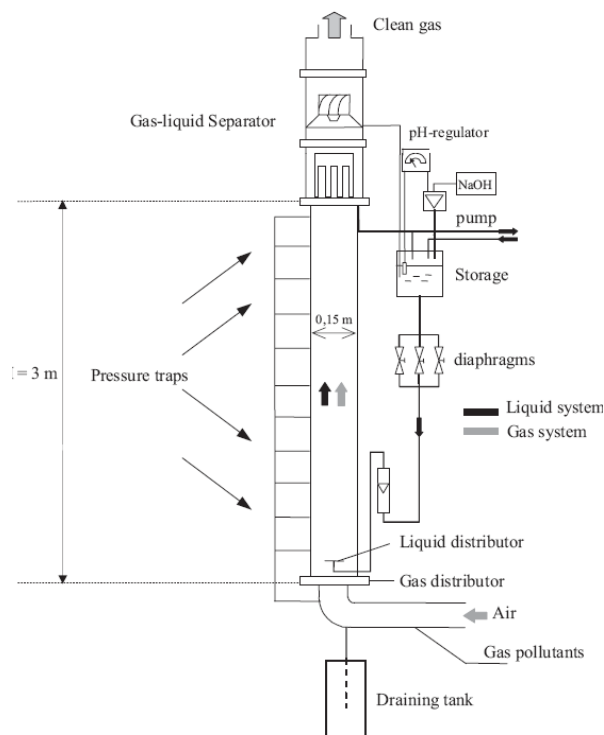


Figure 15. Schéma de la colonne à gouttes transportées [Kies et al., 2006].

Il s'agit d'un contacteur gaz-liquide à phase gazeuse continue opérant à co-courant ascendant (Figure 15). Les vitesses de gaz mises en jeu sont de l'ordre de 10 m.s^{-1} et permettent un haut niveau de turbulence et la dispersion du liquide sous forme de gouttes, sans aucun risque d'engorgement [Kies, 2002 ; Kies et al., 2006]. Les dépenses énergétiques sont tout à fait acceptables, puisque la perte de charge de la colonne (3 m de long) et du dévésiculeur n'excède pas 25 mbar en traitant $800 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

Ce contacteur a été développé plus particulièrement pour le traitement des gaz acides issus de fumées d'incinération (SO_2 et HCl). Le traitement s'effectue à l'aide d'une solution alcaline (NaOH). Les abattements obtenus sont supérieurs à 99% pour HCl et supérieurs à 90% pour SO_2 . Toutefois, la hauteur élevée de la colonne reste un handicap important du procédé et son utilisation pour de forts débits de gaz nécessiterait un élargissement du diamètre de la colonne qui s'avèrerait *a priori* néfaste, les effets de bords tenant une place très importante dans les performances du procédé.

VI.1.5. Les réacteurs en ligne : mélangeurs statiques

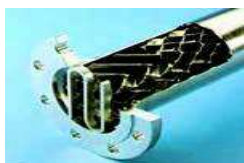
Les mélangeurs statiques sont des éléments mécaniques fixes (plaques gaufrées ou éléments hélicoïdaux) montés les uns à la suite des autres directement dans les conduites. L'énergie nécessaire au mélange est fournie par les pompes mettant en circulation les fluides [Streiff et Rogers, 1994]. Ils réalisent alternativement la séparation des fluides en filets indépendants, puis leur rotation et enfin leur recombinaison dans une position relative différente de celle du départ [Trambouze et Euzen, 2002]. Les domaines d'application des mélangeurs statiques sont multiples, et incluent tant les procédés en régime turbulent qu'en régime laminaire [Le Sauze et al., 1995].

La largeur de tels éléments peut varier de quelques mm à plus d'un mètre. La distribution des temps de séjour révèle un écoulement proche du piston caractérisé par un excellent mélange radial et un mélange axial faible. Les mélangeurs statiques peuvent être utilisés aussi bien horizontalement que verticalement, à co- ou contre-courant. Pour des applications de transfert de matière, la présence d'un mélangeur statique permet [Heyouni et al., 2002] :

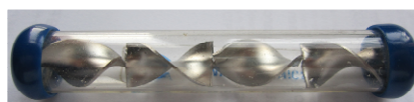
- une augmentation de l'aire interfaciale par dispersion d'une phase dans l'autre (d_b petit, a^0 élevée) ;
- une intense agitation améliorant le transport par convection et réduisant l'épaisseur des films de diffusion (k_L et k_G élevés) ;
- une circulation à co-courant à haute vitesse sans risque d'engorgement.

Il existe une grande diversité de géométries commercialisées par divers fabricants (Tableau 9). Les performances ainsi que la perte de charge varient selon le mélangeur utilisé. Traditionnellement, les mélangeurs statiques sont utilisés avec une phase continue liquide mais l'emploi d'une phase continue gazeuse est imaginable [Couvert et al., 2002 ; Couvert et al., 2006b]. Une étude a démontré les bonnes capacités d'épuration et les différents atouts par rapport aux colonnes garnies de ce type de contacteur pour le traitement d' H_2S à pH basique en présence de chlore [Péculier, 1996]. Grâce au faible temps de contact

gaz-liquide (de l'ordre de 0,1 s) qui limite la solubilisation du CO_2 de l'air, ils permettent une économie de réactifs importante. En effet, le CO_2 absorbé dans le liquide de lavage étant à caractère acide, il réagit instantanément avec la soude. À performances égales, il est possible de réduire notablement la taille du réacteur. Cependant les pertes de charge élevées (jusqu'à 100 fois plus que les colonnes garnies) restreignent considérablement leur application.



Sulzer (Plaques gaufrées)



Kenics (Éléments hélicoïdaux)



Statiflo (Éléments hélicoïdaux)

Tableau 9. Présentation de différents mélangeurs statiques.

VI.1.6. Le Contacteur Réticulé Compact - Procédé Aquilair Plus™

Ce contacteur a été développé afin de pallier l'inconvénient majeur des mélangeurs statiques, la perte de charge [Sanchez et al., 2007c]. Il s'agit d'un garnissage à très fort taux de vide (97,5% au laboratoire) et qui offre donc moins de résistance à la circulation des fluides que les mélangeurs statiques (Figure 15Figure 16). Sa structure consiste en un maillage tridimensionnel lâche de brins semi-rigides [Sanchez, 2006]. Le garnissage est adapté au traitement à co-courant et à haute vitesse des fluides. Les performances obtenues en terme de transfert sont proches de celles des mélangeurs statiques avec néanmoins des pertes de charge significativement plus faibles [Sanchez, 2006 ; Sanchez et al., 2007a]. Le meilleur compromis efficacité/perte de charge est obtenu dans la configuration verticale descendante.

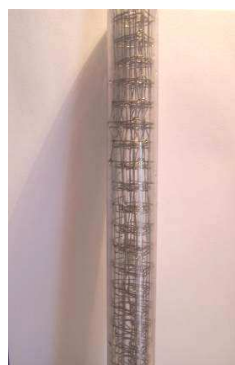


Figure 16. Photographie du procédé Aquilair Plus™ au laboratoire [Sanchez, 2006].

Les premières études menées sur le lavage chimique de polluants soufrés (H_2S et CH_3SH) et de l'ammoniac sont très encourageantes [Sanchez et al., 2007b ; Couvert et al., 2008a ; Couvert et al., 2008b]. Des abattements supérieurs à 99,5% pour H_2S et NH_3 , de 96% pour CH_3SH ont été obtenus avec un temps de contact de 20 ms et un rapport L/G de 2,67. Ces performances sont obtenues avec l'appui de réactions chimiques rapides voire instantanées (dissociation et oxydation) qui permettent de limiter la résistance en phase liquide. En raison du faible temps de contact dans le contacteur, l'absorption du CO_2 de l'air est

négligeable ce qui permet de limiter la consommation de soude du procédé lors des traitements basiques (cas pour H_2S et CH_3SH). Ainsi, une étude économique a permis de valider la viabilité du procédé pour la désodorisation de station d'épuration, tant du point de vue des coûts de fonctionnement que des coûts d'investissement [Couvert et al., 2008b]. La philosophie considérée consiste à disposer plusieurs unités compactes de désodorisation à proximité de chaque ouvrage odorant (prétraitement, bassins de boues activés, traitement des boues, etc.) à la place d'une unique unité de désodorisation collectant l'ensemble de l'air vicié de la station. Cette disposition permet de diminuer les coûts de génie civil, la longueur totale de canalisation nécessaire ainsi que la puissance totale à fournir aux ventilateurs pour acheminer l'air vicié. Au laboratoire, des essais ont été réalisés afin de déterminer la perte de charge, l'aire interfaciale et les coefficients de transfert de ce contacteur [Sanchez, 2006].

VI.2. TRANSFERT DE MATIÈRE ET HYDRODYNAMIQUE DANS L'AQUILAIR PLUSTM

VI.2.1. Détermination de la perte de charge

Lorsqu'un fluide circule dans une canalisation, les frottements de celui-ci sur les parois entraînent une diminution de la charge appelée perte de charge [Bonnin, 1983]. Dans tout procédé, la minimisation des pertes de charge est recherchée pour limiter la consommation énergétique nécessaire à la circulation des fluides. Intuitivement, on devine donc que la perte de charge (ΔP) sera fonction des propriétés physiques du fluide (viscosité, masse volumique), des paramètres de l'écoulement (diamètre de la conduite, vitesse des fluides) et de l'état de la conduite (plus ou moins rugueuse).

La perte de charge en fonction des vitesses superficielles des fluides dans l'Aquilaire PlusTM a été déterminée au laboratoire par Sanchez (2006). L'influence des paramètres géométriques et des propriétés physico-chimiques des fluides n'a pas été étudiée. La perte de charge linéaire (par m de contacteur) trouvée se situe dans la gamme 25-200 mbar.m⁻¹ et augmente principalement avec la vitesse superficielle du gaz qui constitue la phase continue et qui contribue donc davantage aux frottements. Les résultats peuvent être modélisés sous la forme d'une fonction puissance des vitesses superficielles du gaz et du liquide :

$$\Delta P (\text{Pa.m}^{-1}) = 44 \cdot U_{SG}^2 \cdot U_{SL}^{0,23} \quad (\text{Éq. 19})$$

VI.2.2. Détermination de l'aire interfaciale

L'aire interfaciale a été déterminée en réalisant l'absorption avec une réaction chimique rapide du CO_2 dans une solution de soude [Sanchez, 2006]. Le pH mis en œuvre était supérieur à 13 assurant un excès de soude et une cinétique de pseudo premier ordre (cas "f" de l'Annexe 1). Dans ce cas particulier, $E = Ha$ et le transfert ne dépend pas de k_L . L'aire interfaciale se situe dans la gamme 1000-2500 m².m⁻³ et indique une très bonne dispersion du liquide. L'aire interfaciale croît avec les vitesses superficielles du gaz et du liquide en raison d'une énergie cinétique supérieure favorisant la dispersion du liquide :

$$a^0 (\text{m}^2.\text{m}^{-3}) = 622 \cdot U_{SG}^{0,72} \cdot U_{SL}^{0,33} \quad (\text{Éq. 20})$$

VI.2.3. Détermination du coefficient volumique de transfert côté gaz ($k_G a^0$)

Ce coefficient a été déterminé en réalisant le transfert de l'ammoniac dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 3 [Sanchez, 2006]. À un tel pH, l'accélération du transfert de l'ammoniac est tellement grande que toute la résistance au transfert est localisée dans la phase gazeuse (cas "h" de l'Annexe 1). $k_G a^0$ se situe dans la gamme $50-500 \text{ s}^{-1}$ ce qui conduit à k_G compris entre $0,05$ et $0,25 \text{ m.s}^{-1}$ et révèle une très bonne conductance de transfert dans la phase gazeuse. $k_G a^0$ dépend très peu du débit liquide mais augmente très significativement avec la vitesse superficielle du gaz en raison d'un nombre de Reynolds supérieur favorisant l'agitation en phase gazeuse.

VI.2.4. Détermination du coefficient volumique de transfert côté liquide ($k_L a^0$)

$k_L a^0$ a été déterminé en réalisant l'absorption physique d'un composé relativement peu hydrosoluble, la 2-butanone (ou méthyléthylcétone) [Sanchez, 2006]. Les valeurs de $k_L a^0$ trouvées se situent dans la gamme $0,02-0,15 \text{ s}^{-1}$ ce qui conduit à des valeurs de k_L comprises entre 2.10^{-5} et $8.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. La conductance de transfert dans la phase liquide est donc légèrement plus faible que celle rencontrée dans les colonnes garnies [Trambouze et Euzen, 2002]. Les valeurs des $k_L a^0$ peuvent être corrélées aux vitesses superficielles :

$$k_L a^0 (\text{m.s}^{-1}) = 0,01 \cdot U_{SG}^{0,93} \cdot U_{SL}^{1,83} \quad (\text{Éq. 21})$$

VI.3. CONCLUSION - COMPARAISON DES CONTACTEURS INTENSES

Pour les applications environnementales qui ne créent pas de valeur ajoutée, il est impératif de minimiser le plus possible les coûts d'investissement et de fonctionnement. Il est ainsi possible de tirer avantageusement parti des derniers développements issus de l'intensification des contacteurs gaz-liquide. Parmi tous les nouveaux procédés présentés, ceux s'intégrant directement dans une conduite comme les mélangeurs statiques ou l'Aquilair PlusTM sont particulièrement séduisants pour les raisons suivantes :

- travail à co-courant et donc pas de limitation par l'engorgement ;
- aire interfaciale et conductance de transfert importantes ;
- maintenance faible ;
- temps de séjour faible entraînant une bonne compacité et une faible absorption du CO_2 de l'air en cas de lavage basique.

En revanche, **le fait de travailler à co-courant limite le nombre d'étages théoriques à un en l'absence de réaction chimique** pour consommer le composé transféré dans la phase liquide [Roustan, 2003]. L'équilibre gaz-liquide peut donc être atteint si la hauteur de la colonne est surestimée. Dans ce cas, pour un abattement élevé des composés hydrophobes, **le seul levier possible est d'augmenter le rapport**

L/G (proportionnel à A). Le Tableau 10 compile les différentes gammes de valeurs des paramètres opératoires et géométriques usuels de quelques réacteurs présentés dans ce chapitre. Ils sont à comparer avec ceux reportés dans le Tableau 8. Ce tableau met en évidence les capacités de transfert importantes exhibées par le procédé Aquilair PlusTM. Toutefois, le contrôle de la perte de charge doit rester un point clé. En effet, les corrélations développées démontrent que la perte de charge augmente plus vite que les coefficients de transfert volumique. Il est donc impératif de trouver un compromis dans la sélection des vitesses superficielles de travail. En outre, la structure du contacteur n'est pas encore optimisée, notamment à l'échelle industrielle. Le taux de vide, la taille des fils et des mailles du garnissage ont été choisis de manière empirique et peuvent encore être optimisés.

Appareil	U_{SG} $m.s^{-1}$	ΔP $mbar.m^{-1}$	L/G	ϵ_L %	ϵ_G %	k_L $10^{-4} m.s^{-1}$	k_G $10^{-2} m.s^{-1}$	a^0 $m^2.m^{-3}$
Venturi à gaz moteur	20-100 (au col)	50-100 mbar/Vent.		1-10	> 90	1-10	1-5	50-5000
Colonne à gouttes transportées	10-13	10-25	0,6-1,5	9-15	85-91	0,4-1,70	5-20	50-200
Mélangeur statique (gaz moteur)	1-14	10-150	1-5	< 5	> 95	0,2-0,8	-	1000-3500
Aquilair Plus TM	10-25	25-200	0,5-5	< 5	> 95	0,2-0,8	5-25	1000-2500

Tableau 10. Comparaison des paramètres hydrodynamiques et du transfert de matière de différents contacteurs de transfert intenses avec une phase gazeuse continue.

VII. LES SOLUTIONS DE LAVAGE OXYDANTES EMPLOYÉES EN LAVAGE CHIMIQUE

VII.1. INTRODUCTION

La section précédente a démontré l'intérêt des contacteurs gaz-liquide à grande vitesse de gaz, caractérisés par une bonne compacité et des performances de transfert élevées. Toutefois, dans le cas de composés peu solubles, comme H_2S ou CH_3SH , l'appui d'une réaction chimique rapide est indispensable afin de diminuer la résistance en phase liquide et limiter l'accumulation des composés dans la phase liquide. Ainsi, pour les composés soufrés et les amines, l'emploi de réactifs acides ou basiques permet d'atteindre de très bons abattements. En revanche pour les composés neutres (alcools, aldéhydes, cétones, disulfures, etc.), l'emploi de ce type de réactif ne présente aucun intérêt. Seuls les réactifs oxydants peuvent donc être envisagés.

Ainsi, le choix du ou des réactif(s) se fait en fonction des propriétés physico-chimiques du ou des polluants à éliminer. Par ailleurs, les réactions chimiques ont lieu simultanément dans le contacteur et dans le

piéd de cuve situé sous le contacteur. Ces considérations font apparaître la nécessité de connaître les réactions chimiques qu'il sera possible de mettre en œuvre, d'une part pour appréhender l'impact d'une ou plusieurs de ces réactions sur le transfert, et d'autre part pour évaluer les conséquences du traitement en terme de formation et de devenir des sous-produits [Le Cloirec, 1998].

Nous ne rentrerons pas en détail dans les réactions acido-basiques qui sont développées dans le chapitre 10 d'A. Laplanche et G. Besson de l'ouvrage de Martin et Laffort (1991). Notons qu'en raison du caractère réversible de ces réactions, les théories présentées pour les réactions irréversibles doivent être adaptées [DeCoursey, 1982 ; Versteeg et al., 1989 ; Vas Bhat et al., 1999]. Quelques règles simples sont rappelées :

- Les cinétiques de réaction sont extrêmement rapides voire instantanées et permettent une accélération du transfert élevée si elles sont réalisées au pH adéquat (augmentation de la solubilité apparente).
- Elles ne dégradent pas le composé et sont réversibles. En fonction du pH, le composé transféré peut s'accumuler en solution entraînant une diminution de la force motrice au cours du temps. L'ajout d'un oxydant peut ainsi s'avérer pertinent afin de régénérer la solution.
- Les composés acides, type H_2S , thiols, acides gras et phénols seront traités en milieu basique (emploi de NaOH). Plus le pKa du polluant est élevé et plus le pH de la solution de lavage doit être élevé.
- Les composés basiques, comme les amines ou l'ammoniac seront traités en milieu acide (emploi d'HCl ou d' H_2SO_4). Plus le pKa du polluant est faible et plus le pH de la solution de lavage doit être faible.
- La répartition entre les espèces ioniques et non ioniques dépend du pH du milieu et du pKa. La réactivité des oxydants sur un polluant est différente selon qu'il est ionisé ou non.

Contrairement aux réactions acido-basiques possédant des cinétiques très rapides, les réactions d'oxydation sont en général plus lentes mais irréversibles. Toutefois, il faut rester prudent quant aux comparaisons de vitesses de réactions uniquement sur la base des constantes cinétiques, la concentration en réactif devant être prise en compte. Différents oxydants ont été mis en œuvre en absorption chimique (ozone, permanganate de potassium, chlore, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, etc.) ; néanmoins, le chlore reste très largement le plus utilisé.

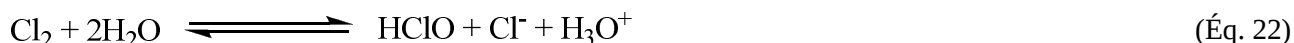
L'oxydant idéal serait celui possédant les propriétés suivantes :

- un pouvoir oxydant le plus élevé possible ;
- des cinétiques de réaction avec les polluants et leurs sous-produits élevées ;
- une capacité à générer des sous-produits les plus inertes possibles ;
- un coût de mise en œuvre faible.

VII.2. LE CHLORE

VII.2.1. Présentation

Le chlore peut être mis en œuvre soit sous forme gazeuse (Cl_2), soit sous forme d'hypochlorite de sodium. Compte tenu des équilibres acido-basiques du chlore en solution, l'espèce présente dépend du pH :



Les pKa des deux équilibres sont respectivement de 3,2 et 7,5 à 20°C [Deborde et Von Gunten, 2008]. En solution, l'acide hypochloreux est polarisé : $^{\delta+}\text{Cl}-\text{OH}^{\delta-}$. Les principales réactions chimiques en présence de chlore sont :

- l'oxydation d'espèces minérales ou organiques réduites ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{RSH} \rightarrow \text{RSSR}$; etc.) ;
- l'addition sur les liaisons insaturées (liaisons $\text{C}=\text{C}$ activées par des groupements donneurs par exemple) ;
- la substitution électrophile, typiquement sur des cycles aromatiques activés par des groupements donneurs ou des hétéroatomes.

VII.2.2. Réaction avec les composés azotés

La réaction totale du chlore sur l'ammoniac (ou l'ion ammonium selon le pH) conduit à la formation d'azote moléculaire (N_2) et d'ions chlorure. Toutefois, la réaction globale cache un mécanisme très complexe passant par la formation de chloramines comme intermédiaires. La première étape, très rapide, correspond à la formation de la monochloramine (constante de vitesse égale à $2,83 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$). Le mécanisme passe ensuite par la formation de dichloramines en équilibre avec la trichloramine, qui peuvent se décomposer en N_2 en passant par l'intermédiaire NOH . Ainsi, le chlore n'est pas le réactif de choix pour traiter les composés azotés, la formation des chloramines étant particulièrement gênante, tant du point de vue sanitaire que du point de vue pratique. En effet, les chloramines sont des composés odorants cancérigènes et leur formation peut interférer avec le système de régulation du chlore libre des tours de lavage, basé le plus souvent sur une mesure du potentiel Redox.

VII.2.3. Réaction avec les composés soufrés

Le sulfure d'hydrogène est oxydé par le chlore en soufre colloïdal ou en sulfates, la formation de sulfates étant favorisée à pH élevé selon Bonnin (1991). Les réactions bilans correspondantes sont :

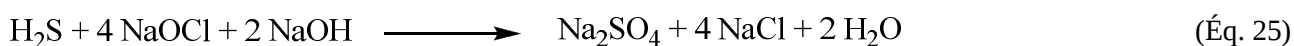




Figure 17. Schéma réactionnel de l'oxydation d' H_2S par l'hypochlorite [Bonnin, 1991].

Le mécanisme mis en jeu reste mal compris (Figure 17). *A priori*, la première étape du mécanisme réactionnel peut soit correspondre à une oxydation directe par le chlore ou bien une dissociation par HO[•]. Bonnin (1991) a déterminé des valeurs moyennes des constantes de vitesse de ces réactions de l'ordre de $1,8 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'oxydation et de l'ordre de $5,4 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la dissociation.

L'oxydation du méthylmercaptan passe par la formation du disulfure correspondant (diméthyldisulfure) et conduit à l'acide méthylsulfonique ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) et au méthylsulfanol (CH_3SOH). L'oxydation des disulfures conduit quant à elle à la formation de l'acide sulfonique correspondant [Deborde et Von Gunten, 2008]. Peu de données cinétiques sont disponibles sur la chloration des espèces soufrées.

VII.2.4. Réaction avec les AGV, alcools, aldéhydes et cétones

L'oxydation par le chlore de composés carbonylés et des alcools est *a priori* très difficile [Martin et Laffort, 1991 ; Deborde et Von Gunten, 2008]. Cependant, l'oxydation des phénols est assez rapide mais conduit à la formation de chlorophénols, embarrassants d'un point de vue sanitaire.

VII.2.5. Utilisation en désodorisation

L'étude de la réactivité du chlore démontre que cet oxydant ne peut être utilisé sans une analyse globale du flux à traiter. Afin d'assurer une bonne désodorisation et l'inertie de l'effluent rejeté, son utilisation doit être cantonnée à l'abattement de la pollution soufrée pour laquelle il est particulièrement actif. En effet, il a été montré qu'une charge organique (AGV, alcools, aldéhydes etc.) dans le flux à traiter entraîne la formation de composés organochlorés (dont principalement du chloroforme) à la fois dans l'air traité et dans la purge de la solution de lavage [Laplanche et al., 1995a].

Le traitement des composés soufrés s'effectue à pH basique en présence de chlore pour combiner dissociation et oxydation. L' H_2S s'élimine sans difficulté dès que $\text{pH} > 9$ en raison de son faible pK_a (7,4 pour la première acidité ; 11,89 pour la seconde) tandis que le traitement des mercaptans ($\text{pK}_a = 9,7$ pour CH_3SH) nécessite des pH supérieurs à 11. Il est donc courant de trouver deux tours de lavage en série, l'une fonctionnant à $\text{pH} = 9$, l'autre à $\text{pH} = 11$.

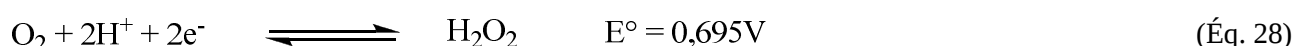
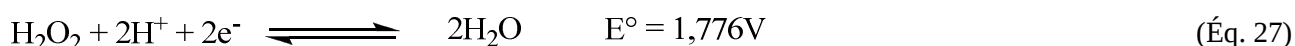
L'emploi combiné de soude pour maintenir un pH élevé et de chlore s'avère pertinent. À la fois l'oxydation et la dissociation permettent d'accélérer le transfert (E élevé) et de maintenir un potentiel de

transfert élevé (C_A faible voire nul). De plus, l'oxydation permet de dégrader les formes ionisées d' H_2S (HS^- et S^{2-}) et de CH_3SH (CH_3S^-) et donc de maintenir les équilibres acide-base vers la formation de ces mêmes formes ionisées [Chen et al., 2001]. Cela a pour conséquence directe de pouvoir limiter les purges et l'apport d'eau propre au procédé ainsi que le maintien du potentiel de transfert.

VII.3. LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

VII.3.1. Présentation

Le peroxyde d'hydrogène se présente sous la forme d'un liquide incolore, presque inodore avec toutefois une légère odeur nitreuse. Son utilisation a été imaginée pour proposer une alternative à l'emploi du chlore en station d'épuration [Féliers, 2000 ; Charron, 2003]. H_2O_2 présente à la fois un caractère acide ($pK_a = 11,8$) et un caractère amphotère oxydant-réducteur :



La réaction de dismutation d' H_2O_2 , qui constitue sa réaction de décomposition spontanée, s'écrit donc :



Cette réaction très lente pour le produit pur ou dilué dans de l'eau ultra pure s'avère en revanche rapide en présence d'impuretés. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer cette décomposition en fonction du pH du milieu [Féliers, 2000 ; Charron, 2003]. Une voie de décomposition supplémentaire du peroxyde, initiée par photolyse et par des catalyseurs métalliques (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , etc.), peut entraîner la formation de radicaux hydroxyles.

VII.3.2. Réaction avec les composés azotés

Le peroxyde d'hydrogène ne réagit pas sur l'ammoniac. Avec les amines, la cinétique de réaction est très lente.

VII.3.3. Réaction avec les composés soufrés

La réactivité d' H_2O_2 sur H_2S est similaire à celle du chlore :



L'oxydation en sulfates est favorisée à pH basique et passe par différents intermédiaires ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^-). La forme acido-basique de H_2S la plus sensible à l'oxydation par H_2O_2 est HS^- [Féliers et al., 2001]. Les mercaptans sont oxydés en sulfanols évoluant en disulfure ou en acide sulfonique.

La vitesse d'oxydation dépend fortement du pH en raison de différences de réactivité des diverses formes acido-basiques à la fois des composés soufrés et de H_2O_2 [Féliers, 2000]. Les disulfures issus de l'oxydation des mercaptans sont réfractaires à l'oxydation par H_2O_2 . Par comparaison des constantes de vitesse d'oxydation d' H_2S avec le chlore ($1,8.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ d'après Bonnin, 1991) et avec H_2O_2 , la cinétique d'oxydation par H_2O_2 est beaucoup plus lente ($0,37 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 9$). L'étape limitante lors de l'oxydation de H_2S et CH_3SH correspond à la première étape. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène a donc pour unique intérêt de permettre la régénération de la solution de lavage et conserver un gradient de transfert dans le réacteur, le transfert de masse étant accéléré par les ions hydroxydes à pH basique et non pas par H_2O_2 . En raison de la décomposition de H_2O_2 à pH élevé, l'utilisation d'un stabilisant est nécessaire [Charron, 2003].

VII.3.4. Réaction avec les composés carbonylés

Péculier (1996) a étudié la cinétique de dégradation apparente de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde en présence de H_2O_2 en fonction du pH (9,5 à 12,5). Le mécanisme est relativement complexe car à la fois H_2O_2 et l'anion hydroperoxyde (HO_2^-) peuvent attaquer l'aldéhyde, et ce dernier possède un équilibre d'hydratation à pH basique en diol. Péculier a déterminé que la cinétique suivait une cinétique globale de second ordre avec des ordres partiels pour l'aldéhyde et HO_2^- de 1. Les constantes cinétiques associées sont respectivement de $0,15 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et de $0,045 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Dans les deux cas, il y a accumulation de l'acide carboxylique correspondant. La formation de cet acide est l'étape limitante et conduit à une cinétique apparente relativement lente. Toutefois, les premières étapes du mécanisme correspondent à la formation réversible d'un hydroxyperoxyde. Cette étape est très rapide et a permis d'accélérer le transfert des aldéhydes dans des mélangeurs statiques. En revanche, la poursuite de l'oxydation dans le pied de cuve conduit à l'accumulation d'acides gras volatils et nécessite un pH et une concentration en peroxyde d'hydrogène introduits élevés, surtout pour l'acétaldéhyde. Cette étude a démontré que H_2O_2 ne peut être un réactif de choix pour le lavage chimique des composés carbonylés, celui-ci étant très sélectif et mettant en jeu des cinétiques apparentes relativement lentes.

VII.4. L'OZONE

VII.4.1. Présentation

L'ozone est une molécule présentant un très fort pouvoir oxydant (2,1 V). Historiquement, son utilisation à grande échelle a été justifiée par ses propriétés désinfectantes élevées. Ensuite, l'ozone a connu un développement important pour le traitement de la micropollution, de la Matière Organique Naturelle (MON) et de certaines molécules inorganiques, ce qui explique pourquoi des étapes d'ozonation sont parfois

prises en œuvre en différents points du cycle de production d'eau potable [Staehelin et Hoigne, 1982 ; Von Gunten, 2003]. En traitement de gaz, c'est sa faculté à oxyder des micropolluants qui justifie son emploi. Son utilisation est de plus en plus remise en cause en production d'eau potable de par sa capacité à générer des sous-produits toxiques, les plus connus étant les bromates [Acero et al., 2001 ; Pinkernell et Von Gunten, 2001]. L'ozone est produit en appliquant une décharge électrique à un gaz contenant de l'oxygène (air ou dioxygène pur). Son utilisation en phase aqueuse impliquera donc une étape préliminaire de transfert gaz-liquide par dispersion d'air ozoné dans le liquide à traiter [Bin et Roustan, 2000].

VII.4.2. Transfert de l'ozone

En raison de sa très grande constante de Henry ($H_{O_3} \approx 9100 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) [Sander, 1999], l'ozone est un gaz extrêmement peu soluble dans l'eau. Par conséquent, son transfert nécessite des rapports massiques L/G élevés (Tableau 11) et l'emploi d'un réacteur gaz-liquide à forte rétention liquide. Le rapport L/G doit être d'autant plus élevé que la concentration dans le gaz est faible. Comme le précisent Bin et Roustan (2000), il est important d'atteindre de très bons taux de transfert de l'ozone, sa production étant coûteuse, et afin économiser l'énergie nécessaire à sa destruction en sortie du réacteur. Du fait de sa réactivité dans les eaux naturelles, son transfert n'est jamais une absorption purement physique mais chimique. En effet, l'ozone réagit avec la matière organique présente dans l'eau ainsi qu'avec certaines espèces minérales. De plus, l'ozone se décompose spontanément dans l'eau par un mécanisme complexe impliquant la formation de radicaux hydroxyles. Cette décomposition est favorisée par une augmentation du pH (Cf. § VII.4.3).

L'emploi de colonnes à bulles est privilégié pour réaliser le transfert de l'ozone [Le Sauze et al., 1993 ; Bin et Roustan, 2000]. L'opération peut être aussi bien réalisée à contre-courant qu'à co-courant, bien que la configuration à contre-courant soit la plus favorable. Cette opération ne dépend pas seulement du transfert de masse entre le gaz et le liquide, mais également des cinétiques des réactions mises en jeu [Roustan et al., 1996].

Mode de circulation	H_r (m)	D_{col} (m)	τ (min)	V (L)	$[O_3]_G$ (g.m ⁻³)	L/G (kg.kg ⁻¹)	U_{SG} (cm.s ⁻¹)
Co- et contre-courant [Roustan et al., 1996]	2,5	0,15	1,85-8	40	10-60	190- 3700	0,2-2
Contre-courant [Fuchun et Cunli, 1990]	4,5	0,05	3-12	7,8	-	1300-50000	0,03-0,3
Contre-courant [Rhim et Yoon, 2005]	2	0,1	5-19	15,5	2-7	3360-16800	0,02-0,3

H_r et D_{col} sont respectivement la hauteur et le diamètre de la colonne. V est le volume de la colonne à bulles. $[O_3]_G$ est la concentration du flux d'ozone appliqué en entrée.

Tableau 11. Conditions d'étude de procédé d'ozonation en colonne à bulles à diffuseurs poreux.

D'une part, la cinétique de dégradation de l'ozone dépend de la qualité de l'eau à traiter (température, pH, alcalinité, quantité et nature de la matière organique, etc.). D'autre part, l'efficacité du transfert dépend des conditions hydrodynamiques dans la colonne à bulles. Par conséquent, il est délicat de comparer les études de transfert en colonnes à bulles entre elles, car les résultats sont à pondérer par la qualité de l'eau à traiter. Le Tableau 11 présente quelques gammes de conditions opératoires rencontrées dans la littérature. Afin d'optimiser le fonctionnement d'une colonne à bulles, l'obtention d'un $k_L a^0$ élevé est recherchée. Le temps de contact est également un paramètre à optimiser afin d'atteindre un pourcentage de transfert de l'ozone le plus élevé possible et une oxydation maximale tout en limitant la taille de l'installation.

Les paramètres hydrodynamiques essentiels dans une colonne à bulles sont [Akita et Yoshida, 1973 et 1974 ; Trambouze et Euzen, 2002]:

- le taux de rétention gazeuse ε_G (croît avec U_{SG}) ;
- le diamètre des bulles d_B (croît avec U_{SG}) ;
- l'aire interfaciale a^0 (croît avec U_{SG} dans un premier temps puis comportement asymptotique) ;
- le coefficient volumique de transfert $k_L a^0$ (croît avec U_{SG}).

La vitesse superficielle du liquide possède une influence mineure sur l'hydrodynamique et le transfert de masse dans les colonnes à bulles. En général, on considère que le liquide est parfaitement agité avec une bonne homogénéité radiale alors que le gaz est considéré comme piston. L'influence du distributeur reste limitée sur l'hydrodynamique [Trambouze et Euzen, 2002]. Dans les domaines de vitesses superficielles gazeuses utilisées en ozonation, l'écoulement des bulles est considéré comme homogène.

Q_L (m ³ .h ⁻¹)	Q_G (m ³ .h ⁻¹)	L/G	TT (g.m ⁻³)	τ (s)	ΔP (bar)	Transfert (%)
8-12	0,2-1,2	8000-40000	0,3-8	1,9	0,08	60-80

Tableau 12. Conditions opératoires mises en œuvre par Martin (1992) pour le transfert de l'ozone avec mélangeurs statiques. TT correspond au taux de traitement, c'est-à-dire au rapport du flux d'ozone gazeux produit sur le débit liquide.

Depuis peu, des contacteurs à haute énergie comme les mélangeurs statiques sont employés avec succès. Avec ce type de contacteur, le transfert de l'ozone est réalisé de prime abord. Les opérations de désinfection et d'oxydation sont poursuivies dans des cuves permettant d'assurer un temps de contact suffisant. De Traversay et al. (2000) précisent que l'emploi des mélangeurs statiques est particulièrement approprié à l'utilisation d'ozoneurs fonctionnant au dioxygène. En effet, ce type d'ozoneur entraîne l'obtention de concentrations gazeuses en ozone supérieures à celles des appareils fonctionnant à l'air. Cela permet donc de diminuer le rapport L/G nécessaire, ce qui pourrait compromettre l'intimité du contact gaz-liquide dans une colonne à bulles alors que cette configuration est la plus favorable avec les mélangeurs

statiques [Martin et Galey, 1994]. De plus, les mélangeurs statiques génèrent un meilleur transfert de masse et nécessitent un temps de contact bien plus faible que les colonnes garnies (de l'ordre de la seconde à comparer à l'ordre de la minute). Toutefois, la perte de charge se révèle accentuée, le transfert de l'ozone étant d'autant plus efficace que la perte de charge est élevée [Martin, 1992 ; Martin et Galey, 1994 ; De Traversay et al., 2000].

D'autres contacteurs existent pour effectuer le transfert de l'ozone, citons les réacteurs à turbine ou bien les tubes en U [Roustan, 2003]. Il est également possible de réaliser l'injection et la dispersion de l'ozone par utilisation d'hydroéjecteurs [Chedeville et al., 2007]. Comme les mélangeurs statiques, ils permettent le transfert d'une grande quantité d'ozone en un temps de contact très faible (de l'ordre de la seconde) et nécessitent en aval une cuve de contact.

VII.4.3. Décomposition et réactivité de l'ozone en milieu aqueux

L'ozone est instable en milieu aqueux. Outre ses réactions potentielles avec les composés présents dans l'eau à traiter, l'ozone peut se décomposer par un processus complexe impliquant des réactions radicalaires en chaîne mettant en jeu des radicaux tels que le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$, l'oxydant le plus puissant dans l'eau, ou les radicaux superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et hydroperoxyde ($\text{HO}_2^\bullet$) moins actifs (Figures 18 et 20). Ces radicaux sont extrêmement réactifs et leur durée de vie en solution très faible. Les constantes de vitesse d'oxydation de la plupart des composés avec le radical hydroxyle sont comprises entre 10^8 et 10^{10} $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (Annexe 2). Les espèces présentes en solution peuvent donc aussi bien être oxydées par l'ozone que par les radicaux issus de la décomposition de l'ozone ; on parle alors d'oxydation directe ou indirecte (Figure 19).

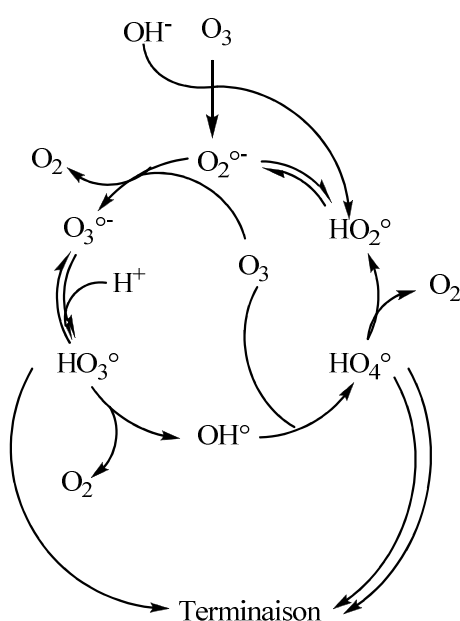


Figure 18. Schéma du cycle de décomposition de l'ozone par l'anion hydroxyde [Staehelin et al., 1984].

Les principales espèces à l'origine de la terminaison du cycle sont HO_3° et HO_4° . Le système radicalaire dépend de trois sortes de composés présents dans les eaux [Staehelin et Hoigne, 1985] :

- les initiateurs de radicaux qui sont capables d'induire la formation d'un mécanisme radicalaire en chaîne par réaction avec l'ozone. Le principal initiateur de la réaction radicalaire est l'ion hydroxyde HO° . Différents mécanismes sont proposés dans la littérature pour décrire la décomposition de l'ozone à partir de HO° , le plus connus étant celui de Staehelin, Hoigné et Bader [Buehler et al., 1984b ; Staehelin et al., 1984 ; Tomiyasu et al., 1985]. Cette réaction est l'étape limitante du cycle d'après la constante de vitesse entre l'ozone et le l'anion hydroxyde de $70 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- les promoteurs de radicaux qui sont des composés qui, en consommant un radical, génère de nouveaux radicaux actifs comme $\text{O}_2^{\circ-}$ ou HO_2° . L'ozone est lui-même un promoteur de la réaction radicalaire, sa réaction avec HO° conduisant à la formation du radical secondaire HO_4° . Outre l'ozone, les substances humiques, fulviques, les alcools aliphatiques primaires, les ions formiates ou phosphates sont des promoteurs de la réaction radicalaire.
- les inhibiteurs ou « scavengers » qui en réagissant avec un radical ne génèrent pas de radicaux ou de composés susceptibles de promouvoir la décomposition de l'ozone. Outre les acides formique et acétique, les ions phosphates ou le tert-butyl alcool, les principaux inhibiteurs dans l'eau sont les ions carbonate et bicarbonate [Acero et Von Gunten, 2000] :

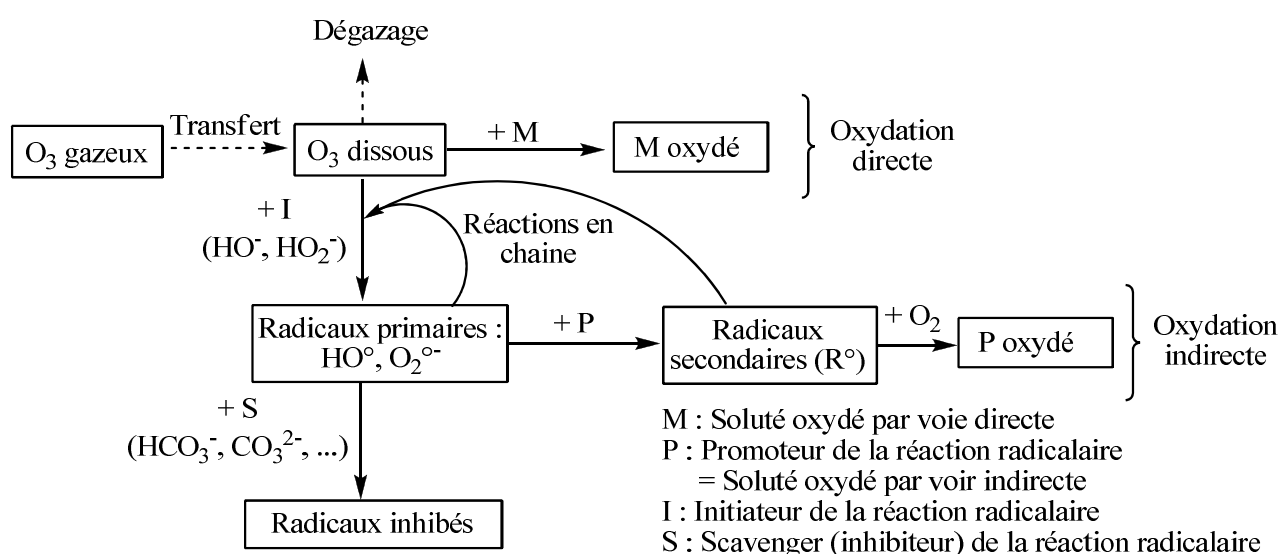
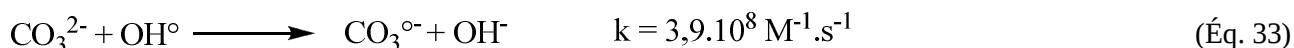
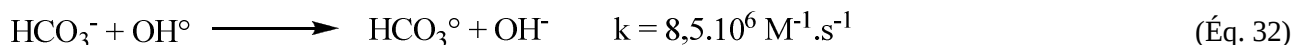


Figure 19. Schéma de la réaction de l'ozone en solution, d'après Staehelin et Hoigné (1985).

De nombreuses études portent sur la cinétique et la modélisation de la consommation en ozone [Yurteri et Gurol, 1988 ; Orta De Velasquez et al., 1994 ; Wang, 1994 ; Laplanche et al., 1995b]. La cinétique de décomposition de l'ozone dépend fortement de la température et de la qualité physico-chimique de l'eau, c'est-à-dire du rapport entre initiateur ($\text{OH}^\cdot$, acides fulviques), promoteur et inhibiteur (carbonates). Ainsi, les principaux paramètres influençant la décomposition sont :

- le pH (qui favorise la décomposition) ;
- la température (qui favorise la décomposition) ;
- l'alcalinité (qui défavorise la décomposition) ;
- le Carbone Organique Total (qui favorise la décomposition).

REACTIONS	k	Unité
Initiation		
$\text{O}_3 + \text{OH}^\cdot \longrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-}$	70	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_2^\cdot \rightleftharpoons \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	$K_a = 10^{-4,8}$	
$\text{O}_3 + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{O}_3^{\cdot-} + \text{O}_2$	$(1,6 \pm 0,2).10^9$	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Propagation		
$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[b]{a} \text{HO}_3^\cdot$	a $(5,2 \pm 0,6).10^{10}$ b $(3,3 \pm 0,2).10^2$	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ s^{-1}
$\text{HO}_3^\cdot \longrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{O}_2$	$(1,1 \pm 0,1).10^5$	s^{-1}
$\text{OH}^\cdot + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_4^\cdot$	$(2,0 \pm 0,5).10^9$	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_4^\cdot \longrightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$	$(2,8 \pm 0,3).10^4$	s^{-1}
Terminaison		
$\text{HO}_4^\cdot + \text{HO}_4^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{O}_3$	5.10^9	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_4^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{O}_3 + \text{O}_2$	$1,1.10^{10}$	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_4^\cdot + \text{HO}_3^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{O}_2$	5.10^9	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{OH}^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{O}_2$	10^{10}	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_4^\cdot + \text{OH}^\cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$	5.10^9	$\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Figure 20. Détail des réactions et des constantes de vitesse mises en jeu dans la décomposition de l'ozone par $\text{HO}^\cdot$ [Staehelin et Hoigne, 1982 ; Buehler et al., 1984b ; Buehler et al., 1984a ; Staehelin et al., 1984 ; Staehelin et Hoigne, 1985].

L'importance des deux voies d'oxydation diffère selon l'eau utilisée et le composé ciblé. En général, les constantes de vitesses de réaction avec les radicaux hydroxyles sont nettement plus importantes qu'avec l'ozone mais la concentration des radicaux hydroxyles étant très faible en solution (10^{-10} à $10^{-12} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ en régime permanent), les deux voies coexistent bien souvent. Classiquement, la concentration en ozone dissous est mesurée par la méthode colorimétrique au carmin d'indigo [Bader et Hoigne, 1981]. Cependant, la concentration en radicaux hydroxyles ne peut être mesurée compte tenu de la durée de vie extrêmement courte de cette espèce. Toutefois, il existe une méthode permettant de déterminer la quantité de radicaux formés en solution en un temps donné en mesurant la disparition d'un traceur comme le pCBA (Acide

parachlorobenzoïque) par chromatographie liquide [Hoigne, 1997]. Le pCBA agit comme une sonde à radicaux en réagissant sélectivement avec HO° . En effet, le pCBA possède une constante de vitesse élevée avec HO° ($k_{\text{pCBA}/\text{HO}^\circ} = 5.10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) tandis que sa réaction avec l'ozone est négligeable ($0,15 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). L'atrazine est également parfois employée. Il est ainsi possible de déterminer les importances relatives des voies d'oxydation directe et indirecte d'un composé en régime permanent en connaissant l'exposition à HO° et à O_3 ainsi que les constantes de vitesse associées [Acero et al., 2000 ; Pinkernell et Von Gunten, 2001] :

$$f_{\text{HO}^\circ} = \frac{k_{\text{M}/\text{HO}^\circ}[\text{HO}^\circ]}{k_{\text{M}/\text{HO}^\circ}[\text{HO}^\circ] + k_{\text{M}/\text{O}_3}[\text{O}_3]} \quad (\text{Éq. 34})$$

f_{HO° étant la fraction du composé oxydé par la voie radicalaire. $k_{\text{M}/\text{HO}^\circ}$ et k_{M/O_3} sont les constantes de vitesse du composé M avec respectivement HO° et O_3 . $[\text{HO}^\circ]$ et $[\text{O}_3]$ sont respectivement les concentrations en radicaux hydroxyles et en ozone dissous.

Le R_{ct} est défini comme le rapport de l'exposition aux radicaux hydroxyles sur l'exposition à l'ozone en solution [Elovitz et Von Gunten, 1999 ; Elovitz et al., 2000] :

$$R_{\text{ct}} = \frac{\int [\text{HO}^\circ] dt}{\int [\text{O}_3] dt} \quad (\text{Éq. 35})$$

En régime permanent, les concentrations en radicaux hydroxyles et en ozone sont constantes et donc :

$$R_{\text{ct}} = [\text{HO}^\circ]/[\text{O}_3] \Rightarrow f_{\text{HO}^\circ} = \frac{k_{\text{M}/\text{HO}^\circ} R_{\text{ct}}}{k_{\text{M}/\text{HO}^\circ} R_{\text{ct}} + k_{\text{M}/\text{O}_3} [\text{O}_3]} \quad (\text{Éq. 36})$$

f_{HO° peut ainsi être connu avec R_{ct} . Le R_{ct} peut être déterminé en mesurant la disparition de la sonde à radicaux (pCBA) en un temps donné :

$$\begin{aligned} \frac{-d[\text{pCBA}]}{dt} &= k_{\text{pCBA}/\text{HO}^\circ} [\text{pCBA}] [\text{HO}^\circ] \\ \Rightarrow \ln \left(\frac{[\text{pCBA}]}{[\text{pCBA}]_{t=0}} \right) &= k_{\text{pCBA}/\text{HO}^\circ} \int [\text{HO}^\circ] dt = k_{\text{pCBA}/\text{HO}^\circ} R_{\text{ct}} \int [\text{O}_3] dt \end{aligned} \quad (\text{Éq. 37})$$

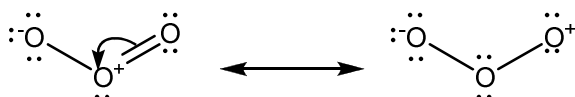
La décomposition de l'ozone au cours du temps présente deux étapes distinctes, une première étape où la décomposition de l'ozone est très rapide et une deuxième étape où la décomposition de l'ozone est plus lente [Park et al., 2001]. La première étape correspond à la demande instantanée en ozone et sa durée varie en fonction de la qualité de l'eau à traiter (environ 20 secondes pour les eaux naturelles). L'ordre de la réaction de décomposition est supérieur à 1. Durant cette étape, la valeur du R_{ct} est très importante (ordre de grandeur de 10^{-6} mis en évidence) et décroît exponentiellement jusqu'à atteindre une valeur constante dans la deuxième étape de l'ozonation [Buffle et al., 2006a ; Buffle et al., 2006b]. Durant ces premiers instants de l'ozonation, les concentrations en radicaux sont donc très élevées. La décomposition de l'ozone n'est pas contrôlée par le mécanisme radicalaire en chaîne décrit préalablement mais par les réactions très rapides

directes de l'ozone sur certains composés de la matière organique donnant naissance à $O_3^{\circ-}$ puis HO° (amines et phénols) [Buffle et Von Gunten, 2006].

Durant la deuxième étape de décomposition de l'ozone, Elovitz et Von Gunten ont démontré que le R_{ct} est constant au cours du temps pour une eau naturelle de qualité donnée et varie classiquement de 10^{-7} à 10^{-9} [Elovitz et Von Gunten, 1999]. Ils ont également étudié l'influence de plusieurs paramètres (T, pH, alcalinité, nature de la MO) sur la valeur du R_{ct} et démontré qu'il s'avère être un bon outil de prédiction de l'oxydation des composés par les différentes voies [Elovitz et al., 2000].

VII.4.4. Réactivité de l'ozone par action directe

La molécule d'ozone est un di-radical possédant deux formes mésomères :

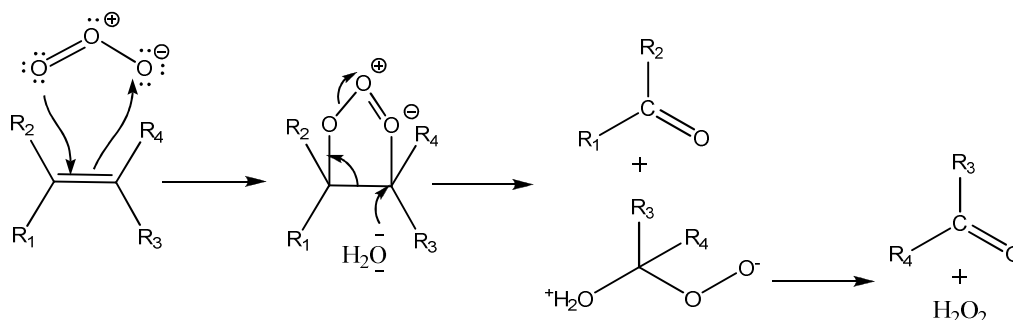


L'ozone est un électrophile avec une sélectivité élevée [Von Gunten, 2003]. Les constantes de vitesse de second ordre de l'ozone varient ainsi de 10^{-1} à 7.10^9 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ selon le réactif [Hoigne et Bader, 1983a ; Hoigne et al., 1985 ; Yao et Haag, 1991]. Les réactions possibles avec l'ozone sont :

- les réactions par transfert d'électron. Ces réactions sont très rares mais on peut citer l'oxydation de l'anion hydroperoxyde :



- les réactions d'oxydation avec transfert d'un atome d'oxygène. Ces réactions, en général très rapides, ont lieu essentiellement sur des composés inorganiques ;
- l'attaque électrophile de l'atome d'oxygène polarisé δ^+ sur des composés cibles fortement polarisés δ^- : carbones aromatiques activés par des substituants donneurs d'électrons, les atomes d'azote et de soufre non protonés (amines, acide aminés, mercaptans). Dans le cas de composés ionisables comme les composés soufrés ou azotés, le rôle du pH devient déterminant à travers le pKa du composé ;
- la cycloaddition dipolaire 1-3 sur les liaisons C=C. Cela entraîne la formation d'un ozonide primaire instable qui se décompose en un composé carbonylé et un acide carboxylique. Ce mécanisme est connu sous le nom de mécanisme de Criegee cité par Beltrán (2004) et Merle (2009b):



VII.4.4.1 Réaction avec les composés azotés

L'ozone réagit extrêmement lentement avec l'ammoniac ($k = 20 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), l'ion ammonium n'étant pas oxydable. Les amines sont en revanche des composés très réactifs vis-à-vis de l'ozone qui agit comme un électrophile (annexe 2). La vitesse de réaction augmente avec le nombre de substituants. Si l'ozonation est très poussée, la minéralisation totale de la molécule de départ peut être atteinte.

VII.4.4.2 Réaction avec les composés soufrés

Le sulfure d'hydrogène est oxydé par l'ozone en sulfate. La vitesse apparente de réaction dépend de la forme du composé et donc du pH. Les sulfures et disulfures sont oxydés en espèces identiques que ce soit avec l'ozone ou avec les ions hypochlorites.

VII.4.4.3 Réaction avec les AGV, aldéhydes alcools et cétones

Les cinétiques de réaction directe de l'ozone sur les composés carbonylés sont en général très lentes (annexe 2).

VII.4.5. Utilisation en absorption

Les propriétés oxydantes de l'ozone en font un réactif potentiel pour le lavage chimique de gaz. Néanmoins, il n'est pas possible de dissoudre plus de quelques dizaines de mg.L^{-1} d'ozone en solution. Ainsi, ce réactif ne permet en général pas d'accélérer le transfert des polluants en raison de cinétiques insuffisantes (Hatta faible). L'utilisation de l'ozone se justifie alors pour régénérer la solution de lavage dans le pied de cuve et maintenir le gradient de transfert dans la colonne [Laplanche et al., 1987 ; Le Sauze et al., 1991].

Aussi, l'utilisation de deux tours en série, une acide et une basique, est recommandée [Anderson et Greaves, 1983 ; Reither et al., 1983 et 1987]. La tour basique permet le traitement des acides gras volatils, du sulfure d'hydrogène et des mercaptans. La tour acide permet quant à elle le traitement des amines et de l'ammoniac. La réactivité directe de l'ozone moléculaire est favorisée dans les tours acides alors que son action indirecte par les radicaux hydroxyles issus de sa décomposition prédomine dans les tours basiques.

Le transfert de l'ozone peut être réalisé soit directement dans le pied de cuve via un poreux soit dans la recirculation de la solution de lavage. Toutefois, Laplanche et al. (1987) préconisent l'introduction de l'ozone directement dans le pied de cuve afin d'éviter le stripping d'une quantité importante d'ozone dans la tour de lavage. Les transferts de l'ozone ainsi que celui du ou des polluant(s) doivent être optimisés. Le transfert de l'ozone est favorisé par la hauteur de la colonne d'eau dans le pied de cuve. Le pH doit être choisi afin d'éliminer au mieux les polluants tout en veillant à ce que ce pH soit favorable à l'oxydation par l'ozone.

L'utilisation de l'ozone par rapport au chlore se justifie par sa capacité à générer des sous-produits potentiellement moins dangereux que ceux formés par le chlore (chloroformes). Dans la pratique, très peu d'installations industrielles fonctionnent à l'ozone. Récemment, la société Wedeco a développé un procédé

de lavage chimique d'H₂S fonctionnant à l'ozone à pH basique [Lobo et Ried, 2008]. L'ozone est dissous à l'aide d'un hydroéjecteur dans une boucle de recirculation située dans le pied de cuve. Les efficacités obtenues sont très intéressantes en raison du fonctionnement à pH basique et la présence d'ozone et de radicaux hydroxyles entraîne une minéralisation poussée de l'H₂S transféré.

Péculier (1996) a étudié le transfert de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde dans des mélangeurs statiques avec une recirculation de la solution de lavage. L'ozone est injecté dans le pied de cuve par l'intermédiaire d'un diffuseur poreux. L'abattement moyen des composés augmente avec la concentration en ozone dans la phase gazeuse en raison d'une meilleure dissolution de l'ozone permettant de faciliter l'oxydation de l'aldéhyde transféré. Toutefois, le pH de la solution diminue très rapidement par la dégradation des aldéhydes en acides carboxyliques s'accumulant dans la solution. L'ozone ne permet donc pas une minéralisation suffisante de la solution dans le cas des aldéhydes.

VII.5. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

L'étude des trois oxydants principaux utilisés en lavage chimique met en évidence certaines carences :

- Une sélectivité élevée liée à des différences importantes de cinétiques selon les natures des composés à traiter. Cela est particulièrement ennuyeux pour les effluents contenant un spectre large de composés à traiter, tels que ceux provenant de compostage, de traitement des boues ou encore d'équarrissage.
- La formation potentielle de sous produits malodorants et/ou toxiques.
- Des cinétiques globalement assez lentes avec de nombreux COV (composés carbonylés) alors que les amines et les soufrés sont en général facilement éliminés.

En revanche, les radicaux hydroxyles peuvent *a priori* permettre de s'affranchir de ces carences étant donnée leur forte réactivité avec tous types de COV (Annexe 2). En effet les constantes cinétiques de HO° avec la plupart des COV varient seulement sur deux ordres de grandeur entre 10⁸ et 10¹⁰ L.mol⁻¹.s⁻¹.

VII.5.1. Présentation

Les Procédés d'Oxydation Avancée POA (ou Advanced Oxidation Process AOP) sont mis en œuvre à température et pression ambiantes afin de produire des radicaux hydroxyles possédant une très grande réactivité et un caractère non sélectif dans le but d'oxyder rapidement et complètement des polluants en solution [Andreozzi et al., 1999]. Le radical hydroxyle HO° possède un potentiel redox très élevé pour des concentrations en solution comprises entre 10⁻¹² et 10⁻¹⁰ mol.L⁻¹ [Munter, 2001 ; Esplugas et al., 2002]. Par conséquent, les constantes de pseudo-premier ordre sont en général comprises entre 10⁻⁴ et 1 s⁻¹. Compte tenu de sa réactivité exceptionnelle, sa durée de vie en solution est inférieure à son temps de diffusion, c'est-à-dire qu'il est incapable de diffuser en solution et doit donc être préparé *in situ*. Il existe plusieurs publications référant les constantes de vitesse de HO° avec différents solutés [Buxton et al., 1988 ; Haag et Yao, 1992].

VII.5.2. Les différents procédés d'oxydation avancée

Différents POA ont été développés, dont un certain nombre à partir de la décomposition de l'ozone qui peut être initiée soit par [Glaze et al., 1987 ; Haag et Yao, 1992 ; Andreozzi et al., 1999 ; Munter, 2001 ; Esplugas et al., 2002] :

- Le peroxyde d'hydrogène (procédé peroxone) [Glaze et al., 1987 ; Beltrán, 1997] ;
- Un catalyseur homogène ou hétérogène (en phase gazeuse ou liquide) ou un promoteur de radicaux (du charbon actif ou des zéolithes par exemple) [Han et al., 2003 ; Kastner et al., 2005 ; Baig et al., 2007 ; Reungoat et al., 2007 ; Merle et al., 2009a ; Merle et al., 2009b] ;
- Des rayons UV (maximum d'absorption à 254 nm) [Glaze et al., 1987].

Plusieurs POA sont basés sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène :

- Le procédé Fenton basé sur l'oxydation des ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} par H_2O_2 qui produit un radical par molécule de H_2O_2 . Ce procédé est en général utilisé à un pH proche de 3 pour permettre de régénérer les ions Fe^{2+} qui jouent alors le rôle de catalyseur ;
- Le procédé Photo-Fenton où des rayons UV sont employés pour faciliter la régénération des ions ferreux ;
- Le procédé avec UV qui permet la photolyse du peroxyde d'hydrogène et la formation de deux radicaux pour une molécule de H_2O_2 [Munter, 2001].

Notons que la photocatalyse présentée au paragraphe IV.6 est également applicable en phase liquide et est de ce fait considérée comme un POA.

VII.5.3. Conclusion

A priori, l'intérêt de l'application des POA pour une utilisation en lavage chimique est multiple :

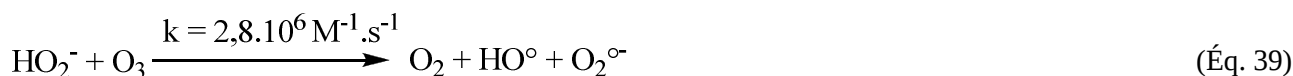
- Accroissement de l'abattement par la présence d'espèces radicalaires très réactives capables de maintenir une force motrice le long de l'appareil de transfert, voire accélération du transfert si le nombre de Hatta est suffisant ;
- Minéralisation poussée permettant une conversion maximale du polluant en produits non toxiques (CO_2 , Cl^- , etc.) ;
- Sélectivité minimale. Contrairement aux oxydants classiques qui selon leur propriétés physico-chimiques réagissent plus ou moins rapidement avec les molécules odorantes, les radicaux hydroxyles dégradent ces composés avec des cinétiques du même ordre de grandeur.

Selon le polluant à dégrader, il n'est pas toujours possible d'obtenir une minéralisation complète. En général, les procédés avec rayonnement UV permettent de la faciliter. Il existe ainsi une grande palette de

procédés utilisables. Toutefois, dans le cas précis du lavage chimique, la simplicité de mise en œuvre sera recherchée. Nous allons donc nous intéresser plus particulièrement au couplage O_3/H_2O_2 ou procédé peroxone.

VII.5.4. Le couplage O_3/H_2O_2

L'anion hydroperoxyde (base conjuguée de H_2O_2) initie la décomposition de l'ozone par formation d'un radical hydroxyle et d'un radical superoxyde qui réagit ensuite avec l'ozone (Figure 21Figure 20). Le rendement de cette réaction est par conséquent la formation d'un radical $HO^\bullet$ par molécule d'ozone décomposée :



La réaction globale s'écrit avec la création d'un radical pour une molécule d'ozone :

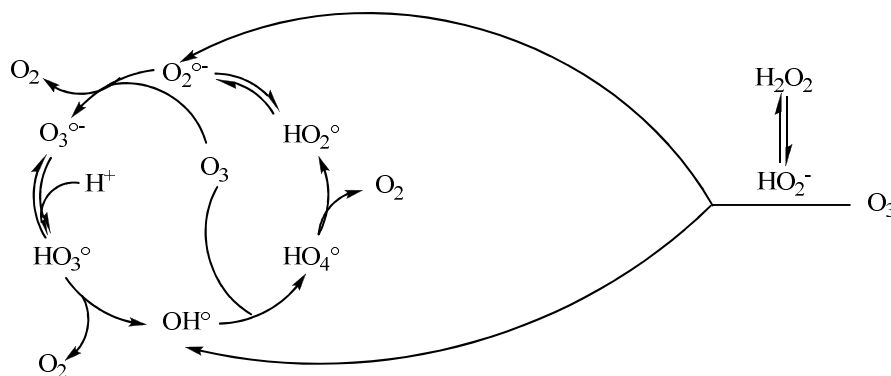


Figure 21. Cycle de décomposition de l'ozone initié par le peroxyde d'hydrogène.

Les constantes de vitesse des réactions d'initiation montrent que l'initiation par HO_2^- est plus rapide que celle par $HO^\bullet$ à partir de concentrations en peroxyde d'hydrogène supérieures à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, même pour un pH inférieur à 11,6 [Staehelin et Hoigne, 1982]. Compte tenu du rôle joué par l'anion hydroperoxyde dans la réaction (39), il est évident que le pH et la concentration en peroxyde d'hydrogène vont jouer un rôle fondamental dans le processus [Glaze et Kang, 1989 ; Beltrán, 1997 ; Beltrán, 2004]. Récemment, un modèle radicalaire simplifié a été proposé pour décrire le procédé peroxone [Yasunaga et al., 2006].

Paillard et al. (1988) ont étudié l'élimination de l'acide oxalique dans une colonne à bulles en discontinu et en semi-continu. L'ajout de H_2O_2 permet de dégrader beaucoup plus rapidement l'acide oxalique avec le système combiné qu'avec l'ozone seul [Paillard et al., 1988]. Les conditions optimales pour la dégradation de ce composé sont un pH de 7,5 avec un rapport molaire d' H_2O_2 sur ozone introduits de 0,5 qui correspond au rapport stœchiométrique de l'équation-bilan (40). La présence de composés minéraux inhibiteurs, la concentration et la nature du composé à dégrader influent sur le système mais ne semble pas

modifier les conditions optimales de son application. En dessous d'un pH de 7,5, la concentration en HO_2^- devient trop faible pour favoriser la décomposition de l'ozone. Au contraire, pour un pH supérieur, il y a une forte décomposition de l'ozone, toutefois, de nombreuses réactions entrent en compétition et limitent le rendement d'oxydation.

Pour les composés très réactifs vis-à-vis de l'ozone (phénols par exemple), l'ajout de H_2O_2 peut s'avérer inutile. En effet, l'ozone transféré peut sélectivement réagir avec le composé à éliminer à l'interface gaz-liquide (compétition entre le polluant et HO_2^- vis-à-vis de l'ozone) [Beltrán, 1997]. Il n'y a donc pas formation de radicaux. De même, dans le cœur du liquide, des phénomènes de compétition entre le polluant et HO_2^- vis-à-vis de l'ozone peut limiter l'intérêt de l'oxydation avancée.

Acero et Von Gunten (2001) ont étudié l'oxydation de la matière organique d'eaux naturelles en réacteur fermé par le procédé peroxone [Acero et Von Gunten, 2001]. Ils ont mis en évidence des R_{ct} faibles compris entre $1,5 \times 10^{-8}$ et 5×10^{-9} . Il ne faut pas pour autant en conclure que la production de radicaux est faible étant donné que les manipulations ont été réalisées en mode discontinu. L'ajout de H_2O_2 permet dans ce cas de diminuer de manière drastique la durée d'exposition à l'ozone. En général en circuit fermé, le procédé peroxone ne permet pas d'augmenter le pourcentage d'abattement du composé oxydé puisque ce paramètre dépend plutôt de la quantité initiale d'ozone. En revanche, il permet de diminuer de manière significative le temps nécessaire. En mode continu, à temps de séjour hydraulique identique, de meilleurs abattements sont donc obtenus par ajout de H_2O_2 . Contrairement à l'ozonation classique pour laquelle les carbonates inhibent la décomposition, dans le procédé peroxone, ils pourraient permettre la promotion de la décomposition grâce à la réaction de CO_3^{2-} avec H_2O_2 qui conduit à $\text{CO}_3^{\cdot-}$ et $\text{O}_2^{\cdot-}$ [Acero et Von Gunten, 2000].

VII.5.5. Utilisation en absorption

Peu de références portent sur l'utilisation de procédés d'oxydation avancée pour le lavage chimique.

Barker et Jones (1988) ont étudié l'impact du couplage O_3/UV en colonne garnie. L'ozone est introduit dans le pied de cuve de la solution de lavage qui est recirculée à contre-courant du gaz à traiter. Des lampes UV sont disposées dans le pied de cuve et au niveau de la colonne. Au cours d'expériences préliminaires, ils avaient en effet montré que les lampes étaient plus efficaces lorsqu'elles étaient disposées dans le pied de cuve. Des abattements identiques du chlorophénol sont obtenus que ce soit avec l'ozone seul ou avec l'ozone et les lampes UV. Il faut néanmoins préciser que la réaction de l'ozone avec le chlorophénol est une réaction rapide. Toutefois, l'ajout des UV permet de maintenir une concentration en COT très faible dans la solution de lavage conservant ainsi sa pérennité. Une partie des résultats n'a *a priori* pas été publiée et un brevet a été déposé [Barker et Jones, 1987].

Plus récemment, Tokumura et al. [2008], ont étudié le traitement du toluène par lavage dans une colonne à bulles en utilisant le procédé Photo-Fenton. L'oxydation avancée permet de dégrader partiellement le toluène transféré et permet d'allonger le temps nécessaire à la saturation de la solution de lavage.

Une équipe chinoise développe actuellement un procédé couplant une étape de transfert en colonne à plateaux puis la régénération de la solution de lavage dans un photoréacteur contenant du TiO_2 en suspension [Li et al., 2008]. Pour le moment, les résultats publiés concernent l'optimisation des conditions opératoires dans le photoréacteur.

Péculier (1996) a étudié le transfert de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde dans des mélangeurs statiques avec une recirculation de la solution de lavage. L'ozone est injecté en continu dans le pied de cuve par l'intermédiaire d'un diffuseur poreux et le peroxyde est introduit à très forte concentration ($> 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, en moyenne 1 g.L^{-1}) dans la solution de lavage avant la mise en route du procédé. Des abattements supérieurs à 97% sont obtenus. Cet abattement n'est pas significativement différent de celui obtenu à l'eau à pH identique. Il n'y a donc pas d'accélération du transfert par les radicaux hydroxyles. En revanche, les radicaux permettent dans ce cas de régénérer la solution de lavage. Toutefois, l'oxydation s'arrête au stade de l'acide formique qui s'accumule dans la solution. Néanmoins, les conditions de mise en œuvre des réactifs ne sont pas idéales car le peroxyde d'hydrogène est en compétition avec les aldéhydes pour les radicaux formés.

Lawson et Adams (1999) ont exploité la réactivité du radical hydroxyle pour le lavage de plusieurs composés odorants halogénés et du toluène en colonne garnie sans recirculation de la solution de lavage [Lawson et Adams, 1999]. L'ozone gazeux est directement produit dans l'air à traiter (air ambiant comprimé, séché et filtré sur zéolithes) ensuite contaminé par les polluants. Le transfert de l'ozone s'opère directement dans la colonne garnie à contre-courant d'une solution de peroxyde d'hydrogène. L'influence des débits gazeux et liquides, du pH ainsi que des concentrations en peroxyde, ozone et COV est étudiée. Ces auteurs ont démontré un accroissement de l'abattement lorsque le pH augmente en dessous du pKa du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ (11,7). Le transfert est également amélioré avec la concentration en H_2O_2 jusqu'à un palier et avec la concentration en ozone. L'ajout de carbonates à la solution de lavage entraîne une diminution du transfert du polluant. Le transfert de l'ozone et des polluants simultanément dans la colonne garnie se révèle ainsi très pertinent, les radicaux hydroxyles étant formés directement à l'interface gaz-liquide. Toutefois, aucune information n'est donnée sur la concentration en ozone dans le gaz en sortie avant destruction. Cette question doit impérativement être soulevée en raison de la très faible VME de l'ozone (0,1 ppmv). Les auteurs utilisant des concentrations en ozone dans le gaz en entrée de l'ordre de 6000 ppm, cela imposerait de transférer 99,998% de l'ozone sur une éventuelle installation industrielle (où sa destruction ne peut pas être économiquement envisagée) pour atteindre la VME.

L'équipe de Dewulf et Van Craeynest s'est également intéressée au lavage de composés chlorés et du diméthylsulfure par lavage au procédé peroxone [Dewulf et al., 2001 ; Van Craeynest et al., 2003 ; Van Craeynest et al., 2004]. Le laveur retenu est une colonne à bulles où le transfert de l'ozone préalablement mélangé au gaz à traiter est assuré. La solution de peroxyde est introduite au-dessus du niveau des diffuseurs poreux d'injection de gaz. Des abattements très intéressants ($> 90\%$ pour le trichloréthylène et le perchloréthylène) sont obtenus sur les divers composés avec une minéralisation complète. Les auteurs considèrent que le procédé peroxone permet un maintien de la force motrice de transfert en limitant la

concentration en polluant en solution. Toutefois, l'utilisation d'une colonne à bulles, justifiée pour le transfert de l'ozone, n'est pas la solution la plus intéressante du point de vue économique pour le lavage chimique de COV.

VIII. CONCLUSION

Bien qu'ayant des impacts différents, les problématiques COV et odeurs se révèlent intimement liées. Ainsi, les techniques d'analyse et de traitement se révèlent bien souvent identiques. Le lavage chimique est une technique qui se prête bien au traitement des odeurs par sa souplesse, sa simplicité de mise en œuvre et sa très grande efficacité sur les composés odorants majoritaires (ammoniac, amines et soufrés).

Cependant, les débits élevés mis en œuvre et le temps de séjour supérieur à 1 s imposés au gaz engendrent la construction d'ouvrages présentant des volumes importants. **L'augmentation de la compacité du système pourrait avantageusement permettre de diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement.** Ainsi, le procédé Aquilair PlusTM est un nouveau contacteur compact fonctionnant à hautes vitesses de gaz et à co-courant afin d'augmenter les turbulences et la dispersion du liquide. Celui-ci exhibe au laboratoire de très bonnes capacités de transfert avec une perte de charge acceptable et inférieure aux mélangeurs statiques. Le temps de séjour varie entre 20 et 40 ms. Il reste maintenant à valider l'efficacité du procédé à l'échelle supérieure où la diminution des effets de paroi pourrait être fâcheuse. Cela sera l'objet du prochain chapitre.

Les bonnes performances d'abattement obtenues sur H_2S , NH_3 et CH_3SH , les trois polluants majoritaires en station d'épuration, s'expliquent par la forte accélération du transfert provoqué par l'ajout de réactifs acides ou basiques permettant ainsi de réduire considérablement la résistance en phase liquide. En revanche, de nombreux COV tels que les aldéhydes, les cétones, les alcools, les aromatiques ou les disulfures sont neutres. L'usage de réactifs acides ou basiques n'est alors pas possible et il est alors nécessaire de considérer l'emploi de réactifs oxydants.

Or, les oxydants classiques employés tels que le l'hypochlorite de sodium, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont très sélectifs et en général assez peu réactifs vis-à-vis des COV. Afin d'élargir le spectre d'application du lavage chimique pour d'autres types d'effluents comme ceux provenant de compostage, d'équarrissage ou de séchage des boues, il y a donc intérêt à utiliser un réactif non sélectif et présentant de bonnes cinétiques de réactions avec ces composés. **Le radical hydroxyle, généré par des Procédés d'Oxydation Avancée, est donc particulièrement bien adapté à ce défi.**

*CHAPITRE II - ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU SULFURE
D'HYDROGÈNE PAR LE PROCÉDÉ AQUILAIR PLUSTM À
L'ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE*

I. INTRODUCTION

Au laboratoire, le procédé Aquilair PlusTM a démontré de très bonnes capacités pour l'épuration du sulfure d'hydrogène grâce à l'emploi d'une solution de lavage composée d'hypochlorite de sodium à pH basique [Sanchez, 2006]. Les essais ont été menés sans recirculation de la solution de lavage. Pour une vitesse superficielle du gaz moyenne de l'ordre de 16 m.s^{-1} et un rapport L/G de 2,6 (temps de séjour de 20 ms), une efficacité de 99,3% a été obtenue avec un pH de 11 et une concentration en chlore de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Compte tenu du faible temps de séjour, les consommations de soude et d'hypochlorite de sodium s'élèvent respectivement à 2 et 3 mol par mol d' H_2S traité. Au vue de l'équation-bilan (25), la consommation de soude est égale à la consommation théorique. Le faible temps de contact limite ainsi l'absorption du CO_2 de l'air qui entraîne une surconsommation de soude dans les colonnes garnies [Bonnin, 1991 ; Péculier, 1996]. De plus, la consommation du chlore est inférieure à la consommation théorique de 4 mol.mol^{-1} ce qui s'explique par une oxydation incomplète de l' H_2S en sulfate pendant les 20 ms de temps de séjour.

Ces bons résultats ont conduit au développement d'un pilote de taille semi-industrielle prévu pour traiter $5000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ d'air vicié [Sanchez, 2006]. Ce pilote a été installé sur la station d'épuration de Lyon St Fons (69), dont la charge en H_2S est particulièrement élevée (100-200 ppmv). Afin de respecter une vitesse superficielle de gaz (U_{SG}) similaire à celle du laboratoire de 15 m.s^{-1} , un diamètre de 30 cm a été sélectionné. Enfin, par sécurité, la longueur du contacteur a été doublée par rapport à celle utilisée au laboratoire pour atteindre une longueur de 60 cm. Les taux de vide des contacteurs de laboratoire et de site étaient identiques (97,5%).

Les premiers résultats obtenus étaient plutôt décevants : l'abattement maximal était d'environ 90% pour une perte de charge de 35-40 mbar à 12 m.s^{-1} et un taux de vide de 97,5% ; et de 76% pour 30-35 mbar en augmentant le taux de vide à 98,2% [Sanchez, 2006]. Le ratio efficacité/perte de charge était donc moins bon sur site et s'expliquait probablement par une diminution des effets de paroi. En effet, la surface spécifique du garnissage au laboratoire atteignait $336 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ dont 47% liés à la paroi alors que sur site, la surface spécifique était de $176 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ dont seulement 10% était liés à la paroi. La diminution des effets de paroi engendraient donc une perte d'efficacité qui aurait dû être compensée par une augmentation de la vitesse superficielle. Néanmoins, cette option n'a pu être validée car le ventilateur sélectionné n'était en réalité pas suffisamment puissant pour atteindre une vitesse superficielle supérieure à 12 m.s^{-1} avec un taux de vide de 97,5%, compte tenu des fortes pertes de charge engendrées par le réseau, le contacteur et le dévésiculeur. De plus, les essais ont mis en évidence la difficulté de manipulation du garnissage qui devait être roulé avant d'être inséré dans la conduite. Pour des taux de vide de 97,5 et 98,2%, 37 m et 28 m de grilles étaient respectivement nécessaires.

De nouveaux essais ont donc été menés avec une modification de la structure et une diminution du diamètre du réacteur afin de juger de la viabilité du procédé à échelle réelle.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ET DE SON FONCTIONNEMENT

L'air vicié est aspiré par un ventilateur (AEIB, France) dans la canalisation d'extraction de la station d'épuration (Figures 22 et 23). L'ouverture contrôlée d'une vanne en amont du ventilateur permet de diluer plus ou moins l'air vicié avec de l'air ambiant afin d'étudier l'influence de la concentration d'entrée en H_2S ($[H_2S]_{G,e}$). Le débit de gaz (Q_G) est mesuré par un tube de Pitot (Deltabar S PMD70 de Endress Hauser). Q_G est régulé à l'aide d'un variateur de fréquence (Allen Bradley) branché sur le ventilateur. Le gaz passe ensuite dans le contacteur à co-courant du liquide de lavage. Le contacteur compact est monté sur un pied de cuve de 400 L permettant la séparation du gaz et du liquide, et de stocker la solution de lavage (Figure 24). Un dévésiculeur placé en aval du pied de cuve permet d'affiner la séparation. La perte de charge du contacteur est mesurée via deux capteurs de pression Cerabar S PMC71 (Endress Hauser).

La solution de lavage contenue dans le pied de cuve est recirculée à l'aide d'une pompe MDL (Iwaki). Le débit de recirculation (Q_L) est mesuré par un débitmètre Promag 10P (Endress Hauser) et contrôlé à l'aide d'une vanne papillon manuelle. L'injection liquide en amont du contacteur est réalisée par une buse d'aspersion à cône plein SpiralJet (Spraying System). Le pied de cuve est alimenté par de l'eau souterraine provenant d'un forage, préalablement adoucie par un adoucisseur monté sur le pilote. Le niveau d'eau dans le pied de cuve est contrôlé par un capteur de pression placé en bas de la cuve (Endress Hauser). Deux capteurs électromagnétiques de niveau haut et bas sont également installés (Bamo). Les réactifs concentrés (NaOCl et NaOH) sont stockés dans deux cuves de 1000 L puis injectés dans le pied de cuve par deux pompes doseuses Gamma L (Prominent).

Une dérivation de la ligne de recirculation permet la mesure du pH, de la température, du potentiel redox et de la conductivité de la solution. La régulation des paramètres chimiques s'effectue à partir de ces mesures. Le pilote est en grande partie automatisé par un système Allen Bradley (Rockwell automation) et dispose d'une supervision développée sur PC View.



Figure 22. Photographie du réseau d'aspiration de l'air vicié dans la canalisation d'extraction de la station.

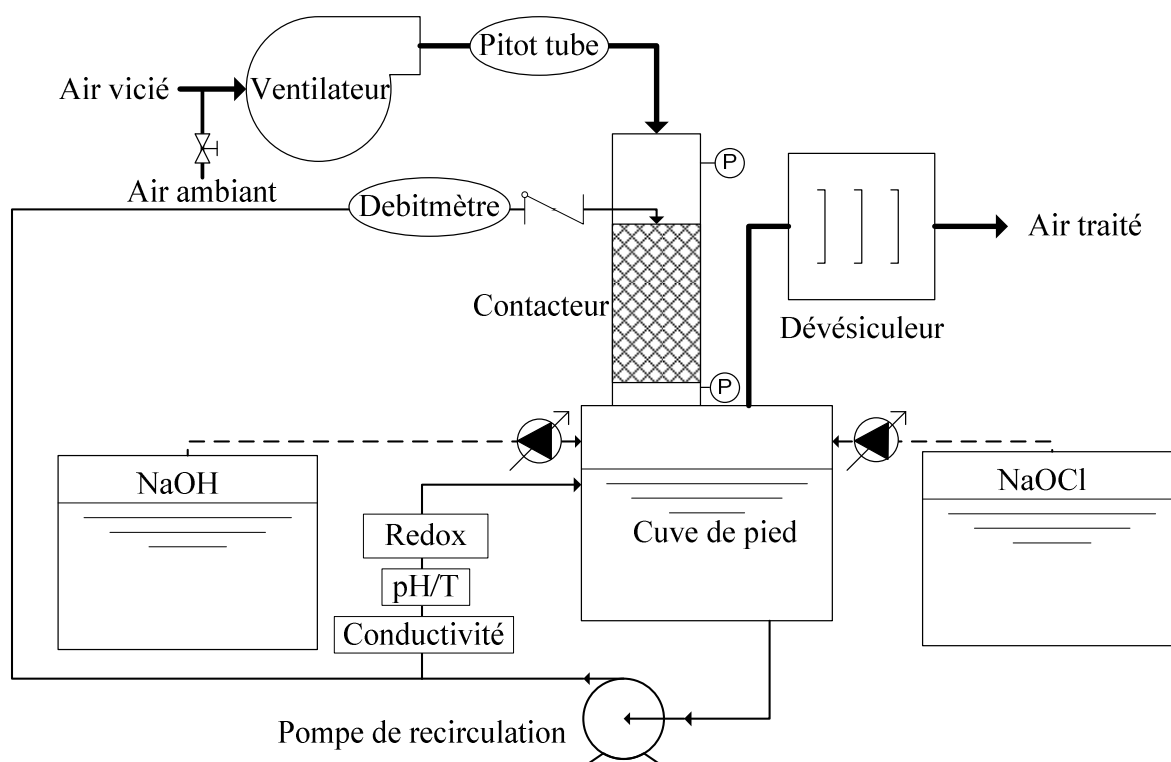


Figure 23. Schéma de procédé simplifié de l'installation Aquilair PlusTM.

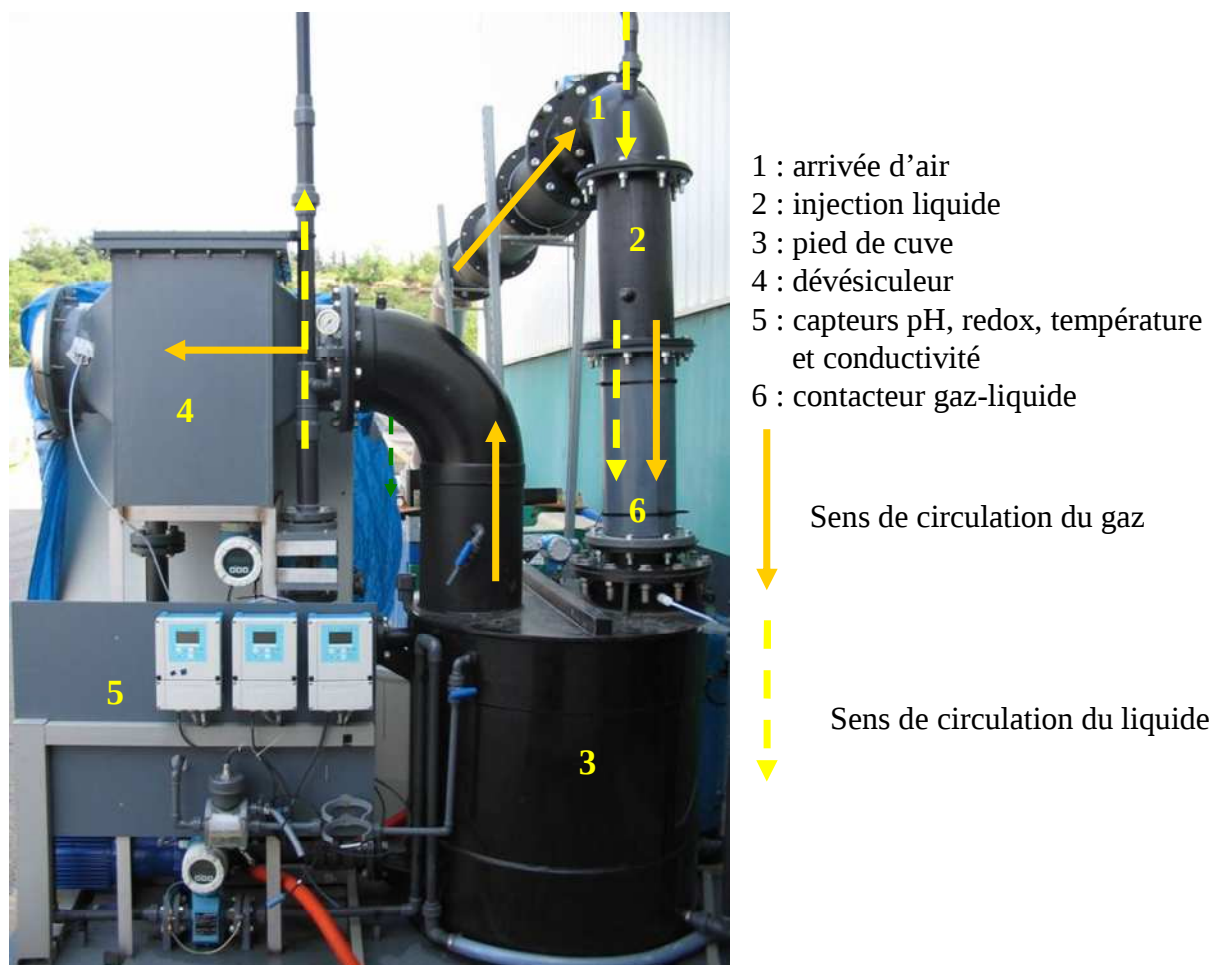


Figure 24. Photographie de l'installation Aquilair PlusTM ($H_r = 60$ cm et $\varnothing = 20$ cm).

II.2. CONTACTEUR

II.2.1. Modifications apportées

Afin de pouvoir atteindre des vitesses de passage plus importantes sans modification du ventilateur en place, une diminution du diamètre du réacteur a été proposée ($\varnothing 300 \text{ mm} \rightarrow \varnothing 200 \text{ mm}$) portant la capacité de l'installation à 2000-2500 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ maximum. Par ailleurs, afin de permettre une industrialisation plus aisée du procédé et s'affranchir des effets de paroi, la structure du garnissage a été modifiée (Figure 25). Auparavant, le garnissage consistait en l'insertion d'une grille en inox enroulée sur elle-même dans le réacteur. Le taux de vide était variable en modifiant la longueur de grille enroulée. La structure actuelle consiste à empiler des disques de grilles dans le contacteur (Figure 25). Ces galettes peuvent être plates ou bien ondulées afin de moduler leur espacement (Figure 26). L'épaisseur des fils (0,6 mm) ainsi que la taille des mailles (12,5 mm) ont été conservées par rapport à la structure initiale. Ainsi, malgré un taux de vide supérieur de 99,0%, la nouvelle structure présente visiblement plus de tortuosité et moins de passages préférentiels mis à part au centre. Vue du dessus, le garnissage présente en effet un aspect chaotique dû à la superposition de mailles avec des angles aléatoires (Figure 25). Cependant, vue de côté, l'empilement des galettes forme une structure ordonnée (Figure 26).



Figure 25. Photographie des deux types de garnissage : grille enroulée (à gauche) et empilement de galettes (à droite).

II.2.2. Configurations d'empilement du garnissage

Le contacteur possède un diamètre de 20 cm pour une hauteur de 60 cm. Deux configurations d'empilement des galettes sont testées (Figure 26) :

- une configuration « tassée » constituée par l'empilement de galettes ondulées et de galettes plates (environ $65 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ de surface spécifique sans compter la paroi) ;
- une configuration « aérée » constituée par l'empilement de galettes ondulées (environ $40 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ de surface spécifique sans compter la paroi).

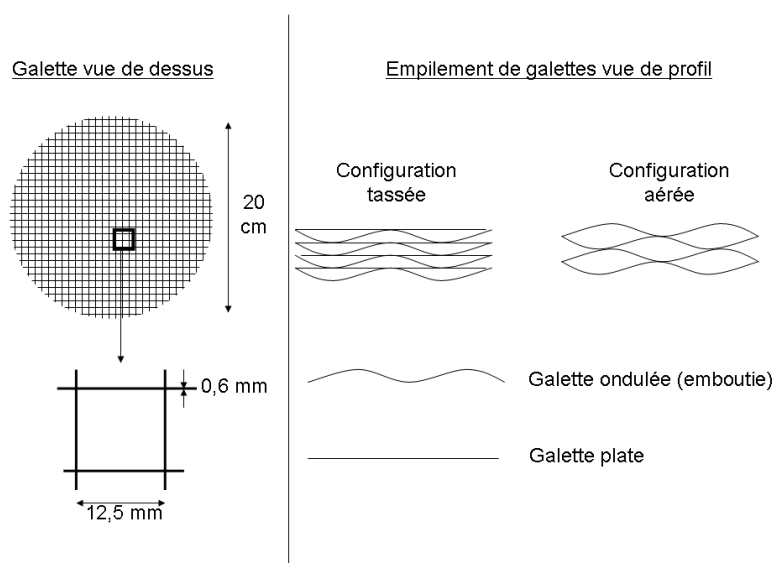


Figure 26. Schéma des galettes vues de dessus et de profil.

II.3. RÉGULATION

Le pH, la concentration de l'hypochlorite de sodium $[NaOCl]$ ainsi que les purges et apports en eau adoucie sont régulés respectivement par :

- la mesure du pH (le seuil bas déclenche l'apport de soude jusqu'au seuil haut) ;
- la mesure du potentiel Redox (le seuil bas déclenche l'apport de javel jusqu'au seuil haut) ;
- la mesure de la conductivité (le seuil haut déclenche la purge du pied de cuve envoyée en tête de station jusqu'au niveau bas, puis le remplissage en eau adoucie jusqu'au niveau haut).

II.4. ANALYSES ET MESURES

La perte de charge est mesurée via deux capteurs de pression (Endress Hauser Cerabar) situés en amont et en aval du réacteur. Les concentrations en H_2S en entrée et sortie ($[H_2S]_{G,e}$ et $[H_2S]_{G,s}$) sont mesurées (en ppmv) à l'aide de deux capteurs électrochimiques Polytron (Dräger) et sont relevées à intervalle de temps régulier. La concentration de l'hypochlorite de sodium dans le pied de cuve est contrôlée au début et à la fin de chaque manipulation par la méthode iodométrique. La moyenne des deux concentrations est retenue comme la concentration en chlore. Les débits des pompes doseuses à course de piston et fréquence d'impulsion constantes sont vérifiés régulièrement par empotage. La durée d'une manipulation est d'environ une heure. Le pied de cuve est vidangé et rincé tous les soirs afin que la purge automatique ne se déclenche pas en cours de manipulation.

Remarque : dans ce rapport, les concentrations en hypochlorite sont exprimées en g de chlore. L^{-1} ($g_{Cl}.L^{-1}$). Pour obtenir la concentration en $mol.L^{-1}$, il faut donc diviser par la masse molaire de l'élément chlore soit $35,5 g.mol^{-1}$.

III. MISE EN PLACE ET OPTIMISATION DE LA RÉGULATION

Les essais ont permis d'optimiser la régulation. Pour des valeurs de pH et de redox données, il est possible de trouver des concentrations en chlore variant du simple au triple. Compte tenu de cette constatation, il est préférable de fixer la concentration désirée dans le pied de cuve avant la mise en route du ventilateur. Pour cela, le temps de fonctionnement de la pompe doseuse de javel nécessaire pour atteindre cette concentration est estimé à l'aide du débit de la pompe, de la concentration en chlore de la solution commerciale et du volume de liquide dans le pied de cuve. Une fois la concentration en hypochlorite de sodium atteinte et vérifiée par une analyse iodométrique, la soude est injectée jusqu'au seuil bas du pH. La recirculation puis la ventilation peuvent alors être mises en marche et des courbes de régulation comme celles de la Figure 27 sont obtenues. Les pompes doseuses de soude et de javel fonctionnent théoriquement en alternance. Ainsi, suite au pompage de soude dans le pied de cuve, les seuils hauts de pH et bas de Redox sont atteints. La pompe de la solution d'hypochlorite de sodium prend alors le relai jusqu'aux seuils bas de pH et haut de Redox. On note la croissance continue de la conductivité du pied de cuve liée à la concentration de NaCl et Na_2SO_4 issus de l'oxydation d' H_2S par NaOCl. Après optimisation, les paramètres de régulation retenus quelle que soit la concentration en chlore du pied de cuve sont les suivants :

10 (seuil bas) < pH < 10,5 (seuil haut) et 625 (seuil bas) < Redox < 645 mV (seuil haut).

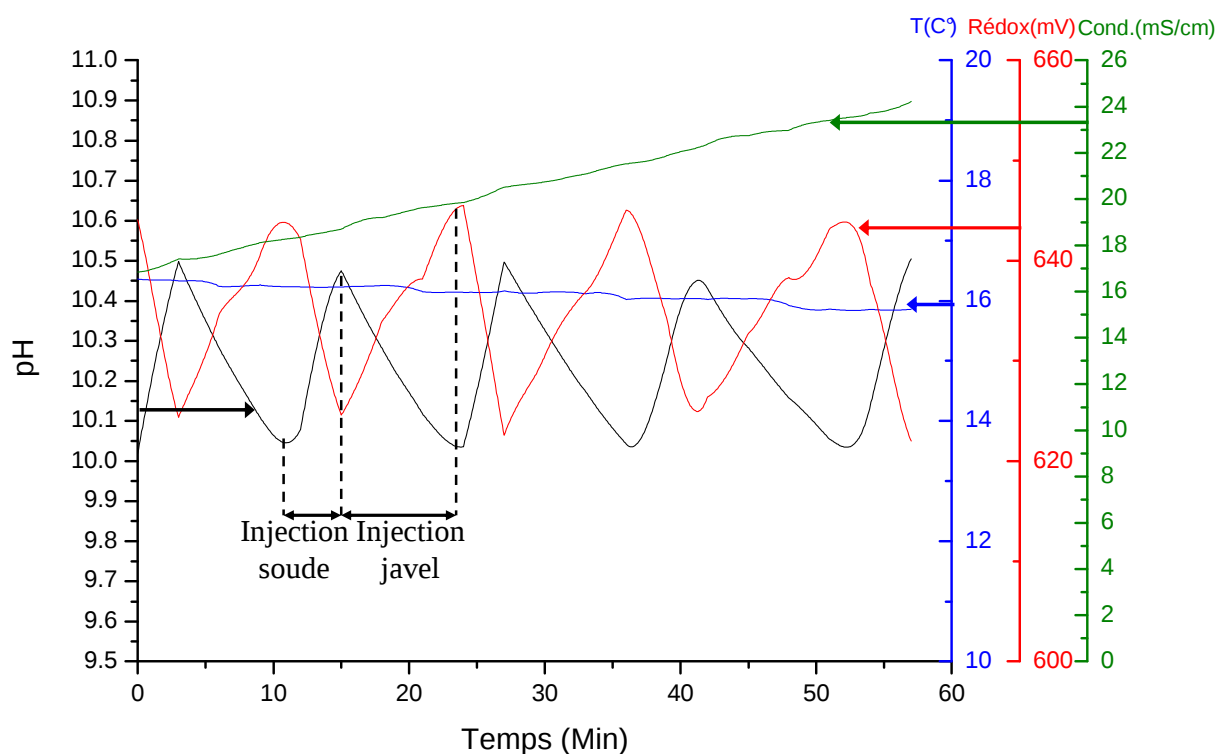


Figure 27. Suivi des capteurs de température, pH, redox et conductivité au cours d'une manipulation type (paramètres de régulation : $625 < \text{Redox} < 645 \text{ mV}$, $10 < \text{pH} < 10,5$ et $0 < \text{Conductivité} < 50 \text{ mS.cm}^{-1}$).

IV. RÉSULTATS AVEC LA CONFIGURATION TASSÉE

IV.1. ÉTUDE DE LA PERTE DE CHARGE

Bien que le taux de vide soit plus important qu'avec les grilles enroulées, la superposition des galettes avec les mailles décalées entraîne une tortuosité importante (par analogie avec un milieu poreux). Les vitesses maximales obtenues avec le ventilateur en place sont donc bien plus faibles que prévues (Figure 28) et la perte de charge importante avec la configuration tassée. Cette géométrie entraîne des résultats inattendus et différents de ceux de la grille enroulée car le régime dispersé est atteint à des vitesses plus faibles (vers $8-10 \text{ m.s}^{-1}$). À vitesses de gaz élevées, la présence de fines gouttelettes et l'absence d'un film liquide sur les parois du module sont observées et laissent présager une aire interfaciale importante.

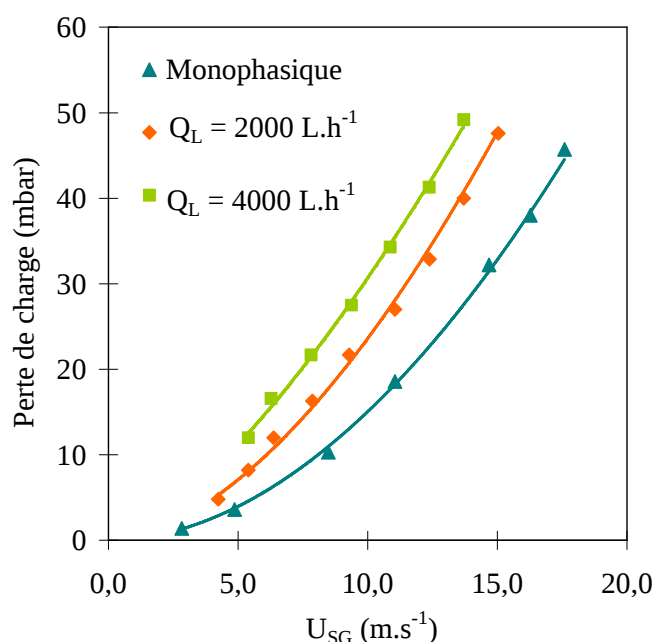


Figure 28. Évolution des pertes de charge du réacteur en fonction de la vitesse superficielle du gaz avec la configuration tassée pour deux débits liquides ($2000 \text{ (} 1,0 < L/G < 3,4 \text{)}$ et $4000 \text{ L.h}^{-1} \text{ (} 2,2 < L/G < 7,9 \text{)}$) et sans liquide.

IV.2. ÉTUDE DE L'EFFICACITÉ

Compte tenu des faibles vitesses superficielles accessibles et de la forte perte de charge avec cette configuration, peu d'essais ont été effectués. La vitesse superficielle de gaz fixée ($14,3 \text{ m.s}^{-1}$) est obtenue à la fréquence maximale du ventilateur (60 Hz) avec un rapport $L/G = 3,5$. Dans ce cas, la perte de charge obtenue s'élève à 65 mbar.

Sur la Figure 29, $[NaOCl]$ est modifiée seulement d'un facteur de 2,5 alors que le passage d'un pH 9,5 à un pH 11 correspond à une variation de la concentration de l'anion hydroxyde d'un facteur 30. Les résultats mettent en évidence que l'abattement n'est pas corrélé avec le pH (entre 9,5 et 11) mais avec la concentration en hypochlorite de sodium. Cette tendance a également été constatée sur le pilote de

laboratoire [Sanchez, 2006]. La variabilité de $[NaOCl]$ s'explique par le fait que la difficulté à réguler ce paramètre avec la valeur du potentiel Redox est apparue au cours de ces premiers essais (§ II.3).

La formation importante de soufre colloïdal (précipité jaune) lorsque le pH est régulé entre 9,5 et 10 et de carbonates (précipité blanc) lorsqu'il est régulé entre 10,5 et 11 a été constatée. Compte tenu de ces observations, les seuils bas et haut de pH ont été fixés respectivement à 10 et 10,5 par la suite. La formation du soufre colloïdal s'explique par l'oxydation incomplète de H_2S liée à une concentration trop faible en anion hydroxyde lorsque le pH est faible.

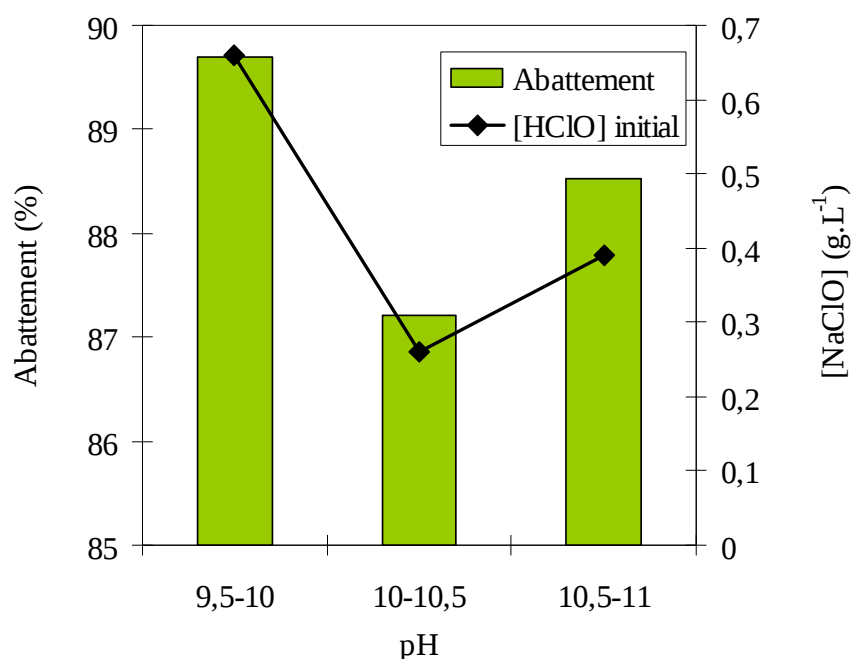


Figure 29. Évolution de l'abattement en fonction des seuils de pH pour la configuration tassée ($U_{SG} = 14,3 \text{ m.s}^{-1}$, $L/G = 3,5$, $[H_2S]_{\text{entrée}} = 80 \text{ ppmv}$).

Un essai supplémentaire a été tenté en retirant la moitié du garnissage. Dans des conditions opératoires identiques à celle de la Figure 29 et en fixant $10 < \text{pH} < 10,5$ et $[NaOCl] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, l'abattement obtenu est de 89% pour une concentration en H_2S en entrée d'environ 45 ppmv. La perte de charge obtenue s'élève à 46 mbar au lieu de 65 mbar. Il apparaît donc que l'abattement est faiblement influencé par la hauteur du réacteur. La partie supérieure du garnissage participerait davantage au traitement que la partie inférieure. L'hypothèse la plus vraisemblable serait la diminution significative du pH le long de l'appareil de transfert du fait de la consommation d'ions hydroxydes au cours de l'oxydation irréversible d' H_2S par le chlore. En effet, le flux d' OH^- entrant dans le contacteur est du même ordre de grandeur que le flux d' H_2S traité. Cette diminution du pH aurait pour conséquence de limiter le transfert d' H_2S au niveau de la partie inférieure du réacteur par une diminution de la cinétique apparente de réaction.

V. RÉSULTATS AVEC LA CONFIGURATION AÉRÉE

V.1. PERTE DE CHARGE

Avec la configuration aérée, la vitesse du gaz accessible à puissance maximale du ventilateur est nettement supérieure à celle de la configuration tassée (respectivement 24 m.s⁻¹ et 14 m.s⁻¹ pour Q_L = 4000 L.h⁻¹). Cela se justifie par une perte de charge nettement plus faible avec la configuration aérée (Figure 30). Visuellement, une forte dispersion du liquide, caractérisée par la visualisation de très fines gouttelettes, est obtenue dès 13-14 m.s⁻¹, la transition entre les deux régimes d'écoulement diminuant lorsque la vitesse superficielle de liquide augmente.

La perte de charge augmente fortement avec la vitesse superficielle du gaz (U_{SG}) et dans une moindre mesure avec la vitesse superficielle du liquide (U_{SL}). Cette influence prépondérante d'U_{SG} s'explique par le fait que le gaz constitue la phase continue dans le contacteur. Le choix d'U_{SG} est donc un critère de dimensionnement essentiel compte tenu de ses conséquences sur la consommation énergétique et donc le coût de fonctionnement du procédé. La perte de charge linéaire (en mbar.m⁻¹) peut être corrélée de manière simple en fonction des vitesses superficielles du gaz et du liquide (ou le rapport L/G) (R² = 0,999) par la relation suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} \text{ (en mbar.m}^{-1}\text{)} = 2,857 \cdot U_{SG}^{1,68} \cdot U_{SL}^{0,47} = 0,1194 \cdot U_{SG}^{2,15} \cdot \left(\frac{L}{G}\right)^{0,47} \quad (\text{Éq. 41})$$

avec U_{SG} et U_{SL} en m.s⁻¹.

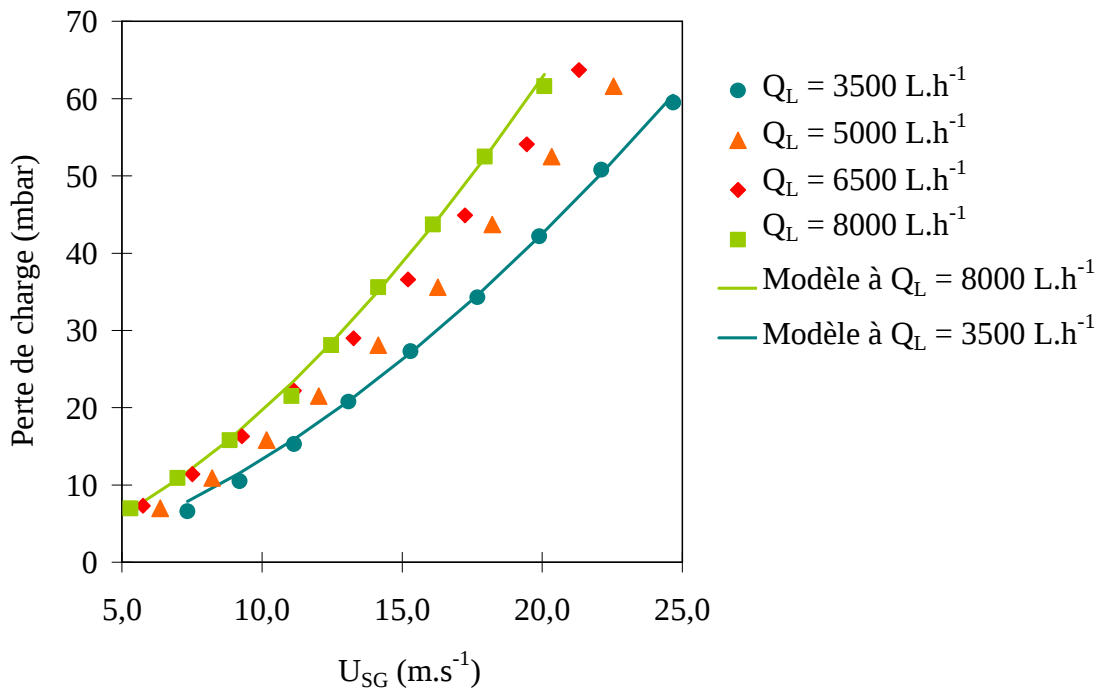


Figure 30. Mesure des pertes de charge du réacteur en fonction de U_{SG} avec la configuration aérée pour quatre débits liquides [3500 (1,1 < L/G < 3,5), 5000 (1,6 < L/G < 5,8), 6500 (2,3 < L/G < 8,4) et 8000 L.h⁻¹ (3,0 < L/G < 11,2)].

N.B : Les galettes étaient initialement placées sur les 60 cm du réacteur. Cependant, lors de la première mise en route du ventilateur, celles-ci ont été tassées sur 50 cm sous l'effet de la pression. 72 galettes sont ainsi empilées sur 50 cm.

V.2. INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES SUR L'EFFICACITÉ

V.2.1. Influence de la vitesse superficielle du gaz

La vitesse superficielle du gaz (et donc Q_G) influence très nettement l'abattement à L/G fixé (Figure 31). Cette tendance est à corréler avec l'augmentation de la perte de charge avec U_{SG} et U_{SL} . Lorsque la perte de charge croît, la dissipation d'énergie cinétique est supérieure et permet théoriquement de disperser davantage les gouttelettes et d'accroître les turbulences améliorant la vitesse de transfert. Cela confirme les résultats obtenus au laboratoire [Sanchez et al., 2007a]. Toutefois, en raison de l'augmentation importante des pertes de charge, une U_{SG} modérée a été sélectionnée pour l'étude des autres paramètres (14 à 15 $m.s^{-1}$).

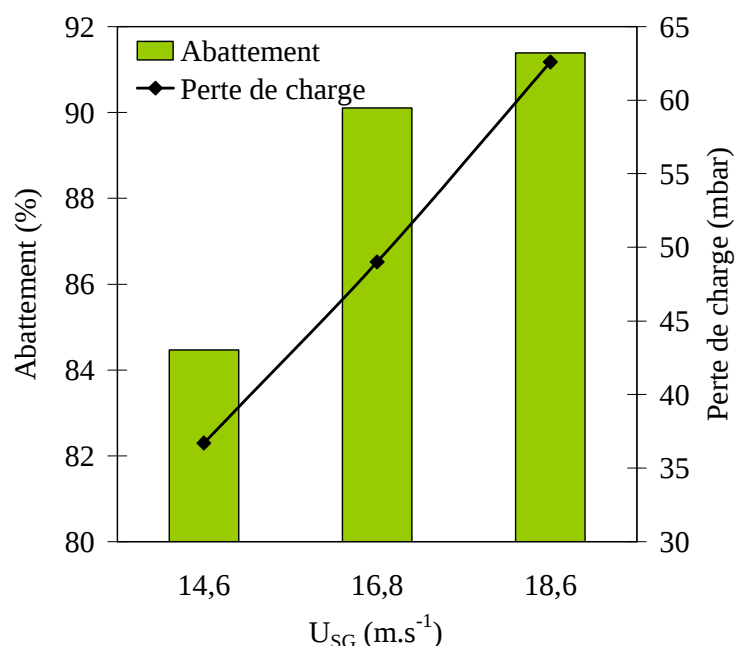


Figure 31. Évolution de l'abattement en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour la configuration aérée ($L/G = 3,5$; $40 < [H_2S]_{G,e} < 50$ ppmv ; $[NaOCl] \approx 1,5 g.L^{-1}$; $10 < pH < 10,5$).

V.2.2. Influence du rapport L/G

Les figures 32 et 33 démontrent qu'une augmentation du rapport L/G permet d'accroître le taux de transfert d' H_2S . Le rapport L/G est un critère qui impacte à la fois les conditions hydrodynamiques et thermodynamiques du traitement. En effet, au laboratoire, il a été démontré que pour une vitesse superficielle de gaz fixée (ou Q_G fixé), une augmentation de la vitesse superficielle du liquide (ou de Q_L) permet d'améliorer la vitesse de transfert ($K_L a^0$ croît) [Sanchez et al., 2007a]. De plus, une augmentation du rapport L/G permet d'accroître le taux d'absorption et donc la quantité de liquide et de réactif présente dans le contacteur.

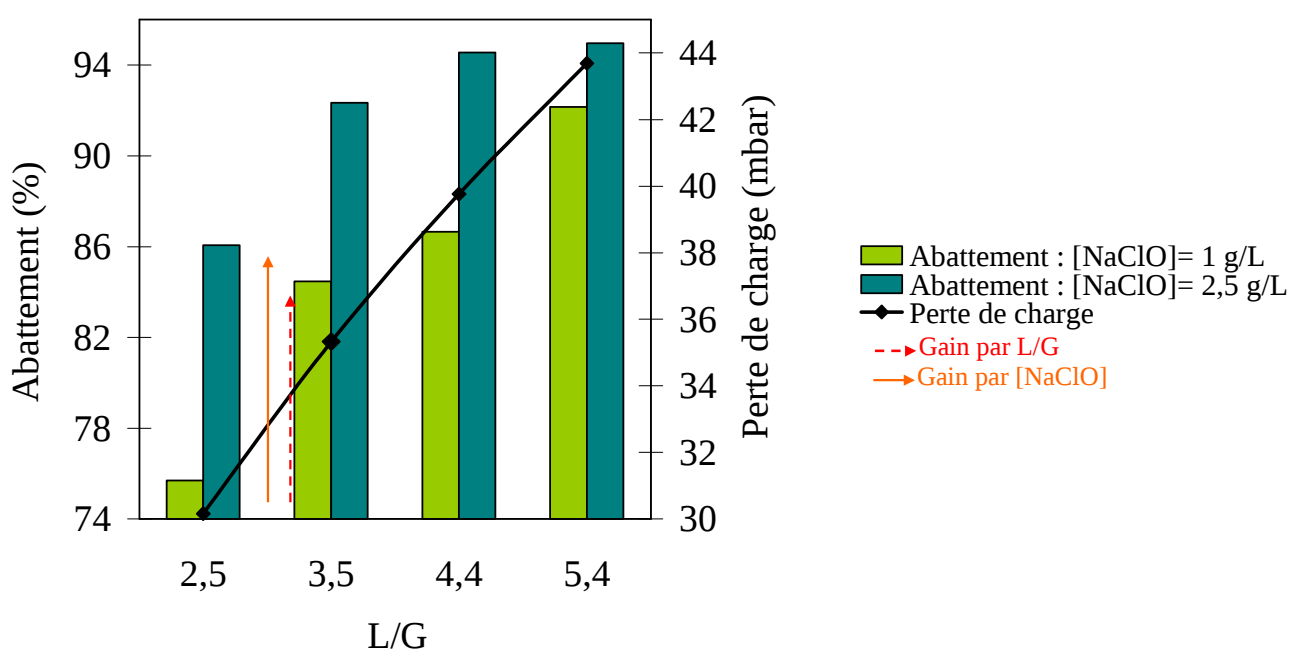


Figure 32. Évolution de l'abattement et de la perte de charge en fonction du rapport L/G pour la configuration aérée pour deux doses de chlore ($U_{SG} = 15 \text{ m.s}^{-1}$; $40 < [H_2S]_{G,e} < 50 \text{ ppmv}$; $10 < pH < 10,5$).

En contre partie, l'augmentation du rapport L/G engendre une perte de charge et une consommation énergétique supérieure par la pompe de recirculation. La Figure 33 démontre qu'il est possible d'atteindre des abattements proche de 95% pour une perte de charge limitée de 39 mbar en sélectionnant une vitesse superficielle de gaz modérée ($14,1 \text{ m.s}^{-1}$) et un rapport L/G élevé de 5,4.

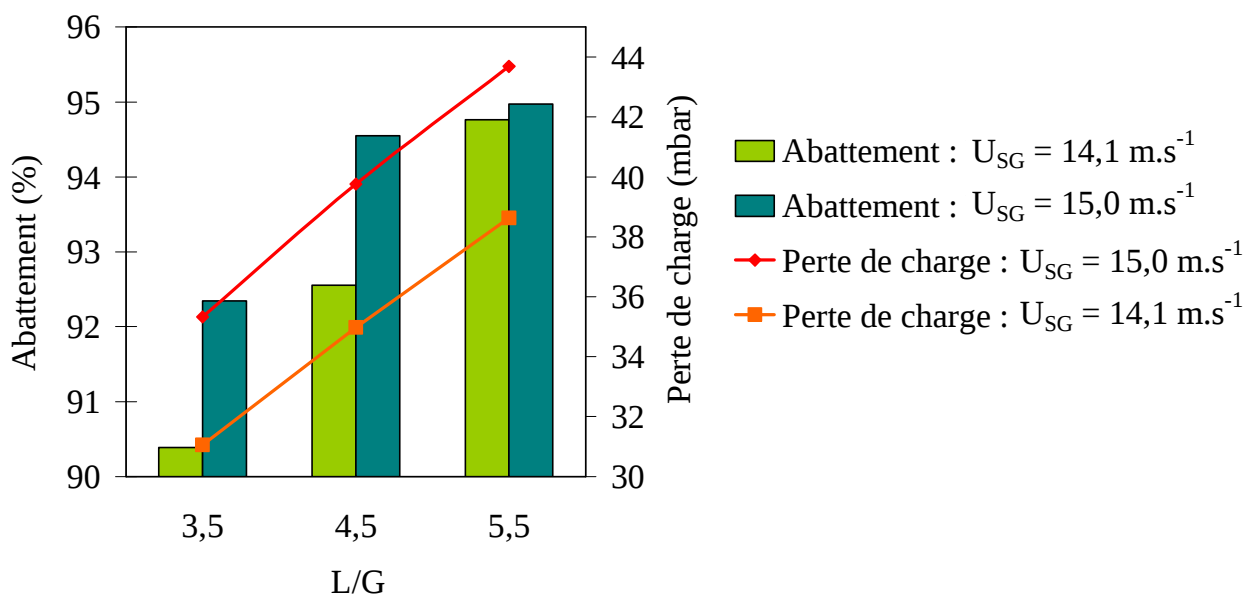


Figure 33. Évolution de l'abattement et de la perte de charge en fonction du rapport L/G pour la configuration aérée et pour 2 U_{SG} ($40 < [H_2S]_{G,e} < 50 \text{ ppmv}$; $[NaOCl] \approx 2,5 \text{ g.L}^{-1}$; $10 < pH < 10,5$).

V.3. INFLUENCE DES CONDITIONS CHIMIQUES

Tout comme les conditions hydrodynamiques, les conditions chimiques de traitement influencent fortement le pourcentage de transfert (Figures 32 et 34). En effet, l'abattement augmente avec la concentration en hypochlorite de la solution de lavage. De manière générale, sur un cycle de régulation (une quinzaine de minutes, cf. Figure 27), la concentration de sortie en H_2S a tendance à diminuer lorsque la pompe doseuse de javel fonctionne (le redox et donc $[NaOCl]$ augmentent). Cependant, aucune évolution avec le pH n'a été constatée confirmant que le pH n'influence pas l'abattement lorsque des ions hypochlorites sont présents en solution. Ce résultat est particulièrement intéressant dans le sens où l'augmentation de la concentration en hypochlorite impacte moins les coûts d'exploitation du procédé qu'une augmentation de la perte de charge liée à U_{SG} et U_{SL} . En effet, le surcoût n'intervient que durant les séquences de purges de la cuve où la quantité de réactif dissoute est envoyée à l'égout.

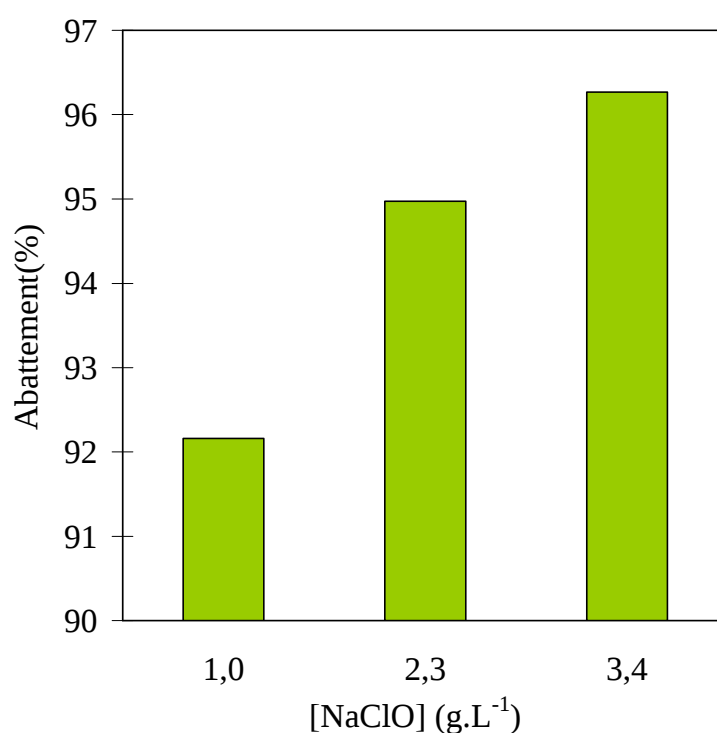


Figure 34. Évolution de l'abattement en fonction de la dose de chlore pour la configuration aérée
($U_{SG} = 15 \text{ m.s}^{-1}$; $L/G = 5,4$; $40 < [H_2S]_{G,e} < 50 \text{ ppmv}$; $10 < pH < 10,5$; $\Delta P = 44 \text{ mbar}$).

En général, lors du traitement de composés acides en milieu oxydant basique, la réaction de dissociation est considérée comme prépondérante par rapport à l'oxydation pour l'accélération du transfert de masse ; c'est-à-dire que le pH possède une influence plus marquée sur l'abattement que la concentration en oxydant [Chen et al., 2001 ; Couvert et al., 2006a]. Dans ces cas précis, le rôle de l'oxydant est de dégrader les différentes formes ionisées du composé afin de régénérer la solution, essentiellement dans le pied de cuve, pour le maintien de la force motrice de transfert dans l'appareil de contact. Cela est particulièrement

vrai lors de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène [Couvert, 2006]. Chen et al. (2001) confirment cette hypothèse avec l'hypochlorite de sodium. Paradoxalement, Bonnin (1991) démontre que le pH n'influence pas l'abattement en présence d'un excès de chlore dès que le pH est supérieur à 9. Dans le cas de l'étude de Chen et al. (2001), les concentrations en hypochlorites ne sont pas précisées mais les auteurs ont travaillé avec des valeurs du potentiel redox très faibles de 450 mV en moyenne. Il est donc très probable que dans ce cas précis, la concentration en chlore fût très faible conduisant à une cinétique apparente d'oxydation elle-même faible. L'hypochlorite de sodium pouvait même être en défaut par rapport à la quantité d' H_2S transférée. En revanche, pour des concentrations usuelles en chlore ($> 0,5 \text{ g.L}^{-1}$), la réaction d'oxydation devient prépondérante. Cela est confirmé par Bonnin (1991). En effet, la constante cinétique trouvée pour la réaction d'oxydation ($1,8.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour l'oxydation ($5,4.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ce qui conduit à une réaction de dissociation négligeable compte tenu du fait que la concentration en chlore est très grande devant celle en anions hydroxydes aux pH usuels. Toutefois, le rôle essentiel des anions HO^- ne doit pas être négligé comme le montre l'équation bilan (25) qui implique un pH basique. Le pH de la solution de lavage doit donc être suffisamment basique pour que le flux d' HO^- entrant soit au moins 2 fois plus grand le flux d' H_2S traité.

V.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION D'ENTRÉE DU SULFURE D'HYDROGÈNE

Les concentrations d'entrée en H_2S dans les § V.2 et V.3 varient entre 40 et 50 ppmv simulant le cas d'un air à traiter plutôt chargé pour une STEP. L'influence de $[H_2S]_{G,e}$ a été testée entre 6 ppmv à 80 ppmv. Dans les conditions opératoires fixées ($U_{SG} = 14,1 \text{ m.s}^{-1}$; $L/G = 5,5$; $\Delta P = 39 \text{ mbar}$; $[NaOCl] \approx 3 \text{ g.L}^{-1}$; $10 < \text{pH} < 10,5$), l'abattement est indépendant de la concentration d'entrée et est égal à 95%. Il s'agit d'un résultat classique en absorption qui confirme les observations faites au laboratoire [Sanchez, 2006]. Pour atteindre la limite de détection des capteurs Polytron de 0,1 ppmv en sortie du laveur, une concentration d'environ 6 ppmv en entrée est nécessaire.

VI. MODÉLISATION DU TRANSFERT DE H₂S AVEC LA CONFIGURATION AÉRÉE

VI.1. VÉRIFICATION DES VALEURS DES CONSTANTES DE VITESSE APPARENTES DE BONNIN (1991)

VI.1.1. Introduction

Nous avons souhaité vérifier la valeur des constantes de dissociation et d'oxydation par ClO⁻ de H₂S déterminées par Bonnin en 1991. Celui-ci a déterminé ces constantes par résolution numérique à l'aide de résultats obtenus sur colonne garnie. Dans la modélisation, il considère que :

- H₂S peut réagir soit avec HO⁻ (réaction de dissociation), soit avec ClO⁻ (réaction d'oxydation). Deux constantes cinétiques associées peuvent être déterminées (k_{diss} et k_{ox}).
- Compte tenu de la faible solubilité d'H₂S, la résistance au transfert se situe uniquement dans la phase liquide ([H₂S]_{L,E} = [H₂S]_L^{*}). Cela est vérifié si :

$$\frac{1}{k_L E} \gg \frac{1}{H'_{H_2S} k_G} \Rightarrow H'_{H_2S} k_G \geq 20 \times k_L E \Rightarrow E \leq \frac{H'_{H_2S} k_G}{20 k_L} \quad (\text{Éq. 42})$$

Avec E estimé par l'équation (13) et H'_{H₂S}, la constante de Henry adimensionnelle de H₂S à 20°C = 0,368 mol.L⁻¹/mol.L⁻¹. Avec ces hypothèses, d'après les équations (9) et (12) :

$$dN = k_L a^0 E ([H_2S]_L^* - [H_2S]_L) dV = k_L a^0 E \left(\frac{[H_2S]_G}{H'_{H_2S}} - [H_2S]_L \right) dV \quad (\text{Éq. 43})$$

[H₂S]_L et [H₂S]_L^{*} et [H₂S]_{L,E} sont respectivement les concentrations d'H₂S (mol.m⁻³) au sein du liquide et à l'interface gaz-liquide. Deux nombres de Hatta correspondant aux deux réactions peuvent être déterminés :

$$Ha_{ox} = \frac{\sqrt{D_{H_2S,eau} \times [ClO^-] \times k_{ox}}}{k_L} \quad (\text{Éq. 44})$$

$$Ha_{diss} = \frac{\sqrt{D_{H_2S,eau} \times [HO^-] \times k_{diss}}}{k_L} = \frac{\sqrt{D_{H_2S,eau} \times 10^{pH-14} \times k_{diss}}}{k_L} \quad (\text{Éq. 45})$$

Le coefficient de diffusion de H₂S en solution aqueuse D_{H₂S,eau} vaut 1,6.10⁻⁹ m².s⁻¹ [Roustan, 2003]. Les principales conditions opératoires employées par Bonnin (1991) sont compilées dans le Tableau 13. Le garnissage en vrac utilisé était composé d'anneaux Pall en plastique.

Q_G ($m^3.h^{-1}$)	Q_L ($m^3.h^{-1}$)	L/G	H_r (m)	D_{col} (m)	D_p (m)	A_p ($m^2.m^{-3}$)	F_p (m^{-1})	σ_p ($N.m^{-1}$)
150	0,45	2,5	1,5	0,2	0,0159	340	320	0,033

H_r : hauteur du garnissage ; D_{col} et D_p : diamètre du contacteur et du garnissage ;

A_p , F_p et σ_p : surface spécifique géométrique, facteur de garnissage et tension superficielle du garnissage.

Tableau 13. Conditions opératoires utilisées par Bonnin (1991).

VI.1.2. Détermination de la constante de dissociation

k_{diss} a été déterminée par résolution numérique à partir d'expériences réalisées sans hypochlorite de sodium. La valeur moyenne trouvée est de $5,4.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$. La dispersion des valeurs était très élevée, la constante augmentant globalement avec le pH. Cette valeur a été déterminée sur la base de la théorie de l'absorption avec réaction chimique irréversible. Or, des études démontrent que les théories développées pour les réactions irréversibles ne sont pas applicables pour les réactions réversibles, ce qui est le cas de la réaction de dissociation [Vas Bhat et al., 1999]. Toutefois, dans le cas du lavage avec une concentration de chlore importante, le pH n'influence visiblement pas le transfert tant qu'il reste basique [Bonnin, 1991 ; Sanchez, 2006]. Ainsi, la réaction de dissociation, si elle existe en tant que telle, n'a pas d'influence sur l'abattement et donc l'erreur sur cette valeur ne porte pas à conséquence sur le dimensionnement des tours.

VI.1.3. Détermination de la constante d'oxydation

k_{ox} a été déterminée par résolution numérique à partir des expériences réalisées avec NaOCl à pH basique. La valeur moyenne trouvée est de $1,8.10^8 \text{ L.mol}^{-1}.s^{-1}$. Les concentrations en chlore mises en jeu sont très grandes devant la concentration en HO^- dans les conditions usuelles du lavage. Ainsi, la réaction d'oxydation est prépondérante. En réalité, il convient de se poser la question si les deux réactions coexistent réellement. Il serait probablement plus approprié de déterminer la constante apparente d'une réaction unique d' H_2S avec le chlore en fonction du pH comme Féliers (2000) l'a fait pour les composés soufrés avec H_2O_2 .

a^0 ($m^2.m^{-3}$)	k_L ($m.s^{-1}$)	k_G ($m.s^{-1}$)	ϵ	T_m ($m^2.s^{-1}$)
98,3	$1,03.10^{-4}$	$4,66.10^{-2}$	0,082	$1,17.10^{-5}$

Tableau 14. Valeurs des paramètres de transfert avec les conditions opératoires de Bonnin (1991).

Lors des manipulations ayant servi à la détermination des constantes de vitesse des réactions, les variables étaient le taux de chloration et le pH. Les débits de gaz ainsi que de liquide n'ont pas été modifiés. Par conséquent, à l'aide des relations d'Onda, il est possible de déterminer k_G , k_L , l'aire interfaciale a^0 , le taux de mouillage T_m et la rétention liquide ϵ_L dans la colonne garnie avec les conditions opératoires utilisées (Tableau 14) [Copigneaux, 1993]. On notera que le taux de mouillage utilisé était plus faible que la valeur minimale recommandée dans la littérature ($2,5.10^{-5} \text{ m}^2.s^{-1}$) [Roustan, 2003].

Compte tenu du bon accord apparent entre le modèle et l'expérience, l'hypothèse de l'absence de résistance en phase gaz n'a pas été vérifiée numériquement.

Or, d'après l'équation (42), il est nécessaire que :

$$E \leq \frac{0,368 \times 4,66 \cdot 10^{-2}}{20 \times 1,03 \cdot 10^{-4}} \leq 8,3 \quad (\text{Éq. 46})$$

Au regard des abattements obtenus avec le chlore, il est évident que $H_a > 3$. De plus, NaOCl est en excès par rapport à la concentration de H₂S à l'interface, on peut donc considérer que $H_{atta} \approx E$:

$$\begin{aligned} \Rightarrow E = H_a &= \frac{\sqrt{D_{H_2S, \text{eau}} \times [\text{ClO}^-] \times k_{ox}}}{k_L} \leq 8,3 \\ \Rightarrow [\text{ClO}^-] &\leq \frac{(8,3 \cdot k_L)^2}{k_{ox} \times D_{H_2S, \text{eau}}} \Rightarrow [\text{ClO}^-] \leq 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 8,88 \cdot 10^{-6} \text{ g}_{\text{Cl}} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{Éq. 47})$$

Il s'avère donc que pour les concentrations usuelles en chlore (de l'ordre de $0,5 \text{ g}_{\text{Cl}} \cdot \text{L}^{-1}$) et celles utilisées dans les manipulations de Bonnin (1991), la résistance en phase gazeuse ne peut être négligée en considérant la constante déterminée. Ainsi, malgré la faible solubilité de H₂S en phase aqueuse, l'accélération du transfert provoquée par l'ajout des réactifs permet de diminuer de manière importante la résistance en phase liquide. L'approximation faite dans le calcul n'est donc pas justifiée et conduit à la détermination d'une constante qui se révèle être une variable d'ajustement permettant de faire coller les résultats expérimentaux à ceux du modèle.

De plus, il semblerait que les valeurs expérimentales soient biaisées ce qui ne permet pas de redéterminer la valeur de la constante à partir des résultats. En effet, dans le cas inverse où E serait suffisamment grand pour que la résistance en phase liquide devienne négligeable et que toute la résistance soit localisée dans la phase gazeuse (réaction instantanée de surface, cas "h" de l'Annexe 1), le flux transféré s'exprimerait selon l'équation suivante :

$$dN = k_G a^0 S_{\text{col}} [\text{H}_2\text{S}]_G dz \quad (\text{Éq. 48})$$

Avec S_{col} la section de la colonne (m²). Le flux transféré est alors indépendant de la concentration en chlore tant que celle-ci est en excès par rapport à la quantité d'H₂S traitée. En considérant un écoulement piston du gaz, l'intégration de l'équation précédente sur la hauteur du réacteur conduit à :

$$N = Q_G ([\text{H}_2\text{S}]_{G,e} - [\text{H}_2\text{S}]_{G,s}) = k_G a^0 S_{\text{col}} \frac{[\text{H}_2\text{S}]_{G,e} - [\text{H}_2\text{S}]_{G,s}}{\ln([\text{H}_2\text{S}]_{G,e} / [\text{H}_2\text{S}]_{G,s})} H_r \quad (\text{Éq. 49})$$

Après réarrangement, il est possible de déterminer l'abattement qui est donc l'abattement maximal possible avec le garnissage utilisé et les débits de gaz et de liquide fixés :

$$\text{Eff} = 1 - \exp\left(-\frac{k_G a^0 S_{\text{col}} H_r}{Q_G}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{4,66 \cdot 10^{-2} \times 98,3 \times 0,0314 \times 1,5}{150/3600}\right) = 99,5\% \quad (\text{Éq. 50})$$

L'efficacité maximale est donc de 99,5%. Il n'est pas possible d'obtenir de meilleurs abattements sans augmenter la hauteur de la colonne, l'aire interfaciale ou la turbulence en phase gazeuse. Or, des efficacités supérieures à 99,5% ont été mesurées. Il est possible que des parties en amont et en aval du garnissage participent au lavage de H₂S, notamment au niveau de l'injection du liquide, ce qui expliquerait les valeurs supérieures mesurées sur la globalité de la colonne garnie. D'autre part, le fait que l'abattement semble être dépendant de la concentration en chlore, ce qui ne devrait pas être le cas si la résistance en phase liquide était négligeable, s'explique par le fait que pour les faibles taux de chloration, le chlore était le réactif limitant. Les régimes réactionnels mis en œuvre dans la partie supérieure et la partie inférieure de la colonne étaient donc différents.

De nouvelles expériences conduites sur colonne garnie pourraient permettre de déterminer la valeur de la constante cinétique. Il sera alors indispensable de mesurer la concentration d'H₂S juste en aval et amont du garnissage pour éviter tout biais. D'autre part, il sera préférable de choisir un temps de contact relativement faible pour obtenir un abattement modéré afin de faciliter l'analyse d'H₂S en sortie. À cette occasion, l'influence de la température et de la force ionique pourraient être évalués, avec l'appui d'expériences parallèles réalisées en batch.

VI.2. DÉTERMINATION DU FLUX TRANSFÉRÉ DANS LE PROCÉDÉ AQUILAIR PLUSTM

Les résultats expérimentaux ont démontré que l'abattement dépend à la fois des conditions chimiques et des vitesses superficielles. Cela montre qu'une partie de la résistance au transfert subsiste dans le film liquide. Comme $Ha > 3$, H₂S est complètement consommé dans le film liquide. Le flux transféré s'écrit donc :

$$dN = k_L a^0 E [H_2S]_L^* S_{\text{col}} dz = K_L a^0 [H_2S]_{L,E} S_{\text{col}} dz \quad (\text{Éq. 51})$$

$[H_2S]_{L,e}$ est la concentration d'H₂S en phase liquide en équilibre avec la concentration en phase gazeuse. Compte tenu des observations expérimentales, on considère que E est fonction uniquement du nombre de Hatta de la réaction d'oxydation. De plus, dans nos conditions de travail, NaOCl est en large excès par rapport à la concentration d'H₂S maximale possible à l'interface (cinétique de pseudo 1^{er} ordre) :

$$[ClO^-] (\geq 0,03 \text{ mol.L}^{-1}) \gg [H_2S]_L^* = [H_2S]_G / H_{H_2S}' (\leq 3,3 \cdot 10^{-6} / 0,368 = 9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}) \quad (\text{Éq. 52})$$

Le coefficient d'accélération E est égal au nombre de Hatta [Roizard et al., 1997] étant donné que le nombre Z est très élevé (de 4000 à 92000 en entrée du laveur) et supérieur à au moins deux fois le nombre de

Hatta (Tableau 15). De plus, [ClO⁻] est constante dans le contacteur car la quantité de chlore consommée par la réaction est négligeable. K_L et le flux transféré s'écrivent donc :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L Ha} + \frac{1}{H'_{H_2S} k_G} = \frac{1}{k_L \frac{\sqrt{D_{H_2S, eau} [ClO^-] k_{ox}}}{k_L}} + \frac{1}{H'_{H_2S} k_G} = \frac{1}{\sqrt{D_{H_2S, eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{H'_{H_2S} k_G} \quad (\text{Éq. 53})$$

$$dN = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S, eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{H'_{H_2S} k_G}} a^0 [H_2S]_{L,E} S_{col} dz \quad (\text{Éq. 54})$$

C'est-à-dire que :

$$dN = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S, eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{H'_{H_2S} k_G}} a^0 \frac{[H_2S]_G}{H'_{H_2S}} S_{col} dz \quad (\text{Éq. 55})$$

Par intégration sur la hauteur du contacteur (H_r), on obtient l'expression analytique du flux global transféré :

$$N = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S, eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{H'_{H_2S} k_G}} a^0 \frac{[H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}}{H'_{H_2S} \ln([H_2S]_{G,e} / [H_2S]_{G,s})} S_{col} H_r \quad (\text{Éq. 56})$$

Bien qu'au laboratoire les valeurs de a⁰ et k_G en fonction des vitesses superficielles soient connues, sur site, a⁰ et k_G n'ont pu être évalués. Pour un réacteur donné et en considérant que la tension superficielle, la densité et la viscosité de la solution de lavage sont constantes dans toutes les manipulations, a⁰ et k_G ne dépendent que d'U_{SG} et U_{SL}. Toutefois, afin de limiter le nombre de variables et compte tenu du fait qu'au laboratoire, k_G était peu dépendant de U_{SL} et que U_{SG} a été modifiée sur une gamme restreinte, k_G est considéré comme constant lors des expériences. En considérant a⁰ comme une fonction puissance des vitesses superficielles, le flux transféré sur la globalité du volume V s'écrit donc :

$$N = \frac{A \cdot U_{SG}^\alpha \cdot U_{SL}^\beta}{\frac{H'_{H_2S}}{\sqrt{D_{H_2S, eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{k_G}} \frac{[H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}}{\ln([H_2S]_{G,e} / [H_2S]_{G,s})} V \quad (\text{Éq. 57})$$

Avec A, α, β trois constantes. L'équation (57) reste délicate à appliquer car elle suppose de connaître [H₂S]_{G,e} et impose une résolution numérique pour déterminer [H₂S]_{G,s}. Il serait préférable de déterminer une équation analytique relative à l'abattement.

VI.3. DÉTERMINATION DE L'ABATTEMENT

Le bilan matière sur la phase gazeuse conduit pour le flux transféré à :

$$N = Q_G ([H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}) = S_{col} U_{SG} ([H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}) \quad (\text{Éq. 58})$$

D'où :

$$S_{col} U_{SG} ([H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}) = \frac{A \cdot U_{SG}^{\alpha} \cdot U_{SL}^{\beta}}{H'_{H_2S}} \frac{[H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}}{\ln([H_2S]_{G,e}/[H_2S]_{G,s})} S_{col} H_r \quad (\text{Éq. 59})$$

$$\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S,eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{k_G}$$

$$\ln([H_2S]_{G,e}/[H_2S]_{G,s}) = \frac{A \cdot U_{SG}^{\alpha} \cdot U_{SL}^{\beta}}{H'_{H_2S}} \frac{S_{col}}{S_{col}} \frac{H_r}{U_{SG}} \quad (\text{Éq. 60})$$

$$\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S,eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{k_G}$$

$$\ln([H_2S]_{G,e}/[H_2S]_{G,s}) = \frac{A \cdot U_{SG}^{\alpha-1} \cdot U_{SL}^{\beta}}{H'_{H_2S}} H_r \quad (\text{Éq. 61})$$

$$\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S,eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{k_G}$$

L'abattement ou efficacité d'élimination de H₂S (noté Eff) s'écrit donc :

$$Eff = \frac{[H_2S]_{G,e} - [H_2S]_{G,s}}{[H_2S]_{G,e}} = 1 - \exp \left(- \frac{A \cdot U_{SG}^{\alpha-1} \cdot U_{SL}^{\beta}}{H'_{H_2S}} H_r \right) \quad (\text{Éq. 62})$$

$$\frac{1}{\sqrt{D_{H_2S,eau} [ClO^-] k_{ox}}} + \frac{1}{k_G}$$

L'équation dépend de cinq inconnus A, α , β , k_G et k_{ox} . Au laboratoire, les valeurs de A, α et β et l'ordre de grandeur de k_G ont été déterminés (Chapitre III – III.1 et III.2). La géométrie et les dimensions du garnissage étant différentes, les valeurs de ces paramètres doivent être redéterminées en considérant que néanmoins, les ordres de grandeur doivent être logiquement conservés. Cependant, la valeur de k_{ox} est inconnue et est susceptible de varier sur une gamme étendue. Toutefois, la réaction étant très rapide, on peut supposer que $k_{ox} > 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Les valeurs de A, α , β , k_G ont donc été déterminées par résolution numérique en cherchant à minimiser la somme des écarts aux carrés pondérés entre l'abattement expérimental et l'abattement déduit du modèle en considérant l'ensemble des points expérimentaux obtenus avec la configuration aérée (avec $14,1 < U_{SG} < 18,6 \text{ m.s}^{-1}$; $0,044 < U_{SL} < 0,097 \text{ m.s}^{-1}$; $1 < [ClO^-] < 3 \text{ g.L}^{-1}$; $6 < [H_2S]_{G,e} < 80 \text{ ppmv}$) :

$$\text{Résidu} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\frac{Eff_{\text{expérimental}} - Eff_{\text{modèle}}}{Eff_{\text{modèle}}} \right)^2 \text{ avec } M = 18, \text{ le nombre de points expérimentaux} \quad (\text{Éq. 63})$$

k_{ox} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,0.10 ⁶	6,0.10 ⁶	1,0.10 ⁷	1,0.10 ⁸	1,0.10 ⁹
Gamme de Hatta	80-116	195-285	250-370	790-1160	2500-3700
A	205,06	146,98	118,43	47,67	25,85
α	1,61	1,45	1,44	1,37	1,21
β	0,59	0,61	0,61	0,62	0,64
k_G (m.s ⁻¹)	0,14	0,24	0,31	0,85	2,07
a^0 moyen (m ² .m ⁻³)	3636	1575	1225	398	135
k_{Ga}^0 moyen (s ⁻¹)	510	378	380	338	277
Résidu	5,4.10 ⁻³	4,8.10 ⁻³	4,6.10 ⁻³	4,6.10 ⁻³	4,5.10 ⁻³
R ² (Coef. Détermination en %)	97,44	97,97	97,99	98,06	97,94
% d'erreur moyen	0,83	0,72	0,71	0,67	0,68

Tableau 15. Résultats de la résolution numérique de l'équation (62) pour plusieurs valeurs de k_{ox} .

Cinq optimisations ont ainsi été réalisées pour cinq valeurs de k_{ox} potentielles comprises entre 10⁶ et 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹ à l'aide du solveur Excel (Tableau 15). Dans les cinq cas, le modèle corrèle relativement bien les résultats expérimentaux, avec un coefficient de détermination (R²) entre les valeurs expérimentales et les valeurs déduites du modèle de 98,0% et un pourcentage d'erreur inférieur à 2% (Figure 35). La simulation permet de confirmer les ordres de grandeur de A, α , β , k_G par rapport au laboratoire (Chapitre III -III.1 et III .2). Quand k_{ox} diminue, a^0 moyen augmente par le biais des constantes A et α pour compenser la moindre accélération du transfert par la réaction. Néanmoins, le coefficient β associé à U_{SL} est peu influencé par la valeur de k_{ox} . De plus, au laboratoire à des vitesses superficielles similaires, a^0 et k_G étaient respectivement de l'ordre de 1500 m².m⁻³ et de 0,1-0,2 m.s⁻¹ ce qui serait le cas à l'échelle semi-industrielle pour un k_{ox} de 6.10⁶ L.mol⁻¹.s⁻¹. Toutefois, la comparaison directe des valeurs de a^0 et k_G présente un risque compte tenu de la forte différence d'échelle (et donc de nombre de Reynolds) et de structure entre les deux cas. Le k_{Ga}^0 moyen diminue logiquement quand on augmente la valeur de k_{ox} et est dans tous les cas plus faible que les valeurs obtenues au laboratoire avec les mêmes vitesses superficielles. L'ordre de grandeur de a^0 semble plus faible qu'au laboratoire malgré la présence de nombreuses et fines gouttelettes.

Toutefois, les valeurs de a^0 et k_G déterminées doivent être prises avec précaution compte tenu du possible non respect d'une hypothèse du modèle. En effet, dans le modèle nous considérons que les ions hypochlorites sont en excès dans la solution de lavage à pH basique. Une constante k_{ox} indépendante du pH est donc utilisée. Or, le flux d'H₂S traité au cours des manipulations est du même ordre de grandeur que le flux de soude entrant dans le contacteur. Concrètement, cela signifie que le pH doit considérablement diminuer entre l'entrée et la sortie du contacteur. Or, nous n'avons aucune certitude quant à la cinétique apparente de la réaction d'oxydation lorsque le pH diminue. Le modèle est donc simplifié quand on considère que k_{ox} ne varie pas entre l'entrée et la sortie du laveur dans le modèle. La partie supérieure du

laveur doit participer de façon bien plus active que la partie inférieure ce qui conduit à surestimer la hauteur effective de traitement dans l'équation (62). Cette conclusion appuie la remarque faite à la partie IV.2 lorsque la moitié du garnissage a été retirée au cours d'un des essais. L'abattement n'était pas significativement différent de celui obtenu avec le double de hauteur.

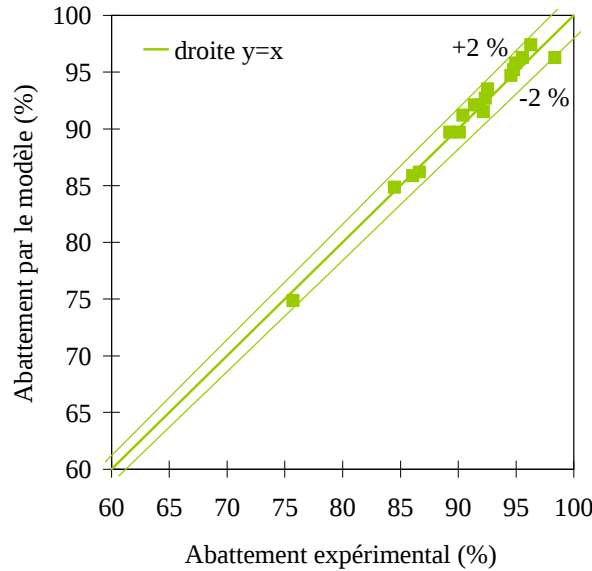


Figure 35. Diagramme de parité entre l'abattement calculé par l'équation (62) et l'abattement expérimental pour $k_{ox} = 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Remarque : L'abattement est bien indépendant de la concentration d'entrée dans des conditions opératoires qui assure un excès de ClO^- par rapport à la quantité d' H_2S transférée. L'efficacité peut être réécrite :

$$\text{Eff} = 1 - \exp \left(- \frac{1}{\frac{H'_{\text{H}_2\text{S}}}{A \cdot U_{\text{SG}}^a \cdot U_{\text{SL}}^\beta \sqrt{D_{\text{H}_2\text{S,eau}} [\text{ClO}^-] k_{\text{ox}}}} + \frac{1}{A \cdot U_{\text{SG}}^a \cdot U_{\text{SL}}^\beta k_{\text{G}}}} \frac{H_{\text{r}} S_{\text{col}}}{Q_{\text{G}}}} \right) \quad (\text{Éq. 64})$$

Autrement dit :

$$\text{Eff} = 1 - \exp \left(- \frac{K_{\text{G}} a^0 S_{\text{col}}}{Q_{\text{G}}} H_{\text{r}} \right) = 1 - \exp \left(- \frac{H_{\text{r}}}{\text{HUT}_{\text{O,G}}} \right) \quad (\text{Éq. 65})$$

$\text{HUT}_{\text{O,G}}$ correspond à la Hauteur d'une Unité de Transfert globale côté gaz. Dans ce cas précis, en raison de la dégradation complète de H_2S par la réaction chimique, l'efficacité de transfert est indépendante

du taux d'absorption A. Cela démontre que l'efficacité croît avec U_{SL} et U_{SG} en raison d'une augmentation des conductances de transfert, c'est-à-dire pour des raisons hydrodynamiques et non thermodynamiques.

VI.4. SIMULATION DE LA PERTE DE CHARGE ET DE L'EFFICACITÉ

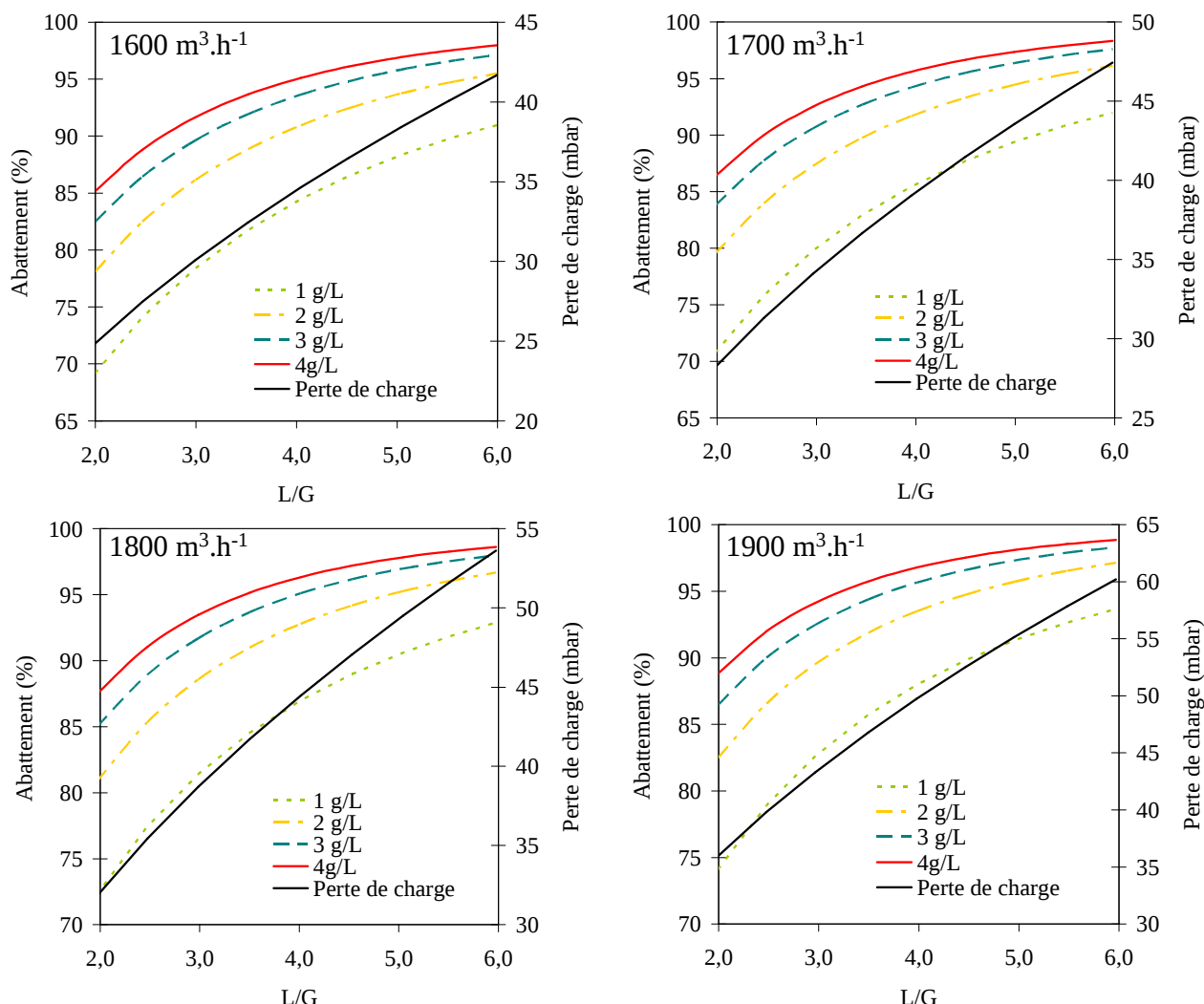


Figure 36. Simulation de l'abattement de l' H_2S et de la perte de charge (mbar) obtenus dans l'Aquilair PlusTM pour quatre débits de gaz (1600, 1700, 1800 et 1900 $m^3.h^{-1}$), des rapports L/G variant de 2 à 6 et $[ClO^-]$ de 1 à 4 $g.L^{-1}$.

À partir des équations (41) et (62) relatives à la perte de charge et l'abattement en fonction des conditions opératoires, il est possible d'établir des simulations en utilisant les valeurs de A, α , β , k_G déterminées pour un k_{ox} donné. Le choix du quintette A, α , β , k_G , k_{ox} n'influence pas le résultat de la simulation. Quatre débits de gaz ont été testés (1600, 1700, 1800 et 1900 $m^3.h^{-1}$ correspondant à des U_{SG} de 14,1 ; 15,0 ; 15,9 et 16,8 $m.s^{-1}$) avec des rapports L/G variant de 2 à 6 et des concentrations en chlore de 1 à 4 $g.L^{-1}$ (Figure 36).

Quel que soit le débit de gaz, l'abattement augmente très significativement avec la concentration en hypochlorite lorsque celle-ci est inférieure à 3 $g.L^{-1}$. L'augmentation de l'abattement est ensuite moins marquée. Augmenter la dose de chlore au-dessus de 3 à 4 $g.L^{-1}$ n'est donc *a priori* pas nécessaire. Cependant,

en dessous de 2 g.L^{-1} , l'abattement diminue drastiquement avec $[NaOCl]$ et montre qu'une dose minimale doit être appliquée. De même, l'abattement croît très rapidement avec L/G lorsque celui-ci est inférieur à 4 ou 5. Ensuite, un palier apparaît pour les doses de chlore élevées. Il semble donc nécessaire de travailler à des rapports L/G proches de 5. Il est de plus recommandé de sélectionner une vitesse superficielle de gaz limitée, l'augmentation de l'abattement avec U_{SG} étant faible comparativement à l'augmentation de la perte de charge. Par exemple, à $14,1 \text{ m.s}^{-1}$, $L/G = 5$ et $[ClO^-] = 3 \text{ g.L}^{-1}$, l'abattement est de 95% pour une perte de charge de 38 mbar. À $16,8 \text{ m.s}^{-1}$, avec $[ClO^-]$ et L/G identiques, l'abattement est de 97% pour une perte de charge de 56 mbar.

VII. CONSOMMATION EN RÉACTIFS (JAVEL ET SOUDE)

La consommation en réactifs est évaluée à l'aide des temps de fonctionnement des pompes de dosage. La concentration dans les cuves de réactifs ainsi que les débits de pompage permettent d'évaluer le nombre de moles de réactifs injectées sur la durée de la manipulation. Pour la consommation de javel, la régulation n'assurant pas une concentration moyenne constante, la variation de la concentration en chlore entre le début et la fin de la manipulation est prise en compte dans le calcul.

En moyenne sur toutes nos manipulations, la consommation en réactifs s'élève à $6,1 \pm 0,2$ moles de $NaOCl$ et $3,0 \pm 0,2$ moles de $NaOH$ pour une mole d' H_2S transférée. Cette consommation est supérieure à la consommation théorique de 4,0 moles de $NaOCl$ et 2,0 moles de $NaOH$ pour une mole d' H_2S traitée. La consommation en soude reste néanmoins inférieure à celle observée sur les colonnes garnies qui atteint $4,4 \text{ mol.mol}^{-1}$ [Bonnin, 1991]. Ces surconsommations pourraient s'expliquer par le traitement d'espèces non mesurées (particulièrement des mercaptans). Ainsi, deux prélèvements dans des sacs Tedlar ont été réalisés en entrée et sortie du procédé et ont été analysés par chromatographie gazeuse (Agilent 300) couplée à la détection de masse (Agilent 5973N) (température de l'injecteur : 90°C ; température de la colonne : 110°C pour 30 psi ; gaz vecteur : hélium; détection de masse en mode scan ; température de la source : 250°C ; colonne OV1 : $40\text{m} \times 0,15\text{mm} \times 2\mu\text{m}$). Cependant, les espèces parasites éventuelles étaient trop faiblement concentrées pour être détectées.

Il convient de préciser que les consommations en réactifs ont été déterminées au laboratoire dans un système sans recirculation de la solution de lavage et donc sans pied de cuve [Sanchez, 2006]. Le temps de contact dans la colonne au laboratoire et sur site étant identique, il paraît peu probable que la surconsommation soit induite dans le contacteur.

Une hypothèse vraisemblable de la surconsommation du chlore serait une désorption sous forme de Cl_2 dans le gaz traité. Cette hypothèse est d'autant plus probable que des odeurs de javel ont été flairées en

sortie du procédé. Néanmoins aucune quantification du chlore en sortie n'a pu être effectuée en raison d'un manque de matériel sur site. Concernant la consommation de soude, celle-ci pourrait s'expliquer par l'absorption du CO₂ de l'air au niveau du pied de cuve. Dans les deux cas sont mis en jeu des phénomènes parasites de transfert gaz-liquide. Deux zones sensibles peuvent être évoquées.

Le pied de cuve présente une interface libre de 0,70 m² entre l'air traité et le liquide de lavage. De plus compte tenu des fortes turbulences, l'interface réelle est probablement plus élevée. Cette interface peut donc engendrer un transfert de matière. D'autre part, l'injection des réactifs est effectuée à l'air libre au-dessus du pied de cuve au niveau de la sortie du contacteur. Les réactifs étant très concentrés, les échanges de matière peuvent être intenses.

Ces échanges pourraient être limités dans le futur en adaptant la conception du pied de cuve en diminuant la surface d'échange air-eau et en injectant les réactifs directement dans le liquide (soit au milieu du pied de cuve soit dans la boucle de recirculation).

VIII. CONCLUSION

Ces essais ont permis de valider l'efficacité du procédé à l'échelle semi-industrielle où les effets de paroi deviennent négligeables. Les modifications apportées au pilote suite à la première campagne de mesure ont été positives. Le nouveau garnissage permet d'approcher les objectifs fixés en termes d'efficacité et de perte de charge (Tableau 16). **Des abattements supérieurs à 90% peuvent facilement être obtenus pour des pertes de charge limitées (< 40 mbar), et ce, quelle que soit la concentration d'H₂S en entrée.** La grande compacité du contacteur permet d'atteindre des capacités d'épuration de l'ordre de 1000 g d'H₂S par h et par m³ de réacteur dépassant ainsi les capacités des techniques de dégradation biologique [Le Cloirec, 1998]. Le garnissage est donc viable à échelle réelle. Par conséquent, il est maintenant possible de poursuivre des efforts de recherche sur celui-ci.

Caractéristiques du garnissage			Conditions opératoires		
H _r = 0,5 m	D _{col} = 0,2 m	1600 < Q _G < 2100 m ³ .h ⁻¹	6,8 < Q _L < 11 m ³ .h ⁻¹	14,1 < U _{SG} < 18,6 m.s ⁻¹	
A _p ≈ 80 m ² .m ⁻³	ε = 99,0%	2,5 < L/G < 5,5	1 < [ClO ⁻] < 3,5 g.L ⁻¹	10 < pH < 10,5	
Consommation réactifs			Performances		
6,1 mol ClO ⁻ et 3,0 mol HO ⁻ par mol de H ₂ S		25 < τ < 35 ms	75 < Eff < 97 %	25 < ΔP < 60 mbar	

Tableau 16. Synthèse des conditions de traitement et des résultats obtenus sur l'Aquilair PlusTM pour le traitement de H₂S par le chlore à pH basique à l'échelle semi-industrielle.

Toutefois, des améliorations restent à apporter afin de garantir un meilleur affinage, les concentrations en sortie étant supérieures à la valeur généralement garantis par les constructeurs de colonne garnie de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$ [Verguet et al., 2008]. Ces améliorations peuvent porter sur l'optimisation du garnissage (épaisseur des fils, taille des mailles, angle formé par les galettes, alternance de zones de vide et de pleins, etc.). Compte tenu du résultat obtenu en retirant la moitié du garnissage, il semblerait que la partie supérieure du garnissage soit nettement plus active que la partie inférieure, probablement à cause d'une diminution du pH trop poussée. Ainsi, la succession de deux réacteurs de faible hauteur en série avec une injection de solution de lavage fraîche en tête du 2^{ème} réacteur pourrait s'avérer être une solution intéressante pour un abattement élevé d' H_2S , le premier réacteur permettant une réduction notable de la concentration et le deuxième un affinage sans pour autant augmenter la perte de charge. L'intérêt de cette configuration est de disposer d'une hauteur identique mais avec une alimentation en solution « neuve » dans la deuxième partie. Une autre solution pourrait être d'injecter la soude en ligne dans la canalisation de la recirculation de la solution de lavage pour accroître localement le pH et donc la quantité de soude dans le contacteur. Les résultats du laboratoire ayant démontré une consommation faible de soude par le CO_2 même à $pH = 12$ au sein du contacteur compte tenu du temps de séjour limité, cette augmentation du pH ne devrait pas engendrer une surconsommation de soude.

La consommation en réactifs s'avère en revanche plus élevée qu'au laboratoire. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour justifier cette surconsommation mais à ce jour, elles restent inexplicables.

La nouvelle configuration du garnissage se révèle particulièrement aisée à mettre en œuvre. Cependant, une multitude de paramètres structurels peut *a priori* influencer les performances du garnissage :

- l'épaisseur des fils ;
- la taille de la maille ;
- l'espacement entre les galettes ;
- l'alternance de zones vides et de zones pleines ;
- voire l'angle de rotation d'une galette à une autre.

Dans l'optique d'une future industrialisation du procédé, **il sera indispensable de passer par une phase de développement de corrélations semi-empiriques de nombres adimensionnels** (Reynolds, Sherwood, Nusselt, rapport de dimensions structurels, etc.) pour pouvoir extrapoler les paramètres de transfert et de l'hydrodynamique (a^0 , k_L , k_G , ΔP). Pour l'estimation de la perte de charge, une piste intéressante reste de modéliser le contacteur comme un milieu poreux et d'estimer des dimensions caractéristiques (diamètre de pore et tortuosité) en fonction des paramètres structurels [Morançais et al., 1999]. Un banc de test permettant de tester toutes les conditions opératoires sera donc à développer.

*CHAPITRE III - TRAITEMENT DU DMDS PAR LAVAGE
CHIMIQUE COMPACT AVEC LE PROCÉDÉ PEROXONE*

I. INTRODUCTION

Les résultats du chapitre II démontrent les potentialités de l'Aquair PlusTM pour le lavage chimique de composés odorants soufrés. Dans le cas du traitement de H₂S par le chlore à pH = 10-10,5, une bonne efficacité est obtenue grâce aux cinétiques de réaction rapides mises en jeu, permettant d'obtenir des nombres de Hatta très largement supérieurs à 3. De tels nombres de Hatta permettent d'accélérer le transfert des polluants, en localisant la majorité de la résistance au transfert dans la phase gazeuse, et de maintenir un potentiel de transfert élevé le long de l'appareil de transfert.

Cependant, l'action du chlore se révèle limitée sur la plupart des COV odorants et peut générer des composés organochlorés toxiques (comme le chloroforme) [Laplanche et al., 1995a ; Deborde et Von Gunten, 2008]. De plus, la plupart des COV ne possède de fonction acide ou basique. Dans ce cas, l'action de réactifs acide ou basique qui peuvent accélérer de manière importante le transfert n'est pas possible.

Une des voies exploitables est alors d'utiliser le radical hydroxyle, qui possède des constantes cinétiques élevées avec la plupart des composés organiques ($> 10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [Buxton et al., 1988 ; Haag et Yao, 1992]. Plusieurs combinaisons de réactifs en solution, appelées Procédés d'Oxydation Avancée (POA) permettent de générer ces radicaux. La technique la plus utilisée, car la plus simple à mettre en œuvre et la plus économique pour une efficacité donnée, repose sur le couplage de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène (procédé peroxone) [Munter, 2001 ; Lobo et Ried, 2008].

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les potentialités du procédé peroxone en tant que solution de lavage pour le traitement de COV odorants. Le DMDS a été sélectionné comme polluant test pour cette étude. Compte tenu de sa faible solubilité et de sa neutralité chimique, il est *a priori* réfractaire au transfert en phase aqueuse. Les essais sont menés sans recirculation de la solution de lavage, la recirculation étant mise en place dans le dernier chapitre du manuscrit pour le traitement de divers COV.

Une première partie de ce chapitre concerne l'amélioration des corrélations de transfert de masse et d'hydrodynamique dans l'Aquair PlusTM au laboratoire obtenues par Sanchez (2006). Puis, la constante cinétique apparente d'ozonation du DMDS, non disponible dans la littérature, est alors déterminée afin de faciliter l'analyse des résultats de traitement du DMDS avec le procédé peroxone. Ensuite, différentes configurations expérimentales sont testées afin de déterminer le mode de dissolution de l'ozone le plus pertinent en association avec l'étape du lavage chimique compact. Des traitements témoins à l'eau du réseau, au peroxyde d'hydrogène seul, et à l'ozone seul sont présentés afin d'évaluer l'apport des mécanismes radicalaires. Enfin, après avoir déterminé la configuration la plus favorable, des expériences de traçage de radicaux dans le laveur par utilisation de l'acide parachlorobenzoïque (pCBA) sont exposées.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE D'OXYDATION APPARENTE DU DMDS PAR L'OZONE

La cinétique d'oxydation du DMDS par l'ozone a été étudiée par la technique de l'oxydation compétitive en réacteur homogène [Hoigne et Bader, 1983a et 1983b ; Yao et Haag, 1991 ; Muñoz Ramirez, 1997 ; Beltrán, 2004]. Cette technique est recommandée lorsque la cinétique d'oxydation est trop rapide pour être suivie dans le temps. Celle-ci repose sur la mesure de la consommation par l'ozone du composé ciblé et d'un composé de référence placés en compétition. Ces essais ont été réalisés dans un réacteur homogène fermé sans espace de tête constitué par une seringue Gas-Tight de 100 mL (Hamilton) placée sous agitation magnétique (Figure 37 (a)). Cette seringue est munie d'un septum permettant d'injecter et de prélever sans jamais mettre en contact la solution avec une quelconque phase gazeuse empêchant ainsi la volatilisation de l'ozone et du DMDS. L'injection d'un colorant dans la seringue a permis de démontrer la rapidité d'homogénéisation de la solution [Mandel, 2008]. Le composé de référence sélectionné est le résorcinol (1,2-dihydroxybenzene) qui a été intensivement étudié dans la littérature [Hoigne et Bader, 1983b ; Gurol et Nekouinaini, 1984 ; Sotelo et al., 1990 ; Sotelo et al., 1991 ; Zaror et al., 2001].

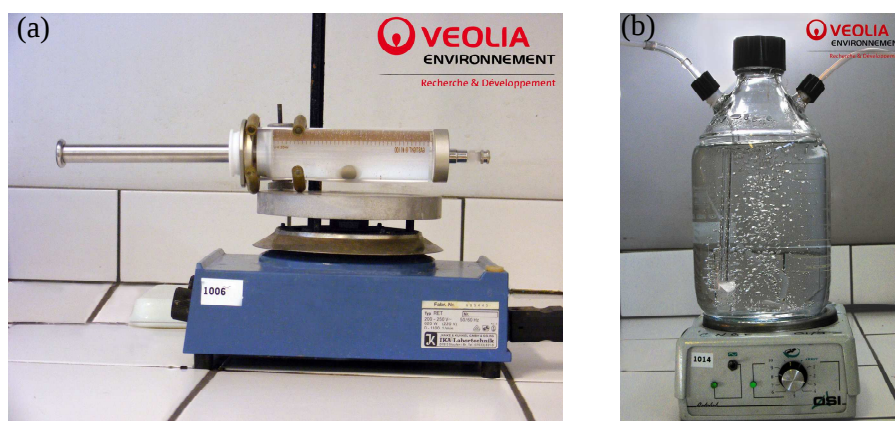


Figure 37. (a) Photographie du réacteur employé pour l'ozonation du DMDS.
(b) Photographie du réacteur employé pour la préparation de la solution saturée en ozone.

Toutes les solutions sont préparées dans de l'Eau Ultra Pure (EUP) sans demande en ozone, c'est-à-dire préalablement ozonée pendant deux heures puis déozonée sous un flux d'azote afin de limiter la décomposition de l'ozone. L'EUP sans demande en ozone peut être conservée pendant plusieurs jours au réfrigérateur.

Une solution diluée de DMDS est préalablement préparée par dissolution d'une masse connue de DMDS pur dans un volume connu d'EUP. Pour cela, le DMDS est introduit dans une seringue identique à celle de la Figure 37 (a) à l'aide d'une micro-seringue pesée pleine puis après injection. Après 1 h sous agitation magnétique, 1 mL d'une solution de tertio-butanol à 100 mM (Acros Organics, 99,5%) et 2 à 3 mL d'une solution de résorcinol (Acros Organics, 99%) à 500 mg.L⁻¹ sont ajoutés dans le réacteur. Des prélèvements pour l'analyse du DMDS et du résorcinol (Cf. § II.3) avant oxydation sont effectués. La

seringue est alors pesée pour déterminer le volume restant de solution puis est placée dans un bain thermostaté à 20 °C.

Parallèlement, 2 L d'eau ultra pure sont ozonés dans un réacteur gaz-liquide muni d'un diffuseur poreux pendant deux heures (Figure 37 (b)). Le flux d'ozone est de l'ordre de 100 L.h⁻¹ avec une concentration de 125 g.Nm⁻³. La concentration de l'ozone à saturation est d'environ 25 mg.L⁻¹ et est mesurée par la méthode au carmin d'indigo sur 3 prélèvements. Un volume précis de la solution ozonée est prélevé dans le réacteur gaz-liquide à l'aide d'une seringue puis est rapidement introduit dans le mélange DMDS-résorcinol. L'ozone est intégralement consommé en quelques instants. Des prélèvements sont alors effectués en prenant soin de bloquer les éventuelles réactions parasites par ajout de thiosulfate de sodium.

Des essais témoins d'ozonation des corps purs sont effectués pour déterminer la stoechiométrie apparente de chacune des réactions. D'autre part, nous avons délibérément choisi de ne pas ajouter de tampon phosphate comme il en est souvent fait référence dans la littérature à la suite d'essais récents qui montrent que la présence de ce tampon accélère la décomposition de l'ozone [Mandel, 2008]. Les essais ont donc été réalisés au pH naturel de l'EUP de 5,5. À un tel pH, la décomposition de l'ozone par les ions hydroxydes peut être négligée. De plus, l'ajout de tertio-butanol permet de piéger les radicaux hydroxyles formés sans interagir avec l'ozone [Hoigne et Bader, 1983a]. Notons qu'à pH = 5,5, le résorcinol est entièrement protoné car le pKa de la première acidité vaut 9,8.

II.2. LAVAGE CHIMIQUE DU DMDS DANS LE PROCÉDÉ AQUILAIR PLUS™

II.2.1. Description du contacteur

L'Aquair Plus™ à l'échelle du laboratoire se présente sous forme d'une structure métallique régulière enroulée dans un tuyau en PVC transparent de 25 mm de diamètre interne et de 312 mm de longueur [Sanchez, 2006]. Sa surface spécifique totale prenant en compte les parois est de 336 m².m⁻³. Les fils ont une épaisseur de 0,6 mm et les mailles sont des carrés de côtés égaux à 12,5 mm. Le taux de vide calculé dans le contacteur est de 97,5%.

II.2.2. Description de l'installation

L'air ambiant, constituant la phase continue, est envoyé dans le circuit par un surpresseur placé dans un bâti dédié situé à l'extérieur de la salle de manipulation (Figure 38). Un by-pass en sortie du surpresseur permet de contrôler le débit envoyé dans l'installation grâce à une vanne de réglage manuelle. Le débit de gaz Q_G est mesuré par un rotamètre (Bamo, type IDP). Un manomètre à aiguille (Ashcroft T5500 100 mm) et une sonde de température (Testo 0613 1001 avec instrument Testo 110) placés en sortie du rotamètre permettent d'effectuer les corrections nécessaires pour la détermination du débit réel :

$$Q_{G,\text{réel}} (\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}) = Q_{G,\text{lu}} (\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}) \sqrt{\frac{P_{\text{T}_{\text{et}}}}{P_{\text{et}} T}} \quad (\text{Éq. 66})$$

Avec T , la température réelle, P la pression réelle, T_{et} la température d'étalonnage et P_{et} la pression d'étalonnage du rotamètre. Le DMDS pur (Acros Organics, 99%) contenu dans une seringue (SGE, 10 mL) est injecté en continu et avec précision à l'aide d'un pousse-seringue (KdScientific 100). Un mélangeur statique Sulzer permet d'homogénéiser le mélange DMDS/air en aval. En amont du laveur, un manomètre (Ashcroft T5500 100 mm) et une sonde de température (Testo 0613 1212 avec instrument Testo 110) sont employés pour déterminer le débit réel en $m^3.h^{-1}$ en entrée du laveur. Le gaz et le liquide sont introduits à co-courant et mis en contact à travers le garnissage.

L'injection de la solution de lavage se fait perpendiculairement à la conduite juste en amont du contacteur, par l'intermédiaire d'un tuyau rigide en PTFE, taillé en biseau à son extrémité et pénétrant jusqu'au centre de la canalisation. La solution de lavage est préparée avant chaque manipulation dans des bidons en Nalgene de 50 L puis est pompée en continu par une pompe péristaltique (Heidolph 52223). Le pH de la solution de lavage est ajusté à la valeur de consigne à l'aide d'acide chlorhydrique (Acros Organics, 37,5%) ou de soude (Labogros, 400 $g.L^{-1}$) concentrés. Le pH est mesuré en entrée et sortie après prélèvement à l'aide d'une sonde de pH Fischer Scientific et d'un pH-mètre Eutech Instruments Cyberscan 510.

Différent réactifs ou combinaison de réactifs ont été testées : NaOH, H_2O_2 , O_3 , $O_3/NaOH$ et enfin O_3/H_2O_2 . Les essais sont effectués sans recirculation de la solution de lavage qui est envoyée à l'égout après séparation avec le gaz. Des piquages situés en entrée et sortie du contacteur permettent de réaliser des prélèvements gazeux. En sortie du contacteur, un robinet permet également de prélever la solution de lavage.

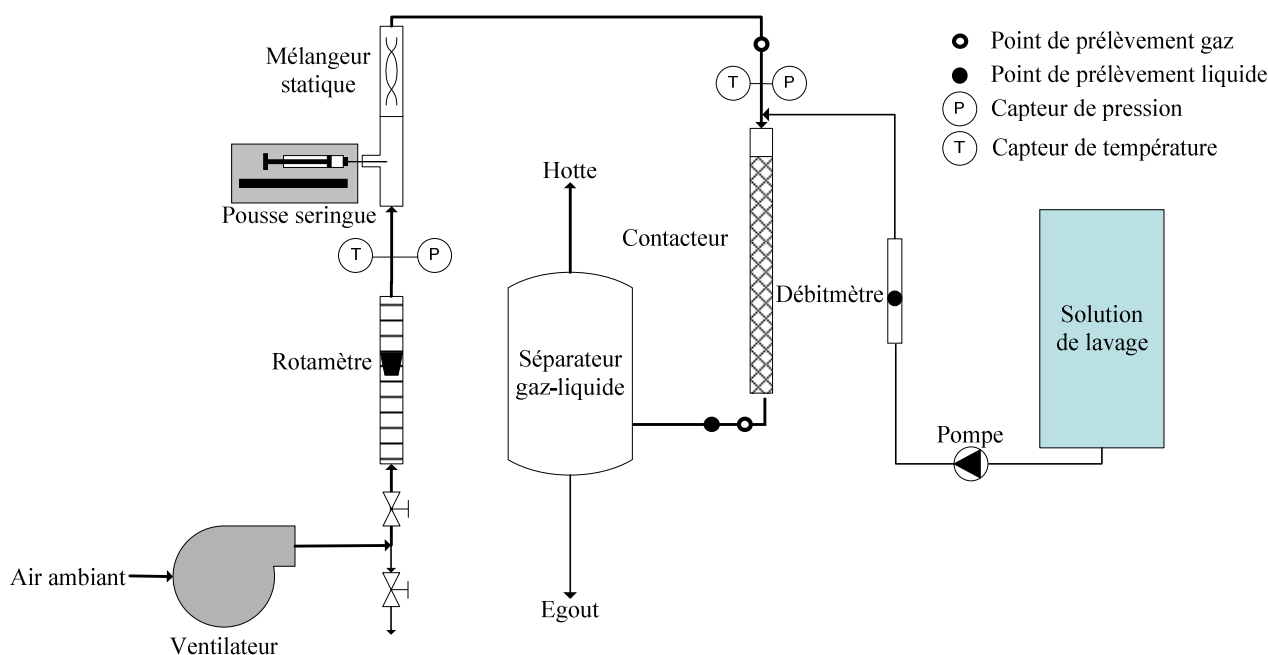


Figure 38. Diagramme de procédé et d'instrumentation du pilote de laboratoire.

II.2.3. Mise en œuvre de l’ozone

L’ozone est produit par un ozoneur Trailigaz à partir de dioxygène pur (Air Liquide). L’ozoneur peut fonctionner avec des débits compris de 50 à 400 L.h⁻¹. La charge maximale en ozone produit s’élève à environ 24 g.h⁻¹. Il est donc possible d’atteindre des concentrations maximales en ozone de l’ordre de 100 g.Nm⁻³ (≈ 8% massique en ozone). Le débit d’air ozoné est mesuré à l’aide d’un débitmètre en verre et Téflon résistant à l’ozone (Gilmont GF 1360). Un manomètre en sortie du rotamètre permet de corriger la valeur du débit. La ligne d’ozone est équipée d’un analyseur (Trailigaz) afin de déterminer la concentration en ozone en phase gazeuse directement en g.Nm⁻³, l’analyseur effectuant une compensation en température et pression. Le débit passant dans l’analyseur doit être de l’ordre de 30 L.h⁻¹. Un destructeur thermique placé en sortie permet la neutralisation de l’effluent avant relarguage à l’atmosphère. Un système composé d’une vanne trois voies et de vannes de réglage permet d’envoyer alternativement dans l’analyseur le mélange O₂/O₃ en entrée et en sortie du pilote.

II.2.4. Mode d’injection de l’ozone

L’ozone doit être transféré du mélange O₂/O₃ dans la solution de lavage. Trois modes d’injection de l’ozone ont été testés.

II.2.4.1 Configuration 1

Le transfert de l’ozone en phase aqueuse est réalisé directement dans le laveur (Figure 39). La solution de lavage est introduite en amont à l’aide d’une pompe péristaltique et le débit est mesuré à l’aide d’un rotamètre (Brooks R6-15-B, bille en Carboloy®). Dans ce cas, l’ozone en sortie du pilote est mélangé avec l’air traité et ne peut être envoyé vers le destructeur thermique. La concentration gazeuse en ozone est alors déterminée par barbotage dans une solution d’iodure de potassium en raison du facteur de dilution élevé ne permettant pas d’utiliser l’analyseur en ligne.

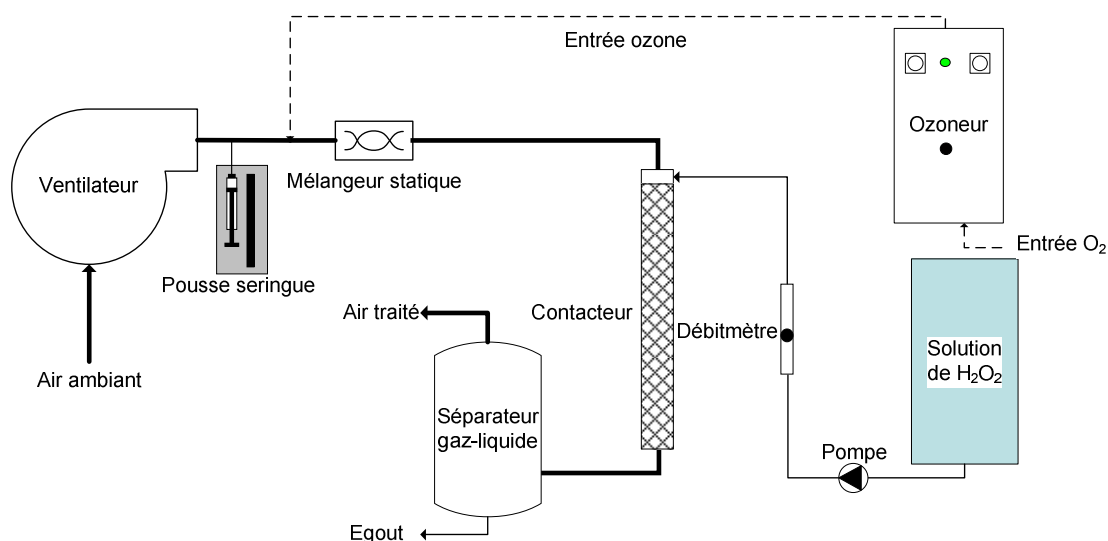


Figure 39. Schéma de la configuration 1 : mélange de l’ozone et de la solution de lavage dans le contacteur.

II.2.4.2 Configuration 2

Dans cette configuration, l’ozone est transféré dans la solution de lavage avant introduction dans l’Aquilair PlusTM. Le transfert est assuré par une succession de mélangeurs statiques et d’espaces vides offrant un temps de contact de l’ordre de la seconde (Figure 40Figure 41). Ce type de réacteur a été choisi en raison de la forte aire interfaciale développée, bien adaptée à une réaction pouvant être rapide dans le film entre l’ozone et le peroxyde d’hydrogène. Le diamètre interne du contacteur est de 1 cm pour une longueur de 1 m. Les mélangeurs statiques sont du type hélicoïdal Kenics (X10). Le flux à co-courant est vertical ascendant. Un séparateur en verre de faible volume permet la séparation de l’air ozoné et de la solution de lavage avant introduction dans l’Aquilair PlusTM. Le débit est mesuré à l’aide d’un rotamètre (Brooks R6-15-B, bille en Carboloy®). Une pompe péristaltique à deux têtes (Heidolph 52223) permet la circulation du fluide du bidon vers le séparateur, puis du séparateur vers le contacteur.

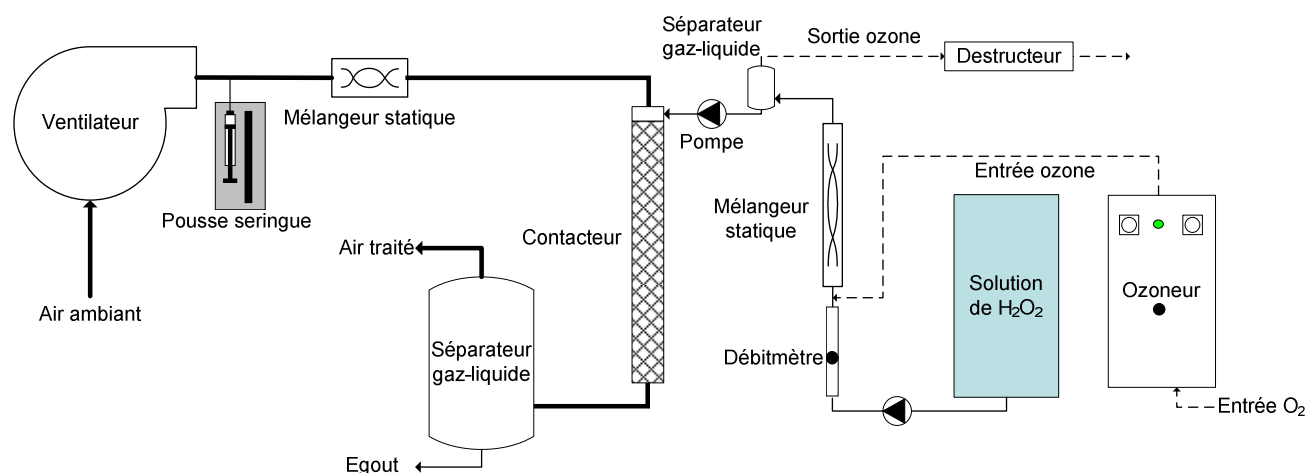


Figure 40. Configuration 2 : Mélange de l’ozone et de la solution de lavage en amont du contacteur.

II.2.4.3 Configuration 3

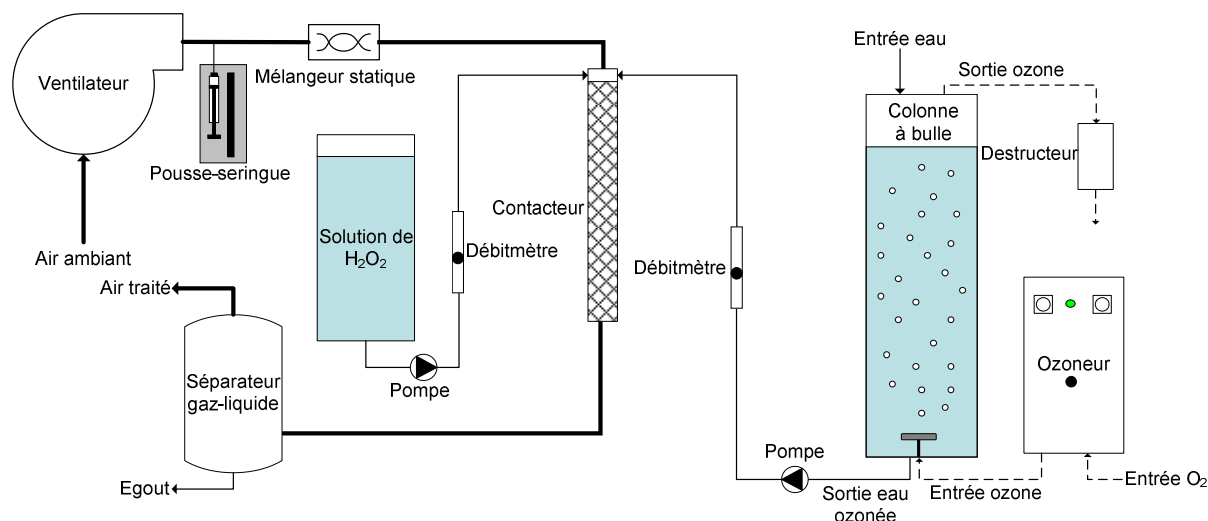


Figure 41. Configuration 3 : Injection simultanée de solutions de H_2O_2 et d' O_3 .

Dans cette configuration, l’ozone est transféré en phase aqueuse dans une colonne à bulles (Figure 41). La solution d’ozone dissous est introduite en aval dans le laveur où s’effectue le mélange avec une solution de peroxyde d’hydrogène. *A priori*, la décomposition de l’ozone dans de l’eau du réseau devant être lente, un contacteur à forte rétention liquide a été sélectionné. Les débits de l’eau ozonée et de l’eau oxygénée sont mesurés à l’aide de deux rotamètres Brooks R6-15-B (billes en Carboloy® et en Saphir® respectivement). Deux pompes péristaltiques (Heidolph 52223) permettent la circulation des fluides.

La colonne à bulles possède une hauteur de 130 cm mais est remplie sur 113 cm. Le diamètre interne de la colonne est de 12 cm. Un diffuseur placé à la base permet de disperser le gaz sous formes de bulles. La colonne est en PVC transparent afin d’observer le régime d’écoulement des bulles.

II.3. TECHNIQUES ANALYTIQUES

II.3.1. Mesure de la concentration du DMDS en phase gazeuse

Deux techniques ont été employées. Pour les essais avec les configurations 1 et 2, un chromatographe gazeux (Agilent 6890N) équipé d’un détecteur à photométrie de flamme (FPD) est utilisé. Des prélèvements de 500 μL de la phase gazeuse en entrée et sortie du contacteur sont injectés avec les conditions suivantes :

- Colonne : GasPro 534 62 11H (30 m $\times$ 0,32 mmID), 111 kPa, flux d’ H_2 = 4,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Injecteur : Mode split (Ratio 3), 190 $^{\circ}\text{C}$, 111 kPa
- Four : 190 $^{\circ}\text{C}$
- Détecteur : flux d’ H_2 = 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, flux d’air = 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, flux d’ N_2 (make-up) = 10,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 200 $^{\circ}\text{C}$

En raison de la très grande instabilité de la chaîne de mesure, un analyseur de COV totaux (Horiba) en continu a été adopté pour la configuration 3. La pompe de l’appareil prélève un débit moyen de 0,9 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de gaz. La ligne de prélèvement est constituée d’un barboteur à 0,1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de KI pour éliminer l’ozone résiduel dans la phase gazeuse et d’un condenseur placé dans un bain de glace afin de déshumidifier le gaz. Compte tenu de la faible solubilité du DMDS dans l’eau, la saturation du DMDS dans le flacon de KI est atteinte rapidement (au bout de 5 à 6 min) et l’on peut considérer que la quantité absorbée dans les gouttelettes formées dans le condenseur est négligeable.

II.3.2. Mesure de la concentration liquide en DMDS

La concentration du DMDS dans la solution de lavage est déterminée par la méthode de l’espace de tête statique (static headspace) couplée à la GC-FID. Des prélèvements de 10 mL sont introduits dans des vials sertis de 20 mL contenant préalablement 3 g de NaCl et 1 g de K_2SO_4 afin de faciliter la volatilisation du DMDS et son analyse en phase gazeuse ainsi que quelques mg de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ afin de neutraliser les oxydants éventuels [Maris, 1997]. Les vials sont mis à incuber pendant au moins 30 minutes à 80 $^{\circ}\text{C}$ au bain

marie pour atteindre l'équilibre. Après incubation, des prélèvements de 500 μL de l'espace de tête sont injectés manuellement dans un chromatographe (Thermo Scientific, GC Focus serie) équipé d'un détecteur FID. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Colonne : Alltech AT-1 (2×10 m, 0,53 mmID, épaisseur du coating de 5 μm), Gaz vecteur N_2 (15 kPa) ;
- Injecteur : Mode splitless, 150 $^{\circ}\text{C}$;
- Four : 120 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 minutes, puis rampe de 50 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ pendant 2 min puis 200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 3 min ;
- Détecteur : flux d' H_2 = 35 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, flux d'air = 350 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, flux d' N_2 (make-up) = 30 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$, 230 $^{\circ}\text{C}$.

Dans ces conditions, le DMDS sort après 3,5 min. La calibration est réalisée par dilution d'une solution mère de DMDS directement dans des vials sertis. La solution mère est préparée dans une seringue Gas-Tight en plexiglas de 500 mL (Hamilton) comportant un septum pour les prélèvements et les injections et sans espace de tête pour éviter la volatilisation du DMDS.

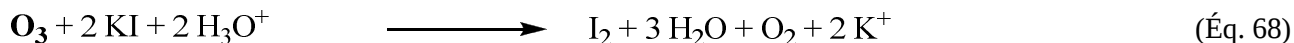
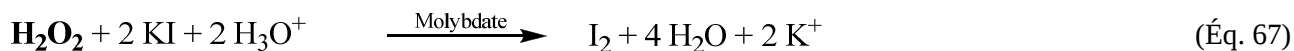
II.3.3. Dosage de l'ozone en phase aqueuse par la méthode au carmin d'indigo

La concentration en ozone dissous est déterminée par la méthode au carmin d'indigo qui consiste à mesurer par spectrométrie (Helios γ ThermoSpectronic) la perte d'absorbance d'une solution de carmin suite à l'ajout d'ozone [Bader et Hoigne, 1981 ; Rodier, 1996]. La principale source d'erreur lors de la mesure repose sur le temps de prélèvement qui doit être le plus court possible pour limiter la décomposition de l'ozone. Aussi, les prélèvements à partir d'une seringue (cas de l'étude de la cinétique d'oxydation du DMDS) sont injectés, le plus rapidement possible, directement dans la solution de carmin d'indigo. Les prélèvements effectués sur pilote sont réalisés par barbotage dans des fioles contenant un volume connu de carmin d'indigo. Le volume de solution barbotée est déduit de la différence de masse de la fiole avant et après le prélèvement.

II.3.4. Dosage du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse par la méthode iodométrique

Les différents oxydants employés en phase aqueuse peuvent être dosés par la méthode iodométrique [Rodier, 1996]. Cette méthode n'est donc pas sélective du peroxyde d'hydrogène car l'ozone est également dosé. Dans les cas où à la fois l'ozone et le peroxyde d'hydrogène sont présents en solution, la quantité d'iode ayant réagi avec l'ozone est évaluée à partir de la concentration en ozone mesurée par la méthode au carmin d'indigo.

Un volume connu de la solution à doser est introduit dans un erlenmeyer. 5 mL d'acide sulfurique à 1 N, une spatule de KI (en excès par rapport à la quantité d'oxydant dosé) et quelques gouttes de molybdate d'ammonium à 5 $\text{g}.\text{L}^{-1}$ (catalyseur) sont ajoutés. L'erlenmeyer est placé sous agitation pendant quelques minutes. La solution se colore en jaune-brun en raison de la formation de diiode issu de l'oxydation des ions iodure:



Le diiode formé est finalement titré par une solution de thiosulfate de sodium :



Les quantités d’ozone et de peroxyde d’hydrogène dosés sont donc :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{\text{introduit}} = 2n_{\text{I}_2}^{\text{formé}} = 2n_{\text{O}_3}^{\text{dosé}} + 2n_{\text{H}_2\text{O}_2}^{\text{dosé}} \quad (\text{Éq. 70})$$

II.3.5. Mesure de la concentration liquide du pCBA

Le pCBA (Acros Organics, 99,5%) est employé en tant que traceur de radicaux dans le laveur après dilution dans la solution de peroxyde d’hydrogène. Compte tenu des concentrations mises en jeu qui peuvent descendre à l’ordre du ng.L^{-1} , le pCBA est analysé par UHPLC (Ultra High Pressure Liquid Chromatography) couplée à un détecteur de masse. Les échantillons sont préalablement filtrés à $0,2 \mu\text{m}$ (Filtre GHP Waters). Les conditions d’analyse sont les suivantes :

- Volume d’injection : $5 \mu\text{L}$ (Waters Acquity UPLC sample manager) ;
- Colonne : Waters[®] C₁₈ Acquity UPLC BEH C₁₈ X-Bridge (100 mm x 2,1 mmID, $d_p=1,7\mu\text{m}$) ;
- Mode isocratique à $400 \mu\text{L.min}^{-1}$: ACétoNitrile (ACN, JT Baker grade LC-MS) à 0,1% d’acide formique / Mélange EUP/ACN à 0,1% d’acide formique (9:1 v/v) 50:50 v/v. Four à 45°C ;
- Spectromètre de masse équipé d’une source d’ionisation par electrospray (spectromètre de masse à triple quadripôle, Micromass Quattro Premier). Transition de masse principale $155>111$. Énergie du cône = 20 V. Énergie de transition 13 eV.

II.3.6. Mesure de la concentration en résorcinol

La concentration en résorcinol est mesurée par HPLC couplée à un détecteur UV. Les conditions d’analyse (pour un temps de rétention du résorcinol de 5 min) sont les suivantes :

- Pompe : Waters 600. Mode isocratique ACN:EUP 30:70 v/v à T ambiante ;
- Passeur d’échantillon Waters 717 Plus. Volume d’injection $100 \mu\text{L}$;
- Détecteur SpectraSystem UV 2000, $\lambda = 254 \text{ nm}$;
- Colonne : WAT 054275. C18 Symmetry[®] (4,6 x 250 mm).

III. HYDRODYNAMIQUE ET TRANSFERT DE MATIÈRE DANS LE PROCÉDÉ AQUILAIR PLUSTM AU LABORATOIRE

Au laboratoire, des essais ont été réalisés afin de déterminer la perte de charge, l'aire interfaciale et les coefficients de transfert dans le contacteur [Sanchez, 2006]. Il nous a paru important de retraiter ces résultats pour plusieurs raisons :

- l'utilisation d'hypothèses non vérifiées ;
- une erreur dans la formule de correction du débit de gaz en fonction des températures et pression à la suite de sa lecture sur le rotamètre (Éq. 66) ;
- une erreur d'étalonnage du débitmètre liquide.

III.1. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT VOLUMIQUE DE TRANSFERT CÔTÉ GAZ

k_{Ga}^0 avait été déterminé en réalisant le transfert de l'ammoniac dans une solution d'acide chlorhydrique à pH = 3 [Sanchez, 2006]. À un tel pH, l'accélération du transfert de l'ammoniac est tellement grande que toute la résistance au transfert est localisée dans la phase gazeuse (cas "h" de l'Annexe 1). La concentration en ammoniac dans la phase liquide est donc nulle et $k_G \approx K_G$. Pour chaque point expérimental, k_{Ga}^0 peut être déduit du flux transféré (Éq. 49). k_{Ga}^0 est corrélé aux vitesses superficielles du gaz et du liquide (en $m.s^{-1}$) avec un coefficient de détermination entre les valeurs expérimentales et déduites du modèle de 99,1% :

$$k_{Ga}^0 (s^{-1}) = 5,90 \cdot U_{SG}^{1,57} \cdot U_{SL}^{0,177} \quad (\text{Éq. 71})$$

k_{Ga}^0 dépend très peu du débit liquide comme l'indique l'exposant associé mais augmente très significativement avec la vitesse superficielle du gaz. Dans la gamme étudiée ($10 < U_{SG} < 28 m.s^{-1}$), k_{Ga}^0 varie de 100 à 650 s^{-1} , soit un k_G élevé compris entre 0,1 et 0,25 $m.s^{-1}$ (déduit de a^0 , Cf. § III.2).

III.2. DÉTERMINATION DE L'AIRE INTERFACIALE

L'aire interfaciale a été déterminée en réalisant l'absorption du CO_2 dans une solution de soude [Sanchez, 2006]. La réaction chimique mise en jeu est rapide de pseudo-premier ordre (soude en excès). Le pH était supérieur à 13.

Dans ce cas particulier, $E = Ha$ et le transfert ne dépend pas de k_L (cas "f" de l'Annexe 1). Sanchez a considéré que la résistance en phase gazeuse était négligeable. Or, pour un certain nombre de points, notamment aux faibles U_{SG} où la turbulence est faible, cette résistance ne peut être négligée. L'équation (56) a donc été utilisée pour déterminer a^0 par résolution numérique en cherchant à minimiser la somme des écarts au carré entre les flux transférés expérimentaux et théoriques.

Les points pour lesquels la résistance en phase gazeuse représente plus de 2% de la résistance globale ont été retirés de la modélisation afin d'éviter de cumuler des incertitudes. À chaque fois, le nombre de Hatta est bien supérieur à 3 et vérifie l'hypothèse de la réaction chimique rapide. Les valeurs de a^0 déterminées sont tributaires des valeurs de $k_{HO^{\cdot}/CO_2}$, $D_{CO_2,eau}$ et H_{CO_2} calculés par les relations reportées par Sanchez (2007). À noter que k_G a été estimé à l'aide de la relation (71) corrigée d'après l'équation (11) en tenant compte de la différence des coefficients de diffusion du CO_2 et de NH_3 (ayant servi à la détermination de k_{Ga^0}).

Les résultats peuvent être modélisés sous la forme d'une fonction puissance des vitesses superficielles du gaz et du liquide (Tableau 17) avec un bon coefficient de détermination ($R^2 = 99,2\%$). Les aires interfaciales déterminées par la nouvelle corrélation sont légèrement supérieures à celles déduites de la corrélation proposée par Sanchez, de l'ordre de 15%, et varient de 1000 à 3000 $m^2.m^{-3}$.

Corrélation proposée par Sanchez	Corrélation modifiée
$a^0 (m^2.m^{-3}) = 622 \cdot U_{SG}^{0,72} \cdot U_{SL}^{0,33}$ (Éq. 72)	$a^0 (m^2.m^{-3}) = 345 \cdot U_{SG}^{0,970} \cdot U_{SL}^{0,314}$ (Éq. 73)

Tableau 17. Corrélations de l'aire interfaciale en fonction des vitesses superficielles dans l'Aquilair PlusTM au laboratoire.

III.3. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT VOLUMIQUE DE TRANSFERT CÔTÉ LIQUIDE

$k_L a^0$ a été déterminé en réalisant l'absorption physique d'un composé relativement peu hydrosoluble, la 2-butanone ou méthyléthylcétone (MEC) [Sanchez, 2006]. La 2-butanone a été dosée en sortie dans la phase gazeuse et la phase liquide. Les bilans matières dans la phase gaz et dans la phase liquide étaient divergents en raison d'incertitudes élevées sur la méthode de mesure de la 2-butanone dans la phase gazeuse (absorption dans une solution organique de 2,4 DNPH puis dosage par HPLC-UV). Le flux transféré permettant de déterminer les valeurs de $k_L a^0$ a donc été calculé à partir des prélèvements en phase liquide et de la quantité de 2-butanone volatilisée. Pour $U_{SG} > 11 m.s^{-1}$, qui permet d'assurer une dispersion correcte du liquide, l'abattement est proche de l'abattement maximal calculé sur la base d'un équilibre gaz-liquide à la sortie du contacteur ($\approx 90\%$). Dans sa modélisation, Sanchez considère que toute la résistance se situe dans la phase liquide. Or, malgré la bonne conductance de transfert de la phase gazeuse, cette hypothèse n'est pas vérifiée car environ 40% de la résistance se situe dans la phase gazeuse. Cela conduit à sous-estimer la valeur réelle de $k_L a^0$. En considérant l'écoulement des deux phases piston et à co-courant, l'efficacité de transfert s'écrit [Roustan, 2004] :

$$Eff = \frac{A}{A+1} \left[1 - \exp \left(- \frac{1+A}{A} \frac{H_r}{HUT_{O,G}} \right) \right] \quad (\text{Éq. 74})$$

A est le taux d'absorption défini dans le Tableau 6 du chapitre I et H_r la hauteur du garnissage. La Hauteur d'une Unité de Transfert globale côté gaz ($HUT_{O,G}$) s'écrit :

$$HUT_{O,G} = \frac{Q_G}{K_G a^0 S_{col}} \quad (\text{Éq. 75})$$

$$\text{avec } \frac{1}{K_G a^0} = \frac{1}{k_G a^0} + \frac{H_{MEC}}{RT k_L a^0} = \frac{1}{5,90 \cdot U_{SG}^{1,57} \cdot U_{SL}^{0,177} \left(\frac{D_{MEC,air}}{D_{NH_3,air}} \right)^{0,5}} + \frac{H_{MEC}}{RT k_L a^0} \quad (\text{Éq. 76})$$

S_{col} est la section du contacteur, H_{MEC} la constante de Henry de la MEC = $5,23 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ et $D_{MEC,air}$ et $D_{NH_3,air}$ les coefficients de diffusion de la MEC et de NH_3 dans l'air à 20°C valant respectivement $0,90.10^{-5}$ et $2,3.10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [Roustan, 2003]. Il est donc possible de déterminer la valeur de $k_L a^0$ de chaque point expérimental par résolution numérique en minimisant l'écart au carré entre l'efficacité expérimentale et l'efficacité théorique calculée par l'équation (74). Les valeurs des $k_L a^0$ trouvées sont ensuite corrélées aux vitesses superficielles (Tableau 18). L'accord entre les efficacités déduites du modèle et les efficacités expérimentales est bon ($R^2 = 99,0\%$). k_L (déduit du rapport de $k_L a^0$ sur a^0) varie entre 1 et $2.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ et est de 30 à 60% supérieur à la gamme déterminée initialement par Sanchez (2006). On note que k_L diminue légèrement avec les vitesses superficielles.

Corrélation proposée par Sanchez	Corrélation modifiée
$k_L a^0 (\text{m.s}^{-1}) = 0,01 \cdot U_{SG}^{0,93} \cdot U_{SL}^{1,83}$ (Éq. 77)	$k_L a^0 (\text{m.s}^{-1}) = 0,0499 \cdot U_{SG}^{0,800} \cdot U_{SL}^{0,172}$ (Éq. 78)

Tableau 18. Corrélations de l'aire interfaciale en fonction des vitesses superficielles dans l'Aquilair PlusTM au laboratoire.

IV. DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE APPARENTE DE RÉACTION DU DMDS AVEC L'OZONE

IV.1. DÉTERMINATION DES STOECHIMIÉTRIES APPARENTES

La constante cinétique d'oxydation du DMDS par l'ozone n'a pas été trouvée dans la littérature. Afin de faciliter l'interprétation des résultats d'ozonation et d'oxydation avancée dans le laveur, celle-ci a été déterminée par la méthode des cinétiques compétitives en réacteur homogène [Yao et Haag, 1991 ; Muñoz Ramirez, 1997 ; Beltrán, 2004]. Cette technique permet de déterminer la constante cinétique d'un composé en comparant sa consommation avec celle d'un autre composé placé en compétition et dont la constante est connue, ici le résorcinol. Les équations-bilans de l'ozonation du DMDS et du résorcinol s'écrivent :



a et b sont les coefficients stœchiométriques apparents associés au DMDS et au résorcinol. L'oxydation de ces composés présente deux étapes : une première étape d'oxydation du produit de départ, puis en excès d'ozone, une série de réaction avec les sous-produits formés [Muñoz Ramirez, 1997]. Plus la quantité initiale d'ozone est faible et moins il va réagir avec les sous-produits. La stœchiométrie apparente diminue en conséquence. De cette manière, il peut être établi que les coefficients stœchiométriques globaux a et b sont fonction du ratio « quantité initiale du composé » sur « quantité initiale de l'ozone ». À partir d'un certain ratio assurant un excès suffisant du composé, le coefficient devient constant et le plus souvent égal à 1 [Beltrán, 2004]. Les coefficients stœchiométriques globaux pour le DMDS et le résorcinol ont donc été déterminés en fonction de ce ratio à partir de manipulations réalisées en corps pur (sans mélanger les deux composés) (Figure 42).

Dans le cas du DMDS, l'évolution est originale. Il est nécessaire d'ajouter une grande quantité de DMDS (20 fois la concentration d'ozone) pour atteindre le palier. Le $1/a$ limite vaut $\frac{1}{4}$ ce qui signifie qu'une molécule d'ozone permet d'oxyder 4 molécules de DMDS. Cela diffère des résultats courants où en général une molécule d'ozone permet tout au plus d'oxyder une molécule de composé (ex : benzène [Kuo et Soong, 1984], atrazine [Beltrán et al., 1994], phénols [Sotelo et al., 1990], etc.). Il est donc possible qu'un sous-produit issu de l'oxydation du DMDS réagisse instantanément sur le DMDS. Aucune donnée de la littérature ne permet de vérifier cette hypothèse. Dans le cas du résorcinol, la courbe obtenue est proche de celle déterminée par Muñoz Ramirez (1997) aux erreurs de mesure près (10%). Le coefficient stœchiométrique apparent semble tendre vers 1 sans l'atteindre dans la gamme testée compte tenu de la faible sélectivité de l'ozone entre le résorcinol et ses sous-produits (dihydroxy et trihydroxybenzènes) [Muñoz Ramirez, 1997].

Sotelo et al. (1990) ont quant à eux déterminé un rapport $1/b$ limite tendant vers 2 ; cependant le rapport des concentrations initiales n'a pas été augmenté au-dessus de 6 alors que dans notre cas ce rapport atteint 14.

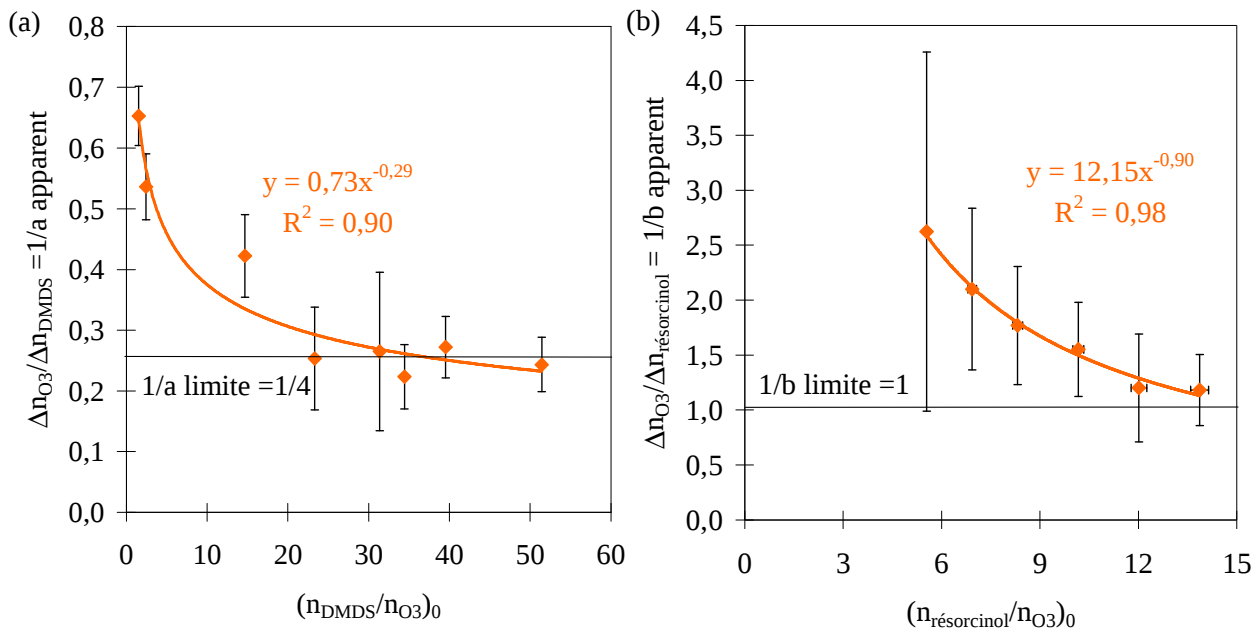


Figure 42. (a) Évolution du ratio des quantités d'ozone et de DMDS consommés en fonction du ratio des quantités initiales de DMDS et d'ozone (pH = 5,5).

(b) Évolution du ratio des quantités d'ozone et de résorcinol consommés en fonction du ratio des quantités initiales de résorcinol et d'ozone (pH = 5,5).

IV.2. DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE RELATIVE

L'étape suivante consiste à mélanger le résorcinol et le DMDS puis à évaluer la consommation de ces deux espèces. On suppose que les cinétiques sont du premier ordre par rapport à l'ozone et à chaque composé [Beltrán, 2004]. La vitesse de consommation de chaque composé s'écrit :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[DMDS]}{dt} = k_{DMDS/O_3} [DMDS][O_3] \quad (\text{Éq. 81})$$

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{résorc.}]}{dt} = k_{\text{résorc.}/O_3} [\text{résorc.}][O_3] \quad (\text{Éq. 82})$$

On a ainsi :

$$\frac{1}{a} \frac{d[DMDS]}{[DMDS]} = \frac{1}{b} \frac{k_{DMDS/O_3}}{k_{\text{résorc.}/O_3}} \frac{d[\text{résorc.}]}{[\text{résorc.}]} \quad (\text{Éq. 83})$$

Par intégration entre le temps initial et le temps final :

$$\ln \frac{[DMDS]_{t=0}}{[DMDS]_{t \text{ final}}} = \frac{a}{b} \frac{k_{DMDS/O_3}}{k_{\text{résorc.}/O_3}} \ln \frac{[\text{résorc.}]_{t=0}}{[\text{résorc.}]_{t \text{ final}}} = \frac{a}{b} k_{\text{relatif}} \ln \frac{[\text{résorc.}]_{t=0}}{[\text{résorc.}]_{t \text{ final}}} \quad (\text{Éq. 84})$$

$$\Rightarrow k_{\text{relatif}} = \frac{k_{\text{DMDS/O}_3}}{k_{\text{résorc./O}_3}} = \frac{b}{a} \frac{\ln \frac{[\text{DMDS}]_{t=0}}{[\text{DMDS}]_{t \text{ final}}}}{\ln \frac{[\text{résorc.}]_{t=0}}{[\text{résorc.}]_{t \text{ final}}}} \quad (\text{Éq. 85})$$

En mesurant les disparitions de chaque espèce, il est ainsi possible de déterminer k_{relatif} puis $k_{\text{DMDS/O}_3}$. Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier les rapports des quantités initiales de chaque réactif. Un des intérêts procurés par la méthode de l'oxydation compétitive est de s'affranchir de la valeur de la concentration de l'ozone si le rapport initial des réactifs est suffisant pour atteindre les stœchiométries limites [Beltrán, 2004]. Dans le cas du DMDS et du résorcinol, il n'est pas possible de travailler à des rapports molaires initiaux suffisamment grands pour être dans les conditions où les stœchiométries limites sont atteintes. Cela nécessiterait l'emploi d'une faible quantité relative d'ozone et donc une consommation des deux composés difficilement mesurable. Les coefficients stœchiométriques sont donc estimés pour chaque point à l'aide des équations de la Figure 42 et donc, indirectement, les valeurs de a et b sont conditionnées par la concentration en ozone. Dans le cas du DMDS, la relation présente une incertitude élevée. Il serait donc préférable de s'affranchir de cette constante dans le calcul.

En raisonnant sur la consommation d'ozone par chacune des réactions :

$$-\left. \frac{dO_3}{dt} \right|_{\text{DMDS}} = k_{\text{DMDS/O}_3} [\text{DMDS}][O_3] \Rightarrow \left. \frac{\Delta O_3}{\Delta t} \right|_{\text{DMDS}} \approx k_{\text{DMDS/O}_3} \overline{[\text{DMDS}][O_3]} \quad (\text{Éq. 86})$$

$$-\left. \frac{dO_3}{dt} \right|_{\text{résorc.}} = k_{\text{résorc./O}_3} [\text{résorc.}][O_3] \Rightarrow \left. \frac{\Delta O_3}{\Delta t} \right|_{\text{résorc.}} \approx k_{\text{résorc./O}_3} \overline{[\text{résorc.}][O_3]} \quad (\text{Éq. 87})$$

Avec $\Delta O_3|_{\text{DMDS}}$ et $\Delta O_3|_{\text{résorc.}}$ les concentrations d'ozone consommées entre le début et la fin de la réaction (Δt) par chacune des 2 voies. $\overline{[\text{DMDS}]}$, $\overline{[O_3]}$ et $\overline{[\text{résorc.}]}$ sont les moyennes logarithmiques de chaque composé entre $t=0$ et $t \text{ final}$. Notons que dans tous les cas, la consommation de l'ozone introduit est totale. Les bilans matières permettent d'écrire :

$$\Delta O_3|_{\text{résorc.}} = \frac{1}{b} ([\text{résorc.}]_{t=0} - [\text{résorc.}]_{t \text{ final}}) \quad (\text{Éq. 88})$$

$$\Delta O_3|_{\text{DMDS}} = [O_3]_{t=0} - \Delta O_3|_{\text{résorc.}} = [O_3]_{t=0} - \frac{1}{b} ([\text{résorc.}]_{t=0} - [\text{résorc.}]_{t \text{ final}}) \quad (\text{Éq. 89})$$

D'où :

$$\frac{[O_3]_{t=0} - \frac{1}{b} ([\text{résorc.}]_{t=0} - [\text{résorc.}]_{t \text{ final}})}{\frac{1}{b} ([\text{résorc.}]_{t=0} - [\text{résorc.}]_{t \text{ final}})} = \frac{k_{\text{DMDS/O}_3} \overline{[\text{DMDS}][O_3]}}{k_{\text{résorc./O}_3} \overline{[\text{résorc.}][O_3]}} \quad (\text{Éq. 90})$$

Finalement :

$$k_{\text{relatif}} = \frac{[O_3]_{t=0} - \frac{1}{b} ([\text{résorc.}]_{t=0} - [\text{résorc.}]_{t_{\text{final}}})}{\frac{1}{b} \ln([\text{résorc.}]_{t=0} / [\text{résorc.}]_{t_{\text{final}}})} \frac{\ln([DMDS]_{t=0} / [DMDS]_{t_{\text{final}}})}{[DMDS]_{t=0} - [DMDS]_{t_{\text{final}}}} \quad (\text{Éq. 91})$$

Notons que si l'on remplace $\Delta O_3|_{DMDS}$ par $\frac{1}{a} ([DMDS]_{t=0} - [DMDS]_{t_{\text{final}}})$ dans l'équation (90), on retrouve l'équation (85). Les deux méthodes sont donc identiques d'un point de vue mathématique.

L'équation (91) ne dépend donc plus de $1/a$ mais intègre en revanche directement la concentration initiale en ozone. Dans tous les cas, il est nécessaire d'utiliser $[O_3]_{t=0}$ pour l'estimation de a et b par la première méthode. La deuxième méthode permet donc de limiter les incertitudes. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont présentés sur la Figure 43. La diminution de l'écart type avec la deuxième méthode apparaît clairement. Une valeur moyenne de k_{relatif} de $10,3 \pm 2,3$ est obtenue avec la deuxième méthode alors que la première méthode conduit à une valeur de $11,3 \pm 5,8$.

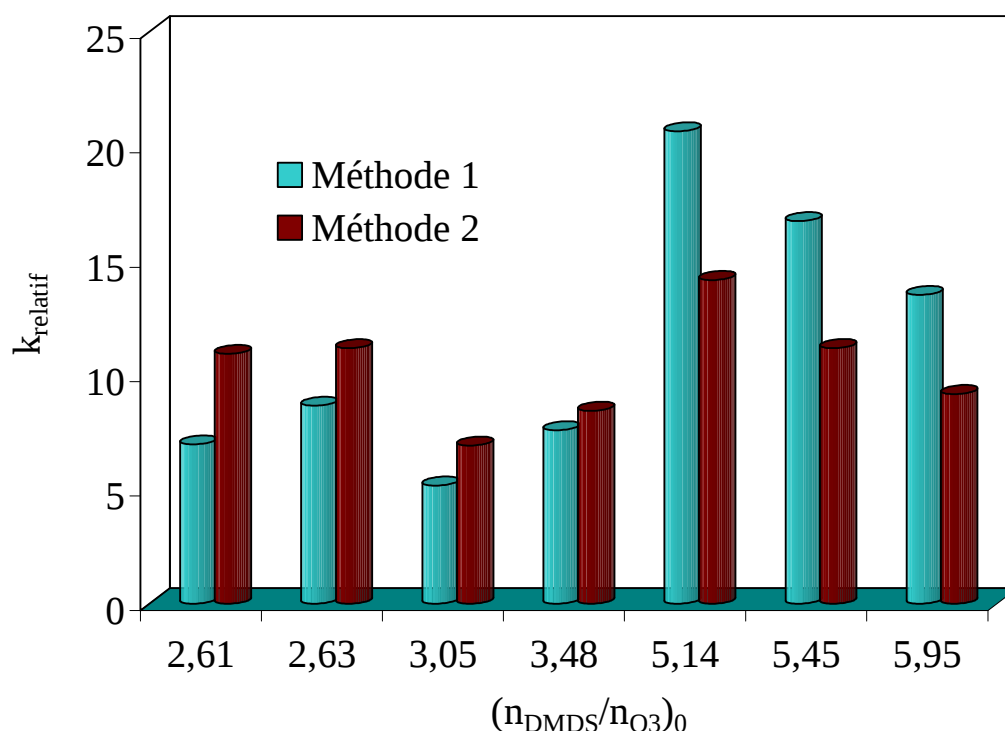


Figure 43. Évolution de la constante cinétique relative d'oxydation du DMDS en fonction du rapport molaire des quantités initiales mises en œuvre.

IV.3. ÉVALUATION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE D'OZONATION DIRECTE DU DMDS

De nombreuses études cinétiques d'ozonation du résorcinol ont été réalisées, essentiellement en réacteur gaz-liquide (Tableau 19). Les valeurs déterminées sont assez divergentes. Toutefois, les études les plus abouties confirment une valeur de $k_{\text{résorc./O}_3}$ moyenne de $1,0 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH = 2. La valeur de la constante supérieure à pH = 7 s'explique par le fait qu'à un tel pH, le résorcinol est moins protoné qu'à pH = 2 et la réactivité vis-à-vis de l'ozone est différente [Sotelo et al., 1990]. $k_{\text{résorc./O}_3} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ conduit à $k_{\text{DMDS/O}_3} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La cinétique d'ozonation du DMDS est donc très rapide, le temps de demi-vie du DMDS pour une concentration en ozone de 1 mg.L^{-1} est de 30 ms.

$k_{\text{résorc./O}_3} (\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	Conditions expérimentales	Référence
$> 3 \cdot 10^5$	Une seule expérience de suivi de la concentration du résorcinol en fonction du temps en réacteur homogène	[Hoigne et Bader, 1983b]
$9,1 \cdot 10^4$ (pH = 2)	Ozonation compétitive du résorcinol et du phénol en réacteur gaz-liquide. pH = 2 permet de négliger la voie radicalaire et protonation complète du résorcinol.	[Gurol et Nekouinaini, 1984]
$4,9 \cdot 10^4$ (pH = 2)	Ozonation semi-continue. Suivi de la concentration du résorcinol au cours du temps. $k_{\text{résorc./O}_3}$ déduite du facteur d'accélération du transfert de l'ozone. Une expérience.	[Sotelo et al., 1990]
$1,01 \cdot 10^5$ (pH = 2) $1,26 \cdot 10^6$ (pH = 7)	Idem. Régime de réaction du pseudo premier ordre. 20°C et 2 pH testés. Application de la théorie du double film.	[Sotelo et al., 1991]
360 (pH = 2)	Idem. 20°C, pH = 2. Hypothèse d'un régime de réaction lent (non vérifiée et aberrante).	[Zaror et al., 2001]

Tableau 19. Comparaison de différentes études cinétiques d'ozonation du résorcinol.

Hwang et al. (1994) ont déterminé que 9 min étaient nécessaires pour abattre 50% du DMDS dans un réacteur semi-continu avec $[\text{O}_3]_{\text{L}} = 2,6 \text{ mg.L}^{-1}$ [Hwang et al., 1994]. Cela est contradictoire avec le fait que les auteurs ont mis en évidence que le temps nécessaire pour abattre 50% du méthylmercaptopan dans les mêmes conditions était de 3 min, alors qu'un temps supérieur à 9 min est attendu puisque la constante cinétique d'oxydation du méthylmercaptopan par l'ozone ($2 \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est plus faible que celle du DMDS. Toutefois, les résultats de ces auteurs doivent être pris avec précaution étant donné que les temps de demi-vie de plusieurs amines (DMA, TMA) sont supérieurs à 30 min alors que leurs constantes cinétiques sont plus grandes que celles du DMDS et du méthylmercaptopan [Hoigne et Bader, 1983b].

V. ÉLIMINATION DU DMDS DANS LE PROCÉDÉ AQUILAIR PLUSTM À L'EAU ET AU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Les présentes manipulations ont été réalisées sans emploi d'ozone afin d'évaluer l'apport de l'ozonation directe et indirecte du DMDS.

V.1. ABSORPTION PHYSIQUE DANS L'EAU DU RÉSEAU

Les essais ont été menés avec l'eau du réseau de la ville de Rennes prise au niveau du robinet de la salle de manipulation. Les caractéristiques principales moyennes de cette eau sont un pH proche de 7,7, une valeur du Carbone Organique Total (COT) en moyenne de 2 ppm, un Titre Alcalimétrique (TA, lié aux ions hydroxydes et carbonates) nul et un Titre Alcalimétrique Complet (TAC, lié aux ions précédents plus l'ion hydrogénocarbonate) de 2,75 mmol.L⁻¹.

V.1.1. Influence des débits

Les essais ont été réalisés pour trois débits de gaz, correspondant à des vitesses superficielles du gaz de 15,9 ; 18,5 et 21,4 m.s⁻¹, et différents débits liquides ($0,5 < L/G < 3,5$) à une concentration d'entrée du DMDS ($[DMDS]_{G,e}$) constante de 5 ppmv. Le pourcentage de transfert est inférieur à 20% ce qui s'explique par la faible solubilité dans l'eau du DMDS (Figure 44). L'abattement augmente avec le débit de liquide probablement en raison de l'augmentation du taux d'absorption et $k_L a^0$. En revanche, il diminue lorsque le débit de gaz croît ce qui pourrait se justifier par une diminution du taux d'absorption non compensée par l'augmentation de $k_L a^0$.

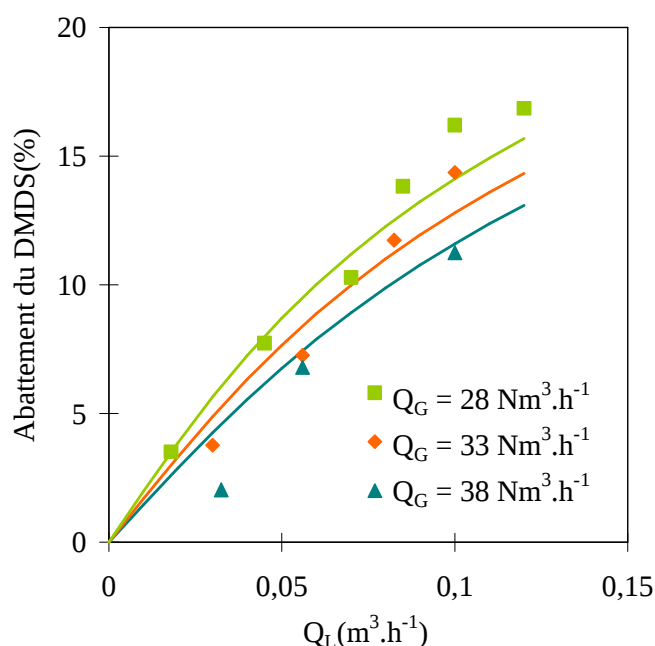


Figure 44. Évolution de l'abattement du DMDS par lavage à l'eau en fonction du débit de liquide pour trois débits de gaz ($[DMDS]_{G,e} = 5$ ppmv). Les courbes pleines correspondent au modèle développé § V.1.2.

V.1.2. Modélisation de l'efficacité

D'après l'équation (74), l'efficacité de transfert s'écrit :

$$\text{Eff} = \frac{A}{A+1} \left[1 - \exp \left(- \frac{1+A}{A} \frac{K_G a^0 S_{\text{col}} H_r}{Q_G} \right) \right] \quad (\text{Éq. 92})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_G a^0} &= \frac{1}{k_G a^0} + \frac{H_{\text{DMDS}}}{RT k_L a^0} \\ \Rightarrow \frac{1}{K_G a^0} &= \frac{1}{5,90 \cdot U_{\text{SG}}^{1,57} \cdot U_{\text{SL}}^{0,177} \left(\frac{D_{\text{DMDS,air}}}{D_{\text{NH}_3,\text{air}}} \right)^{0,5}} + \frac{H_{\text{DMDS}}}{RT \cdot 0,0499 \cdot U_{\text{SG}}^{0,800} \cdot U_{\text{SL}}^{0,172} \left(\frac{D_{\text{DMDS,eau}}}{D_{\text{MEC,eau}}} \right)^{0,5}} \end{aligned} \quad (\text{Éq. 93})$$

Avec $D_{\text{DMDS,eau}}$ et $D_{\text{DMDS,air}}$ les coefficients de diffusion du DMDS dans l'eau et l'air égaux à $8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $8,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [Roustan, 2003]. La détermination de H_{DMDS} est effectuée par résolution numérique en cherchant à minimiser la somme des écarts au carré pondérés entre l'efficacité expérimentale et l'efficacité déterminée par le modèle. La constante de Henry trouvée est de $40,4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui conduit à une résistance en phase gazeuse de l'ordre de 10% de la résistance globale au transfert. Le coefficient de corrélation entre les valeurs expérimentales et celles déterminées par l'équation (92) en employant la constante de Henry expérimentale est de 97,91% pour une erreur moyenne de 9,9%. Une valeur comprise entre 110 et $120 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est proposée dans la littérature à 20°C [Sander, 1999 ; Iliuta et Larachi, 2005]. L'hypothèse la plus probable de cet écart repose sur les incertitudes expérimentales assez élevées dans cette gamme d'abattement très faible. En effet, la différence entre les concentrations d'entrée et de sortie étant très faible, un décalage du zéro de l'appareil de quelques dixièmes de ppmv peut influencer la valeur de l'abattement de manière importante et ainsi décaler la courbe. Il est donc probable que les abattements soient surestimés de quelques points.

V.2. INFLUENCE DU pH ET DE L'AJOUT DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

En raison du caractère neutre de la molécule de DMDS, son abattement est indépendant du pH (Figure 45 (a)). Une légère diminution est néanmoins constatée à $\text{pH} = 11$. Cela est justifié par l'augmentation de la force ionique générée par l'ajout de soude pour fixer un tel pH. L'élévation de la force ionique diminue la solubilité du DMDS dans la phase aqueuse [Roustan, 2003].

L'utilisation du procédé peroxone nécessite l'emploi combiné de peroxyde d'hydrogène et d'ozone. Il est ainsi important d'évaluer l'influence du peroxyde d'hydrogène sur le transfert du DMDS. Les essais témoins ont été menés avec des concentrations élevées en H_2O_2 (1 à $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). La Figure 45 (b) démontre que la présence de peroxyde d'hydrogène ne permet pas d'améliorer le transfert du DMDS. La cinétique d'oxydation n'est donc pas suffisamment rapide pour dégrader le DMDS transféré en solution et maintenir

un gradient de transfert entre la phase gazeuse et la phase liquide. En effet, selon l'étude de Féliers (2000), la constante cinétique apparente d'oxydation du DMDS par H_2O_2 , k_{DMDS/H_2O_2} , vaut $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à pH=11 et 20°C . Le nombre de Hatta correspondant peut être évalué en considérant une cinétique de second ordre (Chapitre I -V.4.3):

$$Ha_{DMDS/H_2O_2} = \frac{\sqrt{D_{DMDS, \text{eau}} k_{DMDS/H_2O_2} [H_2O_2]_L}}{k_L} \quad (\text{Éq. 94})$$

À $28 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($U_{SG} = 15,9 \text{ m.s}^{-1}$) et $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$ ($U_{SL} = 0,056 \text{ m.s}^{-1}$), k_L est égal à $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Le nombre de Hatta est égal à $4 \cdot 10^{-4}$. Le temps de diffusion du DMDS dans le film est donc bien plus rapide que son temps de réaction. De plus, le nombre R (réaction-transfert) est très inférieur à 1 (ordre de grandeur de 10^{-5}), la consommation dans le sein du liquide est négligeable ce qui justifie que la présence de peroxyde d'hydrogène dans la solution de lavage n'influence pas le transfert du DMDS.

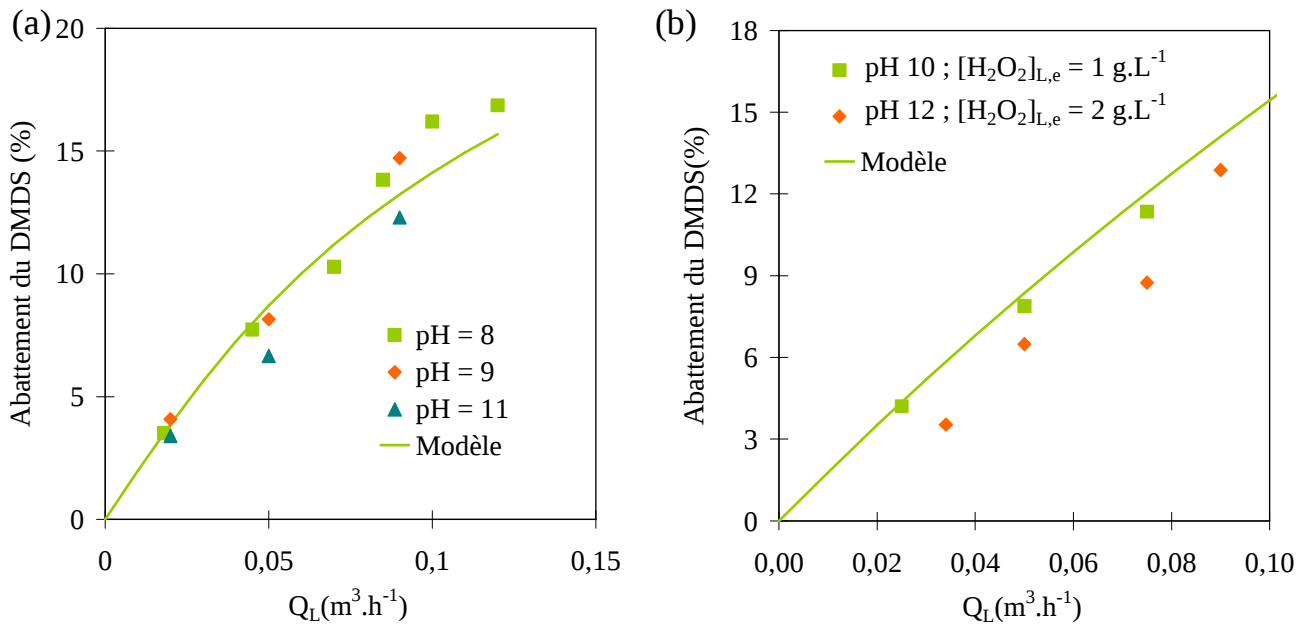


Figure 45. (a) Évolution du pourcentage de transfert du DMDS en fonction du débit de liquide pour différents pH.
 (b) Évolution du pourcentage de transfert du DMDS en fonction du débit de liquide en présence de H_2O_2 .
 ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $[DMDS]_{G,e} = 5 \text{ ppmv}$). La courbe pleine représente l'abattement obtenu à l'eau du réseau sans réactif.

VI. LAVAGE DU DMDS PAR LE PROCÉDE PEROXONE AVEC LE MODE 1

Cette configuration consiste à diluer l’ozone dans le gaz à traiter puis à assurer son transfert dans la solution de lavage composée de peroxyde d’hydrogène dans le laveur. L’intérêt procuré par cette configuration repose sur l’absence d’un contacteur supplémentaire. Avant de déterminer l’abattement du DMDS, les capacités de transfert de l’ozone dans le laveur ont été évaluées.

VI.1. ÉTUDE DU TRANSFERT DE L’OZONE DANS L’EAU

En fournissant la charge maximale en ozone permise par l’ozoneur ($\approx 24 \text{ g.h}^{-1}$), la concentration dans l’air à traiter après dilution s’élève à environ $0,8 \text{ g.Nm}^{-3}$. En travaillant à $U_{SG} = 15,9 \text{ m.s}^{-1}$ et en faisant varier Q_L de 20 à 100 L.h^{-1} à un pH proche de 8 (Ratio L/G de 0,5 à 2,6), le pourcentage de transfert de l’ozone est négligeable. Ce résultat se justifie par la très faible solubilité de l’ozone dans l’eau (Constante de Henry absolue : $H_{O_3} = 9100 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) [Sander, 1999 ; Beltrán, 2004]. Les conditions de transfert mises en œuvre dans le contacteur, imposées dans l’objectif de laver des COV, ne sont pas adaptées pour le transfert de l’ozone en raison d’un rapport L/G et d’une rétention liquide faibles. En général, le transfert de l’ozone est réalisé dans des réacteurs où la phase continue est liquide comme une colonne à bulles, surtout lorsque le régime de décomposition de l’ozone dans le film à l’interface gaz-liquide est lent [Beltrán, 2004].

En faisant l’hypothèse que la consommation en ozone est nulle dans le contacteur, l’équation (92) peut être appliquée. À $Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ ($U_{SG} = 15,9 \text{ m.s}^{-1}$), $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$ ($U_{SL} = 0,028 \text{ m.s}^{-1}$) et $T = 293 \text{ K}$, le taux d’absorption et K_{Ga}^0 sont égaux respectivement à $4,5.10^{-4}$ et $6,7.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L’efficacité de transfert correspondante est de 0,043%.

La décomposition de l’ozone dans l’eau à pH = 8 ne peut à elle seule accélérer le transfert compte tenu de la faible demande en ozone de l’eau du réseau préalablement ozonée dans la filière de potabilisation et du pH de travail ($R \ll 1$). Par ailleurs, il est possible d’estimer les nombres de Hatta correspondant à la réaction de l’ozone et du DMDS transférés dans le film liquide à l’aide de la relation citée par Trambouze et Euzen (2002) en considérant un coefficient stœchiométrique de $\frac{1}{4}$:

$$Ha_{DMDS} = \frac{\sqrt{\frac{1}{4} D_{DMDS,eau} k_{DMDS/O_3} [O_3]_L^*}}{k_L^{DMDS}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{4} D_{DMDS,eau} k_{DMDS/O_3} [O_3]_G / H'_{O_3}}}{k_L^{DMDS}} \quad (\text{Éq. 95})$$

$$Ha_{O_3} = \frac{\sqrt{4 D_{O_3,eau} k_{DMDS/O_3} [DMDS]_L^*}}{k_L^{O_3}} = \frac{\sqrt{4 D_{O_3,eau} k_{DMDS/O_3} [DMDS]_G / H'_{DMDS}}}{k_L^{O_3}} \quad (\text{Éq. 96})$$

$D_{O_3,eau}$ vaut $1,7.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 20°C [Foussard et Debellefontaine, 2000]. H'_{DMDS} et H'_{O_3} sont respectivement égales à 0,046 et $3,73 \text{ mol.mol}^{-1}$ [Sander, 1999]. Les coefficients k_L pour le DMDS et l’ozone sont respectivement égaux à 1,6 et $2,2.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Pour $[O_3]_G \approx 0,8 \text{ g.Nm}^{-3}$ et $[DMDS]_G \approx 0,02 \text{ g.Nm}^{-3}$, on a

donc $Ha_{DMDS} = 0,2$ et $Ha_{O_3} = 0,85$. La réaction dans le film liquide entre le DMDS et l’ozone permet ainsi d’accélérer très légèrement le transfert de l’ozone mais pas celui du DMDS. Par ailleurs, le nombre de Hatta correspondant à l’ozone reste trop faible pour pouvoir détecter une quelconque amélioration de son transfert.

D’autre part, en considérant $[O_3]_G \approx 0,8 \text{ g.Nm}^{-3}$, le nombre R du DMDS peut être évalué :

$$R_{DMDS} = \frac{k_{DMDS/O_3} [O_3]_L^* \varepsilon_L}{k_L a^0} \approx \frac{k_{DMDS/O_3} [O_3]_L^* Q_L}{k_L a^0 Q_G} \approx \frac{1,1 \cdot 10^6 \cdot 4,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05}{0,25 \cdot 28} \approx 0,03 \quad (\text{Éq. 97})$$

R étant très petit devant un, la réaction du DMDS dans le cœur du liquide avec l’ozone est négligeable. Par conséquent, l’abattement du DMDS est identique à celui obtenu par absorption purement physique dans l’eau.

VI.2. ÉTUDE DU TRANSFERT EN PRÉSENCE DE PEROXYDE D’HYDROGÈNE

En ajoutant du peroxyde à une concentration élevée de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ dans la solution de lavage, le transfert de l’ozone reste négligeable même à pH = 10 et 11. Ceci signifie que l’éventuelle accélération du transfert engendrée par la réaction d’initiation de décomposition de l’ozone par l’anion hydroperoxyde n’est pas suffisamment rapide (Éq. 39). Cela peut être démontré par le calcul du nombre de Hatta relatif à cette réaction dans le contacteur en considérant une cinétique de second ordre [Beltrán, 1997] :

$$Ha_{O_3/HO_2^-} = \sqrt{\frac{D_{O_3, \text{eau}} k_{O_3/HO_2^-} [HO_2^-]}{k_L^2}} \quad (\text{Éq. 98})$$

$k_{O_3/HO_2^-} = 2,8 \cdot 10^6 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Staehelin et Hoigne, 1982], $k_L = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ pour $Q_G = 28 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et

$$Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1} \text{ et } [HO_2^-] = \frac{[H_2O_2]_{\text{initial}}}{1 + 10^{pK_a - pH}}.$$

Avec le pKa du couple H_2O_2/HO_2^- égal à 11,7 à 20°C [Langlais et al., 1991]. Pour une concentration $[H_2O_2] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, les nombres de Hatta à pH = 11 et pH = 12 sont respectivement de 15,5 et 31. La réaction est rapide dans les deux cas. La concentration en ozone dans le sein du liquide est donc nulle. L’anion hydroperoxyde HO_2^- étant en large excès par rapport à la concentration de l’ozone à l’interface, le régime réactionnel mis en œuvre dans le film liquide est du type rapide du pseudo-premier ordre et le coefficient d’accélération E est égal à Hatta. Le flux d’ozone transféré s’écrit donc :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = Q_G ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = \frac{Ek_L a^0 V}{H'_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s})} \quad (\text{Éq. 99})$$

D’où :

$$[O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s} = \exp\left(\frac{Ek_L a^0 V}{H'_{O_3} Q_G}\right) \quad (\text{Éq. 100})$$

$$\Rightarrow \% \text{ de transfert } O_3 = 1 - \exp\left(-\frac{Ek_L a^0 V}{H'_{O_3} Q_G}\right) \quad (\text{Éq. 101})$$

Pour $E = 31$, $Q_G = 7,8 \text{ NL.s}^{-1}$, $V = 0,156 \text{ L}$ et $k_L a^0 = 0,32 \text{ s}^{-1}$, on a ainsi un pourcentage de transfert de 5% à $\text{pH} = 12$. Le pourcentage de transfert est donc très faible et peut difficilement être mesuré compte tenu des incertitudes expérimentales élevées (barbotage dans des flacons de KI).

Du fait des concentrations élevées en ozone dans l'effluent gazeux traité (800 mg.Nm^{-3} alors que la VLE est de $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$), peu d'essais d'abattement ont été réalisés pour des raisons de sécurité (l'ozone résiduel ne pouvant être détruit avec relargage à l'atmosphère compte tenu du débit élevé de $28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$). Les abattements obtenus avec cette configuration ne sont pas significativement différents de ceux obtenus avec de l'eau. Une quantité trop faible de radicaux doit donc être formée.

VI.3. CONCLUSION SUR LE MODE 1

Quelques auteurs ont étudié le lavage chimique de COV par oxydation avancée O_3/H_2O_2 avec une configuration similaire, c'est-à-dire dans laquelle le flux d'ozone est mélangé avec le gaz à traiter avant introduction dans le laveur [Lawson et Adams, 1999 ; Dewulf et al., 2001]. Toutefois, les conditions opératoires étaient différentes des nôtres. Dewulf et al. (2001) ont employé comme laveur une colonne à bulles avec un rapport L/G proche de 25. La rétention liquide était très élevée et permettait donc de réaliser un transfert de l'ozone efficace. De plus la concentration gazeuse était supérieure à celle utilisée dans cette étude puisqu'elle variait de 5 à 80 g.Nm^{-3} favorisant la dissolution de l'ozone. Lawson et Adams (2006) utilisaient quant à eux une colonne garnie avec un rapport L/G supérieur à 20 et une concentration gazeuse en ozone de l'ordre de 5 g.Nm^{-3} . Compte tenu des résultats obtenus, ce mode n'est ni économiquement ni techniquement viable en raison d'un taux de transfert de l'ozone négligeable et de problèmes évidents de sécurité du fait de l'introduction d'une quantité importante d'ozone dans l'air traité qui dépasse 4000 fois la VLE de 0,2 ppmv. Ainsi, la quantité d'ozone passant en phase aqueuse est trop faible pour pouvoir générer suffisamment de radicaux pour accroître le transfert du DMDS.

Ces essais mettent donc en évidence la nécessité d'assurer le transfert de l'ozone dans un contacteur dissocié du laveur pour :

- accroître la quantité d'ozone transférée ;
- éviter le mélange d'air ozoné avec l'air traité pour limiter la concentration d'ozone.

VII. LAVAGE DU DMDS PAR LE PROCÉDE PEROXONE AVEC LE MODE 2

Cette mise en œuvre consiste à transférer l’ozone gazeux dans la solution de lavage dans un contacteur dédié placé juste en amont de l’Aquilair PlusTM. Afin de limiter la consommation de l’ozone transféré et des radicaux formés, il nous a semblé pertinent de réaliser le transfert dans un contacteur à faible temps de contact ($\tau \leq 2$ s) et à écoulement piston, constitué d’une succession de mélangeurs statiques et de zones vides. De plus, les mélangeurs statiques offrent une bonne aire interfaciale, bien adaptée à une réaction chimique rapide, ce qui pourra être potentiellement le cas de l’ozone avec l’anion hydroperoxyde. Afin de ne pas mélanger l’évent du flux d’ozone avec le gaz à traiter, un séparateur gaz-liquide a été placé entre les deux contacteurs.

VII.1. ÉTUDE DU TRANSFERT DE L’OZONE DANS L’EAU DANS LES MÉLANGEURS STATIQUES

La connaissance de la quantité d’ozone transféré dans les mélangeurs statiques et de la relation entre la quantité d’ozone transféré et l’abattement du DMDS est fondamentale pour le développement du procédé. L’influence des différentes conditions opératoires sur le transfert de l’ozone et la consommation du peroxyde d’hydrogène a été évaluée dans les mélangeurs statiques. Le flux d’ozone transféré est calculé grâce à l’équation suivante :

$$F_{O_3} \text{ transféré} = Q_{O_3} ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) \quad (\text{Éq. 102})$$

Avec F_{O_3} le flux d’ozone (mol.h^{-1}), Q_{O_3} le débit du flux d’ozone mesuré à la sortie du générateur ($\text{Nm}^3.\text{h}^{-1}$), $[O_3]_{G,e}$ et $[O_3]_{G,s}$ les concentrations de l’ozone dans la phase gazeuse respectivement en entrée et en sortie des mélangeurs statiques (mol.Nm^{-3}). La diminution du débit de gaz liée au transfert de l’ozone est considérée comme négligeable (2% en masse de diminution maximale).

VII.1.1. Influence de la concentration d’ozone et du pH

Le flux d’ozone transféré augmente linéairement avec la concentration d’ozone en entrée (Figure 46). De plus, l’utilisation d’un pH de 12 permet d’améliorer le transfert, ce qui se justifie probablement par l’augmentation de la cinétique de décomposition de l’ozone par HO^- à un tel pH. En considérant $k_{O_3/\text{HO}^-} = 70 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [Staehelin et Hoigne, 1982] et une valeur du coefficient de transfert de film k_L de $4,7.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ (Cf. § VII.2.2), le nombre de Hatta à pH = 12 ($[\text{HO}^-] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) vaut 0,07. La réaction de décomposition de l’ozone est donc lente dans le film ($E = 1$). En revanche, dans le cœur du liquide, le nombre R (Réaction-Transfert) vaut 0,16 en considérant $k_L a^0 = 0,99 \text{ s}^{-1}$ (Cf. § VII.2.2). Il y a donc bien une consommation de l’ozone dans le cœur du liquide permettant d’augmenter le gradient de transfert. Cependant, pour pH < 12, le nombre R devient très faible (0,016 à pH = 11) et la cinétique de décomposition de l’ozone est donc trop lente.

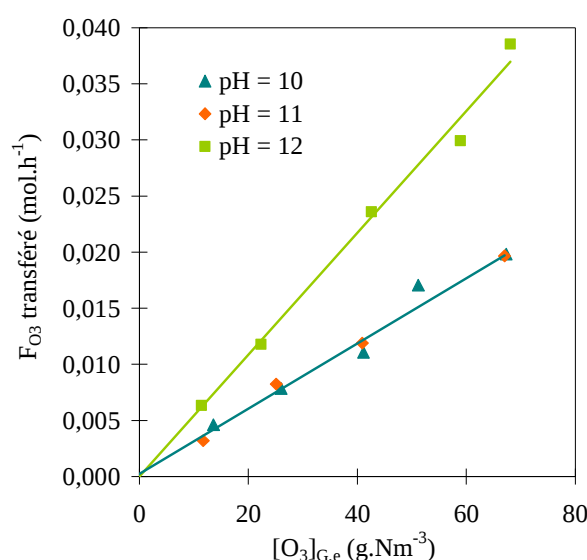


Figure 46. Évolution du flux d'ozone transféré en fonction de la concentration d'entrée d'ozone pour trois pH différents

($Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 \text{ NL.h}^{-1}$, $L/G = 190$, $U_{SG} = 0,8 \text{ m.s}^{-1}$).

VII.1.2. Influence des débits de gaz et de liquide

Le flux transféré croît de manière importante avec la vitesse superficielle du flux d'ozone à pH basique. Au contraire, pour pH = 8, un palier apparaît rapidement (Figure 47 (a)). À pH basique, la réaction d'initiation permet de consommer partiellement l'ozone transféré (R suffisamment grand). La réaction chimique n'est donc pas l'étape limitante et le flux transféré augmente avec $k_L a^0$ ($= K_L a^0$ car la résistance en phase gazeuse peut être négligée en raison de la solubilité très faible de l'ozone). Ainsi, l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz, qui constitue la phase continue, favorise les turbulences et la dispersion du liquide sous forme de gouttelettes et de film sur la paroi, permettant d'accroître $k_L a^0$ [Couvert et al., 2002 ; Couvert et al., 2006b]. En revanche, à pH = 8, la réaction chimique est l'étape limitante. Les deux phases s'écoulant à co-courant, le nombre d'étage théorique est égal à un. Le palier s'explique donc par le fait qu'au cours de l'écoulement, les phases liquide et gazeuse sont à l'équilibre. Le transfert est donc indépendant de $k_L a^0$. Dans ce cas, la longueur de contact est surdimensionnée.

Pour une production d'ozone fixe (masse d'ozone produite en un temps donné), il est préférable de favoriser un débit faible mais une concentration en ozone élevée à un débit élevé mais une concentration faible, le flux d'ozone transféré augmentant davantage avec la concentration.

Le flux transféré augmente avec la vitesse superficielle du liquide avant de diminuer vers $0,25 \text{ m.s}^{-1}$ (Figure 47 (b)). La croissance dans la première partie de la courbe s'explique par une augmentation du rapport L/G et donc du taux d'absorption, mais aussi probablement par une augmentation de $k_L a^0$. En revanche, la diminution observée dans la deuxième partie de la courbe est délicate à interpréter. *A priori*, la seule raison possible pour expliquer cette évolution est une diminution du coefficient volumique de transfert $k_L a^0$. Dans cette zone de travail, le débit de liquide est proche de celui du gaz, assurant une transition d'un

régime d'écoulement où la phase gazeuse est continue vers un régime d'écoulement différent. Cette transition de régime peut engendrer une diminution de l'aire interfaciale. Des points supplémentaires à débit supérieur auraient pu être intéressants pour observer l'étendue de ce comportement mais la capacité de la pompe ne le permettait pas.

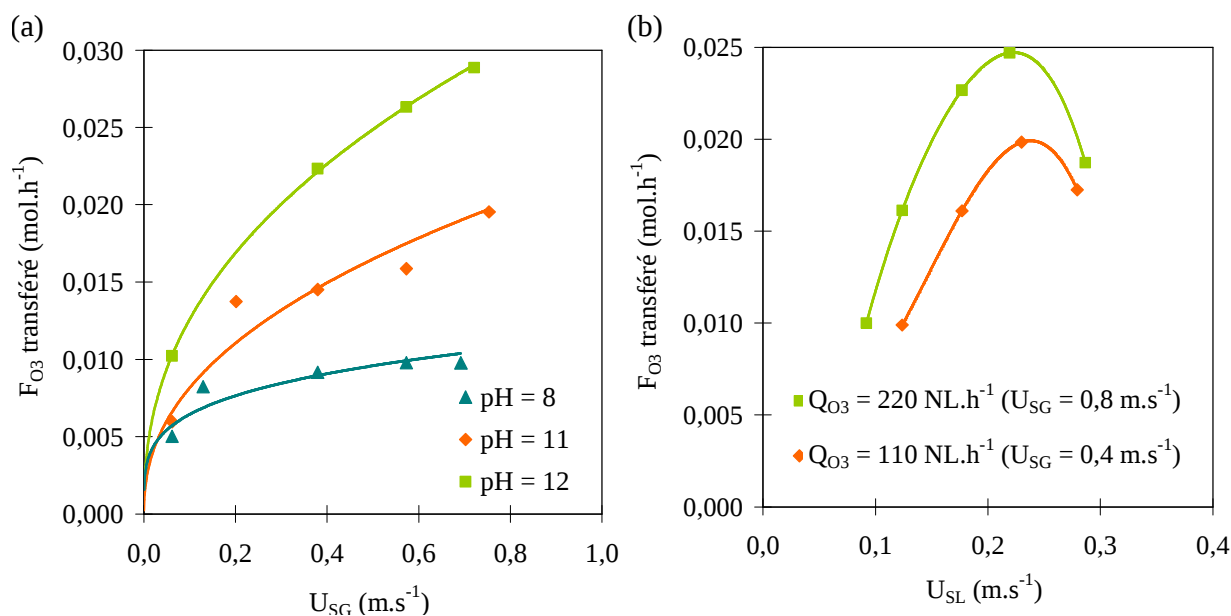


Figure 47. (a) Évolution du flux d'ozone transféré en fonction de la vitesse superficielle du flux gazeux d'ozone dans les mélangeurs statiques pour trois pH différents ($Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $U_{SL} = 0.18 \text{ m.s}^{-1}$, $190 < L/G < 2470$, $[O_3]_{G,e} = 70 \text{ g.Nm}^{-3}$).

(b) Évolution du flux d'ozone transféré en fonction de la vitesse superficielle du liquide pour deux débits d'ozone différents ($pH = 11$, $[O_3]_{G,e} = 70 \text{ g.Nm}^{-3}$).

VII.2. ÉTUDE DU TRANSFERT DE L'OZONE DANS UNE SOLUTION DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

VII.2.1. Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène et du pH

L'évolution du flux d'ozone transféré en fonction de la concentration d'ozone en entrée est linéaire (Figure 48). Le flux transféré augmente avec la concentration de peroxyde d'hydrogène en entrée mais aussi avec le pH, et ce, en raison de l'accroissement de la cinétique de décomposition de l'ozone initiée par l'anion hydroperoxyde qui permet de maintenir un gradient de transfert entre l'interface et le cœur du liquide. Dès que $[H_2O_2]_{L,e} = 0.05 \text{ g.L}^{-1}$ à $pH = 10$, la concentration en ozone dissous en sortie de l'Aquilair PlusTM n'est plus mesurable par la méthode employée alors que pour $[H_2O_2]_{L,e} = 0.01 \text{ g.L}^{-1}$, celle-ci est de l'ordre de plusieurs dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cela indique que le nombre Réaction-Transfert est $\gg 1$ (réaction rapide dans le sein du liquide) ou que la réaction est très rapide dans le film liquide. Pour un gain d'une unité de pH, la concentration en anions hydroperoxydes est multipliée par 10 accélérant la cinétique de la réaction de

décomposition de l’ozone par un facteur identique. Les nombres de Hatta et R sont donc respectivement multipliés par 3,3 et 10, justifiant l’augmentation importante du flux d’ozone transféré avec le pH.

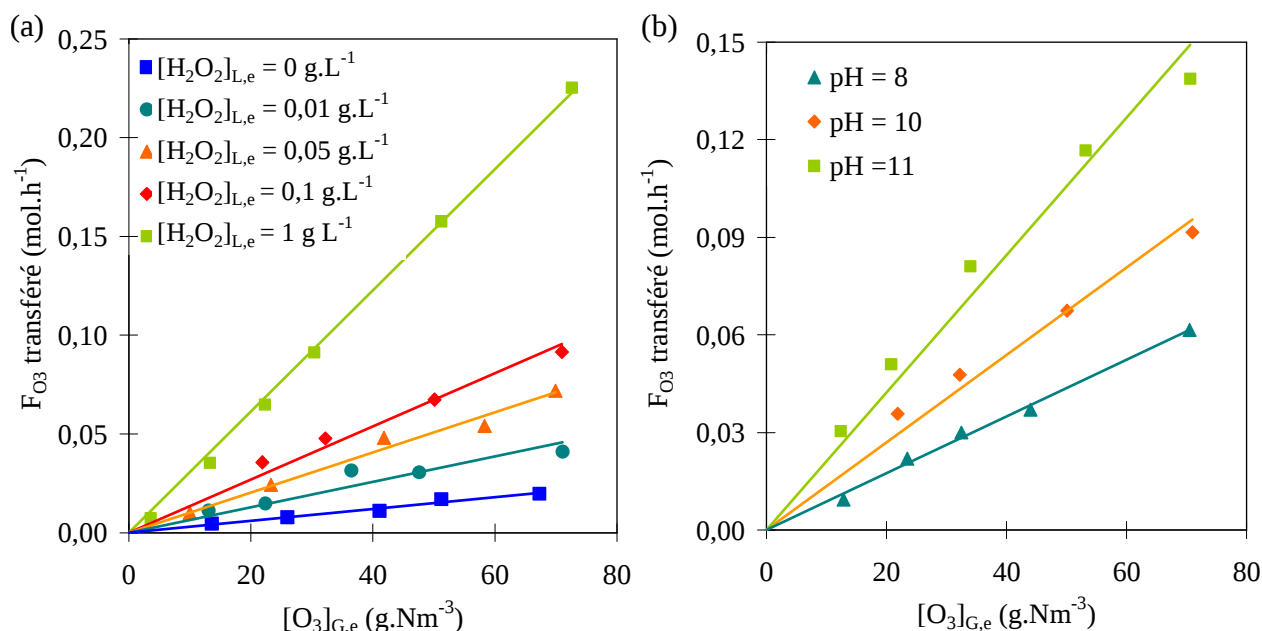


Figure 48. (a) Évolution du flux d’ozone transféré en fonction de la concentration d’entrée d’ozone pour des concentrations de H_2O_2 en entrée différentes ($\text{pH} = 10$, $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 \text{ NL.h}^{-1}$, $L/G = 190$, $U_{SG} = 0,8 \text{ m.s}^{-1}$).

(b) Évolution du flux d’ozone transféré en fonction de la concentration d’entrée d’ozone pour des pH différents ($[H_2O_2]_{L,e} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 \text{ NL.h}^{-1}$, $L/G = 190$, $U_{SG} = 0,8 \text{ m.s}^{-1}$).

VII.2.2. Modélisation du transfert de l’ozone dans les mélangeurs statiques

Les nombres de Hatta et Z associés à l’initiation de la décomposition de l’ozone par HO_2^- à $\text{pH} = 10$ et 11 pour différentes valeurs de k_L et de $[H_2O_2]_{L,e}$ ont été déterminés en considérant une constante de vitesse de $2,8 \cdot 10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [Staehelin et Hoigne, 1982] (Tableau 20). La plage de k_L sélectionnée correspond aux valeurs couramment rencontrées dans la littérature dans la majorité des contacteurs [Trambouze et Euzen, 2002].

Le nombre de Hatta est supérieur à 0,3, ce qui démontre que la réaction d’initiation de la décomposition de l’ozone est suffisamment rapide pour qu’une partie de la réaction se passe dans le film. Pour $k_L < 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, la réaction est même très rapide et a lieu entièrement dans le film. Les valeurs de Z ont été calculées en tenant compte d’un coefficient de diffusion pour HO_2^- de $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ [Masschelein, 2000]. Les valeurs de Z démontrent clairement que la concentration en anions hydroperoxydes n’est jamais suffisamment grande pour être en large excès par rapport à la concentration de l’ozone à l’interface, tout du moins à l’entrée du contacteur. Les régimes de réaction mis en œuvre ne sont donc pas de type rapide de pseudo-1^{er} ordre.

[H ₂ O ₂] _L (g.L ⁻¹)	Z pour 10 < [O ₃] _G < 80 g.Nm ⁻³	Ha			
		k _L = 10 ⁻⁵ m.s ⁻¹	k _L = 5.10 ⁻⁵ m.s ⁻¹	k _L = 10 ⁻⁴ m.s ⁻¹	k _L = 5.10 ⁻⁴ m.s ⁻¹
0,01 (pH = 10)	0,01 < Z < 0,05	16,2	3,2	1,6	0,3
0,05 (pH = 10)	0,03 < Z < 0,26	36,3	7,3	3,6	0,7
0,1 (pH = 10)	0,07 < Z < 0,53	51,3	10,3	5,1	1,0
1 (pH = 10)	0,65 < Z < 5,18	162,3	32,5	16,2	3,2
0,1 (pH = 11)	0,65 < Z < 5,18	162,3	32,5	16,2	3,2

Tableau 20. Nombres de Hatta et Z pour différentes valeurs de k_L, du pH, [O₃]_G et de [H₂O₂]_L associés à la réaction de décomposition de l’ozone par HO₂⁻.

Avec [H₂O₂]_{L,e} = 0,1 g.L⁻¹, on peut faire l’hypothèse que le nombre de Hatta est supérieur à 3 et à 10×Z si toutefois k_L < 10⁻⁴ M.s⁻¹. Le régime serait donc du type « réaction instantanée » (Annexe 1). En l’absence de résistance dans la phase gazeuse, le flux transféré dans le volume V des mélangeurs statiques s’écrit :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = k_L a^0 V (1 + Z) \overline{[O_3]_L^*} = k_L a^0 V (1 + Z) \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,e} / [O_3]_{G,s})} \quad (\text{Éq. 103})$$

k_La⁰ peut donc être déterminé, connaissant F_{O₃} transféré, Z (à partir des concentrations d’entrée et de sortie du peroxyde d’hydrogène) et la moyenne logarithmique de la concentration de l’ozone dans le gaz entre l’entrée et la sortie. Pour Q_L = 50 L.h⁻¹ et Q_{O₃} = 220 NL.h⁻¹, une valeur moyenne de 0,88 s⁻¹ est déduite. Cette valeur est très élevée et confirme les bonnes capacités de transfert du contacteur. En revanche, une telle valeur implique un coefficient de transfert de film k_L > 3.5 10⁻⁴ m.s⁻¹ en considérant que l’aire interfaciale ne peut être supérieure à 2500 m².m⁻³. Dans ce cas, le nombre de Hatta vaut 1,5 et l’on n’a donc pas comme supposé un régime de réaction instantanée.

Le régime mis en œuvre est donc soit un régime de réaction modérément rapide, soit un régime de réaction rapide dans le film. Il n’y a pas de solution simple pour calculer le facteur d’accélération. En revanche, il est possible d’accéder à une valeur approchée de ce coefficient à l’aide de la relation de Kishinevskii citée par Trambouze et Euzen (2002) [Kishinevskii, 1971] :

$$E = 1 + \frac{Ha}{W} \left(1 - \exp(-0,65 Ha \sqrt{W}) \right) \quad (\text{Éq. 104})$$

$$\text{Avec } W = \frac{Ha}{Z} + \exp\left(\frac{0,68}{Ha} - \frac{0,45}{Z} Ha\right) \quad (\text{Éq. 105})$$

Dans les mélangeurs statiques, l'écoulement des deux phases est de type piston [Streiff et Rogers, 1994 ; Le Sauze et al., 1995 ; Streiff et al., 1999 ; Heyouni et al., 2002]. Si l'on suppose que dès que $[H_2O_2]_L = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $R \gg 1$, le flux transféré s'écrit :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = k_L a^0 \overline{VE[O_3]_L^*} = k_L a^0 VE \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s})} \quad (\text{Éq. 106})$$

Seules les conditions chimiques ont été modifiées durant les essais, les conditions hydrodynamiques ayant été conservées constantes. Ainsi, $k_L a^0$ est constant. Quelles que soient les conditions expérimentales pour $pH > 10$ et $[H_2O_2]_{L,e} > 0,05 \text{ g.L}^{-1}$, on a alors :

$$\frac{F_{O_3 \text{ transféré}}}{\overline{VE[O_3]_L^*}} = k_L a^0 = \text{Constante} \quad (\text{Éq. 107})$$

La valeur de k_L peut être déduite par résolution numérique en cherchant à minimiser la valeur de l'écart type du rapport $\frac{F_{O_3 \text{ transféré}}}{\overline{VE[O_3]_L^*}}$ en considérant tous les points expérimentaux. La valeur moyenne du rapport permet de plus d'accéder à $k_L a^0$. E est calculé à partir de la moyenne logarithmique de E à l'entrée et à la sortie, déterminés à partir des nombres Z et Ha correspondants. La valeur du k_L permettant de minimiser l'écart type est $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, ce qui conduit à un $k_L a^0$ et un a^0 de respectivement $(0,99 \pm 0,13) \text{ s}^{-1}$ et $(2113 \pm 268) \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Ces résultats confirment les très bonnes capacités de transfert du contacteur dans la gamme d' U_{SG} et d' U_{SL} étudiées. Compte tenu de la valeur de $k_L a^0$ déterminée, R est comme prévu très grand devant 1 si la concentration en anions hydroperoxydes est supérieure à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire pour $[H_2O_2]_{\text{total}} > 0,02 \text{ g.L}^{-1}$ à $pH = 10$. Cela confirme bien que l'ozone est entièrement consommé dans le sein du liquide s'il ne l'est pas dans le film (en fonction de Hatta) dès que $[H_2O_2]_{\text{total}} > 0,02 \text{ g.L}^{-1}$.

VII.2.3. Étude de la dégradation du peroxyde d'hydrogène

Le rapport de la quantité d' H_2O_2 consommée sur la quantité d' O_3 consommée a été déterminé (Figure 49 (a) et (b)). Quels que soient le pH et $[H_2O_2]_{L,e}$, le rapport oscille dans la plupart des cas entre 0,9 et 1,2 mol.mol^{-1} et correspond ainsi au double de la stœchiométrie de la réaction globale de décomposition de l'ozone de $0,5 \text{ mol.mol}^{-1}$ (Éq. 40). Cependant, ce rapport est proche de la stœchiométrie de la réaction d'initiation de la décomposition de l'ozone par HO_2^- (Éq. 39). Dans la gamme de concentrations de peroxyde d'hydrogène et d'ozone ainsi que de pH testés, la concentration en anions hydroperoxydes est suffisante pour que le nombre réaction transfert R soit élevé. La concentration en ozone dans la solution de lavage est nulle. Tout l'ozone transféré est donc consommé par la réaction d'initiation ce qui justifie la stœchiométrie apparente de 1 mol.mol^{-1} . Les points à $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ font exception car dans ce cas, le nombre R n'est plus très

grand devant 1 et le peroxyde d'hydrogène est le réactif limitant. Par conséquent, l'ozone transféré n'est pas totalement consommé (Figure 50).

Compte tenu du fait que tout l'ozone transféré est consommé par la réaction d'initiation, en l'absence de réel promoteur de la réaction radicalaire dans la solution de lavage, il semble évident que la concentration en radicaux hydroxyles à la sortie de l'appareil de transfert de l'ozone sera très faible.

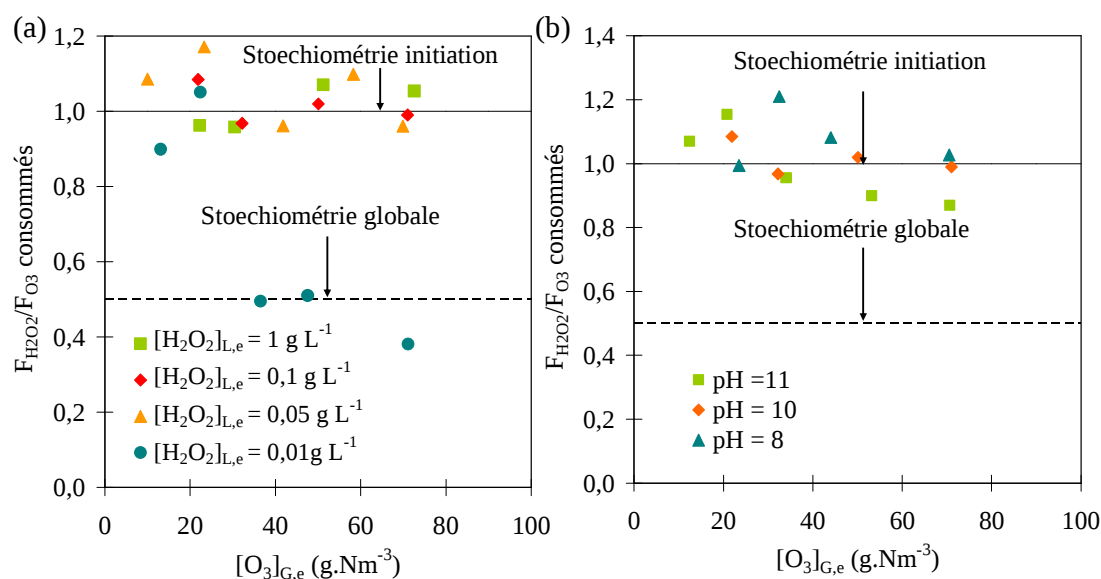


Figure 49. (a) Évolution du flux de peroxyde d'hydrogène consommé sur le flux d'ozone consommé (en $mol \cdot mol^{-1}$) en fonction de $[O_3]_{G,e}$ pour des $[H_2O_2]_{L,e}$ différentes ($pH = 10$, $Q_L = 50 L \cdot h^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 NL \cdot h^{-1}$).

(b) Évolution du flux de peroxyde d'hydrogène consommé sur le flux d'ozone consommé (en $mol \cdot mol^{-1}$) en fonction de $[O_3]_{G,e}$ pour des pH différents ($[H_2O_2]_{L,e} = 0,1 g \cdot L^{-1}$, $Q_L = 50 L \cdot h^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 NL \cdot h^{-1}$).

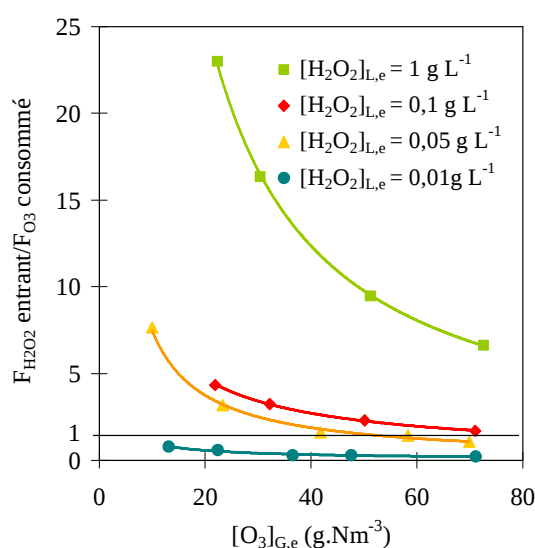


Figure 50. Évolution du flux de peroxyde d'hydrogène entrant sur le flux d'ozone consommé (en $mol \cdot mol^{-1}$) en fonction de $[O_3]_{G,e}$ (en $mol \cdot mol^{-1}$) pour des $[H_2O_2]_{L,e}$ différentes ($pH = 10$, $Q_L = 50 L \cdot h^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 NL \cdot h^{-1}$).

VII.3. ÉTUDE DE L'ABATTEMENT DU DMDS À L'OZONE SANS PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Pour $\text{pH} = 11$ et 12 , l'abattement du DMDS est constant autour de respectivement 8 et 5% (Figure 51). Ces abattements sont similaires à ceux obtenus sans réactif à pH identique dans les mêmes conditions de débit (Figure 45). À $\text{pH} = 11$ et 12 , la décomposition rapide de l'ozone par HO^- dans les mélangeurs statiques et surtout dans le séparateur gaz-liquide ne permet pas le maintien d'une concentration suffisante en ozone à l'entrée du laveur. La solution de lavage, malgré l'étape d'ozonation, se comporte ainsi comme la solution de lavage sans réactif. À $\text{pH} = 10$, la décomposition de l'ozone est plus limitée et permet le maintien d'un résiduel améliorant l'abattement du DMDS. Ces résultats mettent donc en évidence que pour favoriser l'abattement du DMDS par l'ozone, il est préférable de privilégier des conditions chimiques favorisant le maintien d'une concentration résiduelle en ozone élevée en phase liquide, c'est-à-dire un pH faible et $[\text{O}_3]_{\text{G,e}}$ élevée.

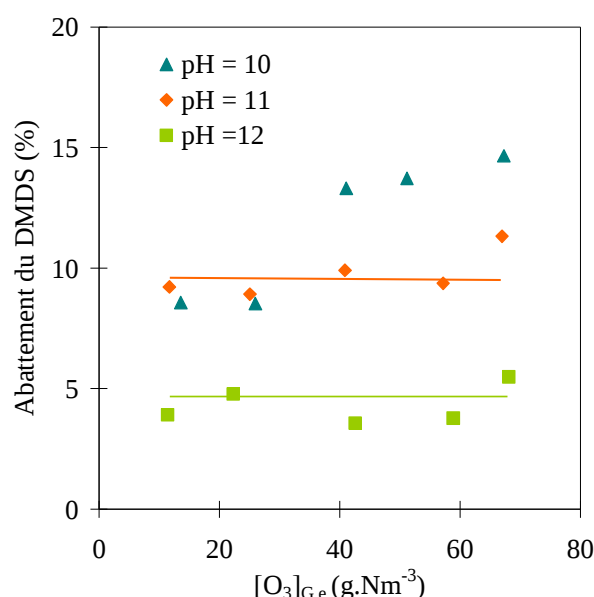


Figure 51. Évolution de l'abattement du DMDS en fonction de la concentration en ozone pour des pH différents sans peroxyde d'hydrogène ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{\text{O}_3} = 220 \text{ NL.h}^{-1}$).

VII.4. ÉTUDE DE L'ABATTEMENT EN COUPLANT OZONE ET PEROXYDE D'HYDROGÈNE

L'évolution de l'abattement du DMDS en fonction de la concentration d'entrée en ozone gazeux dépend de la concentration en peroxyde d'hydrogène (Figure 52 (a)). Pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$, l'abattement est constant autour de 8% comme pour un simple traitement à l'eau. La concentration en ozone dissous est nulle du fait de la consommation de l'ozone par les anions HO_2^- dans les mélangeurs statiques. La capacité de production de radicaux dans le laveur est donc négligeable et le peroxyde d'hydrogène est en large excès. Ainsi, malgré des bonnes performances de transfert de l'ozone dans les mélangeurs statiques à $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L}}$ élevée, la production des radicaux est défavorisée là où ils sont attendus, c'est-à-dire dans le laveur.

Pour $[H_2O_2]_{L,e} = 0,01 \text{ g.L}^{-1}$, l'abattement augmente avec la concentration de l'ozone dans le gaz. Dans ces conditions, l'ozone est en excès et donc la concentration d'ozone dissous augmente avec $[O_3]_{G,e}$, permettant d'accroître l'abattement du DMDS, probablement par oxydation directe.

Pour $[H_2O_2]_{L,e} = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, l'abattement présente un maximum. Le flux d'ozone transféré est proche du flux de peroxyde d'hydrogène entrant (Cf. Figure 50). Les conditions sont telles que les proportions des réactifs sont équilibrées. La production de radicaux hydroxyles dans le laveur est donc possible ce qui favorise le transfert du DMDS. Le maximum correspond probablement à des conditions chimiques optimales pour la formation des radicaux.

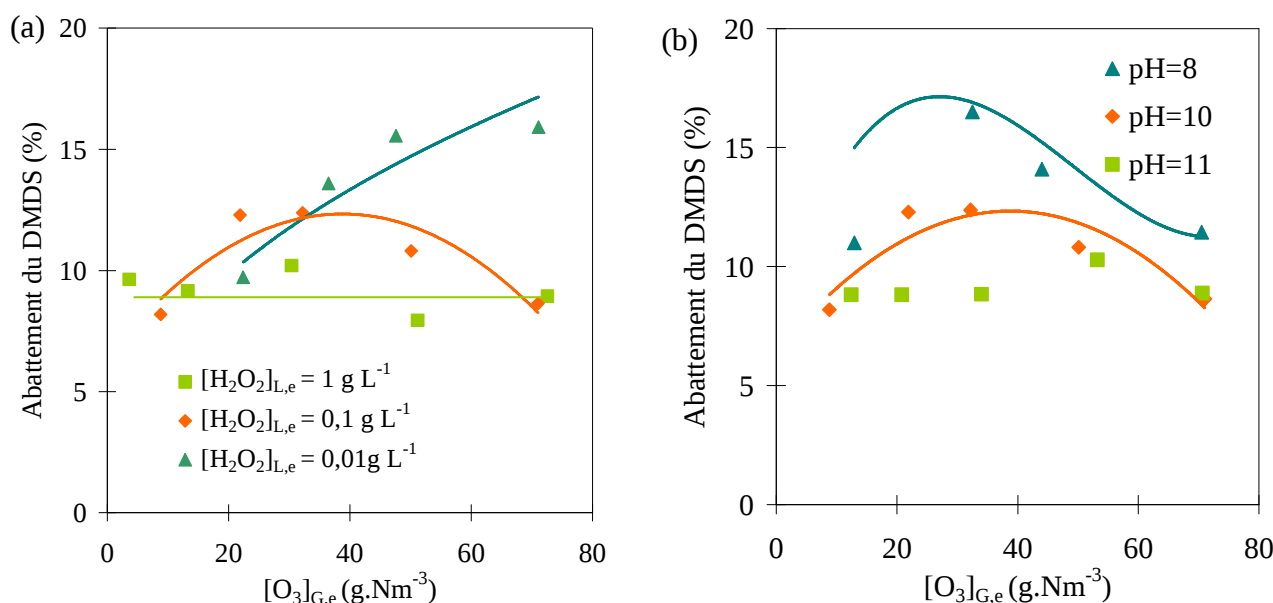


Figure 52. (a) Évolution de l'abattement du DMDS en fonction de la concentration en ozone pour des $[H_2O_2]_{L,e}$ différentes à pH = 10 ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 \text{ NL.h}^{-1}$).

(b) Évolution de l'abattement du DMDS en fonction de la concentration en ozone pour des pH différents ($[H_2O_2] = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$, $Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{O_3} = 220 \text{ NL.h}^{-1}$).

À une concentration de peroxyde d'hydrogène fixée, l'abattement diminue lorsque le pH croît (Figure 52 (b)). Un pH élevé favorise en effet la décomposition de l'ozone dans la ligne de mélangeurs statiques ce qui se révèle préjudiciable en aval dans le contacteur.

VII.5. CONCLUSION SUR LE MODE 2

L'ajout de peroxyde d'hydrogène et d'ozone à la solution de lavage permet une augmentation mitigée du transfert du DMDS. Au vu des résultats, la conclusion est qu'il faut privilégier le résiduel en ozone pour augmenter l'abattement. Transférer une quantité maximale d'ozone et de DMDS semblent être des objectifs antagonistes. Cela remet donc en cause le principe du mode 2, à savoir réaliser le transfert de l'ozone et la génération des espèces radicalaires simultanément. Il est donc nécessaire de séparer les étapes de transfert de l'ozone et de mélange avec H_2O_2 . Tel est l'intérêt du mode 3 qui permet une création des radicaux directement dans le contacteur.

VIII. ÉLIMINATION DU DMDS PAR COUPLAGE O_3/H_2O_2 AVEC LE MODE 3

Dans ce mode, l'étape de transfert de l'ozone dans l'eau du réseau, possédant une faible demande en ozone, est réalisée dans une colonne à bulles. La solution d'ozone est ensuite mélangée dans l'eau à pH = 8 avec la solution de peroxyde d'hydrogène dans le laveur. La réaction de décomposition de l'ozone est lente (VII.1), orientant le choix du contacteur vers une colonne à bulle offrant une rétention liquide élevée. Dans un premier temps, l'étude du transfert de l'ozone a pour but de comprendre les phénomènes mis en jeu en dans la colonne à bulles afin de maximiser la quantité d'ozone arrivant par la suite dans l'Aquilar PlusTM. Le flux d'ozone transféré ainsi que la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles sont donc étudiés en fonction des conditions opératoires.

VIII.1. TRANSFERT DE L'OZONE DANS LA COLONNE À BULLES

Cette partie ne concerne que le transfert de l'ozone dans la colonne à bulles. Les indices « e » et « s » sont donc relatifs à l'entrée et à la sortie de la colonne à bulles.

VIII.1.1. Influence du pH et de la concentration d'ozone en entrée

Le flux d'ozone transféré augmente linéairement avec la concentration d'ozone en entrée du gaz (Figure 53 (a)). Le flux transféré est indépendant du pH lorsque celui-ci est inférieur à 8. Par contre, dans des conditions basiques, F_{O_3} transféré augmente avec le pH en raison de la décomposition de l'ozone par HO^- .

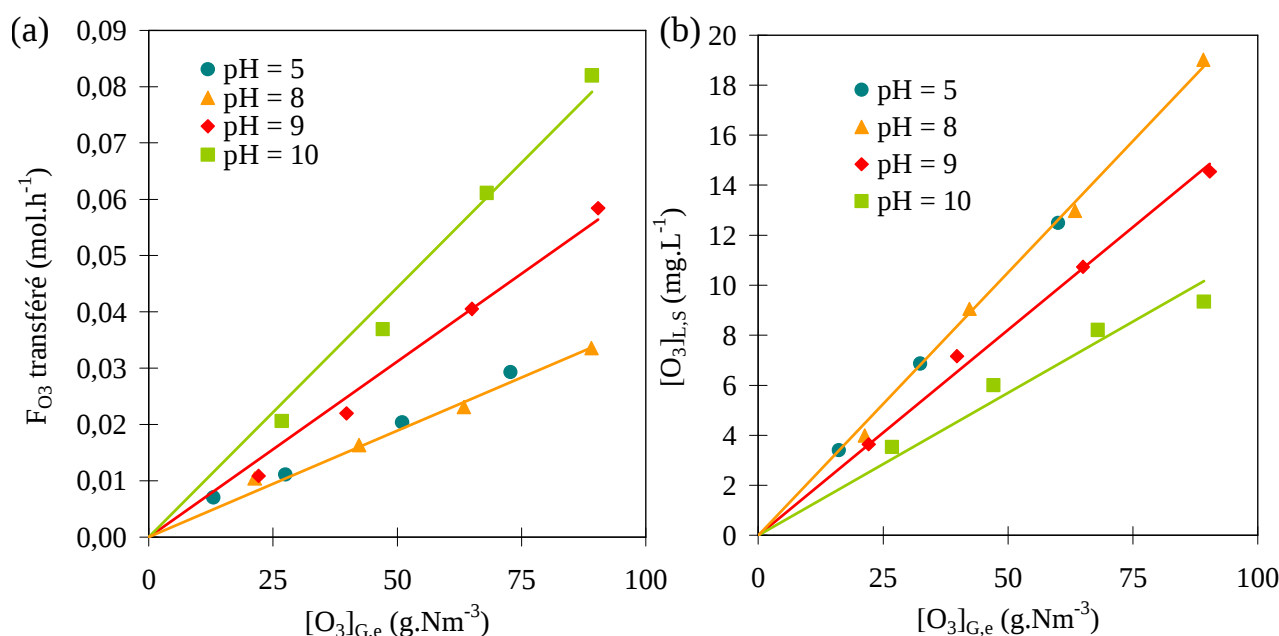


Figure 53. (a) Évolution du flux d'ozone transféré en fonction de $[O_3]_{G,e}$ pour des pH différents.

(b) Évolution de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de $[O_3]_{G,e}$ pour des pH différents.

($Q_L = 50 L.h^{-1}$, $Q_{O_3} = 110 NL.h^{-1}$).

Parallèlement, la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles augmente linéairement avec $[O_3]_{G,e}$ et donc avec le flux d'ozone transféré à un pH donné (Figure 53 (b)). La Figure

53 (b) démontre clairement que l'augmentation du pH entraîne une diminution de la concentration résiduelle en sortie. Ainsi, bien que le flux d'ozone transféré soit supérieur à un pH basique, la décomposition de l'ozone élevée entraîne une forte consommation qui ne permet pas l'obtention d'un résiduel supérieur en sortie (Figure 54). L'augmentation du pH de la solution de lavage n'est donc pas une solution pertinente dans l'optique de maximiser le flux d'ozone sortant de la colonne à bulles.

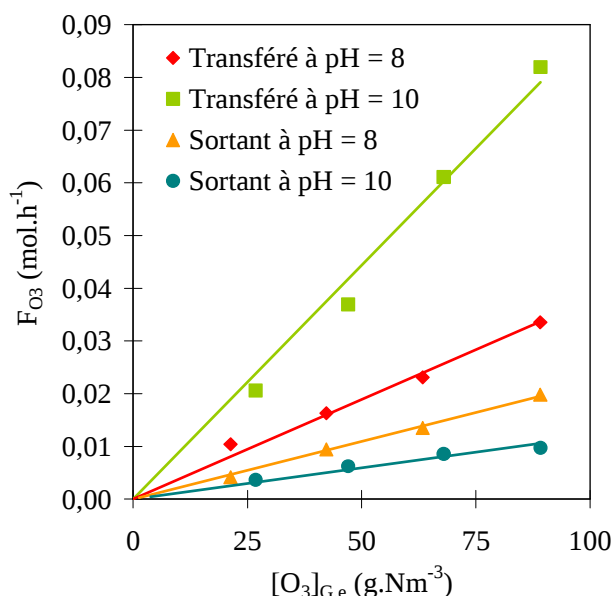


Figure 54. Évolution du flux d'ozone transféré et du flux d'ozone sortant dans le liquide en fonction de la concentration d'entrée d'ozone pour des pH différents ($Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{O_3} = 110 \text{ NL.h}^{-1}$).

VIII.1.2. Influence du débit d'ozone

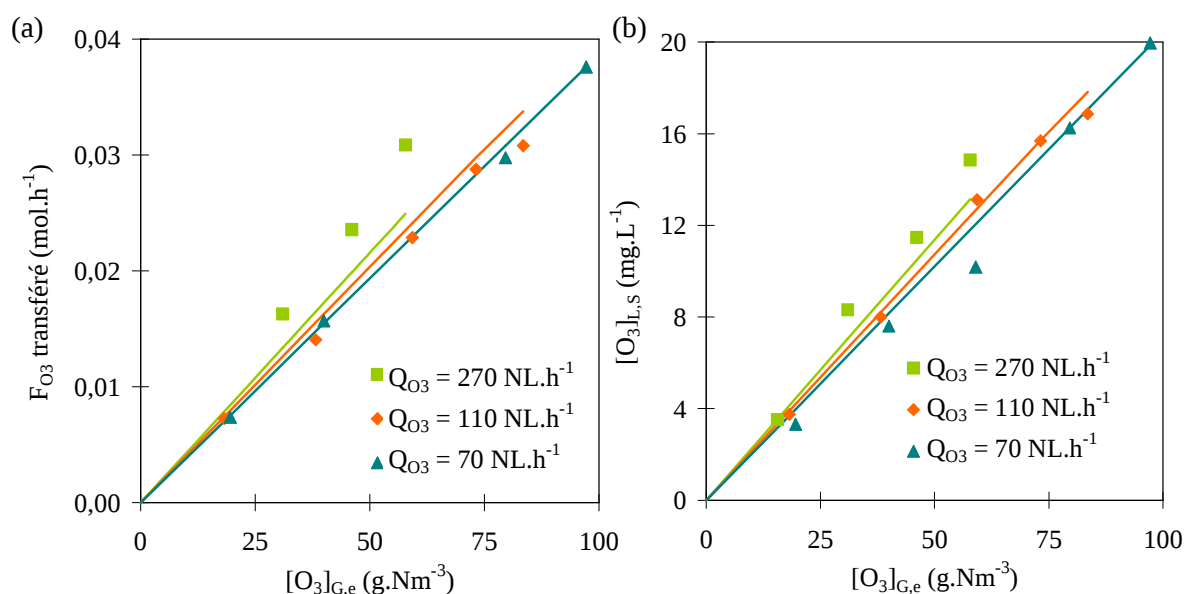


Figure 55. (a) Évolution du flux d'ozone transféré en fonction de $[O_3]_{G,e}$ pour des Q_{O_3} différents ($Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $pH = 8$).

(b) Évolution de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de $[O_3]_{G,e}$ pour des Q_{O_3} différents ($Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $pH = 8$).

Les courbes pleines sont toutes issues du modèle développé au § VIII.1.5.

Le flux transféré augmente avec le débit de gaz excepté entre 70 et 110 NL.h⁻¹ (respectivement $U_{SG} = 0,17$ et $0,27$ cm.s⁻¹) (Figure 55 (a)). À 270 NL.h⁻¹, la vitesse superficielle du gaz est de $0,70$ cm.s⁻¹. Les rapports L/G à 70, 110 et 270 NL.h⁻¹ sont donc respectivement égaux à 156, 382 et 600. L'impact du débit d'ozone sur la concentration résiduelle en sortie est en revanche limité. Ainsi, dans l'optique de maximiser le flux sortant d'ozone pour une production d'ozone identique, il est plus pertinent de sélectionner un débit d'ozone assez faible mais $[O_3]_{G,e}$ élevé.

VIII.1.3. Influence du débit de liquide

La concentration en sortie du liquide est quasiment indépendante du débit de liquide (Figure 56) ce qui implique que le flux d'ozone sortant (calculé par le produit de la concentration en ozone dissous avec le débit de liquide) est proportionnel au débit de liquide. D'autre part, le flux transféré augmente avec le débit de liquide alors que le flux consommé est quasiment indépendant dans nos conditions d'étude. Cette évolution peut être justifiée par la détermination de la cinétique de décomposition de l'ozone à pH = 8.

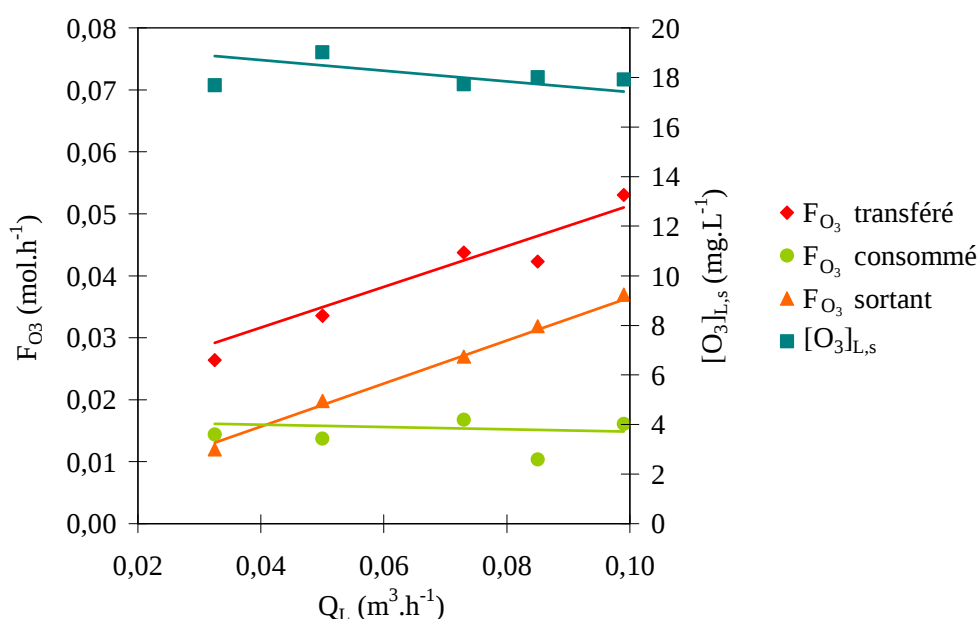


Figure 56. Évolution du flux d'ozone transféré, du flux d'ozone consommé, du flux d'ozone sortant dans le liquide et de la concentration d'ozone dissous en sortie en fonction de la concentration d'entrée d'ozone

($[O_3]_{G,e} = 85$ g.Nm⁻³, $Q_{O_3} = 110$ NL.h⁻¹, pH = 8). Les courbes pleines sont toutes issues du modèle développé au § VIII.1.5.

VIII.1.4. Détermination de la cinétique de décomposition de l'ozone à pH = 8

Le liquide est souvent considéré comme parfaitement agité dans une colonne à bulles [Roustan et al., 1996 ; Bin et Roustan, 2000 ; Trambouze et Euzen, 2002]. De manière générale, pour un temps de séjour hydraulique de l'ordre de quelques minutes, la cinétique de décomposition de l'ozone est séparée en deux étapes [Park et al., 2001 ; Xu et al., 2002]. Durant la première étape correspondant en général aux 20 à 30 premières secondes de l'ozonation, l'ozone réagit très rapidement (demande en ozone notée X en mol.L⁻¹

d'eau). Par la suite, la concentration en ozone diminue selon une cinétique de premier ordre de constante de réaction k (s^{-1}). Le bilan matière sur le liquide dans la colonne à bulles de volume V_{CB} donne [Roustan et al., 1998] :

$$F_{O_3} \text{ entrant} + F_{O_3} \text{ transféré} = F_{O_3} \text{ sortant} + F_{O_3} \text{ consommé} \quad (\text{Éq. 108})$$

Avec :

$$\begin{aligned} F_{O_3} \text{ entrant} &= 0 ; F_{O_3} \text{ transféré} = Q_G ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) \\ F_{O_3} \text{ sortant} &= Q_L [O_3]_{L,s} ; F_{O_3} \text{ consommé} = XQ_L + k\varepsilon_L V_{CB} [O_3]_{L,s} \end{aligned} \quad (\text{Éq. 109})$$

D'où :

$$Q_G ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = Q_L [O_3]_{L,s} + XQ_L + k\varepsilon_L V_{CB} [O_3]_{L,s} \quad (\text{Éq. 110})$$

$$\Rightarrow \frac{Q_G}{Q_L} ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = [O_3]_{L,s} + X + \tau k\varepsilon_L [O_3]_{L,s} \quad (\text{Éq. 111})$$

τ ($= V_{CB}/Q_L$) correspond au temps de séjour hydraulique moyen dans la colonne à bulles (s). En factorisant :

$$\frac{Q_G}{Q_L} ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = [O_3]_{L,s} (1 + \tau k\varepsilon_L) + X \quad (\text{Éq. 112})$$

Et si on note $\frac{Q_G}{Q_L} ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = \text{Dose d'Ozone Transféré DOT en mol.L}^{-1}$:

$$[O_3]_{L,s} = \frac{\text{DOT}}{1 + \tau k\varepsilon_L} - \frac{X}{1 + \tau k\varepsilon_L} \quad (\text{Éq. 113})$$

En théorie, la courbe $[O_3]_{L,s} = f(\text{DOT})$ pour un temps de séjour hydraulique (Q_L fixé), une rétention liquide (Q_{O_3} fixé) et une eau (COT, TA/TAC, pH fixés) donnés, est donc une droite de pente $\frac{1}{1 + \tau k\varepsilon_L}$ et d'ordonnée à l'origine $-\frac{X}{1 + \tau k\varepsilon_L}$. Pour $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$ et $\text{pH} = 8$, la relation (113) est bien vérifiée d'après la

Figure 57 pour les trois débits de gaz testés. La cinétique de décomposition de l'ozone est donc du premier ordre par rapport à l'ozone. Par ailleurs, on constate que la demande immédiate en ozone peut être négligée, les droites passant par l'origine. Compte tenu du temps de séjour hydraulique à 50 L.h^{-1} , on trouve $k\varepsilon_L = 1,09.10^{-3}$, $1,02.10^{-3}$ et $1,11.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à respectivement 70, 90 et 290 NL.h^{-1} . Compte tenu des faibles vitesses superficielles du gaz, le régime d'écoulement dans la colonne à bulles est homogène et la rétention gazeuse est inférieure à 1% [Trambouze et Euzen, 2002]. En première approximation, on peut donc considérer que $\varepsilon_L = 1$. Ainsi, on suppose que $k\varepsilon_L$ est constant pour les trois débits de gaz étudiés. La détermination de $[O_3]_{L,s} = f(\text{DOT})$ avec tous les points expérimentaux conduit à $k \approx k\varepsilon_L = 9,37.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

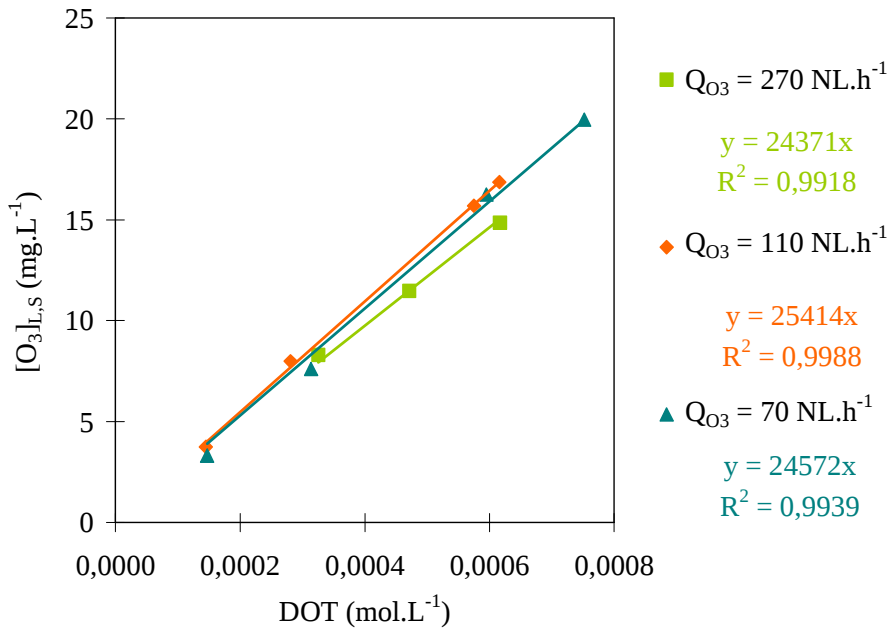


Figure 57. Évolution de la concentration en ozone dissous en sortie du liquide en fonction de la dose d'ozone transféré ($20 < [O_3]_{G,e} < 100 \text{ g.Nm}^{-3}$, $70 < Q_{O_3} < 270 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 50 \text{ L.h}^{-1}$, $pH = 8$).

VIII.1.5. Modélisation

L'équation (113) relie la DOT à la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles. Cependant, pour des débits de gaz, de liquide et une concentration d'entrée en ozone gazeux donnés, il n'est pas possible pour le moment de trouver la DOT et donc $[O_3]_{L,s}$.

Dans le cas d'un pH faible, le nombre de Hatta associé à la décomposition de l'ozone est largement inférieur à 0,3. En effet, k_L en colonne à bulles est classiquement compris entre 1 et $5.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ce qui conduit à [Trambouze et Euzen, 2002] :

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3,eau} k}}{k_L} \Rightarrow 0,003 = \frac{\sqrt{1,7.10^{-9} \times 9,37.10^{-4}}}{5.10^{-4}} \leq Ha \leq \frac{\sqrt{1,7.10^{-9} \times 9,37.10^{-4}}}{10^{-4}} = 0,013 \quad (\text{Éq. 114})$$

Le régime de réaction est donc lent dans le film. D'autre part, le nombre R est très inférieur à 1. En effet, en colonne à bulles, $0,01 < k_L a^0 < 0,2 \text{ s}^{-1}$ [Trambouze et Euzen, 2002]. Pour $k\epsilon_L = 9,37.10^{-4} \text{ s}^{-1}$:

$$R = \frac{k\epsilon_L}{k_L a^0} \Rightarrow 0,005 = \frac{9,37.10^{-4}}{0,2} \leq R \leq \frac{9,37.10^{-4}}{0,01} = 0,0937 \quad (\text{Éq. 115})$$

En revanche, le nombre de Damköhler, représentant le rapport du temps de séjour sur le temps de transfert, est très grand devant 1. Cela signifie que la quantité de matière sortant du réacteur est faible devant la quantité de matière transférée. En effet, pour $20 \leq Q_L \leq 100 \text{ L.h}^{-1}$, dans le pire cas où $k_L a^0 = 0,01 \text{ s}^{-1}$:

$$Da = k_L a^0 \frac{V_{CB}}{Q_L} \Rightarrow 4,4 = 0,01 \frac{12,1}{100/3600} \leq Da \leq 0,01 \frac{12,1}{20/3600} = 21,8 \quad (\text{Éq. 116})$$

Ainsi, on peut supposer que l'on se situe dans le cas d'une réaction très lente dans le film et dans le cœur du liquide (cas "a" de l'Annexe 1). L'étape limitante est donc la décomposition de l'ozone et non pas son transfert. Ainsi, le flux d'ozone transféré ne dépend pas de $k_L a^0$ mais de la cinétique de décomposition, de la rétention liquide, du débit liquide et de la concentration de l'ozone dans le gaz. D'autre part, la concentration en ozone dissous est égale à la concentration à l'interface, elle-même égale à la concentration à l'équilibre en considérant que toute la résistance se situe dans la phase liquide. Pour un gaz en écoulement piston [Trambouze et Euzen, 2002] :

$$\Rightarrow [O_3]_{L,s} = [O_3]_L^* = \frac{[O_3]_{G,\text{moyen}}}{H_{O_3}/RT} = \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s})} \quad (\text{Éq. 117})$$

D'après l'équation (110), avec $X = 0$, il vient :

$$Q_G ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s})} (Q_L + k\epsilon_L V_{CB}) \quad (\text{Éq. 118})$$

$$\Rightarrow \ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s}) = \frac{RT}{Q_G H_{O_3}} (Q_L + k\epsilon_L V_{CB}) \quad (\text{Éq. 119})$$

On obtient finalement une relation analytique liant $[O_3]_{G,s}$ à Q_L , Q_G , V_{CB} , $k\epsilon_L$ et $[O_3]_{G,e}$:

$$[O_3]_{G,s} = [O_3]_{G,e} \cdot \exp\left(-\frac{Q_L + k\epsilon_L V_{CB}}{Q_G H_{O_3}/RT}\right) \quad (\text{Éq. 120})$$

Avec Q_L et Q_G en $L.s^{-1}$, H_{O_3} en $Pa.m^3.mol^{-1}$ et $k\epsilon_L$ en s^{-1} . Dans des conditions opératoires données, il est donc possible de calculer la concentration de l'ozone dans le gaz en sortie à l'aide de l'équation (120). Par la suite, la concentration dans la phase liquide peut être déterminée avec l'équation (117) et le flux transféré avec l'équation (109). Le modèle développé corrèle bien les résultats expérimentaux pour $H_{O_3} = 10294 Pa.m^3.mol^{-1}$ ce qui reste dans la gamme des constantes de Henry de la littérature [Sander, 1999]. Le modèle permet de déterminer à la fois $[O_3]_{G,s}$ et $[O_3]_{L,s}$ dans des conditions opératoires fixées à $pH = 8$. Les erreurs moyennes sur la détermination de F_{O_3} transféré et $[O_3]_{L,s}$ sont respectivement de 7,5 et 5,5%.

Le régime de réaction mis en jeu montre que la colonne à bulles est surdimensionnée par rapport à l'objectif de maximiser le flux d'ozone sortant. En effet, le nombre de Damköhler est très grand devant 1 et pourrait avantageusement être réduit en diminuant le temps de séjour et donc le volume de la colonne sans influencer la valeur de l'ozone dissous en sortie de la colonne à bulles.

VIII.2. TRAITEMENT DU DMDS À L'OZONE

Cette partie concerne le transfert du DMDS dans le laveur. Ainsi, $[O_3]_{L,e}$ correspond à la concentration en ozone en entrée du laveur ($= [O_3]_{L,s}$ en sortie de la colonne à bulles dans le § VIII.1) et $[O_3]_{L,s}$ correspond à la concentration en sortie du laveur.

VIII.2.1. Influence de la concentration en ozone dissous

L'abattement du DMDS augmente avec la concentration en ozone dissous (Figure 58) ce qui signifie que la cinétique d'oxydation du DMDS par l'ozone est suffisamment rapide pour qu'en 20 ms de temps de contact dans le laveur une amélioration du transfert puisse être constatée. Le nombre de Hatta a été évalué à l'aide de la constante cinétique déterminée au § IV et de la moyenne logarithmique de la concentration en ozone dissous dans le laveur. On néglige l'éventuelle réaction du DMDS avec des radicaux hydroxyles issus de la décomposition de l'ozone à pH = 8. D'après l'équation (36), il est possible d'évaluer $f_{HO^\bullet}$ la fraction de DMDS ayant réagi avec les radicaux hydroxyles grâce au R_{ct} . L'étape d'initiation ayant été préalablement assurée dans la colonne à bulles, le R_{ct} est normalement inférieur à 10^{-7} [Acero et Von Gunten, 2001]. Ainsi :

$$f_{HO^\bullet} = \frac{k_{DMDS,HO^\bullet} R_{ct}}{k_{DMDS,HO^\bullet} R_{ct} + k_{DMDS,O_3}} < \frac{1,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-7}}{1,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-7} + 3,1 \cdot 10^6} = 5,5 \cdot 10^{-4} \quad (\text{Éq. 121})$$

La voie radicalaire peut donc être négligée. La Figure 58 montre que le nombre de Hatta est supérieur à 0,3, la réaction est ainsi modérément rapide dans le film et le liquide. Les temps de réaction et de diffusion du DMDS sont donc du même ordre de grandeur.

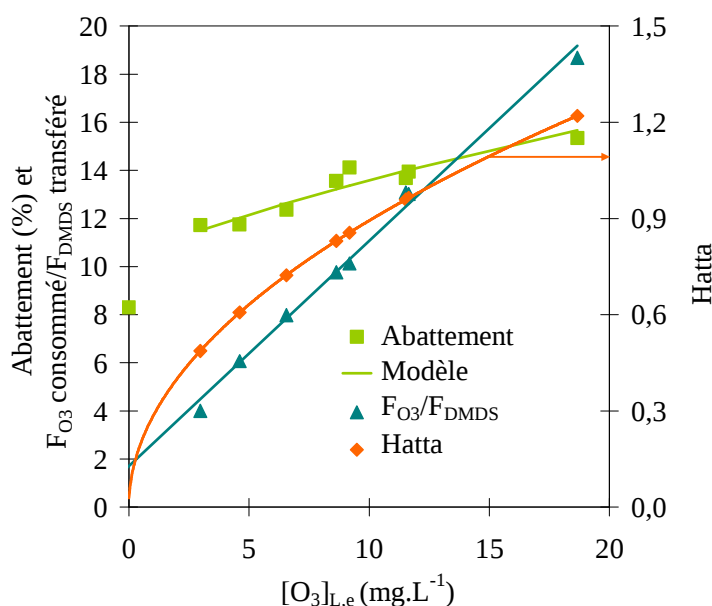


Figure 58. Évolution de l'abattement du DMDS et du flux d'ozone consommé dans le laveur en fonction de la concentration en ozone dissous en entrée du laveur ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_L = 50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $L/G = 1,4$, $[DMDS] = 5 \text{ ppmv}$, $\text{pH} = 8$).

La courbe « Modèle » correspond au modèle développé dans la partie VIII.2.3.

Le flux d’ozone consommé et le flux de DMDS transféré sont estimés à l’aide des différences de concentration relative dans la solution de lavage entre l’entrée et la sortie du laveur. Le rapport entre le flux d’ozone consommé et le flux de DMDS transféré croît quasiment linéairement avec la concentration en ozone dissous et est très supérieur à la stœchiométrie de $\frac{1}{4}$ déterminée précédemment (Figure 42). Ainsi, la consommation en ozone observée n’est pas uniquement liée à l’oxydation du DMDS. L’hypothèse la plus probable est que l’ozone dissous est majoritairement désorbé repassant ainsi en phase gaz (cette hypothèse sera vérifiée dans le chapitre IV en mesurant la concentration en ozone dans la phase gazeuse en sortie du laveur). Plus la concentration en ozone dissous augmente et plus le gradient de transfert entre le liquide et le gaz est important favorisant le passage de l’ozone dans la phase gazeuse. Ainsi, en considérant que tout l’ozone disparu de la phase liquide entre l’entrée et la sortie est passé en phase gazeuse, une concentration dans le gaz de $32,9 \text{ mg.Nm}^{-3}$ pour $[\text{O}_3]_{\text{L,e}} = 17,5 \text{ mg.m}^{-3}$ est attendue.

Il s’agit donc d’un inconvénient notable du procédé compte tenu des efforts réalisés en amont pour optimiser le flux d’ozone dans le liquide en entrée de la colonne à bulles. Un compromis sur la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles est donc à trouver afin de maximiser l’abattement du DMDS tout en limitant la quantité d’ozone désorbée. À un débit de liquide fixé, ce compromis peut être obtenu en jouant sur la valeur de la concentration d’entrée du flux d’ozone.

VIII.2.2. Influence du débit de liquide

Pour une concentration d’ozone dissous constante, l’abattement augmente avec le débit de liquide en raison d’une augmentation du rapport L/G et donc d’une capacité d’absorption supérieure, d’un $k_L a^0$ et d’un flux d’ozone supérieurs (Figure 59). L’abattement reste néanmoins faible.

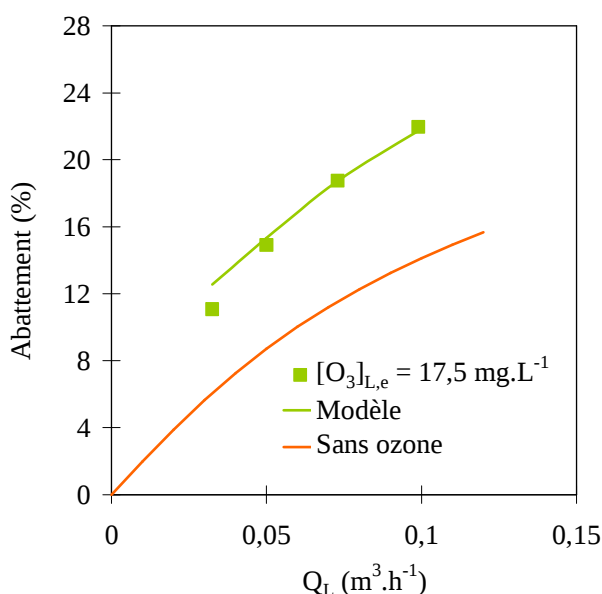


Figure 59. Évolution de l’abattement du DMDS et du flux d’ozone consommé dans le laveur en fonction du débit de liquide en présence d’ozone ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $1 < L/G < 3$, $[\text{DMDS}] = 5 \text{ ppmv}$, $\text{pH} = 8$).

VIII.2.3. Modélisation du transfert du DMDS et de l’ozone dans le laveur

Afin de modéliser le traitement du DMDS par lavage chimique à l’ozone, plusieurs phénomènes doivent être considérés. En effet, les résultats mettent en évidence que la disparition de l’ozone dans le contacteur est majoritairement liée à sa désorption. Ainsi, la quantité consommée par la réaction avec le DMDS est négligée. Il a été montré au § VIII.2.1 que la réaction du DMDS avec les radicaux hydroxyles est également minoritaire. Le DMDS réagit donc uniquement avec l’ozone dissous.

La concentration moyenne en ozone dissous peut être calculée en considérant une étape de désorption physique à co-courant avec écoulement piston des deux phases. De plus, l’ozone étant très peu soluble en phase liquide, la résistance au transfert côté gaz est négligeable. Dans ce cas, la hauteur d’une unité de transfert globale côté liquide est [Roustan, 2003] :

$$HUT_{O,L} = \frac{Q_L}{k_L^{O_3} a^0 S_{col}} \quad (\text{Éq. 122})$$

$k_L^{O_3} a^0$ correspond ici au coefficient de transfert volumique de l’ozone côté liquide estimé à partir de la corrélation (78) et corrigé en tenant compte des différences de diffusivité entre la 2-butanone et l’ozone. D’autre part, le nombre d’unités de transfert est égal à :

$$NUT_{O,L} = \frac{S}{S+1} \ln \frac{S}{S - Eff_{O_3} (1+S)} = \frac{H_r}{HUT_{O,L}} \quad (\text{Éq. 123})$$

Avec Eff_{O_3} l’efficacité de transfert de l’ozone et S le taux de désorption (par analogie au taux d’absorption A) :

$$S = \frac{G_m m}{L_m} \quad (\text{Éq. 124})$$

m est égal à 4991 en considérant que H_{O_3} vaut $9100 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$. La relation entre le pourcentage d’ozone désorbé, S , H_r et $HUT_{O,L}$ est donc :

$$Eff_{O_3} = \frac{S}{S+1} \left[1 - \exp \left(- \frac{1+S}{S} \frac{H_r}{HUT_{O,L}} \right) \right] \quad (\text{Éq. 125})$$

Dans la gamme de débits liquides testés, le pourcentage de transfert de l’ozone déterminé varie de 87,6 à 99,5% d’après l’équation (125). Une fois le pourcentage de transfert de l’ozone connu à des débits de liquide et de gaz donnés, la concentration de l’ozone en sortie dans la phase liquide peut être évaluée :

$$[O_3]_{L,s} = (1 - Eff_{O_3}) [O_3]_{L,e} \quad (\text{Éq. 126})$$

Ensuite, les nombres de Hatta du DMDS relatifs à l’entrée et à la sortie sont estimés :

$$Ha_e = \frac{\sqrt{4[O_3]_{L,e} k_{DMDS/O_3} D_{DMDS,eau}}}{k_L^{DMDS}} \quad (\text{Éq. 127})$$

$$Ha_s = \frac{\sqrt{4(1 - \text{eff})[O_3]_{L,e} k_{DMDS/O_3} D_{DMDS,eau}}}{k_L^{DMDS}} \quad (\text{Éq. 128})$$

Puis le Hatta moyen dans le laveur est calculé par l'équation suivante:

$$Ha_{\text{moyen}} = \frac{Ha_e - Ha_s}{\ln(Ha_e / Ha_s)} \quad (\text{Éq. 129})$$

Dans nos conditions opératoires, on a $0,3 < Ha_{\text{moyen}} < 3$. Le coefficient d'accélération E peut donc être calculé par l'équation suivante étant donné que l'ozone est en excès avec $Ha \ll Z$ (pseudo-premier ordre) [Roustan, 2003]:

$$E = \sqrt{1 + Ha_{\text{moyen}}^2} \quad (\text{Éq. 130})$$

D'autre part, on peut considérer que la concentration en DMDS dans la solution de lavage reste nulle compte tenu du fait que la somme du nombre R (Réaction-Transfert) et de l'inverse du nombre de Damköhler est toujours supérieur à 10 [Roustan, 2003]. Des prélèvements effectués à la sortie du contacteur ont permis de valider cette hypothèse puisque le DMDS n'est pas détecté par la méthode employée (Headspace GC-FID). La résistance au transfert du DMDS en phase gazeuse, bien que faible, ne doit pas être négligée. Le flux transféré de DMDS dans le laveur s'écrit donc :

$$F_{DMDS} = K_L a^0 \overline{[DMDS]_L^*} V \quad (\text{Éq. 131})$$

Avec $\overline{[DMDS]_L^*}$ la concentration moyenne du DMDS à l'interface déterminée par la moyenne logarithmique de la concentration gazeuse du DMDS entre l'entrée et la sortie. D'après l'équation (15) :

$$F_{DMDS} = \frac{1}{\frac{RT}{H_{DMDS} k_G^{DMDS} a^0} + \frac{1}{Ek_L^{DMDS} a^0}} \frac{RT}{H_{DMDS}} \frac{[DMDS]_{G,e} - [DMDS]_{G,s}}{\ln([DMDS]_{G,e} / [DMDS]_{G,s})} V \quad (\text{Éq. 132})$$

Comme $F_{DMDS} = Q_G ([DMDS]_{G,e} - [DMDS]_{G,s})$, par un traitement mathématique identique à celui de la partie VI.3 du chapitre II, on obtient pour l'efficacité de transfert du DMDS :

$$Eff_{DMDS} = 1 - \exp \left(- \frac{V/Q_G}{\frac{RT}{k_G a^0} + \frac{H_{DMDS}}{Ek_L a^0}} \right) \quad (\text{Éq. 133})$$

Pour un Q_L et un Q_G donnés, $k_G a^0$ et $k_L a^0$ peuvent être déterminés à l'aide des corrélations (71) et (78) en tenant compte des différences de diffusivité. E peut être calculé pour une concentration d'ozone dissous

donnée par les équations (124) à (130). Cependant, la constante de Henry du DMDS a été redéterminée par résolution numérique en essayant de minimiser l'écart entre les efficacités théoriques et expérimentales (moindres carrés pondérés). Une valeur de $100,3 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ est obtenue par la simulation. Dans le paragraphe V.1, une valeur de la constante de Henry du DMDS de $40 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ a été déterminée alors que dans la littérature, cette valeur est plus proche de $110\text{-}120 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ [Sander, 1999 ; Iliuta et Larachi, 2005 ; Darracq et al., 2009]. Le coefficient de détermination (R^2) obtenu est de 97,0%. La modélisation est représentée sur les figures 58 et 59 (Erreur moyenne de 3%). Compte tenu des nombreux paramètres empiriques employés tant pour la désorption de l'ozone que pour l'absorption avec réaction chimique du DMDS, l'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux permet de valider l'ordre de grandeur de la constante cinétique déterminée par les expériences d'oxydation compétitive.

VIII.3. TRAITEMENT DU DMDS EN COUPLANT OZONE ET PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Le lavage chimique du DMDS en présence d'ozone est plus efficace qu'un simple lavage à l'eau en raison de l'oxydation moyennement rapide du DMDS par l'ozone moléculaire dans le film liquide. Il reste maintenant à savoir si l'ajout de peroxyde d'hydrogène permet de générer suffisamment de radicaux en solution pour que le DMDS soit au moins aussi bien abattu qu'en présence d'ozone seul. Les études concernant le traitement de différents micropolluants dans l'eau démontrent qu'un des paramètres essentiels gouvernant le rendement d'oxydation est le rapport des concentrations de H_2O_2 sur O_3 ($F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3}$) [Paillard et al., 1988 ; Glaze et Kang, 1989].

VIII.3.1. Influence du rapport des flux molaires de peroxyde d'hydrogène et d'ozone

L'influence du rapport de la quantité de peroxyde d'hydrogène sur la quantité d'ozone ($F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3}$) en entrée du laveur a été testée en jouant sur la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le bidon d'alimentation. Les débits des solutions de peroxyde d'hydrogène et d'ozone sont fixes ($Q_{\text{L,H}_2\text{O}_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$ et $Q_{\text{L,O}_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$) et deux concentrations en ozone dissous sont employées (15,1 et 6,6 mg.L^{-1}). L'abattement en combinant l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est supérieur à l'abattement à l'ozone seul pour $0 < F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3} < 3,5\text{-}4$, ce qui démontre la production d'espèces radicalaires en solution (Figure 60). L'abattement est logiquement favorisé par l'emploi d'une concentration en ozone dissous élevée.

L'abattement présente un maximum pour un rapport des flux molaires de H_2O_2 et d' O_3 proche de **1,4 mol.mol^{-1}** . On peut supposer que dans ces conditions bien particulières, la cinétique d'oxydation du DMDS par les oxydants (O_3 et $\text{HO}^\bullet$) est plus rapide, toutefois le manque d'information sur la qualité du mélange et

le profil des concentrations des oxydants rend difficile l'analyse de ce résultat à ce stade. Lorsque la concentration en H_2O_2 est faible, l'abattement tend vers les valeurs obtenues avec l'ozone seul. Dans ce cas, l'initiation de la décomposition de l'ozone est trop lente et limite la formation d'espèces radicalaires. Au contraire, lorsque la quantité de H_2O_2 est trop élevée, la décomposition de l'ozone est très rapide mais l'excès de HO_2^- entre en compétition avec le DMDS en réagissant avec les radicaux formés. En effet, HO_2^- joue à la fois le rôle d'initiateur de la réaction radicalaire mais aussi d'inhibiteur [Staehelin et Hoigne, 1982]. Si l'on suppose que le DMDS est oxydé à la fois par l'ozone et les radicaux hydroxyles dans le laveur, il est également possible que HO° entre en compétition avec le DMDS vis-à-vis de l'ozone. Le traçage des radicaux dans le laveur permettra de faciliter l'interprétation des résultats.

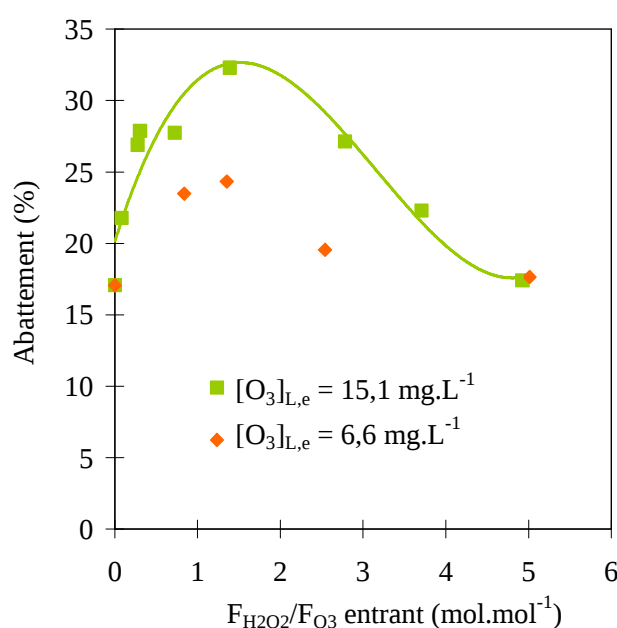


Figure 60. Évolution de l'abattement du DMDS en fonction du rapport des flux molaires entrant de peroxyde d'hydrogène et d'ozone ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{L},\text{O}_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{\text{L},\text{H}_2\text{O}_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$, $[\text{DMDS}]_{\text{G,e}} = 5 \text{ ppmv}$, $\text{pH} = 8$).

VIII.3.2. Influence du pH

Le pH du mélange a été adapté en ajoutant de la soude ou de l'acide chlorhydrique à la solution de peroxyde d'hydrogène. L'abattement est maximal pour un pH proche de 7-8 (Figure 61). Différentes études portant sur le procédé peroxone rapportent ce pH optimal [Glaze et al., 1987 ; Paillard et al., 1988]. Lorsque le pH est acide, la forme basique HO_2^- est présente en faible concentration ce qui limite l'initiation de la décomposition de l'ozone. Au contraire, lorsque le pH augmente, l'initiation est très rapide mais HO_2^- entre en compétition avec le DMDS en consommant les radicaux hydroxyles.

L'augmentation d'une unité de pH correspond à l'augmentation d'un facteur 10 de la concentration initiale de l'anion hydroperoxyde. Or, il apparaît clairement que la variation d'une unité de pH influence moins l'abattement (Figure 61) et donc la production de radicaux qu'une multiplication par 10 de

$F_{H_2O_2}/F_{O_3}$ pour une quantité identique d'ozone entrante (Figure 60). Le traçage des radicaux permettra de justifier ce paradoxe.

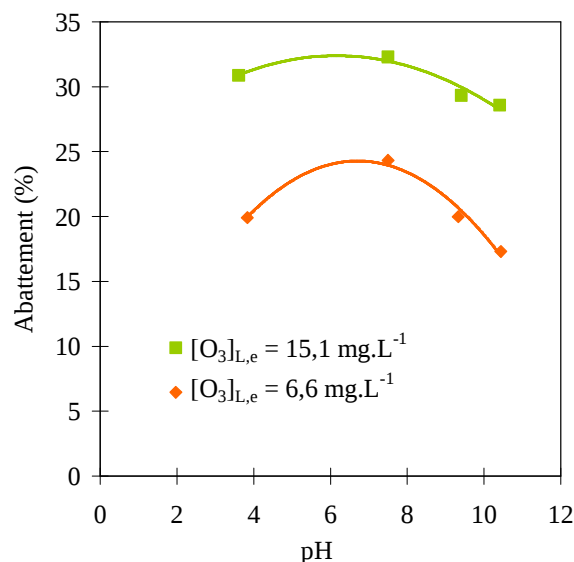


Figure 61. Évolution de l'abattement du DMDS en fonction du pH ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{L,O_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{L,H_2O_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$, $[DMDS]_{G,e} = 5 \text{ ppmv}$, $F_{H_2O_2}/F_{O_3} \text{ entrant} = 1,4 \text{ mol.mol}^{-1}$).

VIII.3.3. Influence du débit de la solution de peroxyde d'hydrogène

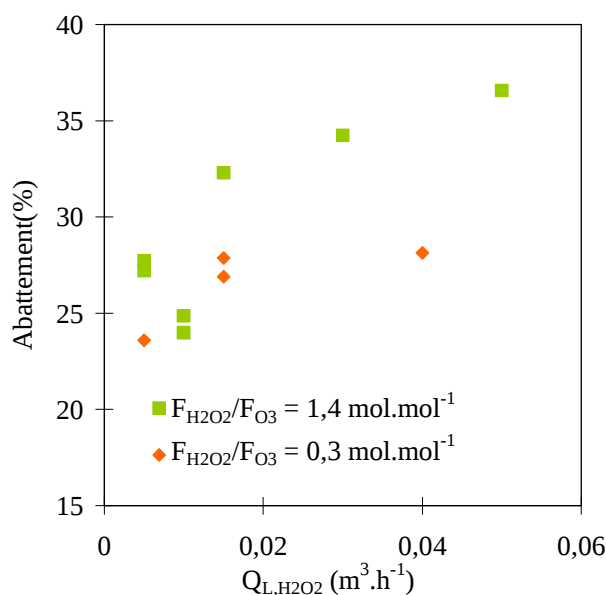


Figure 62. Évolution de l'abattement du DMDS en fonction du débit de la solution de peroxyde d'hydrogène ($Q_G = 28 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{L,O_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $[DMDS]_{G,e} = 5 \text{ ppmv}$, $[O_3]_{L,e} = 15,1 \text{ mg.L}^{-1}$, $F_{H_2O_2}/F_{O_3} \text{ entrant} = 1,4 \text{ mol.mol}^{-1}$).

Le débit de la solution de peroxyde d'hydrogène conditionne la qualité du mélange entre O_3 et H_2O_2 mais aussi la dilution globale des espèces à débit d'ozone fixe. En outre, l'augmentation du débit de

peroxyde d'hydrogène permet d'augmenter le rapport L/G dans le laveur et donc de favoriser l'absorption du DMDS et la désorption de l'ozone.

L'influence du débit de peroxyde d'hydrogène a été étudiée pour des rapports molaires des flux d' H_2O_2 et d' O_3 constants de $1,4 \text{ mol.mol}^{-1}$ et de $0,3 \text{ mol.mol}^{-1}$. Lorsque le débit de peroxyde d'hydrogène croît, le débit total, et donc le taux d'absorption, croissent ce qui se traduit par une augmentation de l'abattement. Néanmoins, à faible $Q_{\text{L,H}_2\text{O}_2}$ une diminution est observée lorsque le débit passe de 5 à 10 L.h^{-1} (Figure 62). Il est fort probable que des problèmes d'homogénéisation existent compte tenu de la différence importante entre le débit de peroxyde d'hydrogène et le débit d'ozone.

VIII.4. TRAÇAGE DES RADICAUX DANS LE LAVEUR

VIII.4.1. Introduction

Afin d'évaluer la production de radicaux lors du mélange des solutions de H_2O_2 et d' O_3 dans le laveur, des expériences témoins ont été réalisées sans DMDS afin de mesurer la consommation de l'acide parachlorobenzoïque (pCBA) en fonction des différentes conditions opératoires (pH, concentrations initiales d'ozone et de peroxyde d'hydrogène et débit de la solution de peroxyde d'hydrogène). Le pCBA est couramment employé en tant que traceur de radicaux [Elovitz et Von Gunten, 1999 ; Elovitz et al., 2000 ; Acero et Von Gunten, 2001]. Le pCBA est dilué dans la solution de peroxyde d'hydrogène avec une concentration initiale dans le bidon variant de 2 à 10 mg.L^{-1} . Après dilution avec la solution d'ozone dans le laveur, la concentration n'excède pas 1 mg.L^{-1} . La technique d'analyse employée (UPLC-MS-MS) permet de mesurer des concentrations en pCBA en sortie supérieure à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ sans préconcentration. Les prélèvements en sortie du laveur sont effectués directement dans un bécher contenant du thiosulfate de sodium afin de stopper immédiatement les réactions. La projection du liquide par le gaz à haute vitesse dans le bécher permet de limiter le temps de résidence supplémentaire engendré par le prélèvement. Compte tenu de la position du robinet de prélèvement par rapport à l'entrée du laveur et de la longueur que le liquide doit parcourir pour atteindre le fond du bécher, nous avons estimé la longueur équivalente de conduite à 0,7 m au lieu des 0,315 m du contacteur.

VIII.4.2. Influence des concentrations d'entrée d'ozone et de peroxyde d'hydrogène

L'abattement du pCBA en phase liquide croît très nettement avec la concentration en peroxyde d'hydrogène lorsque la concentration de ce dernier est inférieure à 10 mg.L^{-1} (Figure 63). L'abattement atteint ensuite un palier et reste constant voire diminue légèrement. La forte dégradation du pCBA malgré le faible temps de séjour met en évidence la formation importante de radicaux en solution. Dans la première partie de la courbe, l'influence de la concentration d'ozone reste faible car c'est la quantité d'anion

hydroperoxyde (et donc de peroxyde d'hydrogène) qui limite l'initiation de la décomposition de l'ozone. Cependant, en excès de peroxyde d'hydrogène, l'abattement croît logiquement avec la concentration en ozone dissous.

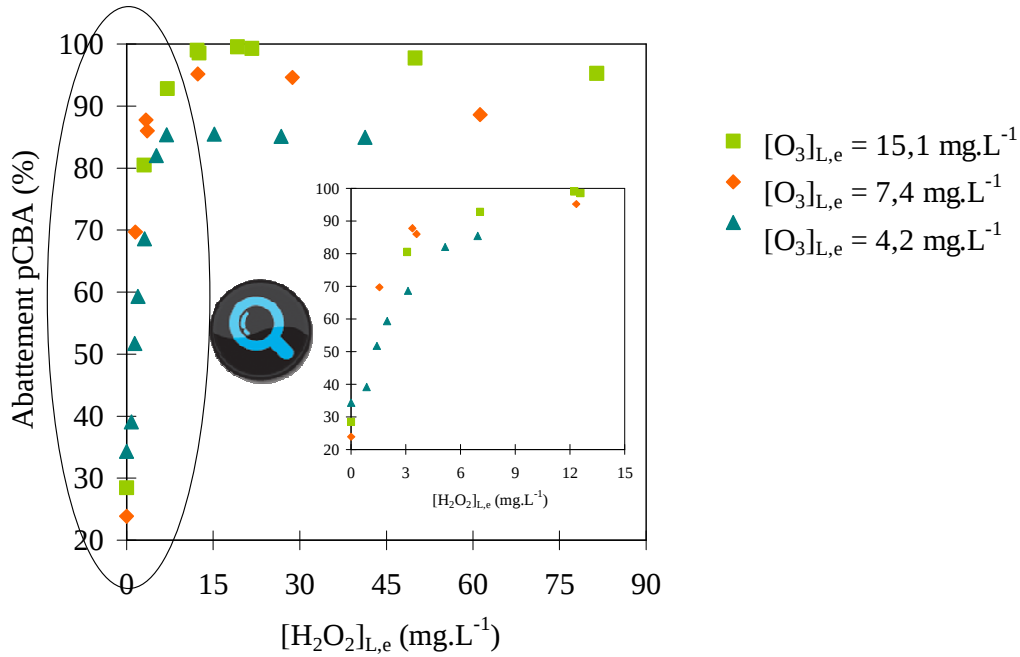


Figure 63. Abattement du pCBA en fonction de la concentration d'entrée en peroxyde d'hydrogène pour différentes concentrations d'entrée d'ozone ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{L,H_2O_2} = 15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{L,O_3} = 85 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{pH} = 8$). Les concentrations indiquées sont calculées après dilution des deux solutions.

D'après l'équation (37), l'évolution de la concentration en radicaux hydroxyles entre l'entrée et la sortie du laveur peut être reliée directement à l'abattement du pCBA (Eff_{pCBA}) ou plus simplement au rapport de la concentration finale ($[\text{pCBA}]_{L,s}$) sur la concentration initiale du pCBA ($[\text{pCBA}]_{L,e}$):

$$\int_{t_{\text{entrée}}}^{t_{\text{sortie}}} [\text{HO}^\circ] dt = \frac{1}{k_{\text{pCBA}/\text{HO}^\circ}} \ln \left(\frac{[\text{pCBA}]_{L,s}}{[\text{pCBA}]_{L,e}} \right) \quad (\text{Éq. 134})$$

Il est évident que le profil de concentration de HO° évolue dans l'axe de l'écoulement. Toutefois, une moyenne de cette concentration peut être obtenue en considérant le temps de séjour du liquide entre l'entrée du laveur et le point de prélèvement ($\tau = 40 \text{ ms}$ estimé d'après la longueur équivalente) :

$$\overline{[\text{HO}^\circ]} = \frac{1}{\tau \cdot k_{\text{pCBA}/\text{HO}^\circ}} \ln \left(\frac{[\text{pCBA}]_{L,s}}{[\text{pCBA}]_{L,e}} \right) \quad (\text{Éq. 135})$$

Le R_{ct} peut être déduit en divisant l'équation précédente par la moyenne logarithmique de la concentration en ozone dissous:

$$R_{ct} = \frac{[\overline{HO^\bullet}]}{[O_3]} = \frac{1}{\tau \cdot k_{pCBA/HO^\bullet}} \ln \left(\frac{[pCBA]_{L,s}}{[pCBA]_{L,e}} \right) \frac{\ln([O_3]_{L,e}/[O_3]_{L,s})}{([O_3]_{L,e} - [O_3]_{L,s})} \quad (\text{Éq. 136})$$

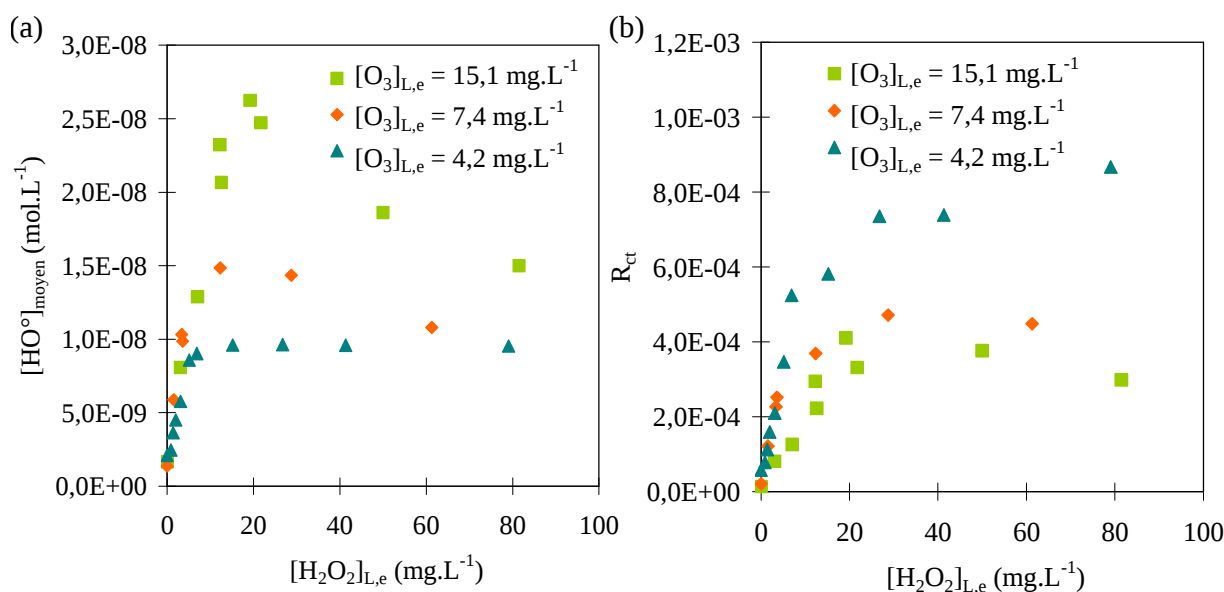


Figure 64. (a) Concentration moyenne en radicaux hydroxyyles pour différentes concentrations d'entrée d'ozone.

(b) R_{ct} en fonction de la concentration d'entrée en peroxyde d'hydrogène pour différentes concentrations d'entrée en ozone.

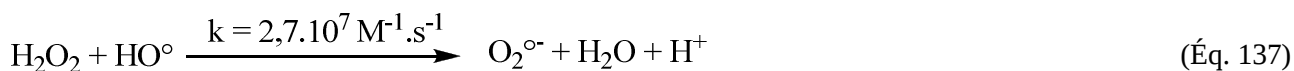
Les concentrations indiquées sont calculées après dilution des deux solutions dans le laveur.

$$(Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}, Q_{L,H_2O_2} = 15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}, Q_{L,O_3} = 85 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}, \text{pH} = 8).$$

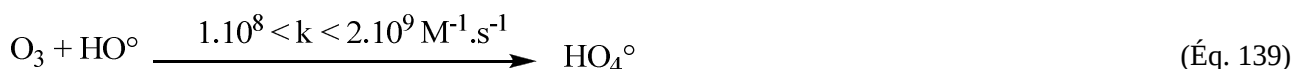
La Figure 64 démontre que les concentrations en radicaux hydroxyyles et le R_{ct} mis en jeu sont nettement supérieurs à ceux rencontrés habituellement en traitement de l'eau (10^{10} - 10^{12} L.mol⁻¹.s⁻¹ pour la concentration et 10^{-8} pour le R_{ct}). Toutefois, ces résultats ne sont pas aberrants dans la mesure où des travaux récents ont mis en évidence que la concentration en radicaux hydroxyyles au bout de 350 ms d'ozonation est bien plus élevée que celle extrapolée par le passé à partir d'une cinétique de pseudo-premier ordre [Buffle et al., 2006a]. Durant l'étape d'initiation, la décomposition de l'ozone suit une loi du type puissance. De même, le R_{ct} , qui est constant après l'étape d'initiation, est en réalité très élevé (1 à $5 \cdot 10^{-6}$) pendant les premières centaines de millisecondes. Dans notre cas, le temps de séjour et donc la durée de la manipulation sont encore plus courts (≈ 40 ms). Il n'est donc pas surprenant que la concentration moyenne et le R_{ct} moyen mesurés soient très élevés, favorisant ainsi la voie radicalaire.

Compte tenu du temps de séjour très faible mis en jeu, la modélisation du processus de génération des radicaux est très complexe et dépend de phénomènes hydrodynamiques, du fait du mélange des deux solutions et du stripping de l'ozone, et chimiques (réactions d'initiation, propagation et terminaison) en régime transitoire. L'équation classiquement utilisée pour calculer $[HO^\bullet]$ en fonction des conditions opératoires n'est donc pas applicable ici, et ce d'autant plus que nous n'avons accès qu'à une concentration

moyenne dans le laveur [Glaze et Kang, 1989 ; Beltrán, 2004]. Pour les faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène, l'augmentation de cette concentration permet d'accroître le rendement d'initiation de la réaction radicalaire. Toutefois, à forte concentration, on observe une diminution ou stagnation de la concentration moyenne des radicaux hydroxyles. Or, il n'est pas possible que la quantité de radicaux générée soit inférieure, ce qui signifie que c'est donc la disponibilité de ces radicaux vis-à-vis du pCBA qui est inférieure. L'hypothèse la plus probable est que l'excès de peroxyde d'hydrogène et d'anions hydroperoxydes entre en compétition avec le pCBA et réagit avec les radicaux [Glaze et Kang, 1989] :



Bien que ces réactions ne soient pas des réactions de terminaison mais de propagation, compte tenu du faible temps de séjour hydraulique mis en jeu, elles limitent la disponibilité des radicaux pour le pCBA. Outre H_2O_2 et HO_2^- , l'ozone lui-même peut théoriquement induire une compétition en consommant des radicaux à travers la réaction [Staehelin et al., 1984] :



La valeur de la constante cinétique est sujette à discussion et varierait entre $1 \cdot 10^8$ et $2 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Von Gunten, 2003].

VIII.4.3. Influence du pH

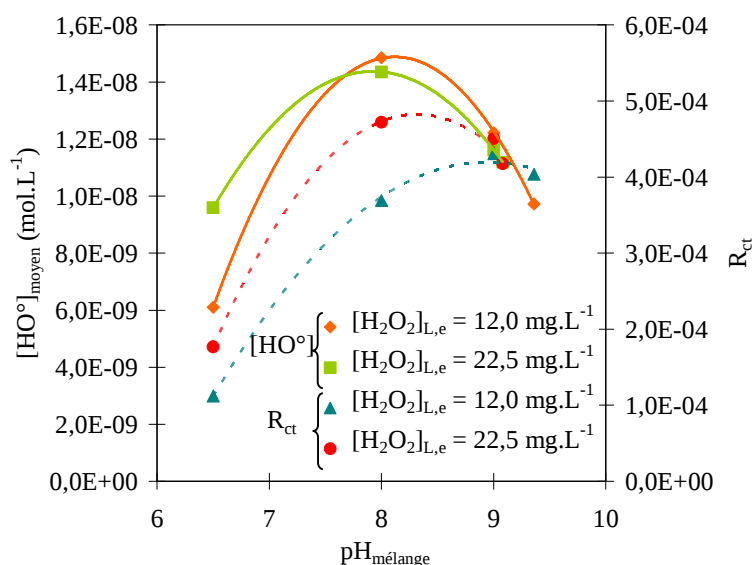


Figure 65. Concentration moyenne en radicaux hydroxyles et R_{ct} en fonction du pH pour deux concentrations d'entrée en peroxyde d'hydrogène. Les concentrations indiquées sont calculées après dilution des deux solutions.

($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{L,\text{H}_2\text{O}_2} = 15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $Q_{L,\text{O}_3} = 85 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_{L,e} = 15,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

L'influence du pH sur la concentration moyenne en radicaux et le R_{ct} est similaire à celle de la concentration en peroxyde d'hydrogène (Figure 65). À pH acide, l'augmentation du pH favorise l'initiation de la décomposition de l'ozone et la formation de radicaux. Pour un gain d'1,5 unité de pH (6,5 à 8), la concentration initiale en anions hydroperoxydes en phase aqueuse est multipliée par 30. On constate que la quantité de radicaux formés n'est pas pour autant multipliée par 30 mais seulement par un facteur de 1,5 ou 2 selon la concentration en peroxyde d'hydrogène, ce qui justifie l'inertie de l'abattement du DMDS avec le pH observée sur la Figure 61. Compte tenu du très faible temps de séjour, la vitesse de la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène en anion hydroperoxyde doit probablement limiter la formation des radicaux à pH = 8. Beltrán (2004) reporte une valeur de la constante cinétique de dissociation de H_2O_2 en HO_2^- de $0,25\ s^{-1}$:



Ainsi, pour un pH de 8, une concentration du peroxyde d'hydrogène de $20\ mg.L^{-1}$ et une concentration de l'ozone de $15\ mg.L^{-1}$, la vitesse de consommation des anions hydroperoxydes par la réaction d'initiation est de $10^{-4}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$. Parallèlement, la vitesse de dissociation du peroxyde d'hydrogène est de $1,5.10^{-4}\ mol.L^{-1}.s^{-1}$. Les deux vitesses sont du même ordre de grandeur démontrant la complexité du système mis en œuvre.

Pour $pH > 8$, la concentration moyenne en radicaux diminue avec le pH, en raison des phénomènes de compétition favorisés avec le pH. L'hypothèse la plus réaliste est que l'anion hydroperoxyde inhibe la dégradation du pCBA en réagissant avec les radicaux formés. A pH élevé, à la fois le R_{ct} et $[HO^\circ]$ sont indépendants de la concentration initiale en peroxyde ce qui peut s'expliquer par un équilibre entre initiation et compétition. Ces essais démontrent clairement qu'un pH de 8 est bien le plus favorable pour optimiser la concentration radicalaire et l'oxydation du DMDS.

VIII.4.4. Influence du débit de peroxyde d'hydrogène

L'influence du débit de peroxyde d'hydrogène a été testée pour un débit d'ozone fixe ($85\ L.h^{-1}$) avec à chaque fois une concentration en ozone dissous dans la solution d'ozone (avant dilution) identique ($17,9\ mg.L^{-1}$; Figure 66). Le rapport molaire du flux d' H_2O_2 entrant sur celui d'ozone est fixe, ce qui signifie que le produit de $[H_2O_2]_{L,e}$ et Q_{L,H_2O_2} et donc $F_{H_2O_2}/F_{O_3}$ sont constants.

Lorsque le débit de peroxyde d'hydrogène augmente, la concentration moyenne en radicaux diminue malgré un R_{ct} constant à partir de $15\ L.h^{-1}$. Cela démontre qu'au-dessus d'un certain débit, la qualité du mélange n'influence pas la formation des radicaux. En revanche, la dilution supérieure entraîne une diminution de la concentration moyenne de l'ozone et par voie de conséquence des radicaux hydroxyles. Ainsi, pour un débit total donné, il convient de maximiser le rapport du débit de la solution d'ozone sur le

débit de la solution de peroxyde d'hydrogène tout en respectant un rapport minimum pour assurer un mélange correct des deux solutions (Figure 62).

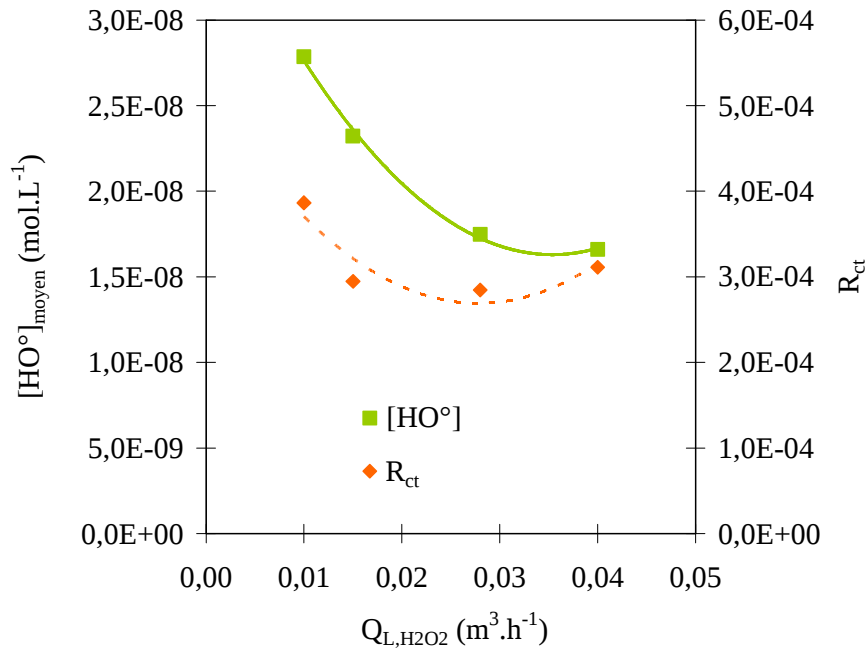


Figure 66. Concentration moyenne en radicaux hydroxyle et R_{ct} en fonction du débit de la solution de peroxyde d'hydrogène ($Q_G = 32,5 Nm^3.h^{-1}$, $Q_{L,O_3} = 85 L.h^{-1}$, $pH = 8$, $F_{H_2O_2}/F_{O_3} = 1,2 mol.mol^{-1}$ avec $[O_3]_L = 17,9 mg.L^{-1}$ dans la solution d'ozone).

VIII.4.5. Cohérence avec l'abattement du DMDS observé

Théoriquement, deux voies d'oxydation du DMDS dans le laveur sont imaginables, une directe par l'ozone moléculaire et une indirecte par les radicaux. Le nombre de Hatta global au carré est donc la somme des deux nombres de Hatta relatifs au carré (Éq. 17) évalués en considérant des cinétiques de second ordre :

$$Ha^2 = Ha_{O_3}^2 + Ha_{HO^\circ}^2 = \frac{D_{DMDS,eau}}{k_L^2} (4k_{DMDS,O_3} \overline{[O_3]} + k_{DMDS,HO^\circ} \overline{[HO^\circ]}) \quad (\text{Éq. 141})$$

$$Ha = \sqrt{\frac{D_{DMDS,eau}}{k_L^2} \overline{[O_3]} (4k_{DMDS,O_3} + k_{DMDS,HO^\circ} R_{ct})} \quad (\text{Éq. 142})$$

Le nombre Z (Concentration-Diffusion) correspondant est le maximum des nombres Z associé à chaque réactif :

$$\overline{Z_{HO^\circ}} = \frac{D_{HO^\circ,eau} \overline{[HO^\circ]}}{D_{DMDS,eau} \overline{[DMDS]}^*} \quad (\text{Éq. 143})$$

$$\overline{Z_{O_3}} = \frac{D_{O_3} \overline{[O_3]}}{4 \cdot D_{DMDS,eau} \overline{[DMDS]}^*} \quad (\text{Éq. 144})$$

Le coefficient de diffusion du radical HO° est une donnée difficilement déterminable compte tenu qu'en général son temps de diffusion est inférieur à son temps de réaction. Toutefois, Foussard et Debellefontaine (2001) proposent de prendre une valeur de l'ordre de $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à partir de corrélations empiriques. La concentration des radicaux hydroxyles étant environ 5000 fois plus faible que celle de l'ozone, $\overline{Z_{\text{O}_3}} \gg \overline{Z_{\text{HO}^\circ}}$. D'après les résultats de traçage, pour $F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3} = 1,4 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec $[\text{O}_3]_{\text{L,e}} = 15\text{-}15,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, le R_{ct} est égal à $3 \cdot 10^{-4}$ (Figure 64 (b)). De plus, $[\overline{\text{O}_3}] = 3,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour $k_L = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ à $28 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, on en déduit que :

$$Ha = \sqrt{3,55 \cdot 10^{-6} \left(4 \times 1,1 \cdot 10^6 + 1,7 \cdot 10^{10} \times 3 \cdot 10^{-4} \right)} = 5,8 \quad (\text{Éq. 145})$$

$$Z = \overline{Z_{\text{O}_3}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-9} \times 3,2 / 48000}{4 \times 0,9 \cdot 10^{-9} \times 3,8 \cdot 10^{-6}} = 8,3 \quad (\text{Éq. 146})$$

Le nombre Z est du même ordre de grandeur que Ha . De l'équation (133), nous pouvons déduire que le facteur d'accélération correspondant à l'abattement maximal de la Figure 60 (33%) vaut 3,5 ce qui est proche du Ha calculé par l'équation (145). Tout le DMDS est donc consommé dans le film. L'équation (145) démontre que les nombres de Hatta pour l'ozone et HO° sont du même ordre de grandeur et que donc les deux réactions cohabitent dans le film. La consommation en radicaux dans le film est totale et sa concentration tombe à 0 compte tenu du très faible Z associé (réaction instantanée, cas "g" de l'Annexe 1). Par contre, il va subsister de l'ozone dissous dans le film (réaction rapide, cas "e" de l'Annexe 1).

À partir de ces constatations, l'analyse de la Figure 60 devient plus aisée. Lorsque la concentration de peroxyde d'hydrogène croît à faible $F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3}$, l'initiation de la décomposition de l'ozone est favorisée et la concentration en radicaux hydroxyles croît sans trop diminuer la concentration de l'ozone dissous. Les deux voies d'oxydation cohabitent avec un nombre de Hatta global supérieur à 3. La présence d'ozone dissous permet de plus de conserver un nombre Z élevé. Ainsi, le facteur d'accélération est supérieur à un, permettant d'améliorer l'abattement du DMDS.

Cependant, lorsqu'on continue d'accroître la quantité de peroxyde, la concentration en radicaux hydroxyles n'augmente plus en solution mais en revanche, la concentration en ozone dissous diminue de manière importante compte tenu de sa consommation par l'anion hydroperoxyde et les radicaux hydroxyles eux-mêmes. La voie d'oxydation directe du DMDS est donc défavorisée. Le nombre de Hatta peut être toujours potentiellement élevé (> 1), bien que difficilement calculable en raison des différentes réactions de compétition. En revanche, dans ce cas, comme la concentration en ozone dissous est faible, le nombre Z diminue fortement et le coefficient d'accélération est donc égal à un. Cela justifie alors la diminution de l'abattement pour les rapports $F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3}$ élevés.

La modélisation globale du phénomène reste néanmoins très complexe car l'oxydation du DMDS est réalisée dans le film gaz-liquide alors que les radicaux issus de la décomposition de l'ozone sont formés

probablement dans le sein du liquide. Au sein du liquide, ces radicaux et l'ozone sont impliqués dans diverses réactions (avec H_2O_2 , HO_2^- et entre eux-mêmes) qui entravent la diffusion de ces espèces vers le film pour aller consommer le DMDS. La disponibilité des oxydants pour le DMDS est donc réduite, et il n'est pas possible de manière simple d'intégrer ces données pour construire un modèle permettant de décrire l'abattement du DMDS par oxydation avancée.

VIII.4.6. Consommation des réactifs

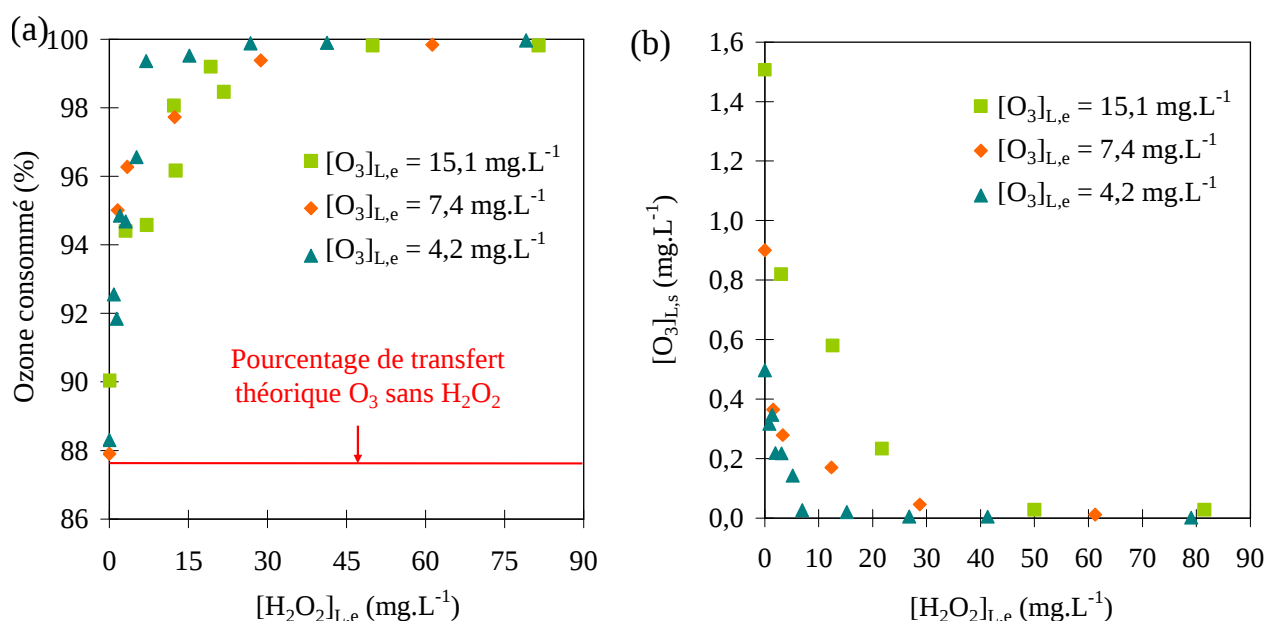


Figure 67. (a) Pourcentage d'ozone consommé en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}}$ pour différentes $[\text{O}_3]_{\text{L,e}}$

(b) $[\text{O}_3]_{\text{L,s}}$ en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}}$ pour différentes $[\text{O}_3]_{\text{L,e}}$

($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{\text{L,H}_2\text{O}_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{\text{L,O}_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $\text{pH} = 8$).

Pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}} = 0$, le pourcentage d'ozone « consommé » (calculé par la différence des concentrations entrée-sortie dans le liquide) est égal au pourcentage calculé par l'équation (125) relative à la désorption de l'ozone (Figure 67 (a)). Lorsque $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}}$ croît, le pourcentage d'ozone consommé augmente car la réaction chimique se superpose à la désorption. La concentration en ozone dissous en sortie du laveur diminue rapidement et tend vers 0 pour les $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}}$ élevées (Figure 67 (b)). Cela confirme que la concentration moyenne en ozone dissous diminue lorsque $F_{\text{H}_2\text{O}_2}/F_{\text{O}_3}$ croît.

De même, lorsque le pH croît, l'ozone est consommé plus rapidement et sa concentration tend vers 0 en sortie du laveur (Figure 68).

En revanche, la Figure 69 démontre que la consommation du peroxyde d'hydrogène reste faible quelle que soit sa concentration et celle de l'ozone. Cela est cohérent compte tenu du fait que sa consommation est majoritairement liée à la réaction d'initiation de décomposition de l'ozone. Or, une part importante de l'ozone est désorbée et ne réagit pas, ce qui limite la consommation de H_2O_2 .

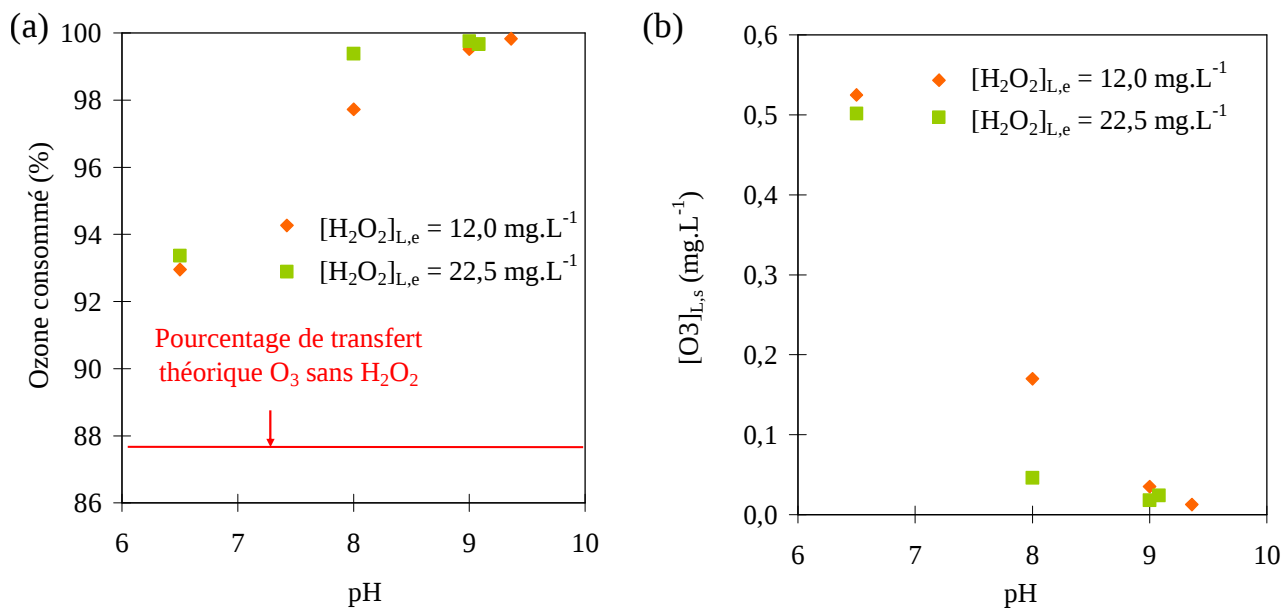


Figure 68. (a) Pourcentage d'ozone consommé en fonction du pH pour deux $[H_2O_2]_{L,e}$.

(b) $[O_3]_{L,s}$ en fonction du pH pour deux $[H_2O_2]_{L,e}$.

($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{L,H_2O_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{L,O_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $[O_3]_{L,e} = 15,1 \text{ mg.L}^{-1}$).

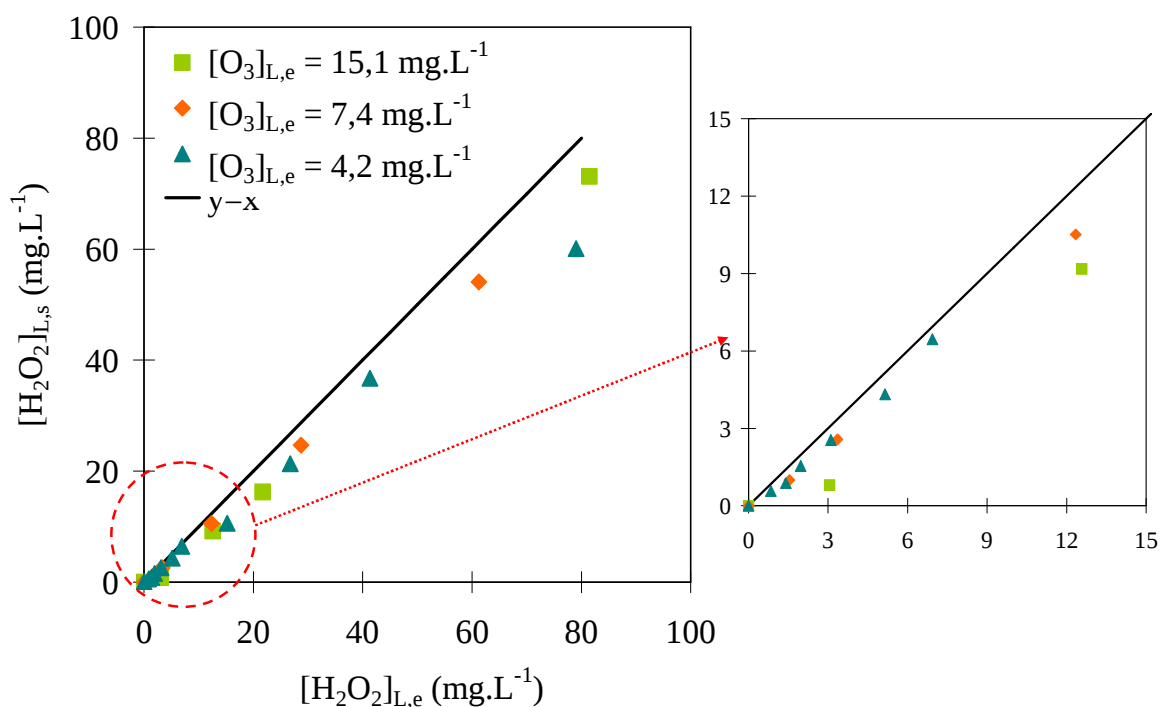


Figure 69. $[H_2O_2]_{L,s}$ en fonction de $[H_2O_2]_{L,e}$ pour différentes concentrations d'entrée en ozone

($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_{L,H_2O_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$, $Q_{L,O_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $pH = 8$).

VIII.5. CONCLUSION SUR LE MODE 3

Le mode 3 de mise en œuvre des réactifs permet d'améliorer significativement l'abattement du DMDS en dissociant les étapes du transfert de l'ozone et de formation des radicaux. Le transfert de l'ozone en colonne à bulles permet de maximiser la concentration en ozone dissous avant introduction dans le laveur. Ensuite, dans le laveur, le mélange des solutions d'ozone et de peroxyde d'hydrogène **permet d'obtenir des concentrations en radicaux hydroxyles bien supérieures à celles couramment rencontrées**. Concrètement, à doses d'ozone et peroxyde d'hydrogène identiques, le mélange de deux solutions de chaque oxydant permet d'oxyder bien plus rapidement un composé (ex : toluène [Kuo et Chen, 1996]) que dans le cas où l'ozone est transféré dans la solution d' H_2O_2 (ex : phénol [Esplugas et al., 2002], TCE/PCE [Hirvonen et al., 1996], dibutylsulfide [Popiel et al., 2008], etc.). L'étape du transfert ralentit donc la cinétique globale.

Le DMDS est à la fois oxydé par l'ozone et les radicaux hydroxyles dans le film liquide pour un pH de 8 et un ratio $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{F}_{\text{O}_3}$ moyen. Cependant, la quantité de radicaux est largement en défaut par rapport à la quantité de DMDS transféré. Concrètement, la concentration en radicaux tend vers 0 dans le film liquide. **Ainsi, les radicaux hydroxyles contribuent à l'oxydation du DMDS mais ne permettent pas d'accélérer le transfert**. L'ozone, quant à lui permet d'accélérer le transfert car il est en concentration suffisante, d'où l'intérêt de respecter un pH de 8 et un ratio $\text{F}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{F}_{\text{O}_3}$ moyen afin de limiter la consommation de l'ozone dans le laveur.

Ainsi, pour des COV réfractaires à l'oxydation par l'ozone, il n'y aura pas suffisamment de radicaux formés pour accélérer le transfert (réaction instantanée). **L'intérêt de l'oxydation sera alors de consommer tout ou partie des COV transférés afin de maintenir un gradient de transfert dans le laveur.**

IX. CONCLUSION

Les corrélations développées initialement par Sanchez (2006) pour décrire l'hydrodynamique et le transfert de masse du procédé de lavage chimique compact Aquilair PlusTM de laboratoire ont été réécrites et confirment de bonnes capacités de transfert pour une consommation énergétique modérée. L'objectif principal de cette partie était de développer un procédé couplant le procédé Aquilair PlusTM avec le procédé peroxone. Le polluant test sélectionné était le DMDS. Des essais préliminaires de cinétiques d'oxydation compétitives ont permis de déterminer la constante cinétique ($k_{\text{DMDS/O}_3} = 1,1.10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et la stœchiométrie de la réaction d'ozonation du DMDS. Les essais d'abattement dans l'eau du réseau sans réactif ont mis évidence les difficultés à traiter cette molécule en raison de sa solubilité très faible.

Plusieurs configurations de transfert de l'ozone dans la solution de lavage ont été testées. La solution la plus pertinente consiste à injecter simultanément en tête du laveur une solution de peroxyde d'hydrogène et une solution d'ozone dissous. Sans addition de peroxyde d'hydrogène, l'emploi d'ozone dans la solution de lavage suffit pour accélérer le transfert du DMDS. **L'ajout de peroxyde d'hydrogène s'avère pertinent car celui-ci permet de favoriser la voie radicalaire d'oxydation du DMDS et ainsi d'accroître l'abattement du DMDS.** Néanmoins, des conditions chimiques optimales doivent être respectées pour que l'apport du peroxyde d'hydrogène soit intéressant : un pH de 8 et un rapport des flux molaires de H_2O_2 et d' O_3 de l'ordre de 1 à 2 mol.mol⁻¹. Le DMDS est complètement consommé dans le film liquide à la fois par l'ozone et par les radicaux hydroxyles. Cependant, les radicaux hydroxyles restent largement en défaut par rapport au DMDS. Des essais de traçage des radicaux ont permis de faciliter l'analyse des résultats et ont confirmé la génération de radicaux à une concentration beaucoup plus élevée que celle habituellement rencontrée dans la littérature lorsque l'ozone est transféré dans la solution de peroxyde d'hydrogène.

Néanmoins, l'analyse des consommations de réactifs met en évidence plusieurs inconvénients notables pour le procédé. **Tout d'abord, l'ozone est majoritairement désorbé en phase gazeuse au lieu de réagir avec le DMDS et/ou le H_2O_2 .** Ainsi, une part élevée de l'ozone transféré précédemment en phase aqueuse n'est pas utilisé directement ou indirectement pour l'oxydation du DMDS. Cet ozone se retrouve par la suite dans le gaz traité ce qui pose des problèmes économiques, la production d'ozone étant coûteuse (consommation d'eau de refroidissement, d'énergie électrique et d'oxygène) et d'ordre sanitaire, puisque des concentrations élevées en ozone sont alors mesurées dans l'air traité (plusieurs dizaines de mg.m⁻³). Le peroxyde d'hydrogène, quant à lui, est faiblement consommé dans le laveur et reste dans la solution de lavage. Enfin, malgré tous ces efforts, l'abattement du DMDS reste faible (< 40 %).

Tous ces essais ont été réalisés sans recirculation de la solution de lavage ; or, le premier niveau d'intérêt du lavage chimique est de permettre de recycler la solution de lavage en la renvoyant en tête de laveur. Dans le chapitre IV, la recirculation de la solution de lavage va donc être mise en place. L'influence du résiduel d' H_2O_2 en sortie du laveur sur le transfert de l' O_3 sera appréhendée. Enfin, différents COV représentatifs des émissions caractéristiques du compostage ou du séchage des boues seront étudiés.

CHAPITRE IV - MISE EN PLACE DU PROCÉDÉ SEMI-CONTINU : RECYCLAGE DE LA SOLUTION DE LAVAGE

I. INTRODUCTION

Le procédé de lavage chimique compact Aquilair PlusTM a démontré un potentiel certain pour l'épuration de molécules odorantes [Sanchez, 2006]. Les bonnes caractéristiques de transfert, principalement dans la phase gazeuse mais aussi dans la phase liquide, ainsi que l'aire interfaciale élevée permettent d'atteindre des performances de traitement supérieures à 90% pour les composés hydrophiles (cas de l'ammoniac) et même pour certains composés hydrophobes avec l'appui d'une réaction chimique rapide dans le film liquide (cas de H₂S en présence d'hypochlorite de sodium).

De nombreuses sources (compostage, séchage thermique des boues, élevage, etc.) émettent des nuisances olfactives composées d'un cocktail de COV de natures chimiques très différentes (de hydrophiles comme les Acides Gras Volatils à hydrophobes comme les composés soufrés réduits ; acides, neutres ou basiques) et généralement assez peu concentrés. Ainsi, un panel de COV, caractéristiques du compostage en terme de fréquence d'apparition et de concentration (Tableau 21), a été sélectionné pour tester le procédé développé [Cabrol, 2006]. Le lavage chimique de tels effluents doit être réalisé avec un oxydant non sélectif et très réactif. Le radical hydroxyle possède ces propriétés. Pour générer ces radicaux en solution, la solution *a priori* la plus économique, la plus efficace et la plus simple à mettre en œuvre et à intégrer avec une étape de lavage chimique, repose sur l'utilisation du procédé peroxone couplant l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

COV	Triméthylamine	1-butanol	Butanal	2-butanone	Acide butyrique	Diméthyldisulfure
Acronyme	TMA	BTOL	BTA	MEC	AB	DMDS
M (g.mol⁻¹)	59,11	74,12	72,11	72,11	88,11	94,19
ρ à 20°C (kg.m⁻³)	0,860 (50:50 m/m)	0,810 (pur)	0,817 (pur)	0,805 (pur)	0,960 (pur)	1,062 (pur)
pKa (25 °C)	9,8	Sans objet	Sans objet	Sans objet	4,81	Sans objet
T_{eb} (°C)	2,87	117	75	79,6	162	108
H à 25 °C (Pa.m³.mol⁻¹)^a	10,4	0,9	12,65	5,3	0,052	104
^fD_{i,air} (m².s⁻¹)	1,01.10 ⁻⁵	0,88.10 ⁻⁵	0,90.10 ⁻⁵	0,90.10 ⁻⁵	0,85.10 ⁻⁵	0,86.10 ⁻⁵
^fD_{i,eau} (m².s⁻¹)	0,92.10 ⁻⁹	0,85.10 ⁻⁹	0,88.10 ⁻⁹	0,88.10 ⁻⁹	0,83.10 ⁻⁹	0,85.10 ⁻⁹
Seuil olfactif (ppmv)^b	3,2.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻²	0,67.10 ⁻³	0,44	0,19.10 ⁻³	2,2.10 ⁻³
k_{O3} (L.mol⁻¹.s⁻¹)	4,1.10 ⁶ ^d	0,58	3,6 ^c	0,07 ^c	6,10 ⁻³ ^d	1,1.10 ⁶
^ek_{OH[•]} (L.mol⁻¹.s⁻¹)	1,3.10 ¹⁰	4,2.10 ⁹	3,9.10 ⁹	9,0.10 ⁸	2,2.10 ⁹	1,7.10 ¹⁰

^a [Sander, 1999]; ^b [Nagata, 2003], ^c [Hoigne et Bader, 1983a], ^d [Hoigne et Bader, 1983b], ^e [Buxton et al., 1988], ^f [Roustan, 2003]

Tableau 21. Principales propriétés physiques des COV sélectionnés. Les coefficients de diffusion dans l'air et l'eau ($D_{i,air}$ et $D_{i,eau}$) sont calculés respectivement d'après les relations de Fuller et al. ainsi que Hayduk et Laudi [Roustan, 2003].

Dans le chapitre III, différentes mises en œuvre de ces réactifs en association avec le lavage chimique compact ont été testées pour le traitement du DMDS. La solution retenue consiste à assurer le transfert de l’ozone dans l’eau dans un contacteur dédié puis à injecter cette solution dans le haut du laveur en parallèle d’une solution de peroxyde d’hydrogène. Les résultats ont démontré une amélioration du traitement du DMDS grâce aux radicaux hydroxyles formés, sous réserve de respecter certaines conditions chimiques. Celles-ci permettent de favoriser la formation des radicaux tout en limitant les effets de compétition. Toutefois, cette accélération du transfert est limitée par la capacité de production des radicaux en solution.

Dans le cas du DMDS, les cinétiques de réaction avec les radicaux hydroxyles ($1,7 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et l’ozone ($1,1 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) sont très élevées. En association avec l’ozone, la dégradation du DMDS est complète dans le film liquide. **Dans quelle mesure est-il alors possible d’améliorer le transfert de polluants moins réactifs vis-à-vis de l’ozone et des radicaux hydroxyles ? De plus, la dégradation de ce type de composé sera-t-elle totale dans le laveur ? Si cela n’est pas le cas et/ou si des sous-produits significatifs sont formés, la régénération de la solution de lavage sera-t-elle efficace dans le pied de cuve du procédé ?**

De plus, les essais ont permis de pointer du doigt deux inconvénients majeurs. Une grande majorité de l’ozone introduit dans le haut du laveur est désorbée (de 85% à 99,5% dans les conditions opératoires étudiées) et n’est donc pas mise à profit pour la génération de radicaux en plus de polluer l’air traité. Pour autant, pour assurer une génération de radicaux suffisante dans le laveur, il est nécessaire de maximiser la dissolution de l’ozone. Tout ceci représente un coût de fonctionnement élevé. **Une réduction de la concentration de l’ozone en ozone dissous en entrée est-elle envisageable pour diminuer la pollution de l’air traité sans trop compromettre la dégradation des composés transférés ?** Parallèlement, une majorité du peroxyde d’hydrogène (environ 80%) n’est pas décomposée par l’ozone et reste dans la solution de lavage. **Comment va interagir ce résiduel en aval dans la colonne à bulles où l’ozone est dissous ?**

L’étape suivante du développement consiste à mettre en place la recirculation de la solution de lavage dans un procédé semi-continu. C’est l’objectif de ce chapitre IV où nous allons essayer de trouver des réponses à toutes ces interrogations. Ainsi, après avoir présenté le pilote développé, la Distribution du Temps de Séjour (DTS) dans la colonne à bulles permettant d’assurer le transfert de l’ozone sera caractérisée. Une étape importante consistera à étudier l’impact sur le transfert de l’ozone d’un résiduel de peroxyde d’hydrogène en entrée de la colonne à bulles. Enfin, le traitement en continu des différents COV sélectionnés sera étudié en fonction de différentes conditions opératoires. Un effort sera fait pour identifier et quantifier les sous-produits formés.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1. PRÉSENTATION DU PILOTE DE TRAITEMENT

Le pilote de laboratoire a été développé et construit de façon à répondre à des objectifs de sécurité, de fiabilité et de confort d'utilisation. Il a été dimensionné pour traiter jusqu'à $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'air avec un débit liquide dans le laveur de 30 à $150 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Le cœur du procédé est bâti sur un châssis à roulettes (Figures 70 et 71). Le procédé fonctionne en semi-continu avec une recirculation de la solution de lavage.

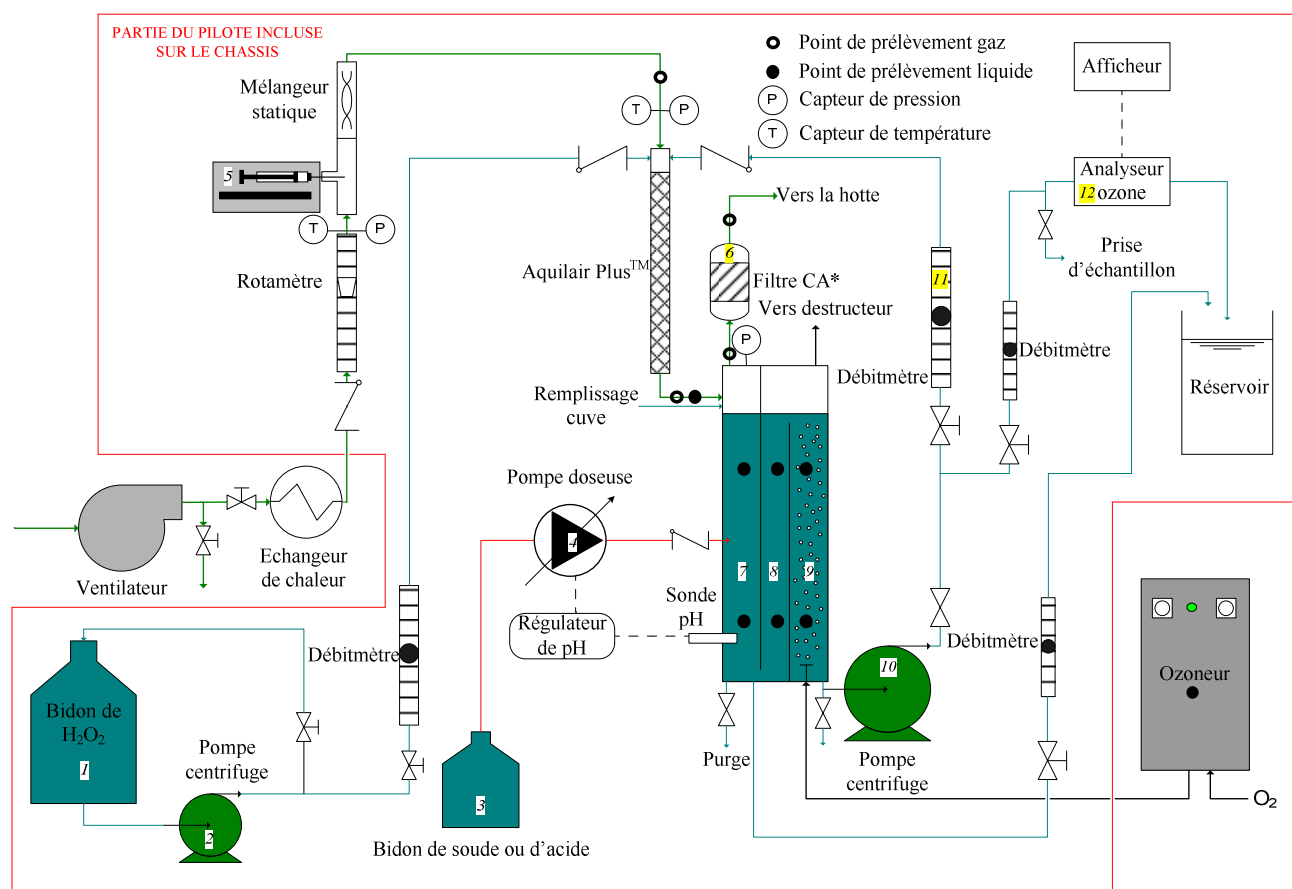


Figure 70. Diagramme de procédé et d'instrumentation du pilote.

L'air est aspiré de l'extérieur par l'intermédiaire d'un surpresseur (Continental Industries) placé dans un bâti. Le débit d'air envoyé dans le pilote peut être contrôlé par l'intermédiaire d'un court-circuit. L'air est ensuite refroidi dans un échangeur de chaleur tubulaire en cuivre construit à l'ENSCR. Celui-ci est alimenté par de l'eau à un débit de plusieurs $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à contre-courant du gaz. L'eau est recirculée à partir d'un bac de 100 L par une pompe vide-cave. Le refroidissement de l'eau du bac par l'air ambiant permet de compenser son échauffement dans l'échangeur. Un rotamètre (Bamo, type IDP) permet la lecture du débit d'air. Le polluant liquide contenu dans une seringue (SGE, 10 mL) est injecté en continu dans la phase gazeuse par un pousse seringue (KdScientific 100) puis le gaz est homogénéisé grâce à un mélangeur statique (Koflo, type Kenics). Les 6 polluants sélectionnés sont tous fournis par Acros Organics, exceptée la 2-butanone qui est

fournie par Sigma Aldrich. Les puretés sont supérieures ou égales à 99%, exceptée la triméthylamine (TMA) qui est diluée à 50% en masse dans l'eau (Tableau 21).



Figure 71. Photographie du pilote.

Le contacteur utilisé dans le chapitre III est repris à l'identique. La cuve de pied réalisée en PVC transparent a été usinée par un chaudronnier. Afin de ne pas mélanger le flux d'ozone provenant de l'ozoneur avec le flux de gaz traité, la cuve parallélépipédique est compartimentée à l'aide d'un système de chicanes (Hauteur totale = 1 m, section du compartiment C1 (7 dans la légende de la Figure 70) = $0,2 \times 0,1$ m, section des compartiments C2 (8) et C3 (9) = $0,1 \times 0,1$ m). Ainsi, le premier compartiment permet la séparation du mélange gaz-liquide et la régulation du pH. Le deuxième compartiment assure la circulation du liquide du haut vers le bas dans le troisième compartiment. Ce dernier permet de dissoudre l'ozone dans la solution de lavage à contre-courant avec un temps de séjour hydraulique de l'ordre de quelques minutes. La solution d'ozone dissous est ensuite recirculée en tête du laveur à l'aide d'une pompe centrifuge (Iwaki, MD 15F avec corps en Téflon) (10) dans un tuyau en Téflon de 8 mm de diamètre interne taillé en biseau à son extrémité. Le débit est contrôlé par un débitmètre à bille (Brooks GT 1024) équipé d'une vanne de réglage (11). La concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles est suivie en continu à l'aide d'une sonde à membrane polarographique ATI Q45H/64 (12). Cette sonde nécessite une alimentation continue et stable d'au moins 15 L.h^{-1} contrôlée par un débitmètre équipé d'une vanne de réglage (Brooks 6-65, bille en verre). La solution est envoyée dans une purge en sortie de l'analyseur.

La solution de peroxyde d'hydrogène est pompée (2) en continu (Iwaki, MD 20 RZ) dans un bidon de 50 L (1) et est injectée en tête du laveur à l'aide d'un tuyau en Téflon de 4 mm de diamètre interne taillé en biseau. Un débitmètre à bille (Brooks, R6-15-B, bille en Saphyr) équipé d'une vanne permet de contrôler le

débit de solution injecté dans le laveur. Pour que les niveaux des cuves restent constants, le débit de la solution de peroxyde d'hydrogène est égal au débit de la solution passant dans l'analyseur (15 L.h^{-1}).

Le pH est régulé à l'aide d'une sonde de pH (Prominent, Dulcotest) insérée dans C1, d'un régulateur (Prominent, Dulcometer) et d'une pompe doseuse (Prominent, Beta4 (4)), aspirant soit une solution d'HCl soit une solution de NaOH contenue dans un bidon (3) en Nalgene.

L'alimentation en ozone, la destruction de l'évent et la mesure de la concentration en ozone dans le gaz se font par un système identique à celui du chapitre III (Chapitre III -II.2.3).

Le gaz traité et l'évent d'ozone sortent respectivement dans les espaces de tête du premier compartiment C1 et du troisième compartiment C3. Chacun de ces espaces de tête est donc en surpression. En fonction des débits de gaz appliqués, il est nécessaire de brider une des deux voies à l'aide d'une vanne de réglage afin d'équilibrer les pressions et donc les niveaux des cuves.

II.2. ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR

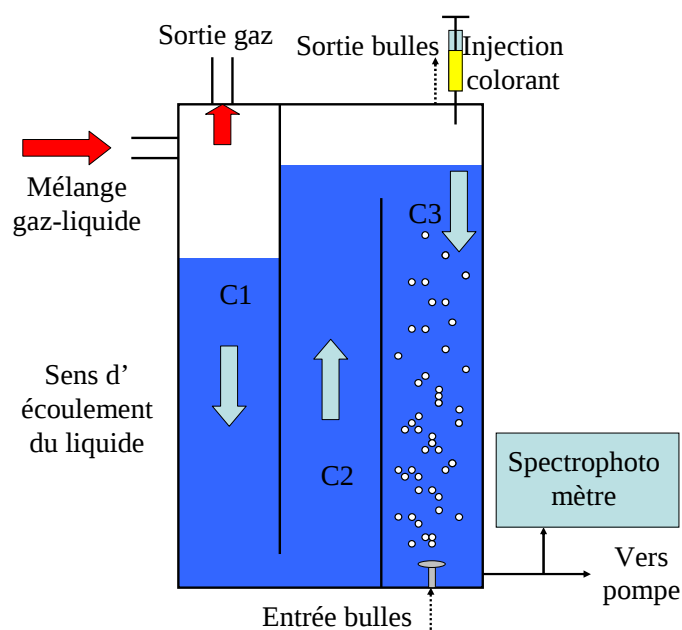


Figure 72. Schéma de la mise en œuvre de la DTS.

La Distribution des Temps de Séjour (DTS) du liquide dans la colonne à bulles (compartiment C3 de la cuve de pied) a été étudiée à l'aide d'un colorant, la fluorescéine. 10 mL de fluorescéine à 10 g.L^{-1} sont injectés le plus rapidement possible à $t = 0$ à l'aide d'une seringue pour reproduire le plus fidèlement possible une injection impulsion (Dirac). L'injection est réalisée par le haut de la cuve dans l'espace de tête et parallèlement à l'écoulement du liquide (Figure 72). La détection est assurée en amont de la pompe de recirculation via un court-circuit. La mesure en continu de l'absorbance de la solution à 485,5 nm par un spectrophotomètre (Shimadzu, UV-minisart 1240) permet d'accéder après traitement mathématique à la DTS. La mesure s'effectue sur une dérivation à 10 L.h^{-1} de la canalisation à l'aspiration de la pompe en sortie de la colonne à bulles.

II.3. MÉTHODES D'ANALYSE

II.3.1. Dosage des oxydants et des COV en phase liquide

Les oxydants (H_2O_2 et O_3) sont dosés par les méthodes iodométrique et au carmin d'indigo (Chapitre III -II.3).

Les COV présents en phase liquide sont analysés par la méthode de l'espace de tête couplée à la GC-FID. La préparation des échantillons est identique à la méthode décrite précédemment (Chapitre III -II.3.2) excepté pour l'acide butyrique et la triméthylamine où 1 mL d'acide sulfurique ou de soude à 1 mol.L⁻¹ est respectivement ajouté dans les vials afin de faciliter leur volatilisation.

COV	Pression ou flux de N_2	Température initiale du four	Rampe	Temps rét. (min)	Courbe de calibration (Aire)
DMDS	15 kPa	80°C (3 min)	15°C.min ⁻¹ → 140°C	3,54	380.C (R = 99, 64%)
Butanal	15 kPa	35°C (1 min)	20°C.min ⁻¹ → 95°C	2,75	3730,9.C (R = 99, 996%)
2-Butanone	15 kPa	35°C (1 min)	20°C.min ⁻¹ → 95°C	2,85	2329.C (R = 99,97%)
1-Butanol	15 kPa	35°C (1 min)	20°C.min ⁻¹ → 95°C	3,72	815,4.C (99,94%)
Ac. Butyrique	15 kPa	100°C	Pas de rampe	2,68	21,4.C (R = 97,4%)
TMA (20 m)	15 kPa	30°C	Pas de rampe	1,8	2794.C (99,98)
"Ss-produits"	15 kPa	28°C (3min)	10°C.min ⁻¹ → 180°C		Cf. Annexe 3

Tableau 22. Conditions d'analyse employées en GC.

L'injection des espaces de tête se fait manuellement dans un chromatographe Thermo Scientific (GC Focus Serie). Les conditions opératoires au niveau de l'injecteur et du détecteur ainsi que la colonne sont identiques à celles présentées précédemment pour le même appareil (Chapitre III -II.3.2). Pour la TMA, une colonne identique mais plus longue (30 m) a été également employée suite à une pollution accidentelle ayant endommagé irréversiblement la colonne. Les conditions opératoires spécifiques à chaque COV sont décrites dans le Tableau 22. Pour tous les produits, le volume de gaz injecté est de 500 μL excepté pour la TMA et l'acide butyrique pour lesquels le volume est de 250 μL seulement en raison d'une moins bonne résolution des pics. Les équations des droites de calibration des COV ainsi que de leurs principaux sous-produits sont indiquées dans l'Annexe 3. Cette équation intègre le partage du COV entre les deux phases à 80°C ainsi que son coefficient de réponse dans le détecteur. Par ailleurs, une méthode appelée "ss-produits" permettant une séparation plus fine a été employée en parallèle des méthodes spécifiques (Temps de rétention à l'Annexe 3).

II.3.2. Analyse des COV en phase gazeuse

La concentration des COV en phase gazeuse est mesurée à l'aide d'un analyseur FID en continu JUM 109 L alimenté par de l'hydrogène (Air Liquide) et de l'air ambiant. Le débit pompé par l'analyseur est de 20 mL.min⁻¹. La ligne de prélèvement se compose d'un barboteur de KI pour piéger l'ozone résiduel, d'une ligne en PTFE de 4 mm de diamètre interne chauffée pour éviter toute condensation avant l'analyseur et

d'une ampoule en verre dans laquelle l'analyseur pompe le débit nécessaire alors que l'excès s'écoule vers la sortie. À noter que pour la TMA, de la soude 1 N est ajoutée dans le barboteur de KI pour fixer le pH = 13 et éviter sa protonation. Pour l'acide butyrique, très soluble dans l'eau et pour lequel aucune manipulation n'est faite avec de l'ozone, la ligne de prélèvement ne contient pas de barboteur.

II.3.3. Identification des sous-produits

L'identification des sous-produits s'effectue par couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (mode Full Scan) en utilisant l'ensemble « Perkin Elmer Clarus 500 » par injection directe de l'espace de tête des prélèvements liquide (Chapitre III -II.3.2).

Dans le cas du DMDS, une préconcentration sur un tube absorbant Carbotrap 349 a été réalisée par la méthode du « Purge and Trap ». 500 mL d'échantillon sont placés dans un barboteur dans un bain-marie à 60 °C. Les COV sont désorbés par un flux d'azote à 50 mL.min⁻¹ pendant une heure, puis ensuite adsorbés sur la cartouche Carbotrap 349 placée en sortie du barboteur. Le tube d'adsorption « Carbotrap 349 » est constitué de trois couches de carbone graphitisé mises en série afin de retenir en théorie les COV de C₂ à C₂₀. La chaîne d'analyse est munie d'un désorbeur thermique afin d'analyser des COV retenus sur la cartouche.

Les conditions d'analyse de la chaîne sont les suivantes :

- Colonne CP-FFAP CB 25 m × 0.15 mm avec une épaisseur de film de 0.25 µm
- Gaz vecteur : hélium (45 psi)
- Température du four : 60°C pendant 5 minutes puis augmentation de la température de 10°C par minute jusqu'à 180°C et enfin une plage isotherme à 180°C pendant 20 minutes.
- Acquisition en Full Scan, masses comprises entre 20 et 300 g.mol⁻¹.
- Identification par comparaison des spectres avec ceux référencés dans la bibliothèque NIST.

II.3.4. Analyse des nitrites et nitrates

Les nitrites et nitrates potentiellement issus de la dégradation de la TMA sont dosés par une chaîne composée d'une chromatographie ionique (Dionex DX 120), d'un passeur d'échantillon (AS 50) et d'un détecteur par conductimétrie après suppression électrolytique. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Volume d'injection : 210 µL
- Précolonne RFICTM Ionpac AG 19 (250 x 4 mm)
- Colonne RFICTM Ionpac AS 19 (250 x 4 mm)
- Éluant : KOH à 1 mL.min⁻¹ à 2500 PSI avec un gradient isocratique de 0 à 1,5 mM de 0 à 8 min puis de 1,5 à 10 mM de 8 à 14 min et enfin de 10 mM à 25 mM de 14 à 30 min.

II.3.5. Mesure du COT

Pour le DMDS et la TMA, pour lesquels aucun sous-produit n'a pu être identifié, le COT a été mesuré au cours des essais afin de vérifier qu'il n'y pas accumulation d'un sous-produit organique non détecté. Le COT est mesuré par un COT-mètre OI Analytical 1010. Le volume d'échantillon analysé est de 10 mL.

III. DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR DANS LA COLONNE À BULLES (COMPARTIMENT C3)

III.1. INTRODUCTION

À la fois les cinétiques de décomposition de l'ozone, de consommation du peroxyde d'hydrogène et d'oxydation des micropolluants dépendent du temps passé par les espèces dans le réacteur. La détermination de la DTS permet d'obtenir une représentation statistique du temps de séjour des molécules dans le réacteur. Il est ensuite possible de trouver un schéma systémique permettant de décrire la DTS à partir d'une combinaison de réacteurs idéaux. Dans le chapitre III (Chapitre III -VIII.1.5), nous avons fait l'hypothèse que la colonne à bulles employée était parfaitement agitée, c'est-à-dire que l'on a considéré que la concentration dans le réacteur était homogène dans les trois dimensions. L'objectif de cette partie est d'évaluer l'écart à l'idéalité de la nouvelle colonne à bulles.

III.2. PRINCIPE DE LA DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR

La DTS de la colonne à bulles est évaluée en réalisant une injection impulsion d'un colorant (la fluorescéine) et en mesurant l'absorbance en sortie. $E(t)$ est la fonction de distribution des temps de séjour d'une molécule (avec C sa concentration) [Fogler, 1999 ; Levenspiel, 1999 ; Roustan, 2003] :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (\text{Éq. 147})$$

$E(t)dt$ représente donc le rapport de la quantité de molécules sortant en un temps dt sur la quantité initiale de molécule introduite. L'intégrale entre 0 et l'infini de $E(t)$ est égale à 1. Dans le domaine de concentrations sélectionné, l'absorbance (Abs) est proportionnelle à la concentration et suit donc la loi de Beer-Lambert. On en déduit donc que :

$$E(t) = \frac{Abs(t)}{\int_0^{\infty} Abs(t)dt} \quad (\text{Éq. 148})$$

La fonction $E(t)$ est obtenue en traçant l'absorbance en fonction du temps divisée par l'aire sous la courbe. L'aire de la courbe (noté Aire) peut être évaluée par la méthode des trapèzes en divisant la courbe en N trapèzes séparés par un intervalle de temps Δt , avec N égal au nombre de points permettant l'établissement de la courbe :

$$\text{Aire} = \int_0^{\infty} \text{Abs}(t) dt \approx \sum_{i=0}^{i=\infty} \text{Abs}_i \Delta t \approx \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(\text{Abs}_{i+1} + \text{Abs}_i)(t_{i+1} - t_i)}{2} \quad (\text{Éq. 149})$$

Le temps de séjour moyen t_m (1^{er} moment statistique) des molécules dans le réacteur peut être calculé par l'équation ci-dessous :

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tE(t) dt}{\int_0^{\infty} E(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} tE(t) dt}{\text{Aire}} \approx \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \frac{(t_{i+1}\text{Abs}_{i+1} + t_i\text{Abs}_i)(t_{i+1} - t_i)}{2}}{\text{Aire}} \quad (\text{Éq. 150})$$

Théoriquement, t_m est égal à τ le temps de séjour hydraulique dans le réacteur. Dans la pratique, un écart peut être observé indiquant la présence de zones mortes ou de courts-circuits [Roustan, 2003]. La comparaison de DTS à différents débits et donc différents temps de séjour hydrauliques est délicate. Il est ainsi plus pratique de normaliser la courbe par rapport au temps en représentant $E(\theta)$ avec $\theta = t/t_m$ de telle sorte que $E(\theta) = E(t).t_m$:

$$E(\theta) = E(t).t_m = \frac{\text{Abs}(t)}{\text{Aire}} \cdot t_m \quad (\text{Éq. 151})$$

Le deuxième moment correspond à la variance de la DTS (σ^2) et permet d'évaluer la dispersion du temps de séjour autour de la moyenne :

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt = \frac{1}{\text{Aire}} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{[(t_{i+1} - t_m)^2 \text{Abs}_{i+1} + (t_i - t_m)^2 \text{Abs}_i](t_{i+1} - t_i)}{2} \quad (\text{Éq. 152})$$

Pour un réacteur piston (RP), le deuxième moment est nul car il n'y a pas de dispersion axiale. Pour un RPA, la dispersion est maximale et le deuxième moment rapporté à t_m (σ^2/t_m^2) vaut 1.

III.3. RÉSULTATS

III.3.1. Influence du débit de liquide

Le temps de séjour étant dépendant du temps de séjour hydraulique et donc de Q_L , la DTS a été déterminée pour différents débits de la solution de lavage ($20 \text{ L.h}^{-1} < Q_L < 120 \text{ L.h}^{-1}$) avec bullage de dioxygène à 92 NL.h^{-1} (Q_{O_2}). Quel que soit Q_L , le profil de la DTS est similaire et présente un maximum au bout de quelques dizaines de secondes puis une longue traînée (Figure 73 (a)). Après l'injection, quelques secondes sont nécessaires pour que le colorant sorte de la cuve ce qui représente un premier écart par rapport à l'idéalité du RPA pour lequel $E(t)$ est maximum à t_0 . Plus Q_L croît et plus la traînée est courte indiquant que les molécules entraînées par un écoulement plus rapide sortent évidemment plus vite de la colonne.

La courbe normalisée en fonction du θ apporte un éclairage intéressant en réduisant les effets d'échelle. Plus le débit croît et plus le maximum d'absorbance apparaît tard (Figure 73 (b)). Ainsi, plus le débit croît et plus l'écart à l'idéalité du RPA est élevé ce qui semble à première vue incohérent avec une augmentation de l'agitation corrélée à une augmentation de Q_L . Toutefois cette observation est relative car dans l'absolu le temps pour lequel $E(t)$ est maximum est indépendant du débit de liquide (Figure 73 (a)).

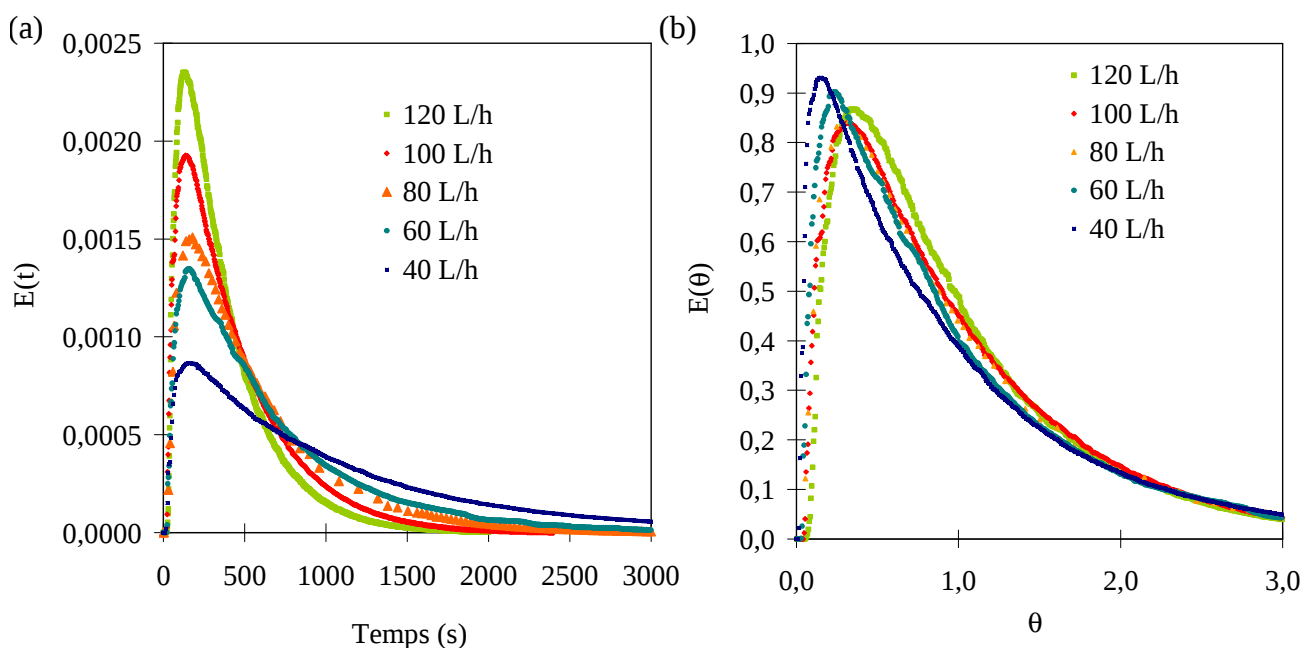


Figure 73. (a) Évolution de $E(t)$ en fonction du temps après injection impulsion du traceur.

(b) $E(\theta) = f(\theta)$.
 $(40 \text{ L.h}^{-1} < Q_L < 120 \text{ L.h}^{-1} \text{ et } Q_{O_2} = 92 \text{ NL.h}^{-1})$.

III.3.2. Modélisation

Le Tableau 23 démontre que t_m est systématiquement 15 à 20% plus élevé que le temps de séjour hydraulique dans le troisième compartiment C3 (en considérant 0,9 m de hauteur d'eau). Toutefois, le niveau de l'eau des deuxième et troisième compartiments (C2 et C3, cf. § II.1 et II.2) du pied de cuve se situe au-dessus du niveau de la chicane les séparant (0,8 m). L'observation de la cuve démontre clairement qu'une partie du colorant passe de C3 à C2 par rétro-mélange et que donc le volume utile de la cuve est supérieur au volume réel. Cependant, les bulles ne sont pas refoulées de C3 à C2. À partir des t_m expérimentaux et des débits correspondants, il est possible de déterminer le volume réel correspondant. Une valeur moyenne de $11,8 \pm 0,4$ L est déterminée alors que le volume de C3 est de 9 L. Par conséquent :

$$\theta = \frac{t}{t_m} = \frac{t}{11,8/Q_L \text{ (L.s}^{-1}\text{)}} \quad (\text{Éq. 153})$$

Le logiciel RTD 3.14 développé par le Russian Scientific Center of Applied Chemistry a été employé afin de déterminer le schéma systémique correspondant aux DTS obtenues. Le logiciel permet à l'utilisateur de proposer un schéma systémique puis il détermine par résolution numérique les valeurs des différentes variables optimisées correspondant à ce schéma. Le schéma systémique le plus pertinent obtenu à 120 L.h^{-1} est la combinaison de 2 RPA en série de volumes différents. Le logiciel possédant un algorithme de résolution numérique assez peu performant et lent, l'optimisation des variables a été réalisée par la suite sur le tableur Excel en considérant que la fonction $E(\theta)$ pour deux RPA en série de volumes différents est [Roustan, 2003]:

$$E(\theta) = \frac{1+\alpha}{1-\alpha} [\exp(-(1+\alpha)\theta) - \exp(-(1+1/\alpha)\theta)] \quad (\text{Éq. 154})$$

Avec α le rapport du volume du 1^{er} RPA sur celui du 2^{ème}.

Si $\alpha = 0$, l'équation est égale à celle d'un RPA et si $\alpha = 1$, elle est égale à celle de 2 RPA en série de volume identique. La seule variable dans ce cas est le paramètre α , la somme des volumes des RPA étant égale à 11,8 L. Le Tableau 23 et la Figure 74 démontrent que α diminue avec le débit. Les valeurs de σ^2 confirment la forte dispersion du temps de séjour par rapport au temps de séjour moyen. La dispersion croît lorsque le débit de liquide diminue et donc lorsque la DTS tend vers celle d'un RPA. La valeur de α peut être corrélée linéairement avec Q_L (Figure 74 (a)). La Figure 74 (b) est une modélisation de $E(\theta)$ en fonction de θ pour différentes valeurs de α . Celle-ci illustre l'écart croissant de la DTS avec celle d'un RPA lorsque α augmente. Ainsi, plus Q_L est faible et plus la DTS tend vers celle d'un RPA.

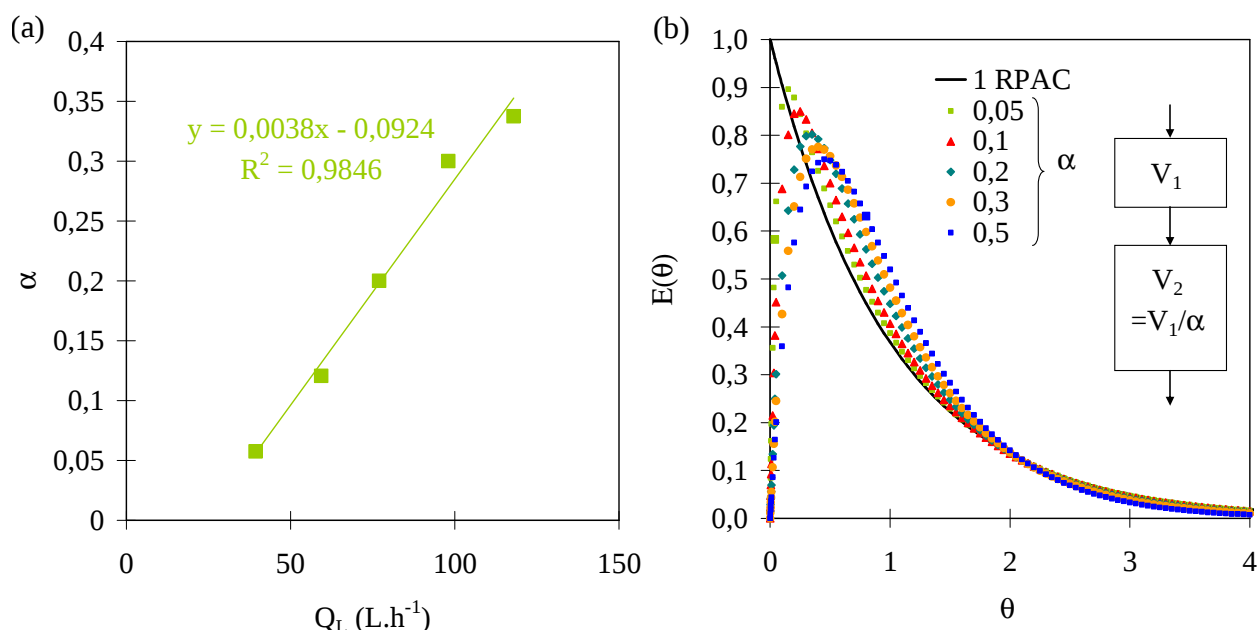


Figure 74. (a) Évolution de α en fonction du débit liquide.

(b) Évolution de la DTS en fonction du temps normalisé pour différentes valeurs de α .

Q_L (L.h ⁻¹)	τ dans C3 (s)	t_m expérimental (s)	V_m (L)	σ^2	α	R^2
118,0	275	369	12,1	0,60	0,34	97,6
98,0	331	436	11,9	0,63	0,30	98,9
77,0	421	559	12,0	0,78	0,25	99,0
59,3	546	671	11,1	0,79	0,12	98,9
39,4	823	1076	11,8	0,88	0,06	99,5

Tableau 23. Résultats de la DTS et de la modélisation : Calcul des deux premiers moments expérimentaux (t_m , σ^2) et valeurs de α issus de la résolution numérique.

III.3.3. Influence du débit de gaz

Des essais ont été réalisés pour quatre débits de gaz différents (70 à 230 NL.h⁻¹) à un débit liquide de 100 L.h⁻¹. Les résultats montrent que le débit de gaz n'influence pas la DTS. En effet, les DTS sont aux erreurs de mesure près identiques. Ce résultat se justifie par la très faible rétention gazeuse dans la colonne.

III.4. CONCLUSION

L'étude de la distribution des temps de séjours a permis de trouver un modèle systémique composé de 2 RPA en série de volumes différents décrivant le compartiment C3 de la cuve (colonne à bulles). L'objectif de la prochaine partie est d'étudier le transfert de l'ozone dans cette colonne à bulles.

IV. TRANSFERT DE L'OZONE DANS LA COLONNE À BULLES (COMPARTIMENT C3)

Dans le chapitre III, le transfert de l'ozone en colonne à bulles a été étudié avec une eau présentant une faible demande en ozone, issue du réseau (Chapitre III -VIII.1). L'étude des mécanismes chimiques dans le laveur a mis en évidence une consommation partielle du peroxyde d'hydrogène qui va donc se retrouver en tête de la colonne à bulles. Ainsi, la dissolution de l'ozone dans le procédé va intervenir dans une eau présentant une forte réactivité ce qui nécessairement va entraver la dissolution de l'ozone mais favoriser son transfert. L'objectif de cette partie est d'évaluer cette influence.

IV.1. ÉTUDE DU TRANSFERT SANS PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Dans cette partie, les indices « e » et « s » font référence aux entrées et sorties de la colonne à bulles, c'est-à-dire le compartiment C3 du pied de cuve.

IV.1.1. Résultats

Sans ajout de peroxyde d'hydrogène dans la solution en entrée de la colonne à bulles, le profil du transfert de l'ozone est similaire à celui obtenu au Chapitre III -VIII.1 (Figures 75 et 76). Le flux d'ozone transféré et la concentration en ozone dissous augmentent linéairement en fonction de la concentration en ozone dans la phase gazeuse. La demande en ozone peut donc être considérée comme négligeable. Lorsque le débit de liquide croît à concentration gazeuse en ozone constante, la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles est constante.

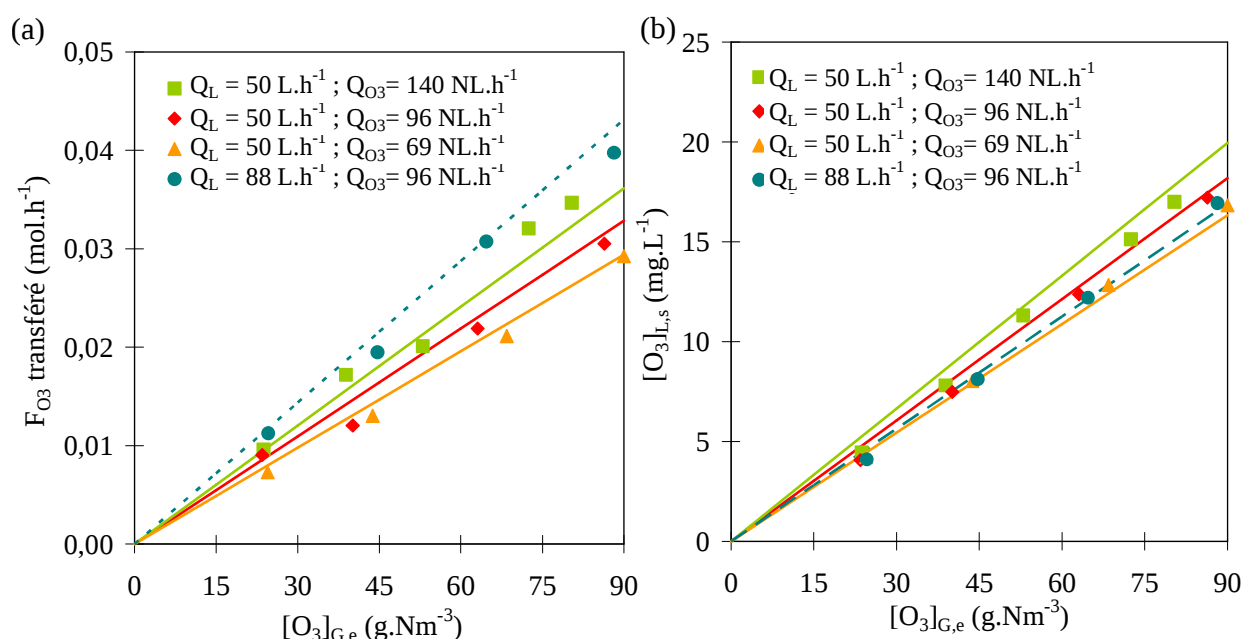


Figure 75. (a) Évolution de F_{O_3} transféré en fonction de $[O_3]_{G,e}$ à pH = 8.

(b) Évolution de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de $[O_3]_{G,e}$ à pH = 8.

Les courbes correspondent au modèle développé § IV.1.2 (pleine ⇔ 50 L.h⁻¹ ; pointillés ⇔ 88 L.h⁻¹).

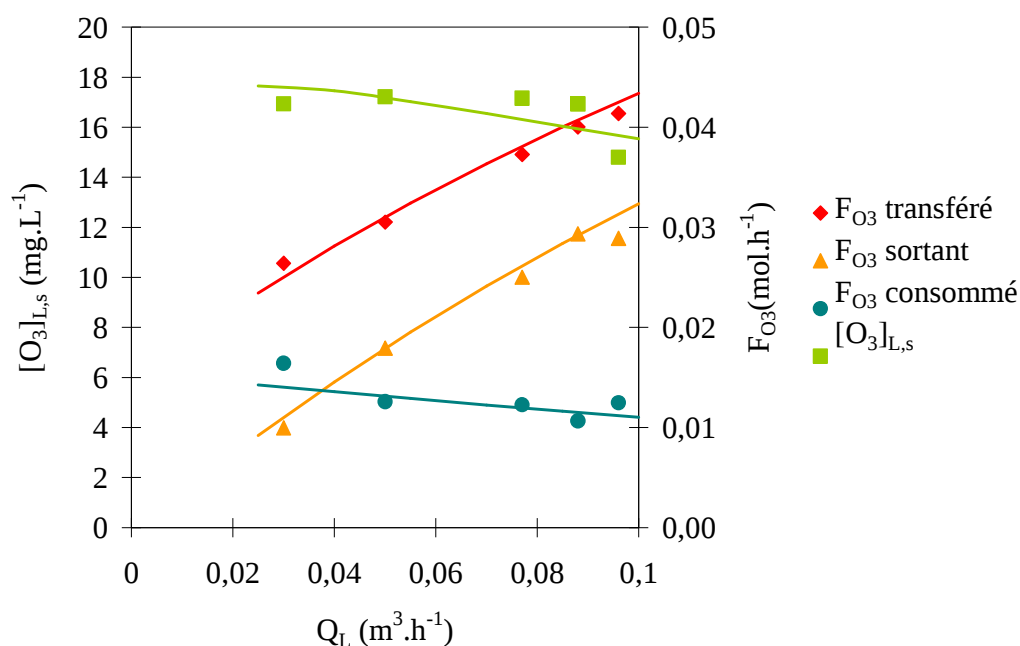


Figure 76. Évolution de F_{O_3} transféré, consommé et sortant et de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de Q_L . ($[O_3]_{G,e} = 85 \text{ g.Nm}^{-3}$, $Q_{O_3} = 96 \text{ NL.h}^{-1}$, $\text{pH} = 8$). Les courbes correspondent au modèle développé § IV.1.2.

IV.1.2. Modélisation

À l'aide de l'équation (113), il est possible de déterminer $k\epsilon_L$, qui représente le produit de la rétention liquide et de la constante cinétique de décomposition de l'ozone (1^{er} ordre), pour les différents débits de gaz en considérant un seul RPA (Figure 77 et 2^{ème} ligne du Tableau 24). La demande en ozone est négligeable. Le volume considéré pour le calcul du temps de séjour est de 11,8 L d'après les résultats de la DTS.

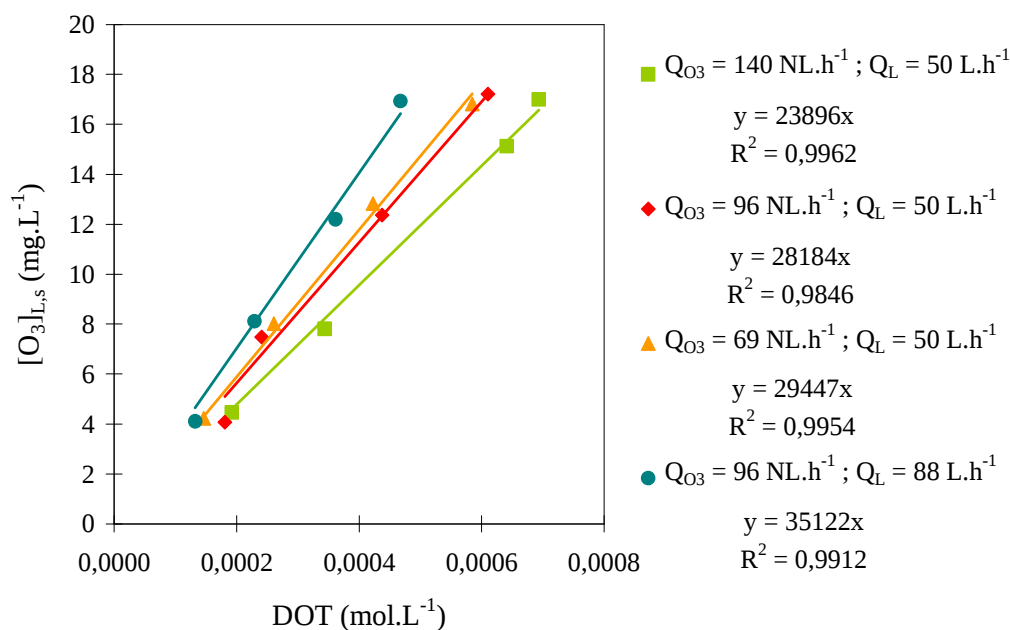


Figure 77. Évolution de la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles en fonction de la DOT pour différents débits de liquide et de gaz.

Q_{O_3}	96 NL.h ⁻¹	69 NL.h ⁻¹	96 NL.h ⁻¹	140 NL.h ⁻¹
Q_L (L.h ⁻¹) / τ (s)	88 / 483	50 / 850	50 / 850	50 / 850
$k\epsilon_L$ (s ⁻¹) avec 1 RPA	6,4.10 ⁻⁴	7,4.10 ⁻⁴	8,3.10 ⁻⁴	10,9.10 ⁻⁴
$k\epsilon_L$ (s ⁻¹) avec 2 RPA	8,9.10 ⁻⁴	7,7.10 ⁻⁴	9,0.10 ⁻⁴	10,9.10 ⁻⁴

Tableau 24. Valeurs de k déterminées graphiquement avec 1 RPA et 2 RPA en série.

L'ordre de grandeur de $k\epsilon_L$ est en accord avec celui trouvé Chapitre III -VIII.1.4 (9,37.10⁻⁴ s⁻¹). En revanche, on constate que $k\epsilon_L$ est différent à 88 et 50 L.h⁻¹ alors que le débit d'ozone est identique. Théoriquement, $k\epsilon_L$ ne dépend que de la composition de l'eau et de U_{SG} (à travers la rétention liquide ϵ_L) et est donc indépendant du débit de liquide. D'autre part, la rétention liquide étant très élevée (supérieure à 99%), elle ne devrait pas varier de manière importante avec les débits [Akita et Yoshida, 1973]. L'hypothèse la plus probable des écarts constatés sur les valeurs de $k\epsilon_L$ repose sur l'influence de la DTS. En effet, plus Q_L croît et plus la DTS s'éloigne de celle d'un RPA. Or, $k\epsilon_L$ est déterminé avec l'hypothèse que le réacteur est parfaitement agité. Il serait donc plus pertinent de tenir compte des résultats de la section précédente et de considérer 2 RPA en série de volumes différents (de volume total = $V = 12,8$ L ; Figure 78).

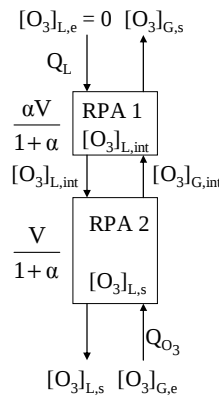


Figure 78. Schéma systématique retenu pour la modélisation du transfert de l'ozone en l'absence de H_2O_2 .

En considérant que l'écoulement du gaz est de type piston, les bilans matière en phase liquide (Flux transféré = Flux consommé - Flux entrant dans le liquide + Flux sortant dans le liquide) sur chaque RPA et sur la globalité du système donnent respectivement :

$$F_{O_3}^{RPA1} = Q_{O_3} ([O_3]_{G,int} - [O_3]_{G,s}) = k\epsilon_L \frac{\alpha V}{1 + \alpha} [O_3]_{L,int} + Q_L [O_3]_{L,int} \quad (\text{Éq. 155})$$

$$F_{O_3}^{RPA2} = Q_{O_3} ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,int}) = k\epsilon_L \frac{V}{1 + \alpha} [O_3]_{L,s} + Q_L [O_3]_{L,s} - Q_L [O_3]_{L,int} \quad (\text{Éq. 156})$$

$$F_{O_3}^{\text{transféré}} = Q_{O_3} ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}) = k\epsilon_L \left(\frac{\alpha V}{1 + \alpha} [O_3]_{L,int} + \frac{V}{1 + \alpha} [O_3]_{L,s} \right) + Q_L [O_3]_{L,s} \quad (\text{Éq. 157})$$

Avec Q_L et Q_{O_3} en $L.s^{-1}$, V en L et $[O_3]_L$ et $[O_3]_G$ en $mol.L^{-1}$. α dépend du débit de liquide choisi et peut être déterminé par l'équation de la Figure 74. $[O_3]_{L,int}$ et $[O_3]_{G,int}$ sont respectivement les concentrations de l'ozone dans le liquide en sortie du RPA 1 et dans le gaz en sortie du RPA 2. D'autre part, les flux transférés dans chaque réacteur peuvent être évalués par les équations suivantes :

$$F_{O_3 \text{ transféré}}^{RPA 1} = k_L a^0 ([O_3]_{RPA 1}^* - [O_3]_{L,int}) \frac{\alpha V_B}{1 + \alpha} = k_{\varepsilon_L} \frac{\alpha V}{1 + \alpha} [O_3]_{L,int} + Q_L [O_3]_{L,int} \quad (\text{Éq. 158})$$

$$F_{O_3 \text{ transféré}}^{RPA 2} = k_L a^0 ([O_3]_{RPA 2}^* - [O_3]_{L,s}) \frac{V_B}{1 + \alpha} \quad (\text{Éq. 159})$$

V_B correspond au volume de la colonne réellement occupé par les bulles. Contrairement au liquide, les bulles ne sont pas refoulées de C3 vers C2. Ainsi $V_B = 9 L$, le volume de liquide dans C3. Comme le gaz possède un écoulement piston [Trambouze et Euzen, 2002] :

$$[O_3]_{RPA 1}^* = \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,int} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,int}/[O_3]_{G,s})} \quad \text{et} \quad [O_3]_{RPA 2}^* = \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,int}}{\ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,int})} \quad (\text{Éq. 160})$$

En développant l'équation (158) puis en factorisant par $[O_3]_{L,int}$:

$$[O_3]_{L,int} = \frac{k_L a^0 \alpha V_B / (1 + \alpha)}{\frac{k_{\varepsilon_L} \alpha V}{1 + \alpha} + Q_L + k_L a^0 \frac{\alpha V_B}{1 + \alpha}} [O_3]_{RPA 1}^* = \frac{[O_3]_{RPA 1}^*}{\frac{k_{\varepsilon_L} V}{k_L a^0 V_B} + \frac{(1 + \alpha) Q_L}{k_L a^0 \alpha V_B} + 1} \quad (\text{Éq. 161})$$

$\frac{k_{\varepsilon_L} V}{k_L a^0 V_B}$ correspond à un nombre R modifié tenant compte de la différence de volume réactionnel et de volume de bullage. $\frac{(1 + \alpha) Q_L}{k_L a^0 \alpha V_B}$ correspond à l'inverse du nombre Da du 1^{er} RPA. En injectant l'équation

(161) dans l'équation (158), il vient :

$$F_{O_3 \text{ transféré}}^{RPA 1} = k_L a^0 \left([O_3]_{RPA 1}^* - \frac{[O_3]_{RPA 1}^*}{1 + R + 1/Da_{RPA 1}} \right) \frac{\alpha V_B}{1 + \alpha} = \frac{k_L a^0 \alpha V_B}{1 + \alpha} \frac{R + 1/Da_{RPA 1}}{1 + R + 1/Da_{RPA 1}} [O_3]_{RPA 1}^* \quad (\text{Éq. 162})$$

D'où, d'après les équations (155) et (160) :

$$Q_{O_3} ([O_3]_{G,int} - [O_3]_{G,s}) = k_L a^0 \frac{\alpha V_B}{1 + \alpha} \frac{R + 1/Da_{RPA 1}}{1 + R + 1/Da_{RPA 1}} \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,int} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,int}/[O_3]_{G,s})} \quad (\text{Éq. 163})$$

$$\ln([O_3]_{G,int}/[O_3]_{G,s}) = \frac{k_L a^0 \alpha V_B}{Q_{O_3}} \frac{R + 1/Da_{RPA 1}}{1 + \alpha} \frac{R + 1/Da_{RPA 1}}{1 + R + 1/Da_{RPA 1}} \frac{RT}{H_{O_3}} \quad (\text{Éq. 164})$$

D'où :

$$[O_3]_{G,int} = [O_3]_{G,s} \exp \left(\frac{RTk_L a^0 \alpha V_B}{Q_G H_{O_3} (1 + \alpha)} \frac{R + 1/Da_{RPA1}}{1 + R + 1/Da_{RPA1}} \right) \quad (\text{Éq. 165})$$

$k_L a^0$ est calculé d'après la relation suivante reportée par Bin et Roustan (2000) :

$$k_L a^0 (s^{-1}) = 4,12 \cdot U_{SG}^{1,02} \text{ avec } U_{SG} \text{ en m.s}^{-1} \quad (\text{Éq. 166})$$

Les valeurs de $k_L a^0$ sont ainsi égales à $14,3 \cdot 10^{-3}$, $9,8 \cdot 10^{-3}$ et $7,0 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ pour respectivement $Q_{O_3} = 140$, 96 et 69 NL.h⁻¹ (respectivement $U_{SG} = 0,39$, 0,27 et 0,19 cm.s⁻¹).

Le diagramme de la Figure 79 (a) permet de déterminer par résolution numérique la valeur de $k\epsilon_L$ pour chaque débit de gaz en considérant 2 RPA à l'aide des équations développées (dernière ligne du Tableau 24). La condition de sortie est la minimisation de la somme des erreurs moyennes au carré entre la concentration en ozone dissous expérimentale et déduite du modèle.

Le modèle est peu sensible à la valeur de $k_L a^0$, c'est-à-dire que des variations importantes de $k_L a^0$ affectent peu la valeur de $k\epsilon_L$ obtenue. Par exemple, si l'on multiplie $k_L a^0$ par 2 à 96 NL.h⁻¹, la valeur de $k\epsilon_L$ déterminée ne diminue que de 2,3%. Le modèle étant relativement inerte par rapport à $k_L a^0$, cela démontre que sur la globalité du réacteur, la réaction chimique de décomposition de l'ozone reste l'étape limitante. Le Tableau 24 montre que $k\epsilon_L$ ne dépend plus de cette manière du débit de liquide puisque deux valeurs identiques sont trouvées à $Q_L = 50$ et 88 L.h⁻¹. D'autre part, $k\epsilon_L$ ne devrait pas varier avec Q_{O_3} car la rétention liquide est très élevée et varie donc très peu avec U_{SG} . En revanche, l'incertitude sur le flux transféré est relativement élevée car celle-ci intègre la lecture du débit sur le rotamètre, sa correction avec la température et la pression et les mesures en entrée et sortie de $[O_3]_G$. Ainsi, on considère que $k\epsilon_L$ est égal à la moyenne des valeurs déterminées, soit $9,1 \cdot 10^{-4} s^{-1}$.

Connaissant $k\epsilon_L$, il devient alors possible de calculer, pour des débits de gaz et de liquide ainsi qu'une concentration gazeuse donnés, les concentrations en ozone dans le gaz et le liquide en sortie. Cela nécessite une résolution numérique, pour boucler les bilans partiels sur chaque RPA, réalisée selon le diagramme de la Figure 79 (b). L'accord entre le modèle et les points expérimentaux est plutôt bon comme le montre les courbes correspondant au modèle sur les figures 75 et 76. Ainsi, les erreurs moyennes pour $[O_3]_{L,s}$ et $[O_3]_{G,s}$ sont respectivement de 5,0 et 1,4% avec des coefficients de détermination R^2 de 99,2 et 99,9%. Si on s'intéresse au flux d'ozone transféré, l'erreur moyenne monte alors à 5,9% avec un R^2 de 98,2%.

L'intérêt du modèle est de pouvoir estimer en l'absence de peroxyde d'hydrogène quelles seront les concentrations en ozone dans le gaz et le liquide en sortie dans des conditions opératoires données. Pris à l'envers, il devient alors possible d'optimiser le débit et la concentration d'ozone pour un débit de liquide fixé et une concentration en ozone dissous en sortie souhaitée.

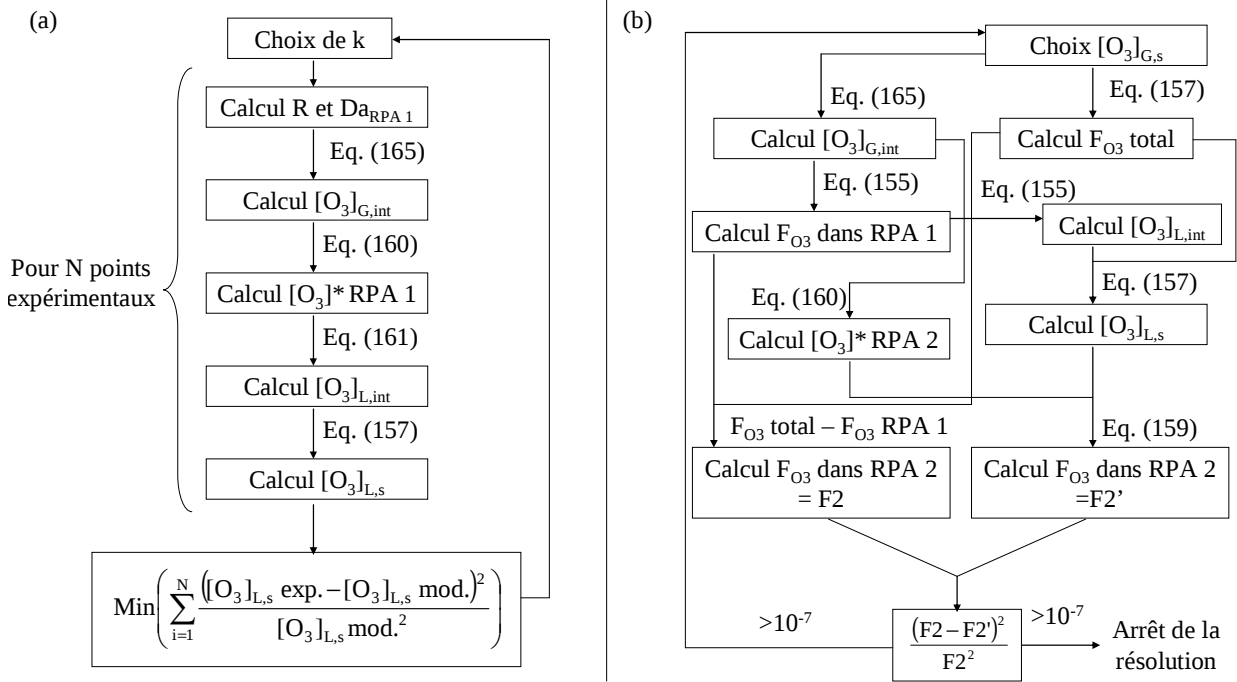


Figure 79. (a) Diagramme de la résolution numérique permettant le calcul de k_E .

(b) Diagramme de la résolution numérique permettant la détermination de $[O_3]_{G,s}$ et $[O_3]_{L,s}$ pour des conditions opératoires fixées.

IV.2. ÉTUDE DU TRANSFERT EN PRÉSENCE DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Le chapitre III a démontré que la production des radicaux était favorisée à $pH = 8$ en présence de peroxyde d'hydrogène. Ce résultat était cohérent avec la littérature existante à ce sujet [Glaze et al., 1987 ; Paillard et al., 1988 ; Munter, 2001]. Ainsi, dans cette étude du transfert de l'ozone avec H_2O_2 , le pH est fixé à 8. L'objectif de cette partie est de déterminer l'influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène à la fois sur le transfert de l'ozone et sur la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles.

IV.2.1. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène

L'influence de l'ajout de H_2O_2 sur l'évolution de la concentration en ozone dissous et du flux transféré en fonction de la concentration d'entrée en ozone dans le gaz est notable (Figure 80). En effet, en dessous d'une certaine concentration $[O_3]_{G,e}$ qui semble dépendre de $[H_2O_2]_{L,e}$ et Q_L , la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles est nulle. Ce phénomène s'apparente à une demande immédiate en ozone élevée. Par conséquent, le flux d'ozone transféré n'est plus une fonction linéaire de $[O_3]_{G,e}$ (Figure 75 (a)). D'autre part, le flux d'ozone transféré est plus élevé qu'en l'absence de peroxyde d'hydrogène, la consommation de l'ozone permettant d'accroître le gradient de concentration entre l'interface et le sein du liquide.

Plus la quantité d' H_2O_2 (produit de Q_L et $[H_2O_2]_{L,e}$) croît et plus la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles diminue. Ces résultats démontrent que la présence d'un résiduel élevé de H_2O_2 en sortie du laveur mis en évidence au Chapitre III sera problématique pour l'exploitation du procédé. En

effet, afin de favoriser la production de radicaux hydroxyyles dans le laveur une concentration élevée en ozone dissous est recherchée.

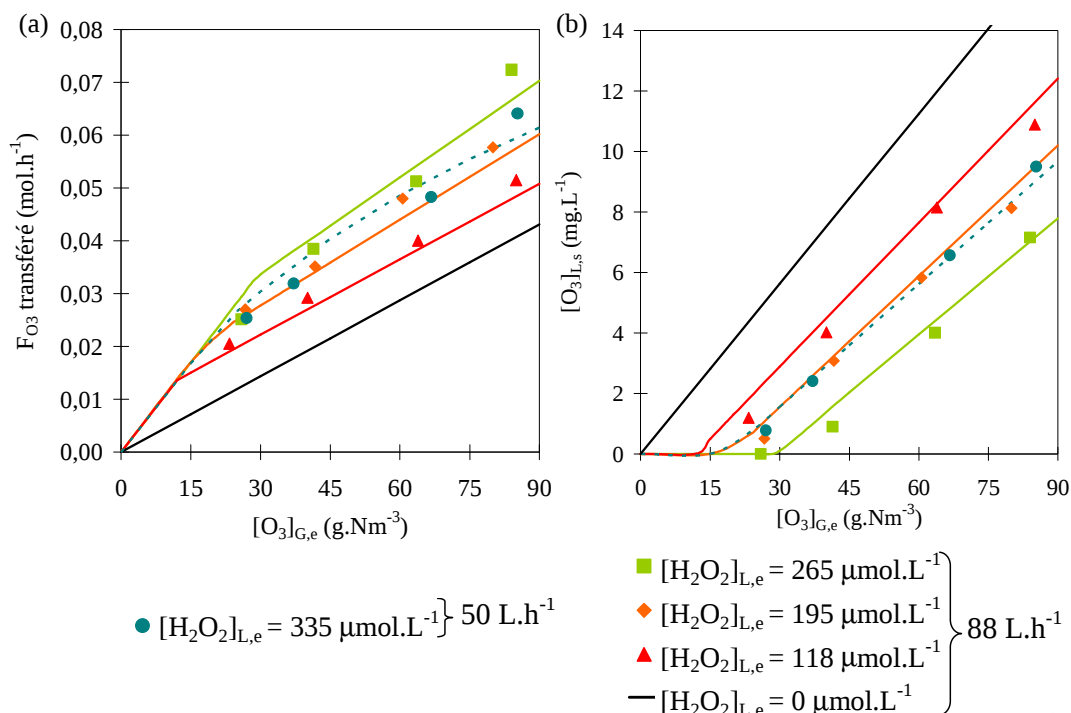


Figure 80. (a) Évolution de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de $[O_3]_{G,e}$ (pH = 8, $Q_{O_3} = 92 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 50$ ou 88 L.h^{-1}).

(b) Évolution de F_{O_3} transféré en fonction de $[O_3]_{G,e}$ (pH = 8, $Q_{O_3} = 92 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 50$ ou 88 L.h^{-1}).

Les courbes correspondent au modèle développé § IV.2.3 (pleine ⇔ 50 L.h^{-1} ; pointillés ⇔ 88 L.h^{-1}).

IV.2.2. Influence du débit de liquide

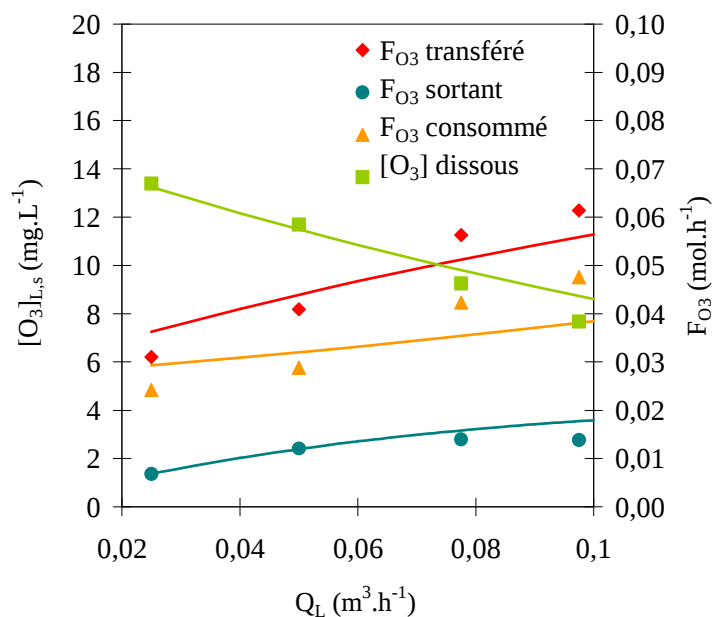


Figure 81. Évolution des F_{O_3} transféré, consommé et sortant et de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de Q_L ($[O_3]_{G,e} = 85 \text{ g.Nm}^{-3}$, $Q_{O_3} = 92 \text{ NL.h}^{-1}$, pH = 8, $[H_2O_2]_{L,e} = 0,175 \text{ mmol.L}^{-1}$).

Les courbes pleines correspondent au modèle développé § IV.2.3.

À $[H_2O_2]_{L,e}$ fixée, la concentration en ozone dissous diminue lorsque le débit de liquide croît, la charge de peroxyde augmentant. Parallèlement, le flux d'ozone transféré croît. Ainsi, cela démontre qu'il est impératif de limiter la concentration en peroxyde d'hydrogène en entrée du laveur afin de limiter le résiduel présent en aval à l'entrée de la colonne à bulles, l'utilisation d'un débit de liquide élevé restant la priorité pour faciliter l'élimination des COV dans le laveur.

IV.2.3. Modélisation du transfert de l'ozone

IV.2.3.1 Estimation de la demande immédiate en ozone

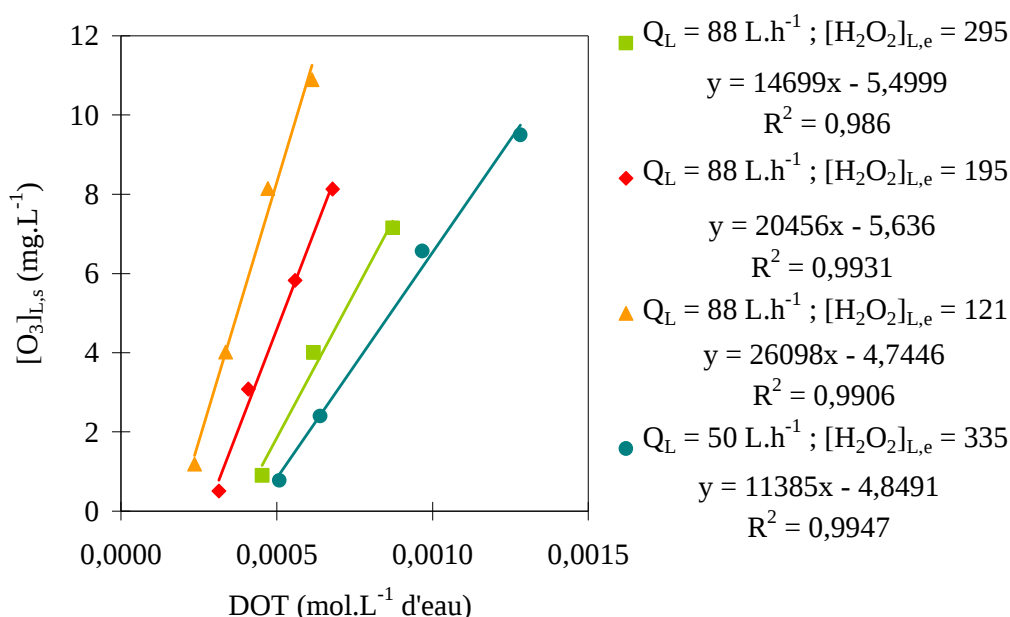


Figure 82. Évolution de $[O_3]_{L,s}$ en fonction de la dose d'ozone transféré pour différents $[H_2O_2]_{L,e}$ ($20 < [O_3]_{G,e} < 90 \text{ g.Nm}^{-3}$, $Q_{O_3} = 92 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 85 \text{ L.h}^{-1}$, $pH = 8$).

Q_L (L.h ⁻¹)	$[H_2O_2]_{L,e}$ (mol.L ⁻¹)	$F_{H_2O_2,e}$ (mol.h ⁻¹)	τ (s)	Pente (adim.)	Ord. Orig. (mol.L ⁻¹)	k_{EL} (s ⁻¹)	X (mol.L ⁻¹)
0,088	$2,95.10^{-4}$	0,0225	499,8	0,544	$0,98.10^{-4}$	$1,68.10^{-3}$	$1,82.10^{-4}$
0,088	$1,95.10^{-4}$	0,0166	499,8	0,426	$1,17.10^{-4}$	$2,69.10^{-3}$	$2,76.10^{-4}$
0,088	$1,21.10^{-4}$	0,010	499,8	0,306	$1,15.10^{-4}$	$4,53.10^{-3}$	$3,74.10^{-4}$
0,05	$3,35.10^{-4}$	0,0168	849,6	0,237	$1,01.10^{-4}$	$3,79.10^{-3}$	$4,26.10^{-4}$

Tableau 25. Demande en ozone et constante cinétique obtenues pour différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène de l'alimentation.

En première approximation, afin d'apprécier l'évolution de la demande immédiate en ozone et de la constante cinétique de réaction en fonction des conditions opératoires, on considère la colonne à bulles comme un RPA. L'équation (113) peut donc être utilisée (Figure 82) en prenant soin d'exclure les points

avec une concentration en ozone dissous nulle. Les valeurs de la demande immédiate X et de la constante cinétique apparente de 1^{er} ordre k_{ϵ_L} en fonction des conditions opératoires sont compilées dans le Tableau 25. La demande immédiate en ozone est proportionnelle à $[H_2O_2]_{L,e}$ avec un bon coefficient de détermination ($R^2 = 99,1\%$). Le coefficient de proportionnalité entre X et $[H_2O_2]_{L,e}$ vaut 1,323. En revanche, k_{ϵ_L} ne peut être corrélé avec $[H_2O_2]_{L,e}$ lorsque le débit de liquide diffère comme le montrent les 3^{ème} et 5^{ème} lignes du Tableau 25 malgré une tendance logique à l'augmentation de k_{ϵ_L} avec $[H_2O_2]_{L,e}$.

IV.2.3.2 Modélisation du transfert de l'ozone

En présence de peroxyde d'hydrogène, la demande immédiate en ozone ne peut être négligée comme cela était le cas au § IV.1.2. Il devient alors impossible d'obtenir une équation analytique reliant $[O_3]_{G,s}$ et $[O_3]_{G,e}$ comme l'équation (165). La résolution du problème devient alors très complexe et nécessite une résolution numérique sur de nombreux paramètres. En première approximation, nous allons donc considérer que la DTS du liquide correspond à celle d'un RPA de volume total de 11,8 L et que celle du gaz a un écoulement piston. Dans le procédé peroxone, l'ozone est majoritairement consommé par la réaction avec l'anion hydroperoxyde [Beltrán, 2004] sauf pendant les premiers instants correspondant à la demande immédiate où transitoirement les concentrations en radicaux sont très élevées [Buffle et al., 2006a]. Ainsi, la vitesse de consommation de l'ozone s'exprime par :

$$-\left. \frac{d[O_3]}{dt} \right|_{HO_2^-} = k_{O_3/HO_2^-} [O_3] [HO_2^-] = 2,8 \cdot 10^6 [O_3] [HO_2^-] = 2,8 \cdot 10^6 [O_3] [H_2O_2] 10^{pH-pK_a} \quad (\text{Éq. 167})$$

Le bilan matière global de l'ozone (F_{O_3} transféré = F_{O_3} consommé + F_{O_3} sortant en phase liquide) en considérant un unique RPA donne :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = 2,8 \cdot 10^6 [O_3]_{L,s} [H_2O_2]_{L,s} 10^{pH-pK_a} \epsilon_L V + Q_L [O_3]_{L,s} + X Q_L$$

Avec $F_{O_3 \text{ transféré}} = Q_G ([O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s})$ (Éq. 168)

Or, d'après le § IV.2.3.1, $X = 1,323 [H_2O_2]_{L,e}$, d'où :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = 2,8 \cdot 10^6 [O_3]_{L,s} [H_2O_2]_{L,s} 10^{pH-pK_a} \epsilon_L V + Q_L [O_3]_{L,s} + 1,323 [H_2O_2]_{L,e} Q_L \quad (\text{Éq. 169})$$

Avec Q_L et Q_G en $L \cdot s^{-1}$, V en L et $[O_3]_L$ et $[O_3]_G$ en $mol \cdot L^{-1}$. $[H_2O_2]_{L,s}$ peut être calculée à l'aide du coefficient stœchiométrique apparent de la réaction notée n . Au minimum, compte tenu de la stœchiométrie de la réaction d'initiation, la consommation est de 1 mole d'ozone pour une mole de H_2O_2 (Éq. 39). En revanche, compte tenu de la réaction globale de O_3 avec H_2O_2 (Éq. 40), au maximum 2 moles d'ozone pour une mole de H_2O_2 sont consommées. En supposant que le peroxyde d'hydrogène est majoritairement consommé en même temps que l'ozone consommé par la demande immédiate, on peut écrire :

$$Q_L ([H_2O_2]_{L,e} - [H_2O_2]_{L,s}) = \frac{X Q_L}{n} \quad (\text{Éq. 170})$$

D'où :

$$[H_2O_2]_{L,s} = [H_2O_2]_{L,e} - X/n = [H_2O_2]_{L,e} - 1,323[H_2O_2]_{L,e}/n = [H_2O_2]_{L,e}(1 - 1,323/n) \quad (\text{Éq. 171})$$

On a ainsi $1,323 < n$. Le flux transféré s'écrit alors :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = 2,8 \cdot 10^6 [O_3]_{L,s} [H_2O_2]_{L,e} (1 - 1,323/n) 10^{pH-pK_a} \epsilon_L V + Q_L [O_3]_{L,s} + 1,323 [H_2O_2]_{L,e} Q_L \quad (\text{Éq. 172})$$

En considérant $[H_2O_2]_{L,e} = 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, au maximum le nombre de Hatta relatif à la réaction de l'ozone avec l'anion hydroperoxyde vaut :

$$Ha_{O_3/HO_2^-} = \sqrt{\frac{D_{O_3, \text{eau}} k_{O_3/HO_2^-} [H_2O_2]_{L,e}}{k_L^2 (1 + 10^{pK_a - pH})}} = \sqrt{\frac{1,7 \cdot 10^{-9} \cdot 2,8 \cdot 10^6 \cdot 3,35 \cdot 10^{-4}}{k_L^2 (1 + 10^{11,7-8})}} \quad (\text{Éq. 173})$$

Ha est supérieur à 0,3 si et seulement si k_L est inférieur à $6 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, ce qui est très peu probable dans une colonne à bulles [Trambouze et Euzen, 2002]. Ainsi, la réaction a lieu entièrement dans le cœur du liquide et le facteur d'accélération est égal à 1. Par conséquent, le flux d'ozone transféré peut être également calculé par la relation suivante en considérant la résistance en phase gazeuse négligeable :

$$F_{O_3 \text{ transféré}} = k_L a^0 ([O_3]_L^* - [O_3]_{L,s}) V_B \quad (\text{Éq. 174})$$

En considérant un écoulement piston du gaz [Trambouze et Euzen, 2002] :

$$[O_3]_L^* = \frac{RT}{H_{O_3}} \frac{[O_3]_{G,e} - [O_3]_{G,s}}{\ln([O_3]_{G,e}/[O_3]_{G,s})} \quad (\text{Éq. 175})$$

Pour chaque point expérimental, connaissant $F_{O_3 \text{ transféré}}$ ainsi que $[O_3]_{G,e}$, $[O_3]_{G,s}$ et $[O_3]_{L,s}$, une valeur moyenne de $k_L a^0$ de $9,44 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($\pm 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) peut être déduite des équations (174) et (175). Cette valeur est très proche de la valeur employée au § IV.1.2 à 96 NL.h^{-1} .

ϵ_L peut être calculée à l'aide de la relation de Akita et Yoshida en fonction de la vitesse superficielle du gaz et des propriétés physico-chimiques du liquide employé (ici de l'eau) en considérant que le liquide ne contient pas d'électrolyte et que le régime d'écoulement est homogène [Akita et Yoshida, 1973]. Une valeur élevée de 99,3% est déduite compte tenu du fait que la vitesse superficielle du gaz est faible.

La seule inconnue subsistante est la valeur de n comprise entre 1,323 et 2. Celle-ci est déduite par résolution numérique en essayant de minimiser par la méthode des moindres carrés pondérés la somme des différences entre le flux transféré expérimental et le flux transféré déduit de l'équation (172) à l'aide des valeurs de $[O_3]_{L,s}$ expérimentales. La valeur moyenne de n est de 1,351 ce qui est cohérent avec l'ordre de grandeur attendu. Dans ce cas, l'erreur moyenne du modèle est de 11% ce qui est acceptable compte tenu des nombreuses sources d'incertitudes expérimentales (Q_{O_3} , Q_L , $[O_3]_{G,e}$, $[O_3]_{G,s}$, $[O_3]_{L,s}$ et $[H_2O_2]_{L,e}$) et de l'approximation du réacteur à 1 RPA. Il convient cependant de se poser la question si la valeur de n peut être extrapolée avec confiance à toute autre colonne à bulles où le degré d'avancement de la réaction peut

différer. À première vue, le degré d'avancement devrait être proportionnel au temps de séjour dans la colonne à bulles, ce qui n'est pas le cas ici. Toutefois, il serait sage de confirmer la valeur de n dans une autre colonne à bulles afin de confirmer le caractère extrapolable du modèle.

Connaissant ε_L , n , $k_L a^0$ et k , il est maintenant possible d'estimer dans des conditions opératoires fixées (Q_{O_3} , Q_L , $[O_3]_{G,e}$ et $[H_2O_2]_{L,e}$ connus) la concentration en ozone dissous en sortie et le flux d'ozone transféré (ou le pourcentage de transfert). Pour cela, une résolution numérique en suivant le processus de la Figure 83 est effectuée. Le modèle permet d'approcher correctement à la fois les deux paramètres désirés comme le montrent les courbes des figures 80 et 81. Ainsi, le choix de considérer le réacteur comme un RPA influence peu les résultats, probablement car une part importante de l'ozone transféré est consommée par la demande immédiate qui dépend seulement de Q_L et $[H_2O_2]_{L,e}$ et non de la DTS. Les erreurs moyennes pour $[O_3]_{L,s}$ et $[O_3]_{G,s}$ sont respectivement de 12,4 et 4,3% avec des coefficients de détermination R^2 de 98,2 et 99,2%.

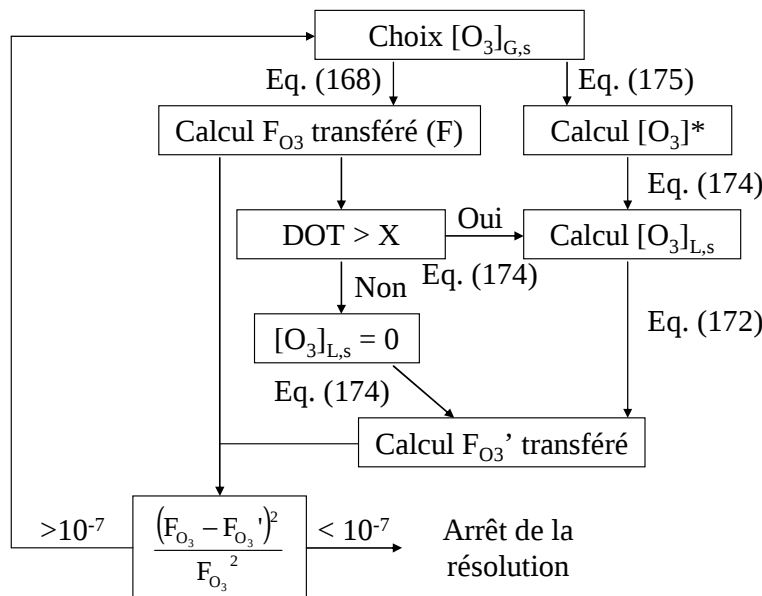


Figure 83. Diagramme de la résolution numérique permettant la détermination de $[O_3]_{G,s}$ et $[O_3]_{L,s}$ en présence de peroxyde d'hydrogène.

IV.2.3.3 Application du modèle

Dans le chapitre III, la colonne à bulles et le laveur pouvaient opérer indépendamment. En revanche, la mise en place de la recirculation complexifie le pilotage de l'installation car les entrées et sorties de chaque contacteur sont maintenant dépendantes les uns des autres.

Afin de maximiser la production des radicaux dans le laveur, une concentration élevée en ozone dissous en entrée du laveur est nécessaire. Il est donc impératif d'optimiser la dissolution de l'ozone dans la colonne à bulles. Le modèle développé permet d'estimer la concentration en peroxyde d'hydrogène

maximale possible en entrée de la colonne à bulles pour atteindre une concentration en ozone dissous souhaitée à Q_L , Q_G et $[O_3]_{G,e}$ donnés. Par suite, sachant qu'environ 20% seulement du H_2O_2 est consommé dans le laveur, on peut remonter à la concentration en H_2O_2 maximale en entrée du laveur ($[H_2O_2]_{L,e/laveur}$) et donc le rapport correspondant entre le débit molaire d' H_2O_2 et d' O_3 en entrée du laveur ($[H_2O_2]_{L,e/laveur} / [O_3]_{L,e/laveur}$). On sélectionne un débit de liquide total de 100 L.h^{-1} (dont 15 L.h^{-1} d'alimentation en peroxyde d'hydrogène et 85 L.h^{-1} d'alimentation provenant de la colonne à bulles) afin d'assurer un rapport L/G de l'ordre de 2,5 à $U_{SG} = 17 \text{ m.s}^{-1}$ ($32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$). En sortie de la colonne à bulles, 15 L.h^{-1} seront « perdus » pour l'analyse en ligne de l'ozone dissous. À pleine puissance de l'ozoneur, $[O_3]_{G,e} = 90 \text{ g.Nm}^{-3}$ à 92 NL.h^{-1} .

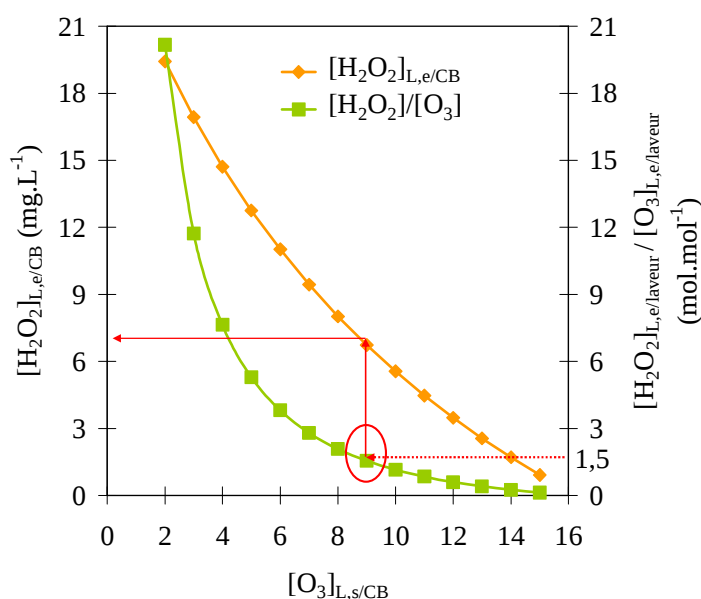


Figure 84. Simulation de $[H_2O_2]_{L,e/CB}$ et $[H_2O_2]_{L,e/laveur} / [O_3]_{L,e/laveur}$ en fonction de la concentration en ozone dissous souhaitée en sortie de la colonne à bulles ($Q_{O_3} = 93 \text{ NL.h}^{-1}$, $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$, $[O_3]_{G,e} = 90 \text{ g.Nm}^{-3}$).

Dans le chapitre III, nous avons montré qu'un rapport $[H_2O_2]_{L,e/laveur} / [O_3]_{L,e/laveur}$ de 1,5 était optimal pour le traitement du DMDS. La Figure 84 démontre que la consommation de l'ozone engendrée par le peroxyde d'hydrogène dans la colonne à bulles ne permet pas de maintenir un rapport optimal de l'ordre de $1,5 \text{ mol.mol}^{-1}$ tout en ayant une concentration en ozone dissous élevée de l'ordre de 15 mg.L^{-1} comme désiré afin de maximiser l'abattement du DMDS. Pour un ratio $1,5 \text{ mol.mol}^{-1}$, la concentration maximale en ozone dissous est de l'ordre de 8 mg.L^{-1} et environ 7 mg.L^{-1} de H_2O_2 en entrée du laveur sont nécessaires. La Figure 60 a mis en évidence que pour une concentration en ozone dissous d'environ 8 mg.L^{-1} , l'accroissement de l'abattement du DMDS est modéré. Concrètement, la mise en place de la recirculation entrave la possibilité de maximiser la formation des radicaux dans le laveur.

V. ÉTUDE DE L'ABATTEMENT DES COV À L'EAU EN CIRCUIT OUVERT

Le traitement des différents COV a été étudié en fonction du débit de liquide, sans réactif et sans recirculation de la solution de lavage, afin de déterminer l'abattement minimal attendu en cas de recyclage total de la solution de lavage.

V.1. TRAITEMENT DES COMPOSÉS NEUTRES

Dans le cas du traitement des composés neutres (Butyraldéhyde : BTA, Butan-1-ol : BTOL et Méthyléthylcétone : MEC), l'abattement des COV en phase gazeuse est indépendant du pH de la solution de lavage. Notons toutefois que les aldéhydes peuvent s'hydrater en solution. Plus l'aldéhyde est léger et plus la réaction est rapide. D'autre part, la vitesse de réaction croît avec le pH [Péculier, 1996]. Ainsi dans le cas du lavage du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans des mélangeurs statiques, une accélération du transfert dans l'eau a été constatée. Toutefois, pour le butyraldéhyde, cette réaction est suffisamment lente pour être négligée.

Les conditions opératoires étudiées sont les débits de gaz et de liquide (Q_G et Q_L) qui influencent à la fois le taux d'absorption (A) et les coefficients volumiques de transfert ($k_L a^0$ et $k_G a^0$).

V.1.1. Résultats

Comme attendu, l'abattement des COV neutres croît avec la solubilité dans l'eau (Figure 85 (a)). Pour le butan-1-ol, le COV le plus soluble, l'abattement tend vers 90% à $U_{SG} = 17,4 \text{ m.s}^{-1}$ et $Q_L = 120 \text{ L.h}^{-1}$ ($L/G = 2,6$). Comme pour le DMDS (Figure 44), l'abattement augmente avec le débit de liquide à débit de gaz fixé ($\Leftrightarrow L/G$ croissant) en raison d'un taux d'absorption mais aussi de coefficients volumiques de transfert supérieurs. Parallèlement, la concentration du COV dissous en sortie du laveur décroît avec Q_L ce qui signifie que l'augmentation de l'efficacité ne compense pas l'effet de dilution liés à l'augmentation de Q_L (Figure 85 (b)).

L'influence du débit de gaz a été étudiée avec le BTOL. L'abattement diminue avec le débit de gaz (et donc U_{SG}) comme pour le DMDS (Figure 86 (a)). À Q_L fixé, l'augmentation de Q_G provoque une diminution de taux d'absorption (proportionnel à L/G). Ainsi, l'augmentation des coefficients volumiques de transfert $k_L a^0$ et $k_G a^0$ avec U_{SG} ne compense pas la diminution du taux d'absorption. Néanmoins, bien que l'abattement diminue avec le débit de gaz, le flux transféré (produit de Q_G et de $[\text{COV}]_{G,e} - [\text{COV}]_{G,s}$) augmente, ce qui entraîne une concentration supérieure dans le liquide en sortie (Figure 86 (b)).

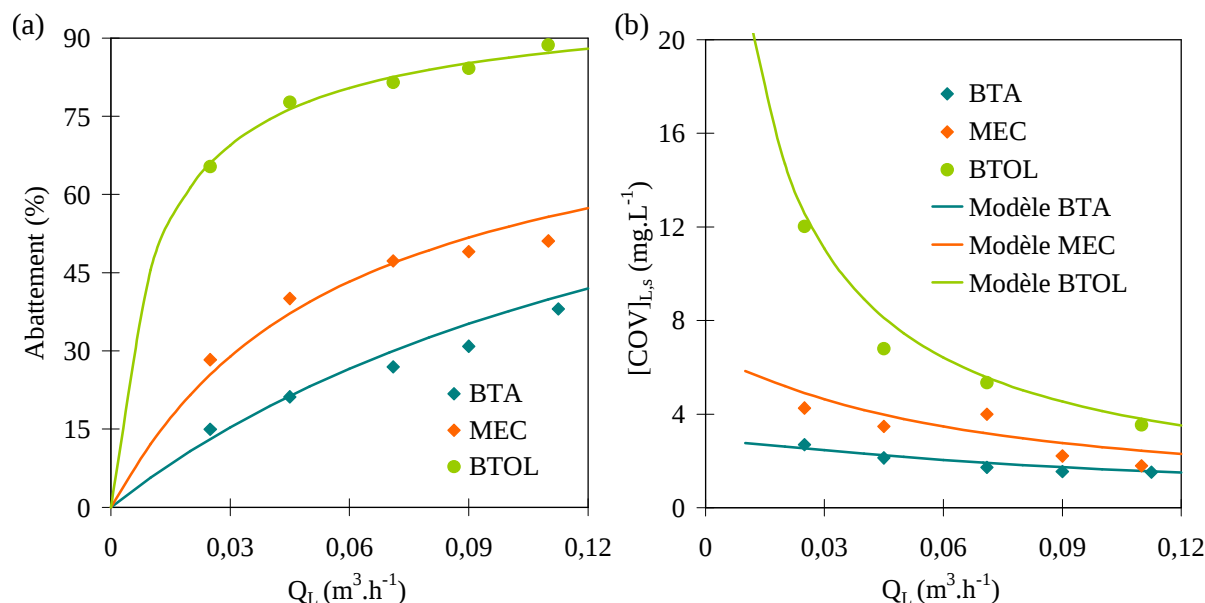


Figure 85. (a) Évolution de l'abattement du BTA, MEC et BTOL en fonction de Q_L

($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $0,6 < L/G < 3$, $\text{pH} = 8$, $[COV]_{G,e} = 5 \text{ ppmv}$).

(b) Évolution de $[COV]_{L,s}$ du BTA, MEC et BTOL en fonction de Q_L ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $\text{pH} = 8$, $[COV]_{G,e} = 5 \text{ ppmv}$).

Les courbes pleines correspondent au modèle du § V.1.2.

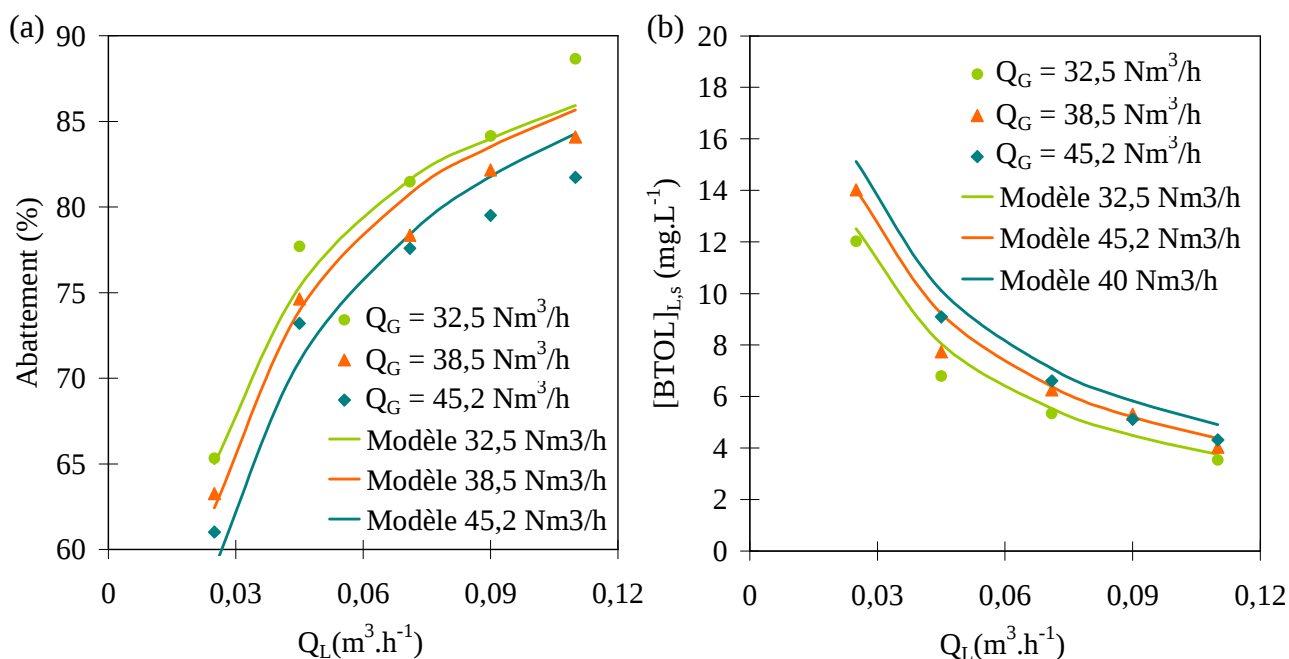


Figure 86. (a) Évolution de l'abattement du BTOL en fonction de Q_L pour différents Q_G ($\text{pH} = 8$, $[COV]_{G,e} = 5 \text{ ppmv}$).

(b) Évolution de $[COV]_{L,s}$ du BTOL en fonction de Q_L pour différents Q_G [$\text{pH} = 8$, $U_{SG} = 17,4$ ($0,6 < L/G < 2,6$) / $20,9$ ($0,5 < L/G < 2,2$) / $23,0 \text{ m.s}^{-1}$ ($0,4 < L/G < 1,9$)]. Les courbes pleines correspondent au modèle du § V.1.2.

V.1.2. Modélisation

L'abattement en l'absence de réaction chimique peut être calculé par l'équation (92), déjà appliquée pour le DMDS (Chapitre III -V.1.2) et la détermination de $k_L a^0$ (Chapitre III -III.3) :

$$\text{Eff} = \frac{A}{A+1} \left[1 - \exp \left(- \frac{1+A}{A} \frac{H_r}{\text{HUT}_{O,G}} \right) \right] = \frac{A}{A+1} \left[1 - \exp \left(- \frac{1+A}{A} \frac{K_G a^0 S_{\text{col}} H_r}{Q_G} \right) \right] \quad (\text{Éq. 92})$$

Avec :

$$\frac{1}{K_G a^0} = \frac{1}{k_G a^0} + \frac{H_{\text{COV}}}{RT k_L a^0} = \frac{1}{5,90 \cdot U_{\text{SG}}^{1,57} \cdot U_{\text{SL}}^{0,177} \left(\frac{D_{\text{COV,air}}}{D_{\text{NH}_3,\text{air}}} \right)^{0,5}} + \frac{H_{\text{COV}}}{RT \cdot 0,0499 \cdot U_{\text{SG}}^{0,800} \cdot U_{\text{SL}}^{0,172} \left(\frac{D_{\text{COV,eau}}}{D_{\text{MEC,eau}}} \right)^{0,5}}$$

	BTA	MEC	BTOL
H_{COV} ajusté en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ (Erreur moyenne)	11,7 (6,3%)	5,1 (6,7%)	0,82 (2,0%)
H_{COV} littérature en $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ (Erreur moyenne)	12,6 (9,4%)	5,3 (7,6%)	0,90 (2,4%)
% de résistance moyenne en phase gazeuse	24%	41%	81%
$\text{HUT}_{O,G}$ (en m) à 20 L.h^{-1} et 100 L.h^{-1} ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$)	0,48-0,36	0,31-0,21	0,16-0,11
A à 20 L.h^{-1} et 100 L.h^{-1} ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$)	0,12-0,6	0,28-1,38	1,77-8,85

Tableau 26. Constantes de Henry des COV de la littérature [Sander, 1999] et déterminées par résolution numérique, erreurs relatives moyennes correspondantes, % de résistance au transfert exercé par la phase gazeuse, Hauteur d'une Unité de Transfert globale côté gaz et taux d'absorption à 20 et 100 L.h^{-1} pour les 3 COV neutres à $Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$.

Toutes les variables sont connues, les valeurs des constantes de Henry étant disponibles dans la littérature (Tableau 21). Toutefois, celles-ci ont été redéterminées par résolution numérique afin d'ajuster les valeurs de l'efficacité théorique à l'efficacité expérimentale (Tableau 26). Dans les trois cas, les constantes trouvées sont très proches des constantes de la littérature (Tableau 21) ce qui contraste avec le résultat obtenu pour le DMDS (Chapitre III -V.1.2). D'autre part, les erreurs moyennes dans le cas où les constantes de la littérature sont utilisées restent inférieures à 10%. Cela permet de vérifier la cohérence des corrélations de détermination de $k_L a^0$ et $k_G a^0$ mais aussi l'hypothèse de l'écoulement piston des deux phases. De plus, par opposition au DMDS, les incertitudes expérimentales sur l'abattement restent modérées ($< 10\%$) car celui-ci est suffisamment élevé pour ne pas être trop influencé par la précision de l'appareil analytique.

Le Tableau 26 présente le pourcentage moyen de la résistance exercée par la phase gazeuse par rapport à la résistance globale. Pour les trois COV considérés, aucune des deux résistances ne doit être négligée. La

concentration des COV en sortie du laveur dans le liquide peut être calculée à l'aide du bilan matière entre l'entrée et la sortie :

$$Q_G ([COV]_{G,e} - [COV]_{G,s}) = Q_L [COV]_{L,s} \quad (\text{Éq. 176})$$

$$Q_G \text{Eff} [COV]_{G,e} = Q_L [COV]_{L,s} \quad (\text{Éq. 177})$$

Et finalement :

$$[COV]_{L,s} = \frac{Q_G \text{Eff} [COV]_{G,e}}{Q_L} \quad (\text{Éq. 178})$$

Le modèle est représenté par les courbes pleines sur les figures 85 et 86. Il permet de justifier avec un peu plus de précision les évolutions observées au § V.1.1. Quand Q_L croît et H_{COV} diminue, $K_G a^0$ augmente et donc la Hauteur d'une Unité de Transfert globale côté gaz ($HUT_{O,G}$) décroît :

$$HUT_{O,G} = \frac{Q_G}{K_G a^0 S_{col}} \quad (\text{Éq. 179})$$

Cela permet d'augmenter le Nombre d'Unités de Transfert le côté gaz ($NUT_{O,G} = H_r / HUT_{O,G}$) et donc l'efficacité. D'autre part, A est proportionnel à Q_L :

$$A = \frac{L_m}{m_{COV} G_m} = \frac{Q_L RT}{Q_G H_{COV}} \quad (\text{Éq. 180})$$

G_m et L_m sont respectivement les débits molaires de gaz et de liquide et m_{COV} est la constante de Henry adimensionnelle (rapport des fractions molaires). Ainsi, quand Q_L croît, à la fois A et $NUT_{O,G}$ augmentent favorisant le transfert.

En revanche, quand Q_G croît, $HUT_{O,G}$ varie très peu car l'augmentation de $K_G a^0$ est sensiblement identique à celle de Q_G , mais A diminue. Cela justifie donc la diminution de l'efficacité observée avec Q_G .

V.2. TRAITEMENT DE L'ACIDE BUTYRIQUE ET DE LA TRIMÉTHYLAMINE

Pour la triméthylamine (TMA) et l'acide butyrique (AB), l'abattement dépend du pH. À pH = 12, la réaction de protonation de la triméthylamine peut être négligée compte tenu du pKa de 9,8. Le modèle développé sans réaction chimique peut donc être employé. La constante de Henry correspondante déterminée est de $7,9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une erreur moyenne de 8,7%. Dans la littérature, Sander (1999) relate une valeur de $10,5 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ issue d'une publication ancienne [Christie et Crisp, 1967]. Une valeur de 2,1 déterminée par un modèle théorique QSAR a également été reportée [Nirmalakhandan et al., 1997]. Aucune valeur fiable ne peut donc être avancée avec certitude. Pour la TMA, lorsque le pH diminue, la réaction de protonation permet de limiter la concentration en phase liquide et d'accélérer le transfert.

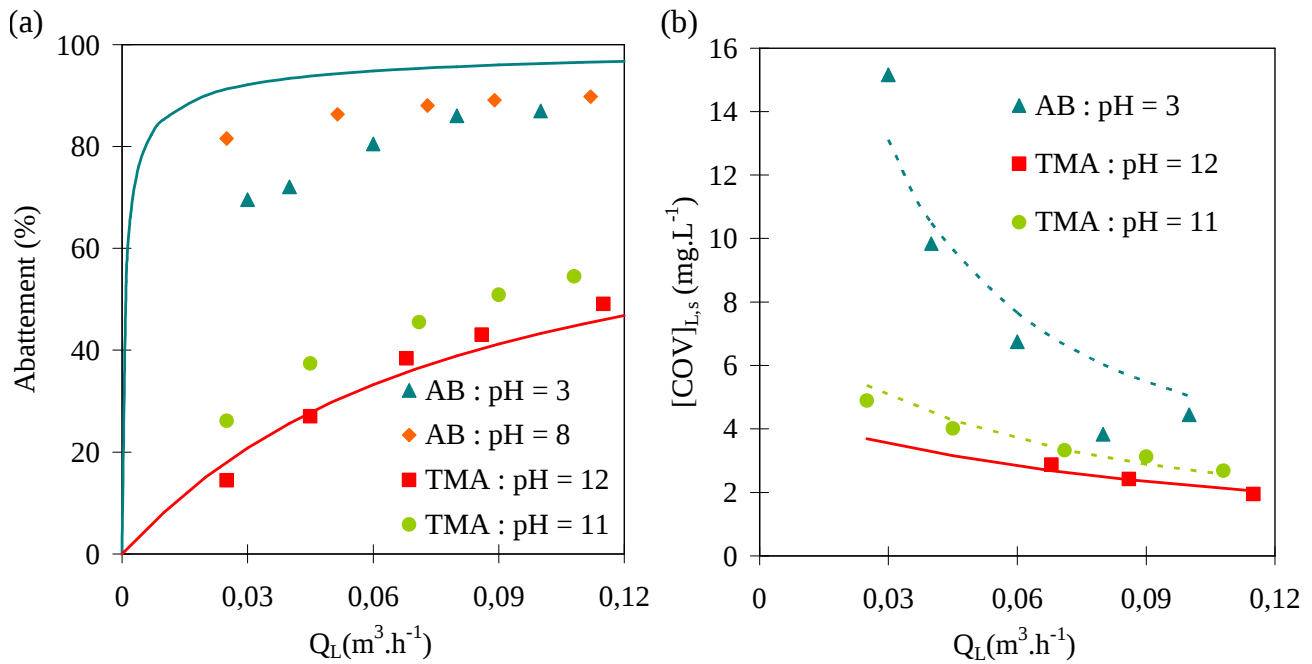


Figure 87. (a) Évolution de l'abattement de l'acide butyrique et de la TMA pour différents pH ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

(b) Évolution de $[\text{COV}]_{L,s}$ de l'acide butyrique et de la TMA en fonction de Q_L ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Les courbes pleines correspondent au modèle du § V.1.2. Les courbes en pointillés sont déduites du bilan matière en l'absence de modèle.

Pour l'acide butyrique, le comportement est totalement différent. À pH acide (pH = 3), la réaction de dissociation en butyrate de l'acide butyrique peut être négligée compte tenu du pK_a de 4,81. Dans ce cas, l'abattement devrait pouvoir être estimé avec l'équation (92) à partir de la constante de Henry de la littérature ($0,052 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Or, l'abattement obtenu est bien plus faible que l'abattement théorique. Même à pH = 8, pour lequel la réaction de dissociation devrait accélérer le transfert, ne permet d'atteindre l'abattement escompté. Une valeur de H_{AB} de $0,8 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est nécessaire pour réduire l'erreur entre le modèle et les points expérimentaux à 1,6% et corréler les points expérimentaux.

Une valeur de H_{AB} proche de $0,052 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ fait consensus dans la littérature, qu'elle ait été obtenue expérimentalement ou théoriquement [Sander, 1999]. Plusieurs hypothèses peuvent être donc avancées pour justifier un tel écart. Tout d'abord, la constante de Henry représente l'équilibre entre une phase vapeur et une solution à dilution infinie [Roustan, 2003]. Or, compte tenu des abattements élevés avec l'acide butyrique, les concentrations en solution à la sortie du laveur sont élevées (Figure 87 (b)) et sortent probablement du domaine de linéarité de la loi de Henry (solution non idéale). De plus, l'acide butyrique est un amphiphile avec une tête polaire et une queue apolaire. L'adsorption des amphiphiles à l'interface gaz-liquide est connue comme un phénomène pouvant modifier de manière importante les propriétés de cette interface et donc les rétentions, le coefficient $k_L a^0$ et a^0 [Chaudhari et Hofmann, 1994 ; Al Taweel et Cheng, 1995 ; Zahradnik et al., 1999 ; Al Taweel et al., 2009]. Toutes ces études portent sur l'adsorption d'amphiphile à l'interface de bulles. Dans le cas du traitement de l'acide butyrique dans le procédé Aquilair PlusTM, la phase dispersée est liquide et 99% de la résistance au transfert est localisée dans la phase gazeuse.

L'hypothèse la plus vraisemblable pour justifier la diminution de l'efficacité repose donc sur une diminution de l'aire interfaciale liée à une coalescence accrue des gouttes et une diminution de la mobilité de l'acide butyrique (ou du butyrate) dans le film liquide (correspondant à une diminution de k_L). Notons que Turpin et ses collaborateurs ont également observé un transfert de l'acide butyrique moins élevé que prévu dans des colonnes de pulvérisation et brumisation (phase dispersée liquide) [Turpin, 2008 ; Turpin et al., 2009].

VI. TRAITEMENT DES COV EN CIRCUIT FERMÉ AVEC ET SANS OXYDANTS

Dans cette partie, l'objectif est d'évaluer l'apport de l'ozone et de l'oxydation avancée lorsque la phase liquide est recirculée.

VI.1. TRAITEMENT DES COMPOSÉS NEUTRES

VI.1.1. Traitement sans réactif

Pour les quatre composés neutres (DMDS, BTA, MEC et BTOL), en l'absence de réactif dans la solution de lavage, le ratio de $[\text{COV}]_{G,s}$ sur $[\text{COV}]_{G,e}$ tend vers l'unité au bout d'un certain temps croissant avec la solubilité (Figure 88 et Tableau 27). Parallèlement, la concentration en phase liquide augmente jusqu'à un palier. Au cours du temps, l'accumulation du COV dans la phase liquide réduit le gradient de concentrations dans le contacteur jusqu'à ce que la concentration dans la phase liquide soit à l'équilibre avec la concentration d'entrée dans la phase gazeuse. En régime permanent, ces deux concentrations sont reliées par la loi de Henry de telle sorte que :

$$[\text{COV}]_{G,e} = H'_{\text{COV}} [\text{COV}]_{L,E} \quad (\text{Éq. 181})$$

Cette relation permet d'en déduire des valeurs de la constante de Henry. Les valeurs trouvées sont proches de celles de la littérature ce qui permet de vérifier la cohérence des analyses en phase liquide (Tableau 27).

En plus d'être oxydés, les COV dans la colonne à bulles peuvent être désorbés dans le flux gazeux. Afin d'évaluer la désorption (compartiment C3) et de la comparer à l'oxydation, des essais témoins ont été réalisés en faisant buller du dioxygène (générateur d'ozone éteint). Les résultats montrent que, quelle que soit leur volatilité, la désorption des COV dans la colonne à bulles est négligeable. Notons que dans le cas du BTOL, la concentration en phase liquide monte jusqu'à 35 mg.L^{-1} . Ce composé possède comme l'acide butyrique des propriétés amphiphiles [Jamialahmadi et Müller-Steinhagen, 1992]. L'observation de l'écoulement dans la colonne à bulles a permis de noter une diminution très importante de la taille des bulles lors de son accumulation, confirmant indéniablement la modification des propriétés de l'interface gaz-liquide en présence d'amphiphiles.

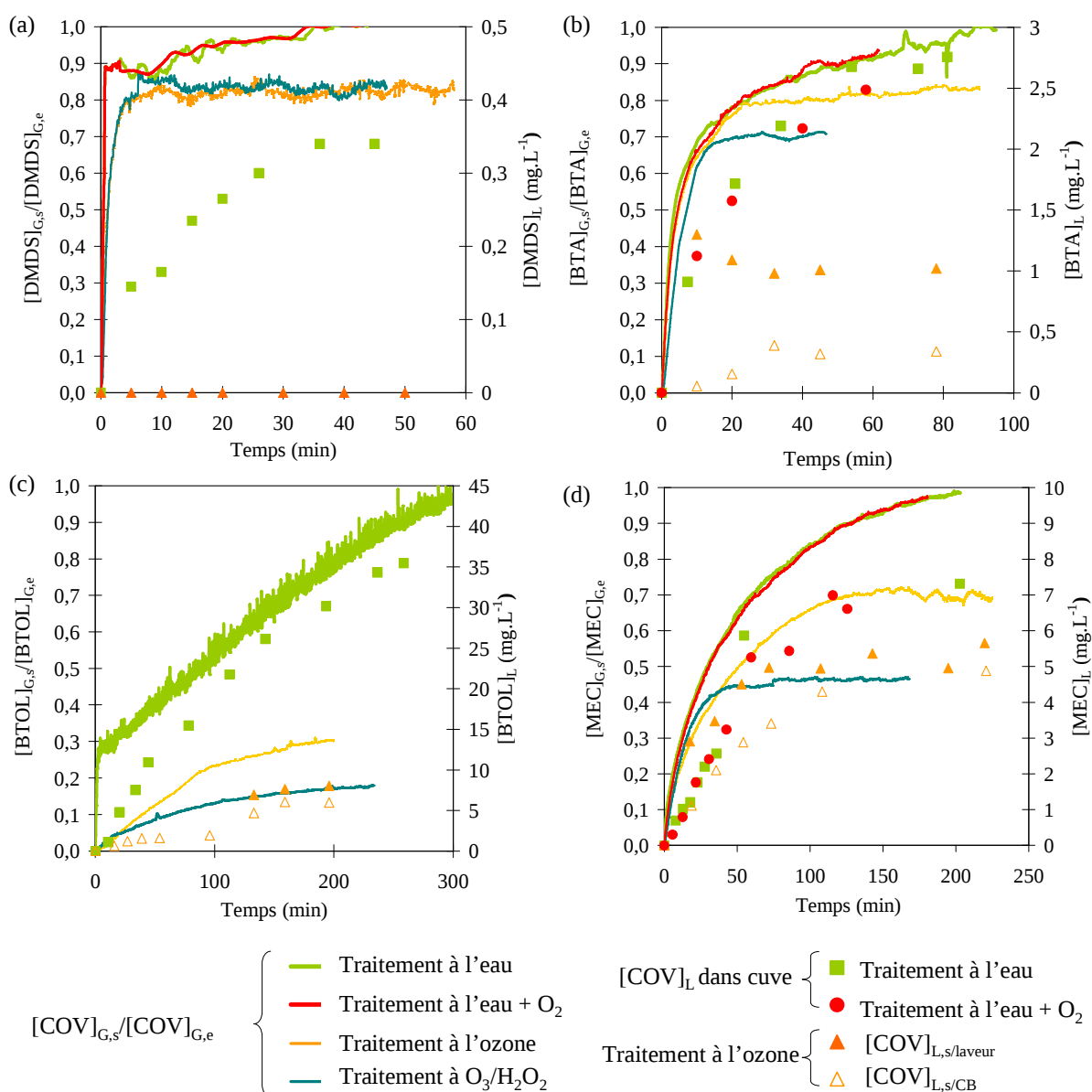


Figure 88. Suivi au cours du temps du rapport de la concentration de sortie sur celle d'entrée en phase gazeuse et de la concentration dans la phase liquide dans le pied de cuve, en sortie du laveur ou de la colonne à bulles pour le DMDS (a), le BTA (b), le BTOL (c) et la MEC (d) [$Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $\text{pH} = 8$; $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$, $[\text{O}_3]_{L,e/\text{CB}} = 16 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le traitement à l'ozone ; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{L,e/\text{laveur}} = 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (15 L.h^{-1}) et $6 < [\text{O}_3]_{L,s/\text{laveur}} < 15 \text{ mg.L}^{-1}$ (85 L.h^{-1}) pour le traitement au procédé peroxone].

VI.1.2. Traitement avec bullage d'ozone

L'utilisation d'ozone seul permet de dégrader partiellement les COV dans la colonne à bulles (Figure 88 et Tableau 27). Un régime permanent avec un ratio $[\text{COV}]_{G,s}/[\text{COV}]_{G,e}$ inférieur à 1 est ainsi obtenu. L'abattement en phase gazeuse en régime permanent dépend à la fois de la solubilité du COV mais aussi du pourcentage de COV dégradé en phase liquide dans la colonne à bulles, permettant de maintenir un gradient de concentration (force motrice du transfert) plus ou moins élevé. Dans le cas du DMDS, la réaction avec l'ozone étant très rapide, le recyclage de la solution de lavage est performant et le transfert du DMDS est même accéléré dans le laveur. Pour le BTA, la MEC et le BTOL, beaucoup moins réactifs avec l'ozone, les

concentrations en sortie du laveur en régime permanent déduites de la quantité transférée sont aux erreurs de mesure près (10%) égales à celles mesurées. Cela démontre l'absence de dégradation liée à l'ozone dans le laveur comme attendu. En revanche, dans la colonne à bulles, la dégradation est élevée et certainement due aux radicaux hydroxyles générés par la décomposition de l'ozone et non à la réaction directe. En effet, en considérant un R_{ct} classique de 10^{-8} [Elovitz et Von Gunten, 1999], $f_{HO^\bullet}$ est supérieur à 90% pour chaque composé démontrant que la réaction indirecte est privilégiée par rapport à la réaction directe (Tableau 27). Ainsi, plus $k_{COV/HO^\bullet}$ croît et plus le pourcentage de dégradation dans la colonne à bulles croît [Chen et al., 2006].

		DMDS	BTA	MEC	BTOL	
Abattement (%) en phase gazeuse sans réactif sans recirculation ($Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$, $L/G = 2,6$)		14	32	54	86	
Recirculation de la solution de lavage	Lavage à l'eau	H_{COV} déduite de $[COV]_{G,e}$ et $[COV]_L$ à l'équilibre	126	12,2	4,6	0,95
		H_{COV} littérature ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$) [Sander, 1999]	104	12,65	5,3	0,9
		Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (min)	40	90	200	300
	Lavage O_3	Abattement (%) en phase gazeuse en régime permanent	18	17	31	70
		% de dégradation du COV dans la colonne à bulles	> 99	67	14	36
		$f_{HO^\bullet}$ (%)	$1,5.10^{-4}$	91	99	99
	Lavage O_3/H_2O_2	Abattement (%) en phase gazeuse en régime permanent	18	29	53	82
		% de dégradation du COV dans le laveur	> 98	59	59	40
		% de dégradation du COV dans la colonne à bulles	-	> 99	90	98

Tableau 27. Évolution de différents paramètres selon les réactifs mis en œuvre pour le DMDS, le BTA, la MEC et le BTOL. L'abattement en phase gazeuse correspond au pourcentage de transfert des COV. Le % de dégradation dans le laveur correspond au pourcentage de COV dégradé en phase liquide après avoir été transféré. Le % de dégradation dans la colonne à bulles correspond au pourcentage de COV entrant dans la colonne à bulles dégradé en phase liquide.

VI.1.3. Traitement avec le procédé peroxone

L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans l'alimentation permet d'améliorer la qualité du recyclage de la solution avec des rendements de dégradation globaux en phase liquide (dans le laveur et la colonne à bulles) supérieurs à 90% (Figure 88 et Tableau 27). Une partie des COV transférés est directement dégradée dans le laveur, puis la colonne à bulles permet d'affiner la dégradation des COV transférés. Ainsi, l'ajout de peroxyde d'hydrogène permet comme prévu d'orienter l'oxydation par la voie radicalaire, surtout dans la colonne à bulles. Le Tableau 27 présente le pourcentage de COV transféré dégradé dans le laveur. Cette dégradation reste partielle et ne suffit pas à noter une amélioration de l'abattement significative, exceptée

pour le DMDS. Pour le BTA, la MEC et le BTOL, les cinétiques étant très lentes avec l’ozone, le coefficient d’accélération du transfert (E) est égal à un (Chapitre III -VIII.5) et l’abattement est proche de celui obtenu avec de l’eau à débit de liquide identique. Dans la colonne à bulles, la dégradation est en revanche très importante (Cf. dernière ligne du Tableau 27).

Ainsi, la production radicalaire dans le laveur, bien que très élevée par rapport aux procédés classiques utilisés en traitement de l’eau, n’est pas suffisante pour assurer une amélioration importante du transfert des COV. L’intérêt du procédé peroxone dans ce cas est de régénérer très efficacement la solution de lavage. Dans le chapitre III, dans le but d’améliorer l’abattement du DMDS, des concentrations élevées en oxydant, et notamment en ozone, ont été employées. Une diminution de ces concentrations peut maintenant être envisagée étant donné la difficulté d’améliorer l’abattement des COV dans le laveur par oxydation avancée.

VI.2. TRAITEMENT DE LA TRIMÉTHYLAMINE

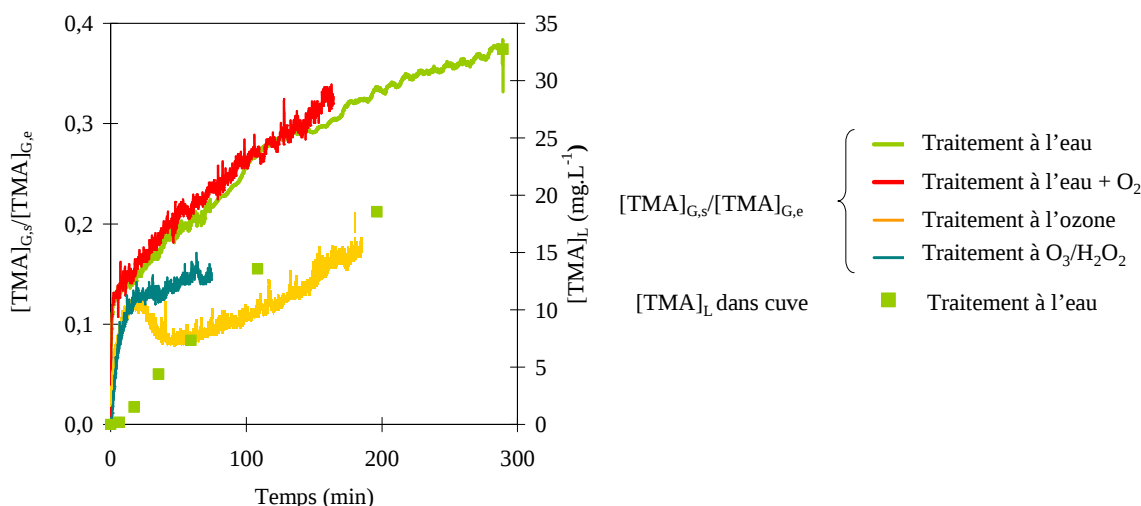


Figure 89. Suivi au cours du temps du rapport de la concentration d’entrée sur celle de sortie en phase gazeuse et de la concentration dans la phase liquide dans le pied de cuve pour la TMA [$Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$, $\text{pH} = 8$, $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$; $[\text{O}_3]_{L,e/CB} = 13,5 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le traitement à l’ozone ; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{L,e/laveur} = 9,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (15 L.h^{-1}) et $[\text{O}_3]_{L,s/laveur} = 1,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (85 L.h^{-1}) pour le traitement au procédé peroxone].

Pour la TMA, le comportement diffère des composés neutres. La protonation de la TMA à $\text{pH} = 8$ permet de maintenir un gradient de concentration élevé au cours du temps (Figure 89). Par conséquent, le ratio $[\text{COV}]_{G,s}/[\text{COV}]_{G,e}$ est inférieur à 0,4 après 5 h d’opération. Les concentrations totales en TMA et son acide conjugué augmentent en conséquence. L’ajout d’ozone permet de limiter l’accumulation de la TMA et de son acide conjugué en phase aqueuse et d’atteindre un régime permanent au bout de 200 minutes. Dans ce cas, l’abattement est de 83%. En présence de peroxyde d’hydrogène, l’abattement est de l’ordre de 85%.

Remarque : On rappelle que l’acide butyrique n’a pas été étudié dans le procédé semi-continu. En effet, celui-ci étant très soluble dans l’eau, il n’est pas possible d’employer un barboteur pour piéger l’ozone résiduel ce qui est susceptible d’endommager l’analyseur FID en continu.

VII. INFLUENCE DES CONCENTRATIONS DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE ET D'OZONE SUR LES PERFORMANCES DU PROCÉDÉ

La section précédente démontre que la mise en place de l'oxydation avancée permet une régénération efficace de la solution de lavage. Plusieurs conditions opératoires, qu'il reste maintenant à éclairer, influencent à la fois le transfert des COV mais aussi leur oxydation dans le laveur et la colonne à bulles. L'influence sur le transfert des débits de gaz et de liquide étant connue, nous n'allons nous intéresser qu'aux conditions chimiques de traitement. Ainsi, Q_G et Q_L sont fixés respectivement à $32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ ($17,3 \text{ m.s}^{-1}$) et 100 L.h^{-1} ($0,057 \text{ m.s}^{-1}$). Le débit Q_L dans le laveur est la somme de deux contributions, l'alimentation de la solution de peroxyde d'hydrogène ($Q_{L,H_2O_2} = 15 \text{ L.h}^{-1}$) et la recirculation provenant de la colonne à bulles ($Q_{L,O_3} = 85 \text{ L.h}^{-1}$). En sortie de la colonne à bulles, 15 L.h^{-1} de solution sont envoyés dans l'analyseur d'ozone dissous. Conformément aux résultats du chapitre III, le pH est fixé à 8. Par ailleurs, le débit d'ozone gazeux introduit dans la colonne à bulles (Q_{G,O_3}) est de 105 NL.h^{-1} et la concentration d'entrée des COV en entrée du laveur est de l'ordre de 16 mg.m^{-3} . Les conditions opératoires testées sont donc la concentration gazeuse en ozone en entrée de la colonne à bulles ($[O_3]_{G,e/CB}$), qui influence directement la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles $[O_3]_{L,s/CB}$, et la concentration d'entrée du peroxyde d'hydrogène dans l'alimentation ($[H_2O_2]_{L,alim.}$), qui influence la formation des radicaux dans le laveur et la dissolution de l'ozone dans la colonne à bulles. Pour un même COV, 3 concentrations en H_2O_2 dans l'alimentation liquide ($\approx 72, 45$ et 23 mg.L^{-1} ou $45, 23$ et 10 mg.L^{-1}) et 4 concentrations d'ozone en entrée de la colonne à bulles ($\approx 20, 40, 60$ et 85 g.Nm^{-3}) sont étudiées.

Les concentrations en ozone et en H_2O_2 en entrée du laveur sont calculées par :

$$[O_3]_{L,e/laveur} = [O_3]_{L,s/CB} \frac{Q_{L,O_3}}{Q_L} = [O_3]_{L,s/CB} \frac{85}{100} \quad (\text{Éq. 182})$$

$$[H_2O_2]_{L,e/laveur} = \frac{[H_2O_2]_{L,s/CB} Q_{L,O_3} + [H_2O_2]_{L,alim} Q_{L,H_2O_2}}{Q_L} = \frac{85[H_2O_2]_{L,s/CB} + 15[H_2O_2]_{L,alim}}{100} \quad (\text{Éq. 183})$$

Les analyses sont réalisées en régime permanent, lorsque les concentrations en ozone dissous et du COV en sortie dans la phase gazeuse sont stables. Le temps de stabilisation varie de 30 minutes pour le DMDS à 2-3 h pour la TMA et le BTOL.

Les concentrations des espèces (H_2O_2 , O_3 , COV et sous produits formés) évoluent différemment dans le procédé. Les analyses réalisées dans les parties inférieures des deux premiers compartiments de la cuve de pied montrent que les concentrations ne varient pas entre la sortie du laveur et l'entrée de la colonne à bulles. En effet, le résiduel d'ozone en sortie du laveur est dans tous les cas trop faible ($0 < [O_3]_{L,s/laveur} < 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$) pour la poursuite de l'oxydation. Les deux étapes sensibles dans le procédé correspondent donc aux deux contacteurs gaz-liquide, le laveur et la colonne à bulles (CB).

VII.1. ÉVOLUTION DU PROFIL DE CONCENTRATION DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE DANS LE PROCÉDÉ

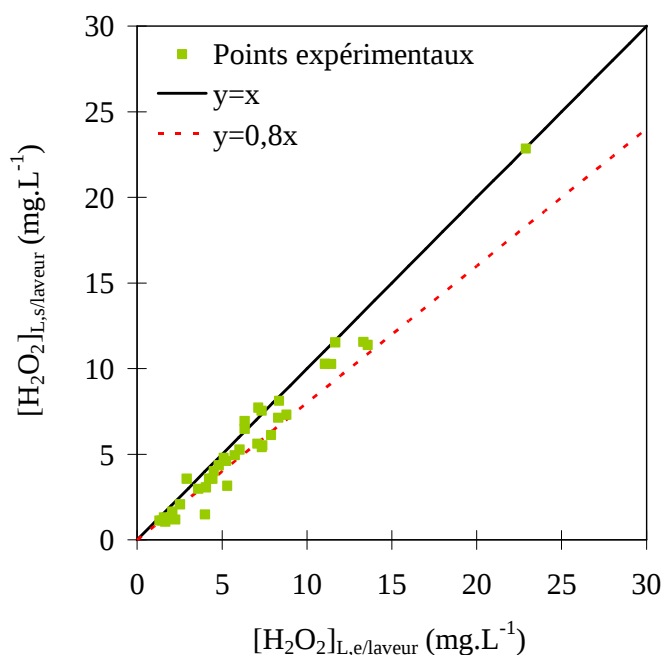


Figure 90. Évolution de la concentration de H_2O_2 en sortie en fonction de la concentration d'entrée dans le laveur.

Afin d'évaluer la dissolution de l'ozone dans la colonne à bulles, la connaissance de la concentration résiduelle en peroxyde d'hydrogène en entrée de la colonne à bulles (et donc en sortie du laveur) est indispensable. Les résultats démontrent que le pourcentage de peroxyde d'hydrogène consommé dans le laveur est à première vue indépendant de la concentration en ozone en entrée (sauf lorsqu'elle est nulle) et de la nature des COV. En moyenne, le pourcentage de peroxyde consommé s'élève à 20% (pour $[O_3]_{L,e} > 0$) comme indiqué dans le Chapitre III -VIII.4.6 (Figure 90). La consommation du peroxyde d'hydrogène dans la colonne à bulles est en revanche très élevée ($> 85\%$ dans la majorité des cas), ce qui implique que $[H_2O_2]_{L,e/laveur}$, calculé par l'équation (183), est en général peu différent de $\frac{15[H_2O_2]_{L,alim}}{100}$, sauf dans un cas particulier.

En effet, si $[O_3]_{G,e/CB}$ est trop faible pour une concentration en peroxyde donnée, la DOT peut être déficiente et engendrer une concentration en ozone dissous nulle ; dans ce cas, la consommation du peroxyde d'hydrogène chute dans la colonne à bulles. Il y a donc accumulation du peroxyde d'hydrogène provenant de la colonne à bulles et de l'alimentation. En exploitation réelle du procédé, ce cas de figure serait à éviter.

VII.2. ÉVOLUTION DU PROFIL DE CONCENTRATION DE L'OZONE DANS LE PROCÉDÉ

La condition qui influence majoritairement le profil de concentration de l'ozone au sein du procédé est la concentration en ozone dans le gaz en entrée de la colonne à bulles, sur laquelle l'opérateur peut jouer. En fonction de la concentration appliquée, mais aussi des résiduels de peroxyde d'hydrogène et de COV en entrée de la colonne à bulles, la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles va évoluer et impacter la subséquente formation des radicaux dans le laveur. L'étude de l'évolution du profil de l'ozone au sein du procédé est donc indispensable pour une compréhension globale des phénomènes mis en jeu.

VII.2.1. Dans le pied de cuve

L'objectif de ce paragraphe est de comparer le transfert de l'ozone dans la colonne à bulles avec du peroxyde d'hydrogène en présence de COV résiduel et sans COV résiduel (étudié au § IV.2). Le bilan matière pour l'ozone en phase liquide dans le pied de cuve donne :

$$\begin{aligned} F_{O_3} \text{ transféré} &= F_{O_3} \text{ sortant} + F_{O_3} \text{ consommé} \quad (F_{O_3} \text{ entrant} = 0) \\ Q_{G,O_3} ([O_3]_{G,e/CB} - [O_3]_{G,s/CB}) &= [O_3]_{L,s/CB} Q_L + F_{O_3} \text{ consommé} \end{aligned} \quad (\text{Éq. 184})$$

Le modèle développé au § IV.2.3.2 permet d'estimer le flux d'ozone transféré, consommé et sortant pour $[O_3]_{G,e/CB}$, Q_L et $[H_2O_2]_{L,e/CB}$ donnés. Le modèle est basé sur la détermination d'une demande immédiate en ozone proportionnelle à $[H_2O_2]_{L,e/CB}$, et de la consommation en H_2O_2 associée permettant de calculer la vitesse de décomposition de l'ozone dissous.

Pour le BTA, la MEC, le BTOL et la TMA, un résiduel parfois élevé de COV subsiste dans la solution de lavage en sortie du laveur (Cf. § VII.3). Les résultats démontrent que ce résiduel impacte considérablement la demande immédiate en ozone et la cinétique apparente de décomposition de l'ozone (Figure 91). Cette influence est pondérée par la quantité de COV en entrée de la colonne à bulles, qui dépend à la fois des quantités transférée et oxydée en amont, dans le laveur. Ces dernières dépendent de la concentration en entrée du COV dans la phase gazeuse, des débits de gaz et de liquide, ainsi que des concentrations en peroxyde d'hydrogène et en ozone dans la phase liquide. D'autre part, la nature chimique du COV doit jouer selon qu'il réagisse plus ou moins rapidement avec l'ozone et les radicaux hydroxyles, et qu'il soit un promoteur ou un inhibiteur de la réaction radicalaire. Mais il faut également tenir compte de la nature des sous-produits formés qui à leur tour peuvent interagir avec l'ozone et les radicaux hydroxyles et perturber la réaction en chaîne. Par conséquent, toute tentative de modélisation à ce niveau s'avère extrêmement complexe.

De manière générale, à $[O_3]_{L,s/CB}$ fixée, la DOT augmente avec la concentration en COV. Cela démontre que la consommation de l'ozone croît en présence de COV. Ces derniers se comportent donc comme des promoteurs de la réaction radicalaire. Cela est en accord avec la littérature, les alcools primaires

étant connus comme promoteurs [Staehelin et Hoigne, 1985]. Ainsi, pour éviter le cas de figure où $[O_3]_{L,s/CB}$ est nulle, une $[O_3]_{G,e/CB}$ supérieure à celle prédite par le modèle développé au § IV.2.3.2 est requise.

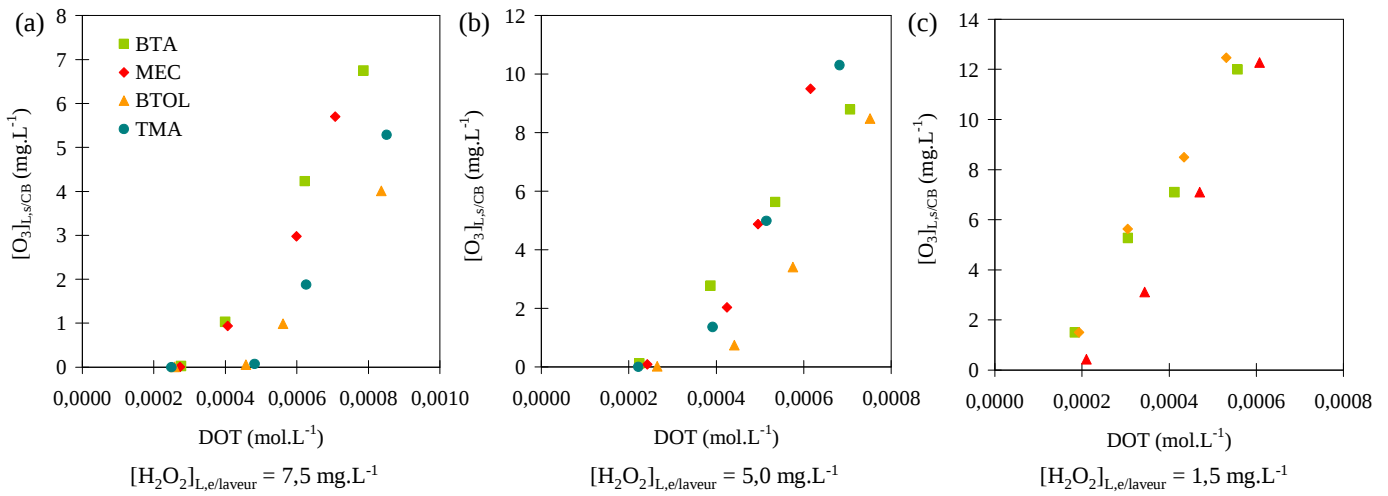


Figure 91. Évolution de la $[O_3]_{L,s/CB}$ en fonction de la DOT dans la colonne à bulles pour le BTA, la MEC, le BTOL et la TMA pour différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène en entrée.

VII.2.2. Dans le laveur

Dans le Chapitre III -VIII.2.1, nous avons supposé que la consommation apparente en ozone était majoritairement liée à sa désorption dans le laveur et non à des réactions chimiques. Au cours de ces essais, des analyses par barbotage de l'ozone de l'air en sortie du laveur ($[O_3]_{G,s/laveur}$) ont été effectuées afin de vérifier cette hypothèse. Le bilan matière pour l'ozone dans le laveur donne :

$$F_{O_3 \text{ entrant}} = F_{O_3 \text{ sortant}} + F_{O_3 \text{ consommé}} + F_{O_3 \text{ désorbé}} \quad (\text{Éq. 185})$$

$$[O_3]_{L,s/CB} Q_{L,O_3} = [O_3]_{L,s/laveur} Q_L + F_{O_3 \text{ consommé}} + [O_3]_{G,s/laveur} Q_G$$

$[O_3]_{G,s/laveur}$ croît en fonction de la concentration en entrée pour une concentration donnée de peroxyde d'hydrogène (Figure 92 (a)). Des concentrations élevées (jusqu'à 26 mg.m⁻³) ont été mesurées pour des concentrations en ozone dissous de l'ordre de 10 mg.L⁻¹, ce qui pose bien évidemment problème.

Toutefois, la quantité analysée dans le gaz est inférieure à la quantité estimée en considérant que 90% de l'ozone est désorbé à $Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ et $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$ (déterminé d'après l'Éq. 125). Ainsi, en présence de peroxyde d'hydrogène dans l'alimentation, le pourcentage désorbé diminue grâce à la réaction chimique (Figure 92 (b)). En désorption, la réaction s'oppose donc au transfert de l'ozone. Le pourcentage d'ozone consommé est corrélé au rapport des concentrations de peroxyde d'hydrogène et d'ozone en entrée du laveur. En dessous d'un certain seuil, le pourcentage consommé croît en raison d'une initiation de la réaction de décomposition de l'ozone favorisée. Quand la concentration en H₂O₂ continue de croître, la consommation de l'ozone diminue, probablement en raison d'effets de compétition prépondérants.

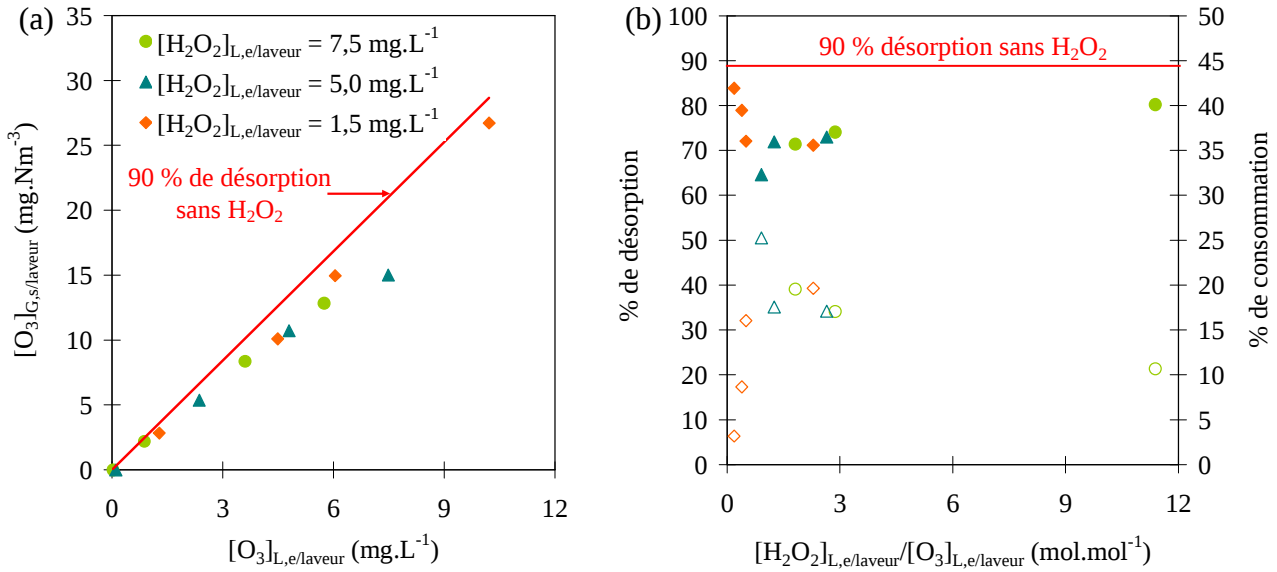


Figure 92. (a) Évolution de $[O_3]_{G,s/laveur}$ en fonction $[O_3]_{L,e/laveur}$

(b) Pourcentages d'ozone désorbé (sigles pleins) et consommé (sigles creux) par rapport à la quantité entrante en fonction du rapport $[H_2O_2]_{L,e/laveur}/[O_3]_{L,e/laveur}$ (même légende que la Figure (a)).

VII.3. ÉVOLUTION DU PROFIL DE CONCENTRATION DES COV DANS LE PROCÉDÉ

Le bilan matière en phase liquide pour chaque COV dans le laveur est :

$$[COV]_{L,s/CB} Q_{L,O_3} + F_{COV} \text{ transféré} = [COV]_{L,s/laveur} Q_L + F_{COV} \text{ consommé/laveur} \quad (\text{Éq. 186})$$

Le flux de COV transféré ($F_{COV} \text{ transféré}$) est déduit de l'abattement en phase gazeuse.

Dans la colonne à bulles :

$$[COV]_{L,s/laveur} Q_L = [COV]_{L,s/CB} Q_L + F_{COV} \text{ consommé} \quad (\text{Éq. 187})$$

Par conséquent, les pourcentages de COV consommés en phase liquide dans le laveur et dans la colonne à bulles sont respectivement calculés par les rapports suivants :

$$\frac{100 \times F_{COV} \text{ consommé/laveur}}{[COV]_{L,s/CB} Q_{L,O_3} + F_{COV} \text{ transféré}} = \frac{[COV]_{L,s/CB} Q_{L,O_3} + F_{COV} \text{ transféré} - [COV]_{L,s/laveur} Q_L}{[COV]_{L,s/CB} Q_{L,O_3} + F_{COV} \text{ transféré}} \times 100 \quad (\text{Éq. 188})$$

$$\frac{100 \times F_{COV} \text{ consommé/CB}}{[COV]_{L,s/laveur} Q_L} = \frac{[COV]_{L,s/laveur} Q_L - [COV]_{L,s/CB} Q_L}{[COV]_{L,s/laveur} Q_L} \times 100 \quad (\text{Éq. 189})$$

Ces pourcentages permettent d'évaluer l'efficacité du recyclage de la solution à la fois dans le laveur et la colonne à bulles. Ils ont été évalués pour les différents COV en fonction des conditions opératoires.

VII.3.1. Cas du DMDS

Compte tenu de sa bonne réactivité avec l’ozone ($k_{\text{DMDS/O}_3} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et les radicaux hydroxyyles ($k_{\text{DMDS/HO}^\bullet} = 1,7 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), le transfert du DMDS peut être accéléré dans le laveur en fonction des conditions opératoires. Un profil similaire à celui du chapitre III est obtenu. Globalement, l’abattement augmente avec la concentration en ozone en entrée et est maximale pour un ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e/laveur}}/[\text{O}_3]_{\text{L,e/laveur}}$ de l’ordre de 1,1 (Tableau 28). Dans tous les cas, le DMDS n’est plus détecté en sortie dans la phase liquide par la méthode d’analyse employée. Le pourcentage de dégradation du DMDS dans le laveur est donc supérieur à 98%. En effet, $[\text{DMDS}]_{\text{G,e}} = 19,2 \text{ mg.m}^{-3}$, pour 20% d’abattement à $Q_G = 32,5 \text{ Nm}^3.\text{h}^{-1}$ et $Q_L = 100 \text{ L.h}^{-1}$, la concentration dans la phase liquide sans dégradation serait de $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$ en sortie du laveur. La limite de détection du DMDS par la méthode est employée est de l’ordre de $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$. Par conséquent, le traitement du DMDS n’influence pas en aval la dissolution de l’ozone dans la colonne à bulles.

Au cours d’un des essais, l’air en sortie du laveur a été analysé par GC-MS après concentration pendant 30 minutes d’un flux de 50 mL.min^{-1} sur un tube adsorbant Carbotrap 349. Outre le DMDS restant dans l’air traité, des traces de diméthylsulfure (DMS) et de divers COV associés à des pollutions du matériel (acide acétique, toluène, méthanol, acétone) plutôt qu’à des sous-produits ont été détectées. La phase liquide en sortie de la colonne à bulles a également été analysée par GC-MS après concentration par la méthode du « Purge and Trap ». Dans ce cas, le DMDS est présent à l’état de traces, ce qui confirme son excellente dégradation observée au FID. D’autres composés ont également été identifiés à l’état de trace ; ils correspondent à des pollutions secondaires (aldéhydes aliphatiques à longues chaînes, aromatiques et siloxanes). L’hypothèse la plus probable de la formation de ces produits reposent sur les interactions possibles entre les oxydants et les matériaux de la cuve et du matériel de prélèvement (PVC et verre essentiellement). Le COT a également été mesuré et une légère diminution a été constatée au cours du traitement (de 1,6 ppm pour l’eau brute à 1,39 ppm après 6 heures de traitement). Tous ces résultats démontrent la bonne minéralisation du DMDS, probablement en sulfates. Ces derniers n’ont pu être quantifiés en raison de l’utilisation perpétuelle de thiosulfate de sodium pour bloquer les réactions d’oxydation lors des prélèvements. En effet, le produit formé dans ce cas est également l’ion sulfate.

	Témoin	Manip. 1	Manip. 2	Manip. 3	Manip. 4
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e/laveur}} (\text{mg.L}^{-1})$	0	7,4	6,6	6,6	6,6
$[\text{O}_3]_{\text{L,e/laveur}} (\text{mg.L}^{-1})$	0	12,8	8,5	4,3	1,7
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e/laveur}}/[\text{O}_3]_{\text{L,e/laveur}} (\text{mol.mol}^{-1})$	0	0,8	1,1	2,2	5,5
Abattement (%)	14	17	27	21	20

Tableau 28. Évolution de l’abattement du DMDS dans le laveur.

VII.3.2. Cas du BTA

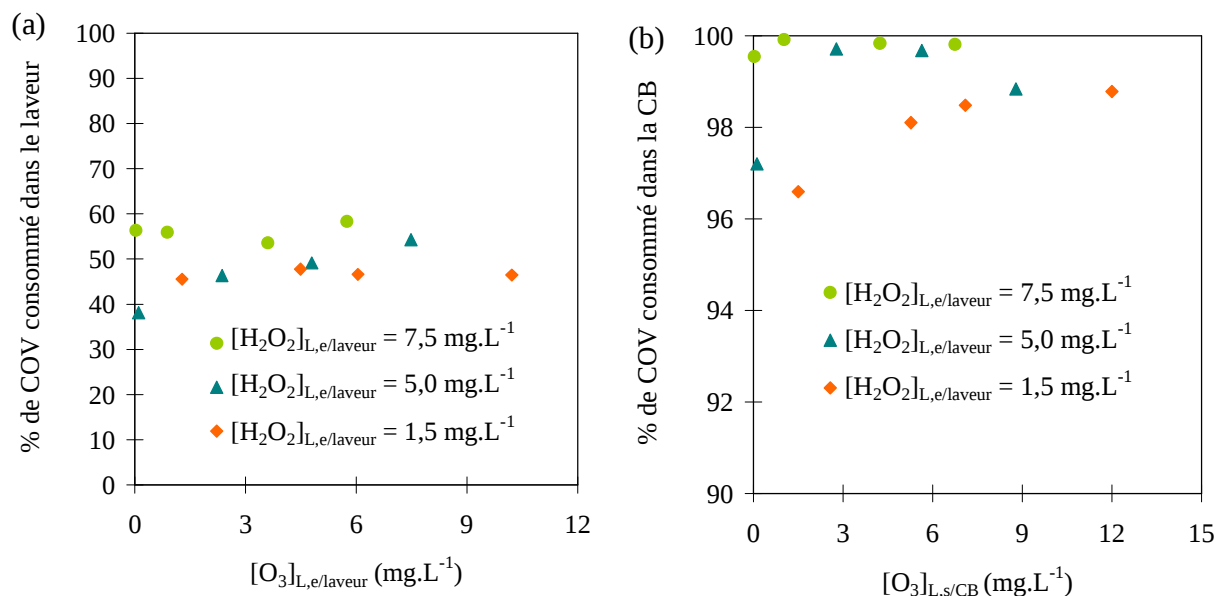


Figure 93. (a) Évolution du pourcentage de butanal consommé dans le laveur en phase liquide en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$.
(b) Évolution du pourcentage de butanal consommé dans la colonne à bulles en phase liquide en fonction de $[O_3]_{L,s/CB}$.

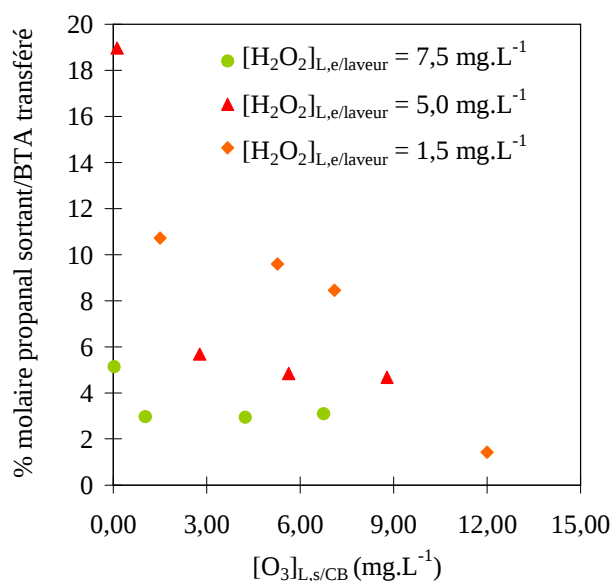


Figure 94. Évolution du pourcentage molaire du flux de propanal sortant de la colonne à bulles sur le flux de butanal transféré en phase gazeuse en fonction de $[O_3]_{L,s/CB}$.

Le butyraldéhyde est nettement moins réactif que le DMDS que ce soit vis-à-vis de l'ozone ou des radicaux hydroxyles (Tableau 21). Le nombre de Hatta est donc inférieur à 0,3 et le butanal n'est donc pas dégradé dans le film liquide. L'abattement quelles que soient les conditions opératoires dans la gamme testée n'est significativement pas différent de 30,5% ($\pm 0,7\%$). Un abattement identique à celui à l'eau est donc obtenu. Dans ce cas, la production des radicaux n'est pas suffisante pour améliorer le transfert. Dans le laveur, un faible pourcentage du butanal transféré est dégradé (Figure 93 (a)). En revanche, dans la colonne à

bulles, la dégradation du butanal est très efficace et toujours supérieure à 96% (Figure 93 (b)). Plus la concentration de H_2O_2 en entrée du laveur (et donc en entrée de la colonne à bulles) est élevée et meilleure est la dégradation.

La phase liquide en sortie de la colonne à bulles a été analysée par GC-MS sans préconcentration. Outre les composés déjà identifiés pour le DMDS (siloxanes, aldéhydes à longues chaînes, § VII.3.1), aucun COV significatif d'une éventuelle dégradation du butanal n'a été détecté. Cependant, l'analyse par GC-FID montre systématiquement deux pics correspondant au propanal et à l'acétaldéhyde. Ceux-ci ne sont pas détectés en GC-MS car ils sortent en même temps que le pic de l'air.

La détection de ces composés n'est pas une surprise. En effet, le mécanisme d'oxydation des alcools primaires, aldéhydes et acides gras aliphatiques est bien connu (Figure 95) [Munter, 2001]. Après quantification, le sous-produit le plus concentré est le propanal. Des traces d'acides butyrique et propionique ont également été détectées. Toutefois, les acides gras volatils formés en phase liquide ne pénalisent pas l'efficacité du procédé car ils sont très peu volatils et ne risquent donc pas d'être désorbés dans le laveur, surtout à $\text{pH} = 8$. Le pourcentage molaire du débit de propanal sortant de la colonne à bulles sur le débit de butanal transféré diminue avec la concentration en ozone dissous (Figure 94). Ce rapport est inférieur à 15% démontrant un taux de minéralisation élevé du butanal.

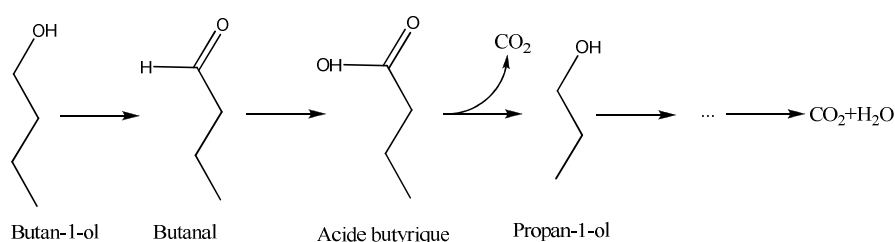


Figure 95. Schéma d'oxydation des alcools primaires aliphatiques.

VII.3.3. Cas de la MEC

Pour la méthyléthylcétone, l'abattement croît avec la dose de peroxyde d'hydrogène appliquée (Figure 96 (a)). L'abattement obtenu à l'eau dans des conditions opératoires identiques est de 54%. Pour une concentration moyenne en peroxyde d'hydrogène de $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$, cet abattement est légèrement dépassé, montrant une faible amélioration liée à la réaction chimique. Cette évolution est également corrélée au fait que lorsque les concentrations en oxydants augmentent, la dégradation de la MEC dans la colonne à bulles est meilleure et donc la concentration en entrée du laveur est plus faible, permettant ainsi d'accroître le gradient de transfert. Un pourcentage inférieur à 60% de la méthyléthylcétone est consommé dans le laveur (Figure 96 (b)). Ce pourcentage de consommation croît avec la dose de peroxyde d'hydrogène et la concentration en ozone en entrée du laveur. La consommation reste minime lorsque la concentration en ozone est nulle en entrée du laveur, démontrant tout de même que le cycle radicalaire se poursuit après la

colonne à bulles, même en l'absence d'ozone. La présence d'un résiduel de MEC ou d'un de des sous-produits (diacétyl ?) comme promoteur de la réaction peut justifier un tel comportement.

Pour la concentration la plus faible en peroxyde d'hydrogène en entrée du laveur ($1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), l'abattement est en revanche inférieur à celui obtenu à l'eau (Figure 96 (a)). Cela se justifie par la dégradation modérée de la MEC (45 à 70%) dans la colonne à bulles (Figure 97 (a)). Les résultats mettent en évidence que la dégradation de la MEC (jusqu'à 92%) est favorisée par une concentration élevée en peroxyde d'hydrogène dans la colonne à bulles (et donc dans le laveur en amont). Compte tenu du pH et des concentrations en peroxyde d'hydrogène appliqués, le nombre de Hatta relatif au transfert de l'ozone dans la colonne à bulles est inférieur à 0,3. Le régime mis en œuvre est donc lent. Dans ce cas, la concentration des radicaux hydroxyles en régime permanent est directement proportionnelle à la concentration totale du peroxyde d'hydrogène, ce qui justifie que la dégradation de la MEC croisse avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}}$ [Glaze et Kang, 1989 ; Beltrán, 2004]. En revanche, l'influence de la concentration d'ozone en phase liquide est limitée sauf pour les faibles concentrations. Concrètement, une concentration minimale doit être appliquée pour pouvoir favoriser l'initiation de la réaction, mais au-delà, la dissolution de plus d'ozone ne s'avère pas être pertinente. Cette constatation est intéressante dans l'optique d'une réduction des doses d'ozone appliquées. En effet, il est possible d'envisager une diminution de la concentration en ozone dans le gaz en entrée de la colonne à bulles.

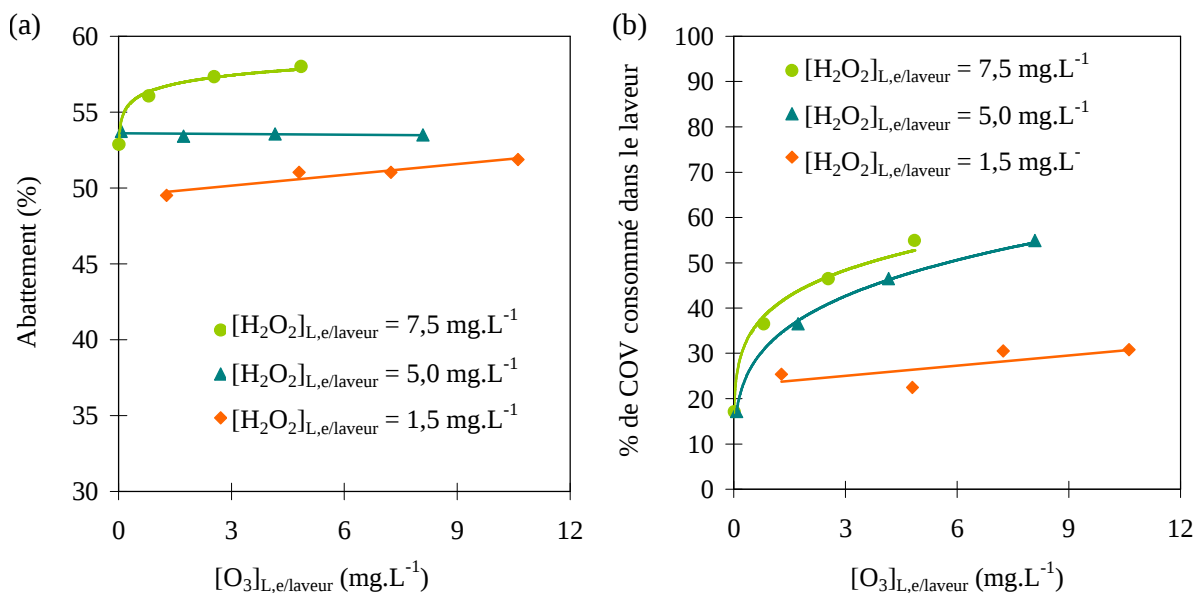


Figure 96. (a) Évolution de l'abattement en phase gazeuse de la MEC dans le laveur en fonction de $[\text{O}_3]_{\text{L,e/laveur}}$
(b) Évolution du pourcentage de MEC consommé dans le laveur en phase liquide en fonction de $[\text{O}_3]_{\text{L,e/laveur}}$.

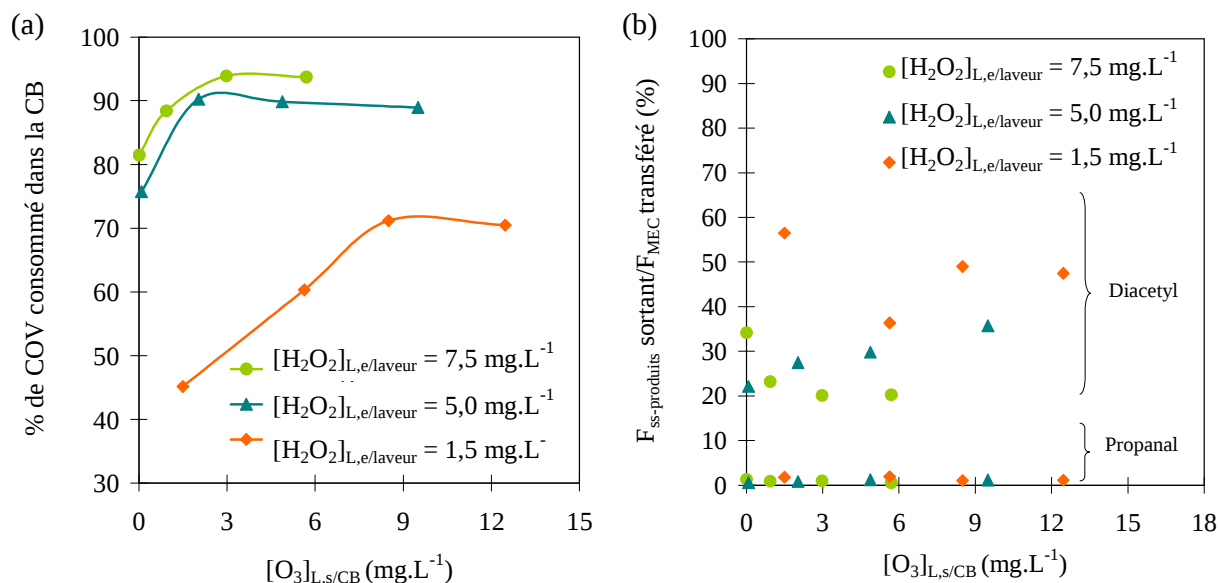


Figure 97. (a) Évolution du pourcentage de MEC consommé dans la colonne à bulles en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$.
 (b) Évolution du pourcentage molaire des flux de propanal et de diacétyl sortant de la colonne à bulles sur le flux de MEC transféré en fonction de $[O_3]_{L,s/CB}$.

L'analyse par GC-MS de la solution de lavage dans la colonne à bulles et en sortie du laveur a permis de mettre en évidence la présence récurrente d'un sous-produit, le diacétyl ou 2,3-butanedione, probablement issu de la liaison entre deux radicaux provenant directement de la dégradation de la MEC (Figure 98). Le coproduit probable serait l'éthanol dont quelques traces ont été détectées. Le propanal a également été identifié, suggérant qu'une autre voie réactionnelle doit exister. Le diacétyl est assez réfractaire à l'oxydation par $HO^\bullet$ avec une constante cinétique faible par rapport aux autres COV de $1,7 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La quantité de diacétyl formé peut ainsi atteindre jusqu'à 60% de la quantité de MEC transférée (Figure 97 (b)). Le diacétyl est un produit assez peu volatil avec une constante de Henry à 20 °C de $1,4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Sander, 1999]. Par conséquent, sa volatilisation éventuelle dans le laveur peut être négligée.

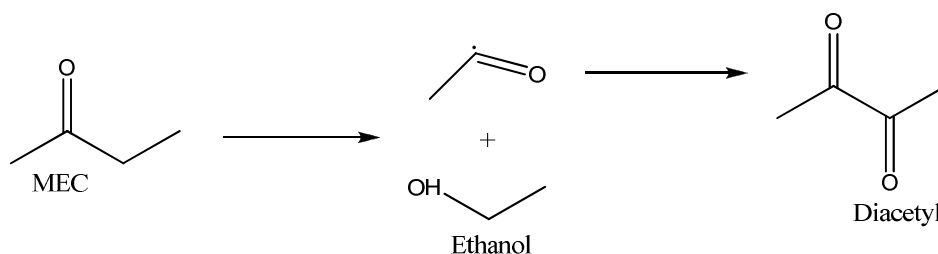


Figure 98. Voie possible de dégradation de la méthyléthylcétone.

VII.3.4. Cas du BTOL

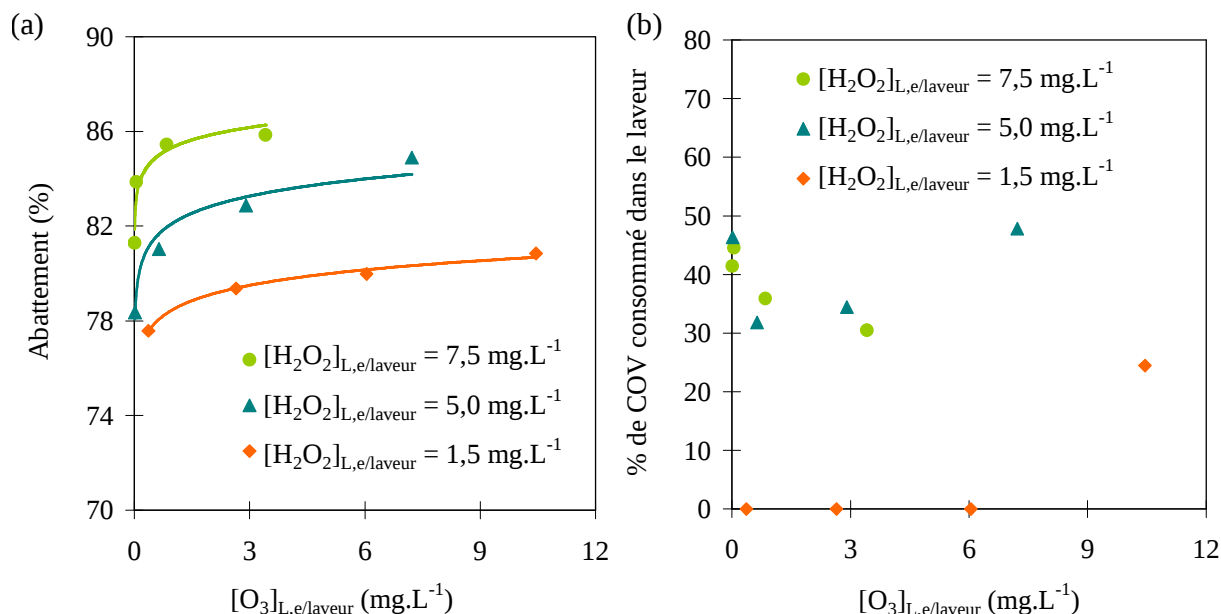


Figure 99. (a) Évolution de l'abattement du BTOL dans le laveur en phase gazeuse en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$
(b) Évolution du pourcentage de BTOL consommé dans le laveur en phase liquide en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$.

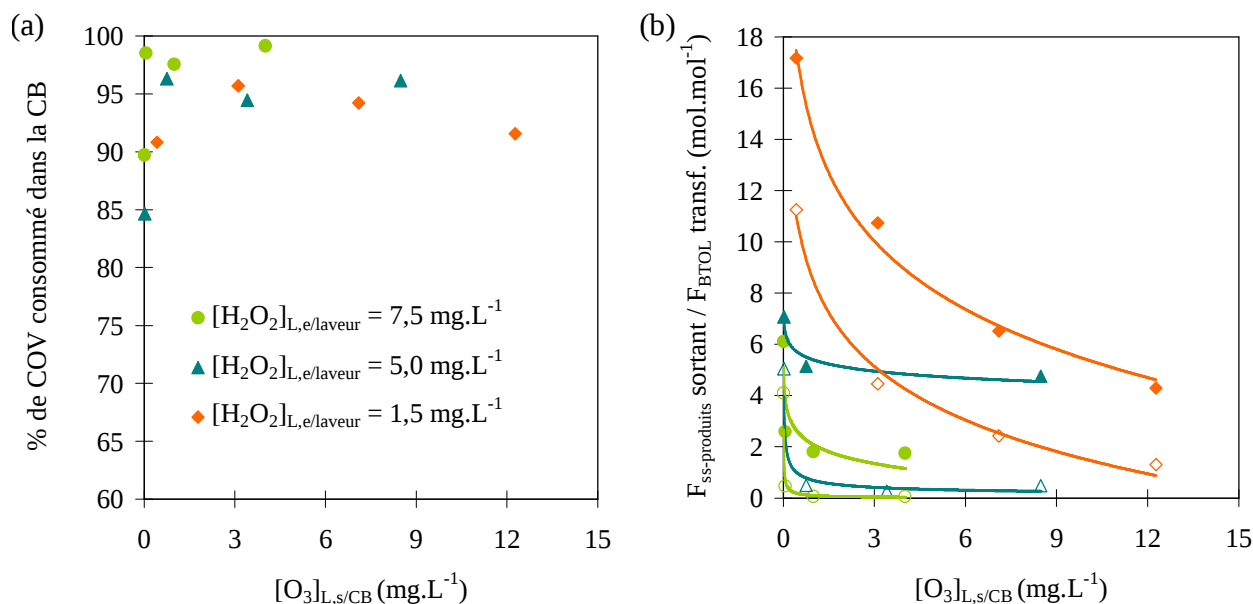


Figure 100. Évolution du pourcentage de BTOL consommé dans la colonne à bulles
en phase liquide en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$

(b) Évolution du pourcentage molaire des flux de butanal (sigles vides) et de propanal (sigles pleins) sortant de la colonne à bulles dans la phase liquide sur le flux de BTOL transféré de la phase gazeuse en fonction de $[O_3]_{L,s/CB}$.

L'abattement du butan-1-ol est peu différent de celui obtenu à l'eau dans des conditions identiques (86%) (Figure 99 (a)). Plus les concentrations en ozone et en peroxyde d'hydrogène sont élevées, meilleur est l'abattement. Cela s'explique par une meilleure dégradation du BTOL à la fois dans le laveur (Figure 99 (b)) et la colonne à bulles (Figure 100 (a)), permettant le maintien d'un gradient de concentration, et donc

d'une force motrice de transfert, plus élevés. Le butan-1-ol possède une constante cinétique avec HO° du même ordre de grandeur que celle du butanal, aussi les pourcentages de dégradation dans la colonne à bulles sont similaires. En accord avec la Figure 95, les sous-produits majoritaires sont les aldéhydes en C-1 et C-2, c'est-à-dire le butanal et le propanal. Ces composés sont peu réfractaires à l'oxydation et leur flux en sortie de la colonne à bulles n'excèdent pas 20% du flux de butan-1-ol transféré.

VII.3.5. Cas de la TMA

Pour la TMA, le pourcentage de dégradation dans le laveur diminue avec la concentration en peroxyde d'hydrogène (Figure 101 (b)). Cela peut être corrélé aux ordres de grandeur du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e/laveur}}/[\text{O}_3]_{\text{L,e/laveur}}$ qui varie de 11 à 30 pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}} = 12 \text{ mg.L}^{-1}$, 2,5 à 7 pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}} = 12 \text{ mg.L}^{-1}$ et 0,5 à 3,5 pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{L,e}} = 4 \text{ mg.L}^{-1}$. Toutefois, dans la colonne à bulles, le phénomène est inversé (Figure 102). Aussi, l'abattement est dispersé autour d'une valeur moyenne de 80% et tient compte de la quantité de TMA entrante dans le liquide et dégradée dans le laveur (Figure 101 (b)).

La TMA et le DMDS possèdent des cinétiques de réaction similaires, que ce soit avec l'ozone ou les radicaux hydroxyles (Tableau 21). Alors que le DMDS est dégradé à plus de 99% dans le laveur, pour la TMA, le pourcentage de dégradation varie seulement de 45 à 90% avec une concentration en ozone dissous en entrée du laveur non nulle. Toutefois, le DMDS est faiblement transféré contrairement à la TMA. Ainsi dans le cas de la TMA, la quantité à dégrader est bien plus élevée et nécessite donc une concentration supérieure en radicaux hydroxyles et en ozone pour avoir des nombres Z comparables.

La TMA est relativement bien dégradée dans la colonne à bulles (Figure 102). De nouveau, au-dessus d'une concentration en ozone dissous en sortie supérieure à $2\text{-}3 \text{ mg.L}^{-1}$, le pourcentage de dégradation a tendance à stagner voire diminuer.

L'analyse de la phase liquide par GC-MS n'a pas permis de mettre en évidence de potentiels sous-produits de la TMA, les polluants habituels ayant été détectés (acétone, siloxanes, etc.). Aucun pic supplémentaire n'est par ailleurs présent suite à l'analyse par GC-FID. L'analyse par chromatographie ionique ne montre pas d'évolution significative des concentrations en nitrites et nitrates, possible sous-produits, par rapport aux valeurs de l'eau brute ($0,15 \text{ mg.L}^{-1}$ pour NO_2^- et 25 mg.L^{-1} pour NO_3^-). En revanche, une diminution du COT d'environ 2 mg.L^{-1} à $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ est constatée après deux heures d'essais. Tous ces résultats semblent converger vers une minéralisation importante de la triméthylamine, probablement avec formation de N_2 .

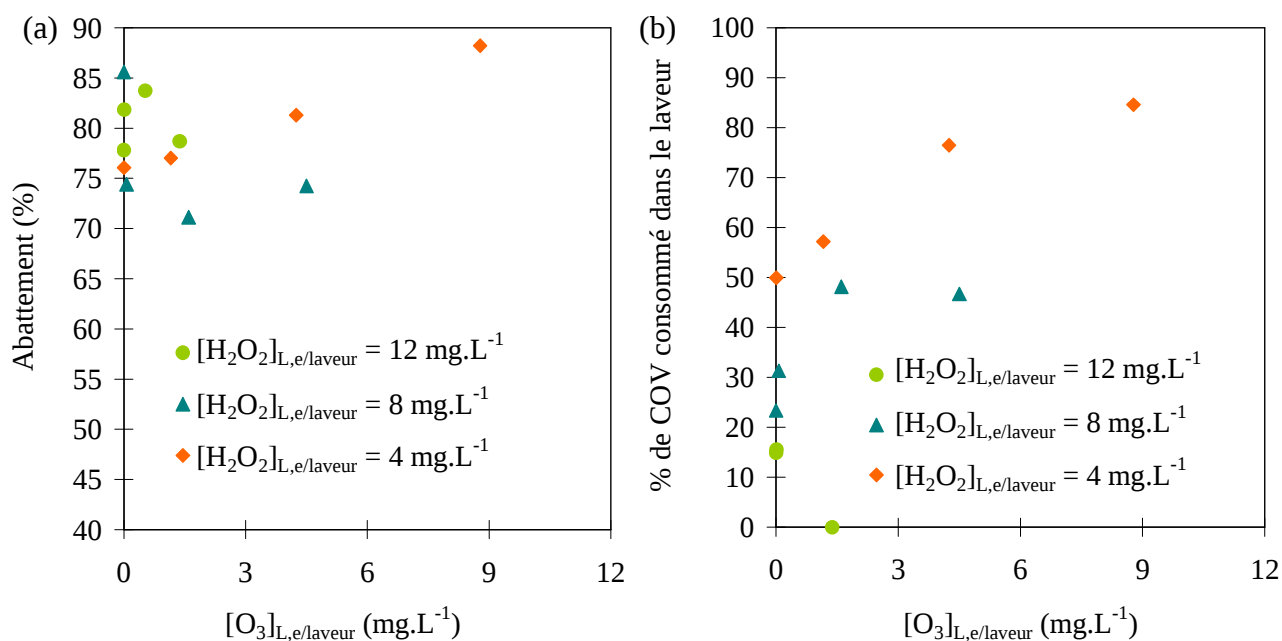


Figure 101. (a) Évolution de l'abattement de la TMA dans le laveur en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$
(b) Évolution du pourcentage de TMA consommé dans le laveur en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$.

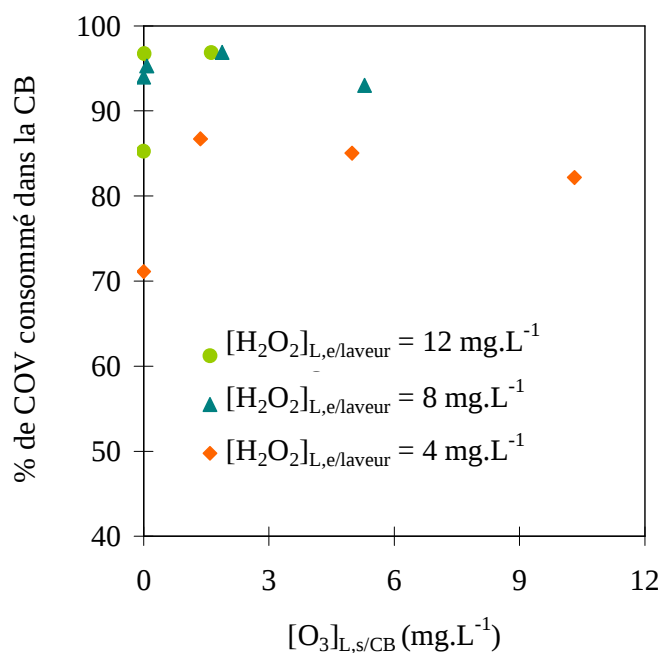


Figure 102. Évolution du pourcentage de TMA consommé dans la colonne à bulles en fonction de $[O_3]_{L,e/laveur}$

VIII. CONCLUSION

VIII.1. TRANSFERT DE L'OZONE DANS LA COLONNE À BULLES EN PRÉSENCE DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Le chapitre III a permis de démontrer l'intérêt du couplage du lavage chimique compact et de l'oxydation avancée, mais aussi de pointer du doigt plusieurs inconvénients. Dans le chapitre IV, la recirculation de la solution de lavage a été mise en place. La présence d'un résiduel de peroxyde d'hydrogène en sortie de la colonne à bulles s'avère préjudiciable dans l'optique de maximiser la dissolution de l'ozone, malgré une amélioration de son transfert, et ce en raison de la mise en place du cycle radicalaire. Par conséquent, l'obtention d'une concentration élevée en ozone en sortie de la colonne ne devient possible qu'en présence d'une faible concentration en peroxyde d'hydrogène, entravant alors l'efficacité de l'oxydation dans le laveur.

VIII.2. TRAITEMENT DES COV DANS LE PROCÉDÉ SEMI-CONTINU

	DMDS	BTA	MEC	BTOL	TMA
Influence du COV sur dissolution O ₃	0	-	-	--	--
Dégradation du COV (laveur)	+++	+	+	+	++
Dégradation du COV (CB)		+++	+	++	++
Abattement à l'eau à L/G = 2,5	14%	32%	54%	86%	80%
Apport de HO° sur abattement	Oui	Non	Faible	Faible	Faible
Ss-produits majoritaires	SO ₄ ²⁻ ?	Propanal	Diacétyl	Propanal Butanal	N ₂ ?
Concentration des sous-produits	Faible	Faible	Assez forte	Faible	Faible
Nbre de moles d'O ₃ consommées par mole de COV transféré	15	16	10	9,5	5,5
Nbre de moles d'H ₂ O ₂ consommées par mole de COV transféré	6	6,5	3,2	2,5	1,8

Tableau 29. Bilan du traitement des COV en mode semi-continu avec le procédé peroxone.

Le traitement de différents COV démontre que l'oxydation avancée ne permet pas d'élever de façon importante le pourcentage de transfert malgré une dégradation partielle dans le laveur pour la majorité des COV (Tableau 29). En revanche, le résiduel de peroxyde d'hydrogène est mis à profit dans la colonne à bulles pour dégrader efficacement les COV transférés, avec une minéralisation poussée. **Ainsi, la stratégie la plus pertinente à adopter en conclusion de ce dernier chapitre est de favoriser l'oxydation dans la**

colonne à bulles plutôt que dans le laveur, compte tenu des faibles améliorations de l'abattement constatées.

Pour maximiser la dégradation des COV dans la colonne à bulles, une concentration en ozone dissous modérée doit être appliquée (1 à 3 mg.L⁻¹). En effet, au-dessus d'une certaine concentration en ozone dissous, l'efficacité de dégradation stagne voire diminue dans la colonne à bulles. **Concernant le peroxyde d'hydrogène, une concentration en peroxyde d'hydrogène de l'ordre de 5 à 8 mg.L⁻¹ en entrée du laveur doit être utilisée.** Cette gamme de concentration favorise l'oxydation des COV dans la colonne à bulles tout en respectant un ratio $[H_2O_2]_{L,e/laveur}/[O_3]_{L,e/laveur}$ modéré, permettant d'optimiser l'oxydation à la fois par l'ozone et HO° (pour le DMDS) dans le laveur et ainsi d'alléger la charge restante dans la colonne à bulles.

Cette stratégie présente plusieurs avantages d'ordres techniques, économiques et sanitaires. La diminution de la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles permet de **limiter la quantité d'ozone désorbée** dans le laveur en aval. Avec un rapport L/G de 2,5, une concentration de 2 mg.L⁻¹ en sortie de la colonne à bulles conduit à une concentration dans l'air traité en sortie de 3 mg.m⁻³, soit seulement 14 fois la VME de l'ozone en France (0,1 ppmv = 0,21 mg.m⁻³). De plus, **la dose d'ozone à appliquer dans le gaz en entrée de la colonne à bulles peut être diminuée de façon notable** (de 85-90 à environ 40 g.Nm⁻³), ce qui se répercute naturellement sur les coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé. Dans ce cas, l'utilisation d'un ozoneur fonctionnant à l'air peut être envisagée, l'énergie nécessaire et la quantité d'eau de refroidissement pouvant ainsi être diminuées. Les consommations moyennes en peroxyde d'hydrogène et en ozone dans ces conditions ($1 < [O_3]_{L,s/CB} < 3 \text{ mg.L}^{-1}$ et $[H_2O_2]_{L,e/laveur} \approx 5 \text{ mg.L}^{-1}$) sont acceptables et varient selon le composé (Tableau 29). En effet, les consommations nettes de ces réactifs sont plus ou moins indépendantes du composé traité. Ainsi, dans ces conditions chimiques fixées, la consommation des réactifs rapportée à la quantité de COV transférée a tendance à diminuer pour les composés les plus facilement éliminés. Les rapports de nombre de moles d'ozone et de peroxyde d'hydrogène consommées par mole de COV transférée dépendent donc de la concentration du COV dans le flux de gaz à traiter.

Enfin, au niveau du pilotage de l'installation, la production d'ozone pourrait aisément être asservie à la concentration en sortie de la colonne à bulles, avec parallèlement l'injection de peroxyde d'hydrogène à une concentration de consigne dans le haut du laveur.

VIII.3. OPTIMISATION DE L'ABATTEMENT

Pour une réduction notable du niveau d'odeur de l'air traité, un abattement plus poussé pourrait être requis. Dans ce cas, une meilleure gestion des hauteurs de transfert deviendrait indispensable. Une des stratégies à adopter dans ce cas consisterait à associer plusieurs réacteurs en série avec injection de solution de lavage propre entre chaque réacteur. En effet, avec 30 cm de hauteur au laboratoire, l'équilibre gaz-liquide est quasiment atteint. Au-delà, la hauteur supplémentaire ne sert qu'à ajouter de la perte de charge. Ainsi, pour une longueur totale de 30 cm, l'utilisation de deux réacteurs de 15 cm permet d'augmenter significativement l'abattement (Figure 103). Ce résultat s'explique par la conservation d'un gradient de concentration supérieur lié à l'apport de solution fraîche. En revanche, le passage à trois réacteurs de 10 cm apporte peu d'amélioration.

Si un abattement supérieur est requis, il devient nécessaire d'augmenter la hauteur du contacteur. Sur la base de réacteurs unitaires de 15 cm, l'association de trois réacteurs en série permet une amélioration très significative de l'abattement. Cette option engendre cependant une augmentation d'au minimum 50% de la perte de charge.

Cependant, le choix de réacteurs unitaires complexifie la conception du procédé. Un pied de cuve sous chaque laveur est nécessaire pour séparer le gaz du liquide avec par conséquent une petite perte de charge supplémentaire à prendre en compte. Chaque pied de cuve doit communiquer avec la colonne à bulles. De plus, l'utilisation de concentrations en peroxyde d'hydrogène dans l'alimentation est nécessaire. En effet, la somme des résiduels de peroxyde d'hydrogène en sortie de chaque laveur ne doit pas être trop élevée pour ne pas entraver la dissolution de l'ozone dans la colonne à bulles.

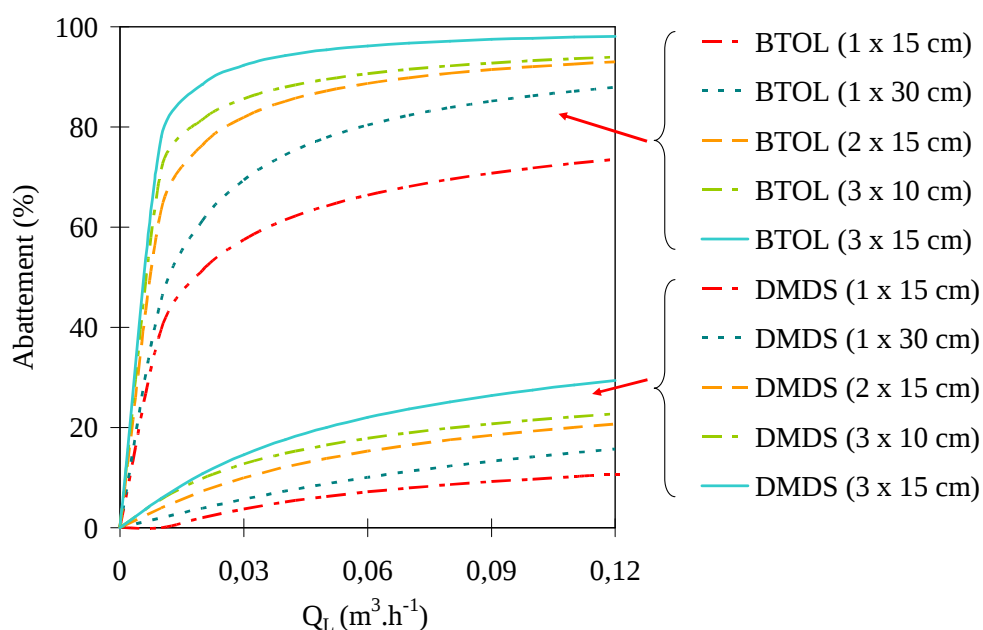


Figure 103. Simulation de l'abattement du BTOL et du DMDS pour un réacteur de 30 cm, deux réacteurs de 15 cm, trois réacteurs de 10 cm et trois réacteurs de 15 cm ($Q_G = 32,5 Nm^3 \cdot h^{-1}$, $0 < L/G < 3$).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Problématique

Un des procédés les plus utilisés en désodorisation est le lavage chimique en colonne garnie. Cette technique présente de multiples avantages mais possède une efficacité limitée pour les composés les moins solubles et engendre une forte emprise au sol. Afin d'accroître la compacité du procédé, un contacteur gaz-liquide a été développé sous le nom d'Aquilair PlusTM. Son fonctionnement à grande vitesse du gaz et à co-courant permet d'assurer des performances de transfert élevées avec un temps de séjour considérablement diminué. Les risques d'engorgement sont de plus inexistantes. Toutefois, la circulation à co-courant réduit le nombre d'étages de transfert théoriques à un, ce qui signifie que le long du contacteur, la concentration en phase liquide peut finir par être en équilibre avec celle en phase gazeuse, rendant impossible le transfert.

Une étude passée a démontré un potentiel indéniable pour le transfert de composés peu solubles dans l'eau grâce à l'appui d'une réaction chimique rapide (H_2S et CH_3SH avec le chlore à pH basique). Le procédé Aquilair PlusTM est dans ce cas parfaitement adapté en raison de l'aire interfaciale et de la conductance de transfert dans le gaz élevées.

Dans l'optique d'industrialiser le procédé, plusieurs interrogations se posent :

- **Quel sera l'impact du passage à l'échelle supérieure (« Scale-up ») du procédé sur l'efficacité et la perte de charge ?** En effet, les principaux résultats ont été obtenus à l'échelle du laboratoire, où les effets de paroi peuvent biaiser les observations.

- **Quelle est l'efficacité du procédé lorsque la mise en place d'une réaction chimique rapide n'est pas possible ?** Les composés testés possédaient tous une fonction acide ou basique (NH_3 , CH_3SH , H_2S). Ainsi, en fonction du pH appliqué, les réactions de protonation ou dissociation permettent de maintenir un gradient de transfert et d'accélérer le transfert. Pour autant, de nombreux COV impliqués dans des problématiques d'odeurs ne possèdent pas de fonctions acide ou basique (aldéhydes, cétones, alcools, disulfures, aromatiques, etc.)

- **Est-il possible de trouver un réactif qui permettrait la mise en place d'un régime de réaction rapide dans le laveur quel que soit le composé à traiter, c'est-à-dire un réactif avec un large spectre d'action ?** En effet, la réaction du chlore avec H_2S est très rapide, surtout à pH basique, et permet une accélération importante du transfert ainsi qu'une minéralisation poussée en sulfate. Cependant, la réaction du chlore avec de nombreux COV est très lente et peut former des sous-produits toxiques, son utilisation doit donc être cantonnée à l'abattement des soufrés réduits.

Traitement de H₂S à l'échelle semi-industrielle

La première partie expérimentale de l'étude a porté sur le passage à l'échelle semi-industrielle du procédé pour le traitement du sulfure d'hydrogène. Les essais ont été réalisés sur site dans une station d'épuration avec un débit d'air à traiter compris entre 1500 et 2000 m³.h⁻¹. La structure du garnissage a été modifiée par rapport au laboratoire pour pallier la diminution des effets de parois. **Les essais se sont révélés concluants avec des efficacités de transfert de H₂S supérieures à 90% pour une perte de charge compétitive et un temps de séjour divisé par 50 par rapport aux colonnes garnies classiques.** Les conditions opératoires prépondérantes ont été éclaircies. Afin de limiter la consommation énergétique du procédé, il est préférable de limiter la vitesse superficielle du gaz à environ 14 m.s⁻¹. En revanche, un rapport des débits massiques de liquide et de gaz de l'ordre de 4-5 et une concentration en chlore supérieure à 2 g.L⁻¹ doivent être sélectionnés à pH = 10-10,5. Les doutes sur le potentiel du contacteur à l'échelle industrielle ont ainsi été levés.

Dans les colonnes garnies, l'utilisation de telles concentrations en chlore concentre la résistance au transfert dans la phase gazeuse en raison de l'accélération du transfert élevée provoquée par la réaction chimique. Avec l'Aquilair PlusTM, une partie de la résistance reste localisée dans la phase liquide justifiant l'influence à la fois des conditions hydrodynamiques et chimiques sur l'efficacité du transfert. L'utilisation d'une dose de chlore élevée constitue un levier possible, en exploitation, pour lutter contre des épisodes de forte pollution.

Un modèle a été proposé pour décrire l'évolution de l'efficacité en fonction des conditions opératoires. Le principal inconvénient du modèle reste son caractère non extrapolable. En effet, l'absence de corrélations adimensionnelles pour déterminer les coefficients volumiques de transfert, l'aire interfaciale et la perte de charge en fonction des conditions opératoires (U_{SG}, U_{SL}, géométrie et diamètre du garnissage, etc.) constitue un frein à l'industrialisation du procédé. Cette observation oriente les perspectives de recherche et développement de l'Aquilair PlusTM. La prochaine étape va ainsi consister à établir sur un banc de test des corrélations semi-empiriques, comme il en existe pour les colonnes garnies, pour déterminer ces paramètres et ainsi faciliter l'extrapolation mais aussi l'optimisation du procédé. En effet, la connaissance des évolutions des coefficients de transfert, de l'aire interfaciale et de la perte de charge permettra théoriquement de déterminer la géométrie du garnissage présentant le meilleur compromis efficacité/perte de charge.

Étude et optimisation d'une solution oxydante

La deuxième partie expérimentale a porté sur le test et l'optimisation d'une solution oxydante adaptée au traitement des COV dans le laveur compact. L'objectif visé était d'utiliser un réactif capable de réagir rapidement sur un spectre large de composés afin de recycler efficacement la solution de lavage, voire d'accélérer le transfert. La solution retenue a été l'utilisation d'un Procédé d'Oxydation Avancée, le procédé

peroxone. Celui-ci combine l’ozone et le peroxyde d’hydrogène en solution afin de générer des radicaux hydroxyles impliqués dans un cycle radicalaire. Ces radicaux possèdent de nombreux atouts de par leur grande réactivité et leur caractère non sélectif. Toutefois, à l’échelle macroscopique, la cinétique de dégradation des COV est conditionnée par la concentration en radicaux dans la solution. Le diméthyldisulfure DMDS a été sélectionné comme polluant test.

L’ozone étant produit à l’état gazeux, sa mise en œuvre en solution implique une étape supplémentaire de transfert gaz-liquide. Trois configurations ont donc été testées. La première configuration consistait à mettre à profit le laveur pour assurer le transfert de l’ozone. En raison de la très faible solubilité de l’ozone et de sa faible pression partielle après dilution, cette solution s’est avérée inefficace. Dans la deuxième configuration, l’ozone était transféré dans la solution de lavage composée de peroxyde d’hydrogène en utilisant un réacteur constitué de mélangeurs statiques. Il est apparu que le transfert de l’ozone dans cette configuration est important, mais peu favorable à la subséquente oxydation du DMDS dans le laveur, la majorité des radicaux étant consommée avant d’entrer dans le laveur. Naturellement, la troisième configuration consistait alors à mélanger une solution d’ozone dissous et de peroxyde d’hydrogène directement dans le laveur. La dissolution de l’ozone était réalisée en amont dans une colonne à bulles. **Dans ce cas, des concentrations en radicaux hydroxyles bien plus élevées que celles reportées dans la littérature ont été mesurées, favorisant ainsi le transfert du DMDS.** Toutefois, les essais ont montré qu’une majorité de l’ozone dissous n’est pas mise à profit pour la réaction dans le laveur mais **est désorbée dans l’effluent gazeux**, et que seuls 20% du peroxyde d’hydrogène sont consommés et restent dans la solution de lavage en sortie.

Traitement des COV en circuit ouvert

Le traitement de différents COV (DMDS, butyraldéhyde, méthyléthylcétone, butan-1-ol, acide butyrique et triméthylamine) en circuit ouvert et sans réactif chimique a permis de mettre en relief les influences des conditions opératoires que sont les vitesses superficielles du gaz et du liquide (proportionnelles aux débits volumiques correspondants) et le pH.

Pour les COV neutres, l’abattement est principalement corrélé à la solubilité dans l’eau. Plus le composé est soluble, moins la résistance en phase liquide est élevée (le coefficient de transfert global K_{Ga}^0 est croissant) et plus la quantité qu’il est possible de transférer dans la phase aqueuse est élevée (taux d’absorption A croissant). Pour un même COV, l’abattement augmente avec le débit de liquide qui favorise à la fois le transfert et le taux d’absorption. Pour un rapport L/G de 2,5 à $U_{SG} = 17,5 \text{ m.s}^{-1}$, le rapport de l’efficacité obtenue sur l’efficacité maximale théorique (équilibre gaz-liquide) varie de 84% pour le DMDS (le moins soluble des COV neutres) à 96% pour le butan-1-ol (le plus soluble des COV neutres). Ainsi, quelle soit la solubilité du composé à traiter, l’équilibre gaz-liquide est presque atteint avec 30 cm de contacteur. Cela signifie que la hauteur de l’étage théorique est à peine plus grande que la hauteur du

réacteur. Par conséquent, cela démontre qu'en l'absence d'une réaction chimique réduisant la concentration des COV dans la phase liquide, l'emploi d'un réacteur de hauteur unitaire supérieure à 30 cm est une aberration.

Pour la triméthylamine et l'acide butyrique, l'emploi d'un pH favorisant respectivement leur protonation et leur dissociation permet d'améliorer leur transfert. Dans ce cas, la réaction acido-basique permet de limiter la concentration en COV dans la phase liquide voire d'accélérer le transfert.

Traitement des COV avec le procédé peroxone

La dernière partie expérimentale a porté sur l'étude de l'abattement de divers COV avec le procédé peroxone en circuit fermé pour la solution de lavage. Le procédé se compose donc de deux contacteurs gaz-liquide en boucle, le laveur assurant le transfert des COV, et la colonne à bulles de la cuve de pied assurant le transfert de l'ozone.

Une étude préliminaire a permis de démontrer l'influence du résiduel de peroxyde d'hydrogène sur la dissolution de l'ozone dans la colonne à bulles. Ce résiduel entrave la dissolution en raison de la réaction de l'ozone.

L'amélioration du transfert des divers COV dans le laveur par l'oxydation avancée s'avère limitée et dépend de la réactivité vis-à-vis de l'ozone et des radicaux hydroxyles. En revanche, elle permet de régénérer efficacement la solution de lavage et d'assurer un abattement durable. Dans ce cas, le résiduel de H_2O_2 en sortie du laveur est mis à profit dans la colonne à bulles. Les essais démontrent qu'il n'est pas nécessaire de travailler avec une concentration en ozone dissous trop élevée ce qui permet de limiter la concentration à produire dans le flux d'ozone et la quantité désorbée en aval dans le laveur.

La stratégie la plus pertinente consiste alors à tenter d'optimiser l'oxydation dans la colonne à bulles. Dans ce cas, l'abattement des COV dans le laveur peut être estimé en première approche en considérant un traitement à l'eau contrôlé par les conditions hydrodynamiques (U_{SG} et U_{SL}).

En termes de conception de l'installation, quelques modifications, liées au changement d'échelle mais aussi aux résultats obtenus, peuvent être apportées. Tout d'abord, la gestion des niveaux d'eau en dessous du laveur et dans la colonne à bulles par bridage des flux gazeux des espaces de tête n'est pas viable industriellement. La solution la plus pertinente consiste à insérer un pied de cuve de taille modeste sous le laveur pour assurer la séparation physique du mélange gaz-liquide et réguler le pH. Le deuxième compartiment qui permet au laboratoire de relever le niveau du liquide pour une circulation à contre-courant dans la colonne à bulles peut être supprimé et remplacé par une canalisation équipée d'une pompe. À l'échelle industrielle, la hauteur de la colonne à bulles peut être augmentée à 2 ou 3 m pour assurer de meilleurs taux de transfert qu'au laboratoire tout en conservant une compacité globale suffisante. Le diamètre de la colonne à bulles doit être optimisé pour assurer un taux de transfert de l'ozone viable (au

moins 90%) et un temps de séjour hydraulique suffisant pour dégrader les COV transférés tout en limitant le débit d'ozone. Pour sécuriser l'installation, des capteurs de niveau haut et bas doivent être installés sur le pied de cuve et la colonne à bulles. La puissance de fonctionnement de l'ozoneur (liée à la concentration de l'ozone dans le flux gazeux) doit être asservie à la mesure de la concentration en ozone dissous en sortie de la colonne à bulles avec une consigne de 1 ou 2 mg.L⁻¹. La solution d'alimentation en peroxyde d'hydrogène peut être préparée en ligne à partir d'eau de process et de peroxyde d'hydrogène concentré à l'aide d'un mélangeur statique. L'injection du peroxyde d'hydrogène concentré par une pompe doseuse est asservie à la mesure de la concentration résultante. La concentration du peroxyde d'hydrogène en entrée du laveur doit être de l'ordre de 5 à 8 mg.L⁻¹, permettant ainsi de favoriser à la fois l'oxydation dans le laveur et la colonne à bulles. Le débit de l'alimentation en peroxyde d'hydrogène, environ égal à 15-20% du débit recirculé, doit être compensé par un débit de purge dans le pied de cuve. La totalité de la solution peut ainsi être renouvelée en un temps qui dépend des volumes de la colonne à bulles et du pied de cuve.

Application du procédé à un effluent réel

À l'échelle industrielle, le flux à traiter pour les applications visées est généralement composé de nombreux composés odorants (COV et/ou NH₃ et/ou H₂S) présents en faible concentration. La réduction du niveau d'odeur par le procédé ne peut être estimée de manière fiable car celle-ci dépend des concentrations et de la composition du mélange à travers des effets de synergie ou d'inhibition entre les différents composés. Ainsi, une efficacité d'abattement de 99% pour tous les composés n'est pas nécessairement requise pour que l'effluent rejeté soit conforme à la législation et non ressenti par les riverains (ce qui par ailleurs dépend de la dispersion atmosphérique). Ainsi, la faisabilité d'un procédé de traitement des odeurs dépend clairement des spécificités du site (topographie, composition et concentrations de l'effluent, débit de l'effluent, saisonnalité, etc.). La mise en place d'une unité de désodorisation doit donc intégrer une étude beaucoup plus complète qu'un simple dimensionnement sur la base d'abattement de COV. Ainsi, la présence de DMDS dans un effluent ne signifie pas que l'Aquilair PlusTM ne peut être envisagé sous prétexte que le procédé est peu efficace pour traiter cette molécule.

Toutefois, pour atteindre une efficacité minimale de traitement sans augmenter considérablement les coûts d'investissement et de fonctionnement, plusieurs solutions de dimensionnement sont possibles.

Plusieurs réacteurs en série de hauteur modeste (< 30 cm), alimentés par de la solution de lavage « fraîche » peuvent être employés pour augmenter le nombre d'étages théoriques. La perte de charge reste ainsi limitée mais l'alimentation des différents laveurs nécessite une puissance de pompe supérieure.

Pour une bonne efficacité globale sur un spectre de composés odorants assez large (cas possible notamment en station d'épuration), l'utilisation de deux laveurs en série, dont le premier fonctionnant avec le procédé peroxone à pH = 8 et le second au chlore à pH basique peut être proposée. Le premier réacteur

permettrait de traiter la pollution engendrée par les composés azotés (TMA et ammoniac), les acides gras, les alcools, voire les cétones et les aldéhydes. Le second permettrait de s'attaquer au soufrés réduits (H_2S et mercaptans). Les principaux composés odorants seraient de cette manière traités. Les disulfures comme le DMDS constituent *a priori* les composés les plus récalcitrants au transfert. Toutefois, leurs concentrations sont en général assez faibles et sont moins difficilement acceptées d'un point de vue olfactif que les composés azotés, les acides gras volatils ou le sulfure d'hydrogène.

Perspectives

Outre la détermination de corrélations semi-empiriques pour le calcul des paramètres hydrodynamiques et de transfert de masse, plusieurs perspectives à ces travaux sont envisagées.

Il sera intéressant de procéder à des essais à échelle réelle du procédé fonctionnant avec le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Il sera ainsi possible de valider nos conclusions quant aux conditions chimiques optimales. De là, il sera possible de faire une évaluation économique et technique du procédé permettant ainsi de la situer par rapport aux concurrents.

Afin, d'obtenir une grande efficacité sur les COV, l'utilisation de solvants organiques peut être proposée. Dans ce cas, un solvant peu visqueux, peu coûteux et peu volatil est requis. La question de la régénération du solvant se pose ensuite.

Une autre solution envisagée serait l'emploi d'un catalyseur hétérogène combiné à l'ozone seul ou au procédé peroxone. La mise en place de cette catalyse hétérogène peut être effectuée à la fois dans le laveur en greffant du catalyseur sur la structure du garnissage et dans la cuve de pied en plaçant le catalyseur en suspension. L'intérêt de la technique serait de diminuer les doses d'oxydants nécessaires pour le recyclage de la solution de lavage.

Enfin, la pompe placée entre le pied de cuve et la colonne à bulles pourrait judicieusement être mise à contribution pour réaliser la succion et la dissolution de l'ozone sous pression à travers un hydroéjecteur. L'avantage serait de remplacer les diffuseurs poreux de la colonne à bulles par un organe de transfert plus efficace. Dans ce cas, l'injection du mélange gaz-liquide sous pression serait réalisée dans le bas de la colonne à bulles alors employée comme cuve de contact et séparateur gaz-liquide. Des essais de cette configuration, directement à l'échelle industrielle, seront peut être nécessaires. En effet, l'échelle du laboratoire est trop petite pour employer un hydroéjecteur, puisqu'un débit minimal de $150\text{-}200\text{ L.h}^{-1}$ de liquide est requis avec les produits commerciaux existants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acero J.L., Haderlein S.B., Schmidt T.C., Suter M.J.F., Von Gunten U.** (2001), *MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide : efficiency of the processes and bromate formation*, Environmental Science & Technology **35** (21): 4252-4259.
- Acero J.L., Stemmler K., Von Gunten U.** (2000), *Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals : a predictive tool for drinking water treatment*, Environmental Science & Technology **34** (4): 591-597.
- Acero J.L., Von Gunten U.** (2000), *Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based Advanced Oxidation Process for drinking water treatment*, Ozone Science and Engineering **22** (3): 305-328.
- Acero J.L., Von Gunten U.** (2001), *Characterization of oxidation processes : ozonation and the AOP O_3/H_2O_2* , Journal of the American Water Works Association **93** (10): 90-100.
- ADEME** (2005), *Pollutions olfactives : origine, législation, analyse, traitement*, Ademe, Dunod, Angers.
- Afnor** (1996), *Qualité de l'air-Mesurage de l'odeur d'un effluent gazeux. Méthodes supraliminaires*, NF X 43-103.
- Akita K., Yoshida F.** (1973), *Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. Effects of liquid properties*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **12** (1): 76-80.
- Akita K., Yoshida F.** (1974), *Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **13** (1): 84-91.
- Al Taweel A.M., Cheng Y.H.** (1995), *Effect of surface tension on gas/liquid contacting in a mechanically-agitated tank with stator*, Chemical Engineering Research and Design **73** (a): 654-660.
- Al Taweel A.M., Rafi M.S., Luo J.J., Keast B., Yuet P., Odedra D., Boucher H.** (2009), *Dynamic surface characteristics of selected industrial streams and their impact on gas liquid contacting*, 8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal.
- Al Taweel A.M., Yan J., Azizi F., Odedra D., Gomaa H.G.** (2005), *Using in-line static mixers to intensify gas-liquid mass transfer processes*, Chemical Engineering Science **60** (22): 6378-6390.
- Anderson R., Greaves G.F.** (1983), *Wet ozonation for the treatment of sewage - Treatment works odour*, Water Pollution Control **82** (1): 18-20.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.** (1999), *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catalysis Today **53** (1): 51-59.
- Bader H., Hoigne J.** (1981), *Determination of ozone in water by the Indigo method*, Water Research **15** (4): 1573-1580.
- Baig S., Albet J., Farines V., Fontanier V., Molinier J.** (2007), *Catalytic method for purifying gases*, WO 2007/090951 A1, Degrémont, France.
- Barker R., Jones A.R.** (1987), *Process and apparatus for the deodorization of air*, EP0242941, E. Council, Great Britain.
- Beltrán F.J.** (1997), *Theoretical aspects of the kinetics of competitive first reactions of ozone in the O_3/H_2O_2 and O_3/UV oxidation processes*, Ozone Science and Engineering **19** (1): 13 - 38.
- Beltrán F.J.** (2004), *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*, CRC Press, Boca Raton.
- Beltrán F.J., Garcia-Araya J.F., Acedo B.** (1994), *Advanced oxidation of atrazine in water. I: Ozonation*, Water Research **28** (10): 2153-2164.
- Bin A.K., Roustan M.** (2000), *Mass transfer in ozone reactors*, IOA International specialised symposium, fundamental and engineering concepts for ozone reactor design, Toulouse.

- Bonnin C.** (1991), *Les sources de nuisances olfactives dans les stations de traitement des eaux usées résiduaires, et leur traitement par lavage à l'eau chlorée en milieu basique*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 191 p.
- Bonnin J.** (1983), *Ecoulement des fluides dans les tuyauteries*, Les techniques de l'ingénieur **Traité de génie mécanique** (A738): 1-25.
- Boulinguez B., Le Cloirec P.** (2009), *Adsorption/desorption of Tetrahydrothiophene from natural gas onto granular and fiber-cloth activated carbon for fuel cell applications*, *Energy & Fuels* **23** (2): 912-919.
- Bourgois D., Thomas D., Fanlo J.L., Vanderschuren J.** (2006), *Solubilities at high dilution of toluene, ethylbenzene, 1, 2, 4-trimethylbenzene, and hexane in di-2-ethylhexyl, diisooheptyl, and diisononyl phthalates*, *Journal of Chemical Engineering Data* **51** (4): 1212-1215.
- Bourgois D., Vanderschuren J., Thomas D.** (2009), *Study of mass transfer of VOCs into viscous solvents in a pilot-scale cables-bundle scrubber*, *Chemical Engineering Journal* **145** (3): 446-452.
- Buehler R.E., Staehelin J., Hoigne J.** (1984a), *Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis 1. $HO_2^\circ/O_2^{\circ-}$ and $HO_3^\circ/O_3^{\circ-}$ as Intermediates - Correction*, *Journal of Physical Chemistry* **88** (22): 5450-5450.
- Buehler R.E., Staehelin J., Hoigne J.** (1984b), *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO_2°)/hydroperoxide ($O_2^{\circ-}$) and $HO_3^\circ/O_3^{\circ-}$ as intermediates*, *Journal of Physical Chemistry* **88** (12): 2560-2564.
- Buffle M.-O., Schumacher J., Salhi E., Jekel M., Von Gunten U.** (2006a), *Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation*, *Water Research* **40** (9): 1884-1894.
- Buffle M.O., Schumacher J., Meylan S., Jekel M., Von Gunten U.** (2006b), *Ozonation and advanced oxidation of wastewater: effect of O_3 dose, pH, DOM and HO° scavengers on ozone decomposition and HO° Generation*, *Ozone Science and Engineering* **28** (4): 247-259.
- Buffle M.O., Von Gunten U.** (2006), *Phenols and amine induced HO° generation during the initial phase of natural water ozonation*, *Environmental Science & Technology* **40** (9): 3057-3063.
- Busca G., Chiara P.** (2003a), *Abatement of ammonia and amines from waste gases : a summary*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **16**: 157-163.
- Busca G., Chiara P.** (2003b), *Technologies for the abatement of sulphide compounds from gaseous streams: a comparative overview*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **16**: 363-371.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Tsang W.** (1988), *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($OH^\circ/O^{\circ-}$) in aqueous solution*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17**: 513-886.
- Cabrol L.** (2006), *Analyse quantitative et qualitative des COV émis par les plateformes de compostage*, Anjou Recherche (Véolia Environnement), Maisons-Laffitte, 13 p.
- CEN** (2003), *Qualité de l'air-Détermination de la concentration d'une odeur par olfactométrie dynamique*, EN 13725.
- Charron I.** (2003), *Traitement des composés odorants soufrés par lavage basique au peroxyde d'hydrogène*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 187 p.
- Chaudhari R.V., Hofmann H.** (1994), *Coalescence of gas bubbles in liquids*, *Reviews in Chemical Engineering* **10** (2): 131.
- Chavadej S., Kiatubolpaiboon W., Rangsunvigit P., Sreethawong T.** (2007), *A combined multistage corona discharge and catalytic system for gaseous benzene removal*, *Journal of molecular catalysis A: chemical* **263** (1-2): 128-136.
- Chedeville O., Debacq M., Ferrante Almanza M., Porte C.** (2007), *Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation*, *Separation and Purification Technology* **57** (2): 201-208.

- Chen L., Huang J., Yang C.-L.** (2001), *Absorption of H₂S in NaOCl caustic aqueous solution*, Environmental Progress **20** (3): 175-181.
- Chen W.R., Sharpless C.M., Linden K.G., Suffet I.H.** (2006), *Treatment of Volatile Organic Chemicals on the EPA contaminant candidate list using ozonation and the O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process*, Environmental Science & Technology **40** (8): 2734-2739.
- Chen Y.S., Liu H.S.** (2002), *Absorption of VOCs in a Rotating Packed Bed*, Industrial and Engineering Chemistry Research **41** (6): 1583-1588.
- Christie A.O., Crisp D.J.** (1967), *Activity coefficients of the n-primary, secondary and tertiary aliphatic amines in aqueous solution*, Journal of Applied Chemistry **17**: 11-14.
- CITEPA** (2009), *Emissions dans l'air en France (métropole) : substances impliquées dans les phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de pollution photochimique*, http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/aep_covnm.htm, consulté le 01/01/09.
- Copigneaux P.** (1993), *Distillation; Absorption*, Les techniques de l'ingénieur **Traité Génie des procédés** (J 2626): 1-22.
- Cotte F.** (1996), *Absorption en colonne garnie et en tour à atomisation. Application au traitement de composés organiques volatils*, Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 179 p.
- Couvert A., Charron I., Laplanche A., Renner C., Patria L., Requieme B.** (2006a), *Treatment of odorous sulphur compounds by chemical scrubbing with hydrogen peroxide - Application to a laboratory plant*, Chemical Engineering Science **61** (22): 7240-7248.
- Couvert A., Péculier M.-F., Laplanche A.** (2002), *Pressure drop and mass transfer study in static mixers with gas continuous phase*, The canadian Journal of Chemical Engineering **80** (4): 727-733.
- Couvert A., Sanchez C., Charron I., Laplanche A., Renner C.** (2006b), *Static mixers with a gas continuous phase*, Chemical Engineering Science **61** (11): 3429-3494.
- Couvert A., Sanchez C., Laplanche A., Renner C.** (2008a), *Scrubbing intensification for sulphur and ammonia compounds removal*, Chemosphere **70** (8): 1510-1517.
- Couvert A., Sanchez C., Laplanche A., Renner C., Levasseur J.P.** (2008b), *Design of a new compact scrubber for deodorisation*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **47** (9-10): 1793-1798.
- Dang Van J., Manéro M.-H., Roustan M.** (1998a), *Absorption de composés organiques volatils dans une colonne remplie d'un garnissage structuré. I. Etude hydrodynamique*, Entropie **34** (209): 3-10.
- Dang Van J., Manéro M.-H., Roustan M.** (1998b), *Absorption de composés organiques volatils dans une colonne remplie d'un garnissage structuré. II. Etude du transfert de matière*, Entropie **34** (209): 11-17.
- Dang Van J., Manéro M.-H., Roustan M.** (1998c), *Absorption de composés organiques volatils dans une colonne remplie d'un garnissage structuré. III. Dimensionnement*, Entropie **34** (209): 19-24.
- Darracq G., Couvert A., Couriol C., Amrane A., Le Cloirec P.** (2009), *Absorption and biodegradation of hydrophobic volatile organic compounds: determination of Henry's constants and biodegradation levels*, Water Science and Technology **59** (7): 1315.
- De Billerbeck G.** (1996), *Etude d'un contacteur gaz-liquide pour le traitement d'effluent gazeux. Conception et caractérisation d'un aéro-ejecteur*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, 135 p.
- De Traversay C., Bonnard R., Adrien C., F. L.** (2000), *Static mixer: a reactor for the ozone process*, IOA International specialised symposium, fundamental and engineering concepts for ozone reactor design, Toulouse.
- Deborde M., Von Gunten U.** (2008), *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review*, Water Research **42** (1-2): 13-51.
- Debrieu C.** (2004), *Lutte contre les odeurs de l'assainissement*, FNDAE, 129 p.

- DeCoursey W.J.** (1982), *Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction*, Chemical Engineering Science **37** (10): 1483-1489.
- Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H.** (2007), *Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices*, Journal of Chromatography A **1153** (1-2): 130-144.
- Devos M., Patte F., Rouault J., Laffort P., Van Gemert L.J.** (1990), *Standardized human olfactory thresholds*, Oxford University Press, New York.
- Dewulf J., Van Langenhove H., De Smedt E., Geuens S.** (2001), *Combination of advanced oxidation processes and gas absorption for the treatment of chlorinated solvents in waste gases*, Water Science and Technology **44** (9): 173-180.
- Eitzer B.D.** (1995), *Emissions of Volatile Organic Chemicals from municipal solid waste composting facilities*, Environmental Science & Technology **29** (4): 896-902.
- Elovitz M.S., Von Gunten U.** (1999), *Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept*, Ozone Science and Engineering **21** (3): 239-260.
- Elovitz M.S., Von Gunten U., Kaiser H.P.** (2000), *Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties*, Ozone Science and Engineering **22** (2): 123-150.
- Énergie Plus** (2001), *Les plasmas froids contre la pollution*, http://www.energie-plus.com/news/fullstory.php/aid/1367/Les_plasmas_froids_contre_la_pollution.html, consulté le 01/09/2009.
- Erable B., Maugard T., Goubet I., Lamare S., Legoy M.-D.** (2005), *Biotransformation of halogenated compounds by lyophilized cells of Rhodococcus erythropolis in a continuous solid-gas biofilter*, Process biochemistry **40** (1): 45-51.
- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M.** (2002), *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*, Water Research **36** (4): 1034-1042.
- Féliers C.** (2000), *Désodorisation d'effluents chargés en composés soufrés par lavage au peroxyde d'hydrogène. Application à la désodorisation des usines d'assainissement des eaux résiduaires*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 167 p.
- Féliers C., Patria L., Morvan J., Laplanche A.** (2001), *Kinetics of oxidation of odorous sulfur compounds in aqueous alkaline solution with H_2O_2* , Environmental technology **22** (10): 1137-1146.
- Fitamant D.** (2001), *Emission de composés azotés dans les atmosphères de bâtiments d'élevage porcin: bilan et traitement*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 213 p.
- Fogler H.S.** (1999), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice-Hall, Upper Saddle River.
- Foussard J.-N., Debellesfontaine H.** (2000), *Thermodynamic basis for the solubility and diffusivity of ozone in water*, International specialised symposium, Toulouse.
- Fox M.A., Dulay M.T.** (1993), *Heterogeneous photocatalysis*, Chemical Reviews **93** (11): 341-357.
- Fuchun X., Cunli L.** (1990), *Mass balance analysis of ozone in a conventional bubble column*, Ozone Science and Engineering **12** (3): Pages: 269-279.
- Gamisans X., Sarra M., Lafuente F.J.** (2002), *Gas pollutants removal in a single- and two-stage ejector-venturi scrubber*, Journal of hazardous materials **90** (3): 251-266.
- Glaze W.H., Kang J.W.** (1989), *Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*, Industrial & Engineering Chemistry Research **28** (11): 1573-1580.
- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H.** (1987), *Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*, Ozone Science and Engineering **9** (4): 335-352.

- Gostelow P., Parsons S.A., Stuetz R.M.** (2001), *Odour measurements for sewage treatment works*, Water Research **35** (3): 579-597.
- Goubet I., Maugard T., Lamare S., Legoy M.-D.** (2002), *Role of water and temperature on activity and stability of dried whole cells of *Saccharomyces cerevisiae* in a continuous solid-gas bioreactor*, Enzyme and microbial technology **31** (4): 425-430.
- Gouronnec A.-M.** (2004), *Analyse olfactométrique ou mesure des odeurs par analyse sensorielle*, Les techniques de l'ingénieur **Traité techniques d'analyse** (p 446): 1-21.
- Guo F., Zheng C., Guo K., Feng Y., Gardner N.C.** (1997), *Hydrodynamics and mass transfer in cross-flow rotating packed bed*, Chemical Engineering Science **52** (21): 3853-3859.
- Gurol M.D., Nekouinaini S.** (1984), *Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols*, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals **23** (1): 54-60.
- Haag W.R., Yao C.C.D.** (1992), *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants*, Environmental Science & Technology **26** (5): 1005-1013.
- Han S.-H., Jung K.-D., Joo O.-S., Cho S.-H., Oh J.-W.** (2003), *Process for malodorous gas treatment*, US 6503471 B1, South Korea.
- Harada N., Matsuyama T., Yamamoto H.** (2007), *Decomposition of volatile organic compounds by a novel electrode system integrating ceramic filter and SPCP method*, Journal of electrostatics **65** (1): 43-53.
- Heyouni A., Roustan M., Do-Quang Z.** (2002), *Hydrodynamics and mass transfer in gas-liquid flow through static mixers*, Chemical Engineering Science **57** (16): 3325-3333.
- Higuchi T.** (2008), *Estimation of uncertainty in olfactometry*, 3rd IWA international conference on odour and VOCs : measurement, regulation and control techniques, Barcelone.
- Hikita H., Asai S.** (1964), *Gas absorption with (m, n)th order irreversible chemical reaction*, International Chemical Engineering **4**: 332-340.
- Hirvonen A., Tuhkanen T., Kalliokoski P.** (1996), *Treatment of TCE and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes*, Water Science and Technology **33** (6): 67-73.
- Hoigne J.** (1997), *Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters*, Water Science and Technology **35** (4): 1-8.
- Hoigne J., Bader H.** (1983a), *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- I. Non-dissociating organic compounds*, Water Research **17** (2): 173-183.
- Hoigne J., Bader H.** (1983b), *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- II. Dissociating organic compounds*, Water Research **17** (2): 185-194.
- Hoigne J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J.** (1985), *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water- III. Inorganic compounds and radicals*, Water Research **19** (8): 993-1004.
- Hwang Y., Matsuo T., Hanaki K., Suzuki N.** (1994), *Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter*, Water Research **28** (11): 2309-2319.
- Iliuta M.C., Larachi F.** (2005), *Solubility of dimethyldisulfide (DMDS) in aqueous solutions of Fe(III) complexes of trans-1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA) using the static headspace method*, Fluid Phase Equilibria **233** (2): 184-189.
- INERIS** (2009), *Les Meilleures Techniques Disponibles*, http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm, consulté le 01/09/2009.
- ITERG** (2001), *Caractérisation des odeurs émises par l'agro-industrie et détermination des traitements appropriés*, ITERG, 72 p.

- Jamialahmadi M., Müller-Steinhagen H.** (1992), *Effect of alcohol, organic acid and potassium chloride concentration on bubble size, bubble rise velocity and gas hold-up in bubble columns*, The Chemical Engineering Journal **50** (1): 47-56.
- Kastner J.R., Buquoi Q., Ganagavaram R., Das K.C.** (2005), *Catalytic ozonation of gaseous reduced sulfur compounds using wood fly ash*, Environmental Science & Technology **39** (6): 1835-1842.
- Kennes C., Thalasso F.** (1998), *Waste gas biotreatment technology*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology **72** (4): 303-319.
- Khan F.I., Ghoshal A.K.** (2000), *Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air*, Journal of Loss Prevention in the Process Industries **13** (6): 527-545.
- Kies F.K.** (2002), *Traitement des effluents gazeux sous hautes vitesses de gaz : cas des colonnes à gouttes transportées*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, 179 p.
- Kies F.K., Benadda B., Otterbein M.** (2006), *Hydrodynamics, mass transfer and gas scrubbing in a co-current droplet column operating at high gas velocities*, Chemical Engineering & Technology **29** (10): 1205-1215.
- Kim H.-H.** (2004), *Nonthermal plasma processing for air-pollution control : a historical review, current issues and future prospects*, Plasma processes and polymers **1** (2): 91-110.
- Kishinevskii M.K.** (1971), Theoretical foundations of chemical engineering **4**: 671.
- Krzymien M., Day M., Shaw K., Zaremba L.** (1999), *An investigation of odors and Volatile Organic Compounds released during composting*, Journal of the Air and Waste Management Association **49**: 804-813.
- Kuo C.-H., Chen S.-M.** (1996), *Ozonation and Peroxone Oxidation of Toluene in Aqueous Solutions*, Industrial & Engineering Chemistry Research **35** (11): 3973-3983.
- Kuo C.H., Soong H.S.** (1984), *Oxidation of benzene by ozone in aqueous solutions*, The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal **28** (3): 163-171.
- Lamare S., Legoy M.-D.** (1993), *Biocatalysis in the gas phase*, Trends in biotechnology **11** (10): 413-418.
- Lamare S., Legoy M.-D., Graber M.** (2004), *Solid/gas bioreactors : powerful tools for fundamental research and efficient technology for industrial applications*, Green Chemistry **6**: 445-458.
- Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R.** (1991), *Ozone in water treatment*, Chelsea, MI (United States) ; Lewis Publishers, United States.
- Laplanche A., L'Escop C., Lemasle M.** (1995a), *Identification et quantification des composés organo-volatils issus des tours de désodorisation utilisant des produits chlorés*, 50 p.
- Laplanche A., Orta De Velasquez M.T., Boisdon V., Martin N., Martin G.** (1995b), *Modelisation of micropollutant removal in drinking water treatment by ozonation or advanced oxidation processes (O_3/H_2O_2)*, Ozone Science and Engineering **17** (1): 97-117.
- Laplanche A., Wei Y., Martin G., Langlais B.** (1987), *A process of washing and ozonation to deodorize an atmosphere contaminated by amines*, The 8th Ozone World Congress, Paris.
- Lara Marquez A., Wild G., Midoux N.** (1994), *A review of recent chemical techniques for the determination of the volumetric mass-transfer coefficient k_La in gas-liquid reactor*, Chemical engineering and processing **33**: 247-260.
- Lawson R., Adams C.** (1999), *Enhanced VOC absorption using the ozone/hydrogen peroxide Advanced Oxidation Process*, Journal of the Air and Waste Management Association **49**: 1315-1323.
- Le Cloirec P.** (1998), *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris.
- Le Cloirec P.** (2002), *Introduction au traitement de l'air*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement (G 1700)**: 1-8.

- Le Cloirec P.** (2004), *COV (composés organiques volatils)*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 1835): 1-10.
- Le Cloirec P., Fanlo J.-L., Gracian C.** (2003), *Traitement des odeurs : les procédés curatifs*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 2971): 1-14.
- Le Sauze N., Costes J., Bertrand J.** (1995), *Mesures laser de vitesses locales et fluctuations de vitesses en sortie d'un élément mélangeur statique Sulzer*, Récents progrès en génie des procédés **9** (42): 495-500.
- Le Sauze N., Laplanche A., Martin G., Paillard H.** (1991), *A process of washing and ozonation to deodorize an atmosphere contaminated by sulfides*, Ozone Science and Engineering **13** (3): 331-347.
- Le Sauze N., Laplanche A., Martin N., Martin G.** (1993), *Modelling of ozone transfer in a bubble column*, Water Research **27** (6): 1071-1083.
- Lee B.-Y., Park S.-H., Lee S.-C., Kang M., Choung S.-J.** (2004), *Decomposition of benzene by using a discharge plasma-photocatalyst hybrid system*, Catalysis today **93-95**: 769-776.
- Legifrance** (2009), <http://www.legifrance.gouv.fr/>, consulté le 01/09/2009.
- Levenspiel O.** (1999), *Chemical reaction engineering- Third edition*, John Wiley & Sons, New York.
- Li X.Z., Liu T.X., Li F.B.** (2008), *Development of a photocatalytic scrubber using aqueous TiO₂ hydrosol for gaseous odour treatment*, IWA World Water Congress, Vienna.
- Lin C.-C., Wei T.-Y., Hsu S.-K., Liu W.-T.** (2006), *Performance of a pilot-scale cross-flow rotating packed bed in removing VOCs from waste gas streams*, Separation and Purification Technology **52** (2): 274-279.
- Lin C.-C., Wei T.-Y., Liu W.-T., Shen K.-P.** (2004), *Removal of VOCs from gaseous streams in a high-voidage rotating packed bed*, Journal of Chemical Engineering of Japan **37** (12): 1471-1477.
- Linsebigler A.L., Lu G., Yates Jr J.T.** (1995), *Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results*, Chemical Reviews **95** (3): 735-758.
- Lobo W.S., Ried A.** (2008), *Advanced Oxidation Process (AOP). A comparison of treatment processes combining ozone, UV and hydrogen peroxide*, IWA World Water Congress, Vienna.
- Malan S., Pourtier L.** (2001), *Réglementation en matière d'odeurs*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 2910): 1-9.
- Mandel P.** (2008), *Modeling micropollutant removal by ozonation and chlorination in potable water treatment - Experimental report*, Techneau, Anjou Recherche - ENSCR, <http://www.techneau.org/fileadmin/files/Publications/Publications/Deliverables/D2.4.2.5.pdf>, consulté le 01/09/2009.
- Manéro M.H., Monneyron P., Mathé S.** (2005), *Using ozone for VOCs removal in a new hybrid process*, 17th International Ozone Association World Congress, Strasbourg.
- Manéro M.H., Roustan M.** (1995), *Etude comparative de divers procédés de traitement des effluents gazeux à faible concentration*, L'eau, l'industrie, les nuisances **184**: 85-88.
- Maris C.** (1997), *Développement et applications de nouvelles méthodes d'analyse des composés soufrés et azotés dans les émissions gazeuses*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 238 p.
- Martin G., Laffort P.** (1991), *Odeurs et désodorisations dans l'environnement*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris.
- Martin N.** (1992), *Etude de l'application de l'ozone en traitement des eaux : stratégie de qualification des cuves industrielles - emploi des mélangeurs statiques*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 287 p.
- Martin N., Galey C.** (1994), *Use of static mixers for oxidation and disinfection by ozone*, Ozone Science and Engineering **16** (6): 455-473.

- Masschelein W.J.** (2000), *Fundamental properties of ozone in relation to water sanitation and environmental applications*, IOA International specialised symposium, fundamental and engineering concepts for ozone reactor design, Toulouse.
- Maugard T., Lamare S., Legoy M.-D.** (2001), *Gas phase biotransformation reaction catalyzed by baker's yeast*, *Biotechnology and bioengineering* **73** (2): 164-168.
- Merle T., Pic J., Manéro M.-H., Debellefontaine H.** (2009a), *Enhanced bio-recalcitrant organics removal by combined adsorption and ozonation*, *Water Science & Technology* **60** (11): 2921-2928.
- Merle T., Pic J.S., Manéro M.H., Mathe S., debellefontaine H.** (2009b), *Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation*, 2nd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes EAAOP2, Nicosie (Chypre).
- Moletta R.** (2002), *Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris.
- Monneyron P., Manéro M.H., Mathe S.** (2007), *A combined selective adsorption and ozonation process for VOCs removal from air*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **85** (3): 326-332.
- Morançais P., Hirech K., Carnelle G., Legrand J.** (1999), *Friction factor in static mixer and determination of geometric parameters of SMX static mixer*, *Chemical Engineering Communications* **171** (1): 77-93.
- Muñoz Ramirez G.** (1997), *Approche cinétique de la demande immédiate en ozone*, Université de Rennes I, ENSCR, 156 p.
- Munter R.** (2001), *Advanced Oxidation Processes – Current status and prospects*, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences* **50** (2): 59-80.
- Nagata Y.** (2003), *Measurement of odor threshold by triangle odor bag method*, http://www.env.go.jp/en/air/odor/measure/02_3_2.pdf, consulté le 01/09/2009.
- Nirmalakhandan N., Brennan R.A., Speece R.E.** (1997), *Predicting Henry's law constant and the effect of temperature on Henry's law constant*, *Water Research* **31** (6): 1471-1481.
- Nominé M.** (1979), *Traitement des odeurs dans l'industrie des sous-produits d'animaux : examen de différents procédés*, *Revue corps gras* **26** (12): 493-486.
- Olujic Z., Kamerbeek A.B., De Graauw J.** (1999), *A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing*, *Chemical engineering and processing* **38** (4): 683-695.
- Orta De Velasquez M.T., Servant F., Martin N., Laplanche A.** (1994), *Effet de la matrice de l'eau sur l'élimination des micropolluants organiques par ozonation. Partie I. Consommation spécifique de l'ozone dans un réacteur.*, *Revue des Sciences de l'Eau* **7**: 169-182.
- Paillard H., Brunet R., Dore M.** (1988), *Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system*, *Water Research* **22** (1): 91-103.
- Park H.-S., Hwang T.-M., Kang J.-W., Choi H., Oh H.-J.** (2001), *Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate*, *Water Research* **35** (11): 2607-2614.
- Péculier M.-F.** (1996), *Traitement par lavage oxydant d'atmosphères contaminées par des aldéhydes légers. Contribution au développement des mélangeurs statiques dans le traitement de la pollution gazeuse*, Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 224 p.
- Peral J., Domenech X., Ollis D.F.** (1997), *Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **70** (2): 117-140.
- Perrin M.-L., Thal M.-F., Zettwoog P.** (1991), *Olfactométrie dans l'industrie-Mesures des odeurs à l'émission et dans l'environnement*, *Les techniques de l'ingénieur Traité analyse/mesures* (P 445): 1-8.
- Perry R.H., Green D.W.** (1997), *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th edition, McGraw-Hill, New-York.

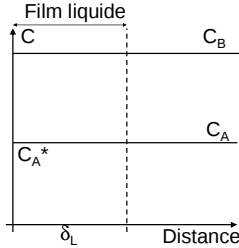
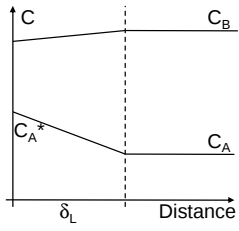
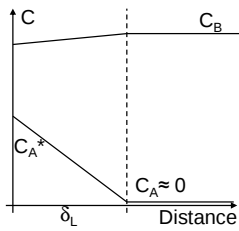
- Pierucci S., Del Rosso R., Bombardi D., Concu A., Lugli G.** (2005), *An innovative sustainable process for VOCs recovery from spray paint booths*, *Energy* **30**: 1377-1386.
- Pinkernell U., Von Gunten U.** (2001), *Bromate minimization during ozonation : mechanistic considerations*, *Environmental Science & Technology* **35** (12): 2525-2531.
- Popescu M., Blanchard J.-M., Jean C.** (1998), *Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels - Emissions, fumées, odeurs et poussières*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris.
- Popiel S., Nalepa T., Dzierzak D., Stankiewicz R., Witkiewicz Z.** (2008), *Rate of dibutylsulfide decomposition by ozonation and the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process*, *Journal of Hazardous Materials* **164** (2-3): 1364-1371.
- Prat L.** (2004), *Droit de l'air*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 1510): 1-15.
- Pré P., Andrès Y., Gérente C., Le Cloirec P.** (2004), *Les procédés biologiques dans le traitement dans l'air*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 1780): 1-19.
- Rappert S., Müller R.** (2005), *Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries*, *Waste Management* **25** (9): 887-907.
- Reither K., Rump H.H., Schneider W.** (1983), *Experiences with waste gaz purification plants using ozone as oxidant*, *Ozone Science and Engineering* **5** (3): 183-193.
- Reither K., Rump H.H., Schneider W.** (1987), *Emission reduction of oxidative gas scrubbing by means of ozone*, The 8th Ozone World Congress, Paris.
- Reungoat J., Pic J., Manéro M., Debellefontaine H.** (2007), *The use of ozone and high silica zeolites to enhance refractory compounds removal*, 1st International Congress on Green Process Engineering, Toulouse.
- Rhim J., Yoon J.** (2005), *Mass transfer characteristics and overall mass transfer coefficient in the ozone contactor*, *Korean Journal of Chemical Engineering* **22** (2): 201-207.
- Rodier J.** (1996), *L'analyse de l'eau*, 8^{ème} édition, Paris.
- Rognon C., Pourtier L.** (2000), *Les odeurs dans l'environnement*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 2900): 1-11.
- Rognon C., Pourtier L.** (2001), *Mesurer les odeurs*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 2940): 1-16.
- Roizard C., Wild G., Charpentier J.-C.** (1997), *Absorption avec réaction chimique*, Les techniques de l'ingénieur **Traité Génie des procédés** (J 1079): 1-20.
- Roustan M.** (2003), *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris.
- Roustan M.** (2004), *Absorption en traitement d'air*, Les techniques de l'ingénieur **Traité environnement** (G 1750): 1-15.
- Roustan M., Debellefontaine H., Do-Quang Z., Duguet J.-P.** (1998), *Development of a method for the determination of ozone demand of a water*, *Ozone Science and Engineering* **20** (6): 513-520.
- Roustan M., Wang R.Y., Wolbert D.** (1996), *Modeling hydrodynamics and mass transfer parameters in a continuous ozone bubble column*, *Ozone Science and Engineering* **18** (2): 99-115.
- Ruddy E.N., Carroll L.A.** (1993), *Select the best VOC control strategy*, *Chemical Engineering Progress* **89** (7): 28-35.
- Russell A.J., Yang F.X.** (1996), *Catalyzed gas-phase reactions with enzymes*, *Chemtech* **26** (10): 24-27.
- Sanchez C.** (2006), *Hydrodynamique et transfert de matière gaz-liquide dans un nouveau contacteur à haute énergie: application à la désodorisation en assainissement*, Thèse de l'Université de Rennes I, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, 221 p.

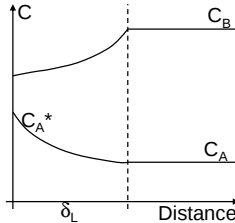
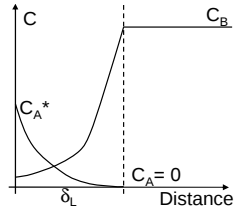
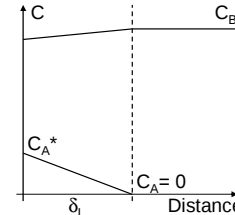
- Sanchez C., Couvert A., Laplanche A., Renner C.** (2007a), *Hydrodynamic and mass transfer in a new co-current two-phase flow gas-liquid contactor*, Chemical Engineering Journal **131** (1-3): 49-58.
- Sanchez C., Couvert A., Laplanche A., Renner C.** (2007b), *New compact scrubber for odour removal in wastewater treatment plants*, Water Science and Technology **54** (9): 45-52.
- Sanchez C., Couvert A., Renner C.** (2007c), *Device for treating a gaseous effluent loaded with odorant compounds using a three-dimensional mesh, corresponding installation and process*, WO 2007/063104 A1, OTV, France.
- Sander R.** (1999), *Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry*, Max-Planck Institute of Chemistry, Mainz, Germany, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry-pdf.zip>, consulté le 01/09/2009.
- Schweich D.** (2001), *Génie de la réaction chimique*, Lavoisier, Tec&Doc, Paris.
- Sharma M.M., Danckwerts P.V.** (1970), *Chemical methods of measuring interfacial area and mass transfer coefficients in two-fluid systems*, British Chemical Engineering **15** (4): 522-528.
- Soltys N.** (1998), *Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils Les techniques de l'ingénieur Traité Génie des Procédés* (J 3928): 1-11.
- Sotelo J.L., Beltran F.J., Gonzalez M.** (1990), *Ozonation of aqueous solutions of resorcinol and phloroglucinol. 1. Stoichiometry and absorption kinetic regime*, Industrial & Engineering Chemistry Research **29** (12): 2358-2367.
- Sotelo J.L., Beltran F.J., Gonzalez M., Garcia-Araya J.F.** (1991), *Ozonation of aqueous solutions of resorcinol and phloroglucinol. 2. Kinetic study*, Industrial & Engineering Chemistry Research **30** (1): 222-227.
- Staehelin J., Buehler R.E., Hoigne J.** (1984), *Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO_4°) as chain intermediates*, Journal of Physical Chemistry **88** (24): 5999-6004.
- Staehelin J., Hoigne J.** (1982), *Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide*, Environmental Science & Technology **16** (10): 676-681.
- Staehelin J., Hoigne J.** (1985), *Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions*, Environmental Science & Technology **19** (12): 1206-1213.
- Streiff F.A., Jaffer S., Schneider G.** (1999), *The design and application of static mixer technology*, Third international symposium on mixing in industrial processes, Osaka, Japan.
- Streiff F.A., Rogers J.A.** (1994), *Don't overlook static-mixer reactors*, Chemical Engineering **101** (6): 76-82.
- Subrahmanyam C., Magureanu M., Renken A., Kiwi-Minsker L.** (2006), *Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma. Part 1: A novel dielectric barrier discharge reactor containing catalytic electrode*, Applied catalysis B : Environmental **65** (1-2): 150-156.
- Thomas-Danguin T.** (1997), *Intensité olfactive des composés purs et de mélanges : application au masquage des odeurs*, Université Claude Bernard, Lyon, 224 p.
- Tokumura M., Nakajima R., Znad H.T., Kawase Y.** (2008), *Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction*, Chemosphere **73** (5): 768-775.
- Tolvanen O.K., Hänninen K.I., Veijanen A., Villberg K.** (1998), *Occupational hygiene in biowaste composting*, Waste Management Research **16** (6): 525-540.
- Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G.** (1985), *Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution*, Inorganic Chemistry **24** (19): 2962-2966.

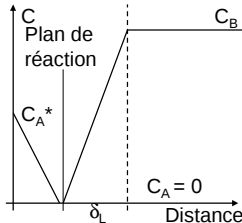
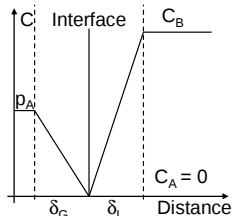
- Trambouze P., Euzen J.-P.** (2002), *Les réacteurs chimiques - de la conception à la mise en œuvre*, E. Technip, Paris.
- Turpin A.** (2008), *Pulvérisation dans des gaz circulant à faible vitesse (transfert de matière et efficacité) - Application à l'évaluation des performances des produits dits "neutralisants d'odeurs"*, Thèse de l'Université de Rennes, ENSCR, Rennes, 215 p.
- Turpin A., Couvert A., Laplanche A., Paillier A.** (2008), *Experimental study of mass transfer and H₂S removal efficiency in a spray tower*, Chemical Engineering and Processing **47** (5): 886-892.
- Turpin A., Couvert A., Laplanche A., Paillier A.** (2009), *Mass transfer and deodorization efficiency in a countercurrent spray tower for low superficial gas velocities*, The Canadian Journal of Chemical Engineering **87** (1): 53-59.
- Ueno H., Amano S., Merecka B., Kosmider J.** (2008), *Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry*, 3rd IWA international conference on odour and VOCs : measurement, regulation and control techniques, Barcelone.
- USEPA** (2006), *Off-gas treatment technologies for soil vapor extraction systems : state of the practice*, USEPA, 128 p.
- Van Craeynest K., Dewulf J., Van Langenhove H.** (2004), *Advanced oxidation processes as a driving force for innovation in waste gas treatment*, Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences **69** (2): 7-10.
- Van Craeynest K., Dewulf J., Vandeburie S., Van Langenhove H.** (2003), *Removal of trichloroethylene from waste gases via the peroxone process*, Water Science and Technology **48** (3): 65-72.
- Vas Bhat R.D., van Swaaij W.P.M., Kuipers J.A.M., Versteeg G.F.** (1999), *Mass transfer with complex chemical reaction in gas-liquid systems-I. Consecutive reversible reactions with equal diffusivities*, Chemical Engineering Science **54** (1): 121-136.
- Verguet J., Guibelin E., Kaczor K.** (2008), *Performances du traitement des odeurs en usine d'épuration : ce que l'on est en droit d'attendre*, L'eau, l'industrie, les nuisances **313**: 49-51.
- Versteeg G.F., Kuipers J.A.M., Van Beckum F.P.H., Van Swaaij W.P.M.** (1989), *Mass transfer with complex reversible chemical reactions - I. Single reversible chemical reaction*, Chemical Engineering Science **44** (10): 2295-2310.
- Von Gunten U.** (2003), *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*, Water Research **37** (7): 1443-1467.
- Wang R.Y.** (1994), *Étude de l'hydrodynamique et du transfert de l'ozone dans une colonne à bulles en ascension libre*, Thèse de l'Université de Toulouse, INSA, Toulouse, 149 p.
- Wei T.-Y., Lin C.-C., Hsu Y.-Y., Lai T.-J., Shen K.-P.** (2003), *Absorption of isopropanol using high gravity technology*, The 96th Annual AWMA meeting, San Diego.
- Whitman W.G.** (1923), *A preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption*, Chemical and Metallurgical Engineering **29** (4): 146-148.
- Xu P., Janex M.-L., Savoye P., Cockx A., Lazaro V.** (2002), *Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design*, Water Research **36** (4): 1043-1055.
- Yao C.C.D., Haag W.R.** (1991), *Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants*, Water Research **25** (7): 761-773.
- Yasunaga N., Furukawa S., Kawaai Y., Hirotsuji J.** (2006), *New approach for optimization of ozone-hydrogen peroxide water treatment*, Ozone Science and Engineering **28** (2): 95 - 103.
- Yurteri C., Gurol M.D.** (1988), *Ozone consumption in natural waters : effects of background organic matter, pH and carbonate species*, Ozone Science and Engineering **10** (3): 277-290.
- Zahradnik J., Kuncova G., Fialova M.** (1999), *The effect of surface active additives on bubble coalescence and gas holdup in viscous aerated batches*, Chemical Engineering Science **54** (13-14): 2401-2408.

Zaror C., Carrasco V., Perez L., Soto G., Mondaca M., Mansilla H. (2001), *Kinetics and toxicity of direct reaction between ozone and 1,2-dihydroxybenzene in dilute aqueous solution*, Water Science & Technology **43** (2): 321-326.

ANNEXE 1 : PRÉSENTATION DES DIFFÉRENTS RÉGIMES RÉACTIONNELS EN ABSORPTION CHIMIQUE

Régime	Critères	Expression du flux	Profils	Caractéristiques- Réacteurs conseillés
a : réaction très lente au sein du liquide et du film	$Ha < 0,3$ Pour un RPA : $R + \frac{1}{Da} \ll 1$	$C_A \approx C_A^*$ $E = 1$ Pour un RPA : $dN = kC_A^* C_B \varepsilon_L + \frac{C_A^*}{\tau}$		Le transfert est rapide devant le transport convectif ($Da \gg 1$). La réaction est lente devant le transfert ($R \ll 1$). dN est indépendante de l'intensité d'agitation ($k_L a^0$) car les étapes limitantes sont le transport et la réaction. Il faut privilégier un réacteur à forte rétention liquide comme une colonne à bulles.
b : réaction lente dans le film mais assez rapide au sein du liquide	$Ha < 0,3$ Pour un RPA : $\frac{1}{10} < R + \frac{1}{Da} < 10$	$E = 1$ $dN = k_L a^0 (C_A^* - C_A) \cdot dV$ Pour un RPA : $0 < C_A = \frac{C_A^*}{1 + \frac{1}{Da} + R} < C_A^*$		La proportion de A réagissant dans le film est négligeable. Une partie de A réagit dans le liquide et sa concentration dans le sein du liquide dépend de la rapidité de la réaction (R) et/ou de sa vitesse d'évacuation (Da). On peut découper le processus en une absorption physique suivie d'une réaction chimique au sein du liquide. L'équation permettant de déterminer C_A diffère selon la distribution des temps de séjour du liquide.
c : réaction lente dans le film mais très rapide au sein du liquide	$Ha < 0,3$ Pour un RPA : $R + \frac{1}{Da} \geq 10$ Pour un piston : $Da(1 + R) \ll 1$ ou $R \gg 1$	$C_A \approx 0$ $E = 1$ $dN = k_L a^0 C_A^* dV$		Dans le film, le transfert est rapide par rapport à la réaction ($Ha < 0,3$). Toutefois, dans le liquide, la réaction est rapide par rapport au transfert et/ou le transport convectif est rapide par rapport au transfert ce qui permet de maintenir C_A proche de 0. L'étape limitante est donc le transfert à travers le film. Pour accroître le flux transféré, il y a tout intérêt à ce que l'aire interfaciale et l'agitation en phase liquide (k_L) soient importantes, comme dans un réacteur agité.

Régime	Critères	Expression du flux	Profils	Caractéristiques- Réacteurs conseillés
d : réaction modérément rapide dans le film et le liquide	$0,3 < Ha < 3$	$0 < C_A < C_A^*$ $E = f(Ha; Z)$ $dN = k_L a^0 E (C_A^* - C_A) \cdot dV$		La cinétique de la réaction est suffisante pour qu'une partie du gaz absorbé réagisse dans le film diffusionnel ; les profils de concentration ne sont donc plus linéaires. Il n'y pas de solution simple pour déterminer E. L'influence de l'aire interfaciale sur le taux de conversion commence à l'emporter sur celle de la rétention liquide. a^0 et ϵ_L doivent être élevés comme dans une cuve agitée.
e : réaction rapide	$3 < Ha$	$C_A = 0$ $E = f(Ha; Z)$ $dN = k_L a^0 E C_A^* dV$		La réaction est rapide et a lieu entièrement dans le film. La concentration du gaz absorbé dans le liquide est donc nulle. La rétention liquide et la distribution des temps de séjour n'ont plus d'influence. La conversion sera d'autant plus grande que l'aire interfaciale augmente. Il convient de privilégier des colonnes à garnissage ou à plateaux ou des réacteurs de pulvérisation.
f : réaction rapide de pseudo 1er ordre	$3 < Ha < E_{lim}/2$ $C_B \gg C_A^*$	$C_A = 0$ $E = Ha$ $dN = k_L a^0 Ha C_A^* dV$ $= a^0 C_A^* \sqrt{k C_B D_{A,L}} dV$		Lorsque la concentration de B est en large excès par rapport à la concentration de A à l'interface, sa concentration est pratiquement uniforme dans le film. Dans ce cas, Z est élevé et E est égal à Hatta. Le flux est indépendant de la conductance de transfert k_L . Il convient de privilégier des colonnes à garnissage ou à plateaux ou des réacteurs de pulvérisation ou brumisation.

Régime	Critères	Expression du flux	Profils	Caractéristiques- Réacteurs conseillés
g : réaction instantanée	$Ha > 3$ $Ha > 10Z$ (Réactif faiblement concentré)	$C_A = 0$ $E = 1 + Z$ $dN = k_L a^0 E C_A^* dV$		La concentration de B est du même ordre de grandeur que la solubilité de A (Z petit) ou bien le transfert de matière par absorption physique est faible devant la cinétique de réaction (Ha grand). Tout se passe comme s'il y avait un plan dit de réaction où les concentrations de A et B s'annihilent. De part et d'autre du plan, A et B diffusent librement et les profils de concentration sont linéaires. Dans ce régime, E est indépendant de la cinétique intrinsèque. Il faut privilégier à la fois l'aire interfaciale et l'agitation des deux phases (k_L et k_G grands) (mélangeur statique ou éjecteur)
h : réaction instantanée de surface	$Ha > 3$ $Ha > 10Z$ $\frac{RTEk_L}{H} \gg k_G$	$C_A = 0$ $dN = k_G a^0 p_A dV$		Quand la réaction est très rapide ($E \gg 1$) et/ou le gaz très soluble (H petit), alors $RTEk_L/H \gg k_G$ et la résistance côté gaz devient limitante. Le plan de réaction vient se superposer à l'interface. Le débit transféré devient indépendant de la cinétique intrinsèque et des caractéristiques physiques côté liquide. Il faut privilégier à la fois l'aire interfaciale et l'agitation en phase gazeuse (k_G élevé). Des colonnes à garnissage ou des venturis à gaz moteur conviennent.

Adapté de [Roizard et al., 1997 ; Schweich, 2001 ; Roustan, 2003].

ANNEXE 2 : CONSTANTES CINÉTIQUES DE DIFFÉRENTS COMPOSÉS ODORANTS AVEC O₃ ET HO°

Constantes cinétiques entre quelques composés odorants et le radical
hydroxyle. D'après Buxton et al. (1988)

Composé	k _{OH} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	pH
Acétaldéhyde	9,5.10 ⁸	1
Acétone	9,7.10 ⁷	6-7
Acétophénone	6,5.10 ⁹	7
Acide acétique	1,7.10 ⁷	~1,8
Acide benzoïque	1,8.10 ⁹	-
Acide butyrique	2,2.10 ⁹	2
Acide propionique	6,2.10 ⁸	2
Ammoniac	9,0.10 ⁷	11,4
Benzaldéhyde	4,4.10 ⁹	9
Butan-2-one	9,0.10 ⁸	6-7
Butyraldéhyde	3,9.10 ⁹	2
Chlorobenzène	5,6.10 ⁹	-
Chloroforme	5,0.10 ⁷	8,5
Dichlorométhane	9,0.10 ⁷	8,5
Diéthyldisulfure	1,4.10 ¹⁰	~4
Diméthyldisulfure	1,7.10 ¹⁰	~4
Éthylamine	6,4.10 ⁹	8-13
Formaldéhyde	7,6.10 ⁹	1,5-5,7
Hydrogène sulfuré	1,5.10 ¹⁰	6
Hydroxylamine	9,5.10 ⁹	8
Indole	3,2.10 ¹⁰	9,0
Isopropylamine	1,3.10 ¹⁰	-
Méthylamine	1,8.10 ⁹	10,5
p-crésol	1,2.10 ¹⁰	5,5
Phénol	6,6.10 ⁹	7
Propionaldéhyde	6,2.10 ⁹	5,2
Propylamine	7,3.10 ⁹	8-13,1
Pyridine	3,0.10 ⁹	10
Toluène	3,0.10 ⁹	3

Composé	$k_{OH} (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	pH
Trichloréthylène	$2,9 \cdot 10^9$	8,6
2,4,6-Trichlorophenol	$1,2 \cdot 10^{10}$	3
Triéthylamine	$1,0 \cdot 10^{10}$	-
Triméthylamine	$1,3 \cdot 10^{10}$	-
m-xylène	$7,5 \cdot 10^9$	~7
o-xylène	$6,7 \cdot 10^9$	~7
p-xylène	$7,0 \cdot 10^9$	~7

Constantes cinétiques entre quelques composés odorants et l’ozone

		$k_{O_3} (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	pH	Référence
Composés soufrés	Hydrogène sulfuré $H_2S/HS^-/S_2^{2-}$	$3 \cdot 10^4 / 1,1 \cdot 10^6 / 3 \cdot 10^9$	1-4,5	[Hoigne et al., 1985]
	Éthylmercaptan	$2 \cdot 10^5$	2	[Hoigne et Bader, 1983b]
Composés azotés	Ammoniac	20	2-7/8	[Hoigne et Bader, 1983b]
	Méthylamine	$1,4 \cdot 10^5$	7-8	[Hoigne et Bader, 1983b]
	Diméthylamine	$1,9 \cdot 10^7$	5-6	[Hoigne et Bader, 1983b]
	Triméthylamine	$4,1 \cdot 10^6$	3-5	[Hoigne et Bader, 1983b]
	Éthylamine	$1,7 \cdot 10^5$	6-7	[Hoigne et Bader, 1983b]
	Propylamine	$1,7 \cdot 10^5$		[Hoigne et Bader, 1983b]
	Butylamine	$1,7 \cdot 10^5$	6-7	[Hoigne et Bader, 1983b]
	Pyridine	0,01	3	3-7 [Hoigne et Bader, 1983b]
	Indole		$4,5 \cdot 10^4$	2,1 [Le Cloirec, 1998]
			$1,8 \cdot 10^5$	4 [Fitamant, 2001]
			$5 \cdot 10^6$	6,7 [Le Cloirec, 1998]
	Scatole		$1,02 \cdot 10^3$	2,1 [Le Cloirec, 1998]
			$1,5 \cdot 10^5$	4 [Fitamant, 2001]
			$4,5 \cdot 10^6$	6,7 [Le Cloirec, 1998]
Acides gras volatils	Acide acétique	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	2,5-5 [Hoigne et Bader, 1983b]
	Propionique	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	2-4 [Hoigne et Bader, 1983b]
	Butyrique	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	2-5 [Hoigne et Bader, 1983b]

		k_{O_3} (L.mol ⁻¹ s ⁻¹)		pH	Référence
Phénols	Phénol	1,3.10 ³	1,4.10 ⁹	2-6	[Hoigne et Bader, 1983b]
	2 Chlorophénol	1,1.10 ³	0,2.10 ⁹	1,8-4	[Hoigne et Bader, 1983b]
	3 Chlorophénol				
	4 Chlorophénol	0,6.10 ³	0,6.10 ⁹	1,5-6	[Hoigne et Bader, 1983b]
	2 Méthylphénol	1,2.10 ⁴		1,5-2	[Hoigne et Bader, 1983b]
	3 Méthylphénol	1,3.10 ⁴		1,5-2	[Hoigne et Bader, 1983b]
		5,2.10 ³		2,1	[Le Cloirec, 1998]
		8,5.10 ⁵		6,7	[Le Cloirec, 1998]
	4 Méthylphénol	3,0.10 ⁴		1,5-2	[Hoigne et Bader, 1983b]
	4 Nitrophénol	<50	16.10 ⁶	1,5-3	[Hoigne et Bader, 1983b]
	2,3 Dichlorophénol	2.10 ³		2	[Hoigne et Bader, 1983b]
	2,4 Dichlorophénol	1,5.10 ³	8.10 ⁹	1,5-3	[Hoigne et Bader, 1983b]
	2,4,5 Trichlorophénol	3.10 ³	1.10 ⁹	1,3-1,5	[Hoigne et Bader, 1983b]
	2,4,6 Trichlorophénol	1.10 ⁴	0,1.10 ⁹	1,3-1,5	[Hoigne et Bader, 1983b]
Aldéhydes, Cétones, acides	Acétone	0,032		2	[Hoigne et Bader, 1983a]
	2-Butanone	0,07		2	[Hoigne et Bader, 1983a]
	Acétaldéhyde	1,5		2	[Hoigne et Bader, 1983a]
	Formaldéhyde	0,1		2	[Hoigne et Bader, 1983a]
	Benzaldéhyde	2,5		1,7	[Hoigne et Bader, 1983a]
Autres	Benzène	2			[Hoigne et Bader, 1983a]
	Chloroforme	0,1			[Hoigne et Bader, 1983a]
	m-Xylène	94		2	[Hoigne et Bader, 1983a]
	p-Xylène	140		2	[Hoigne et Bader, 1983a]
	o-Xylène	90		1,7-5	[Hoigne et Bader, 1983a]
	Toluène	14		1,7	[Hoigne et Bader, 1983a]
	Chlorobenzène	0,75		2	[Hoigne et Bader, 1983a]

N-B : La colonne de gauche correspond à la constante cinétique avec la forme acide du composé celle de droite avec la forme basique.

**ANNEXE 3 : PRINCIPAUX SOUS-PRODUITS ISSUS DE LA
DÉGRADATION DES ALCOOLS, ALDÉHYDES ET CÉTONES
ALIPHATIQUES ANALYSÉS ET QUANTIFIÉS EN GC
(CHAPITRE IV - II.3.1).**

COV	Tps résolution méthode spécifique (min)	Tps résolution méthode "sous-produits" (min)	Courbe d'étalonnage (Aire)
Acétaldéhyde	1,15	1,15	377,2.C (R = 99,98%)
Propanal	2,0	1,80	1955,6.C (R = 99,23%)
Diacétyl	3,55	2,71	394,3.C (R = 99,65%)
Butanal	3,84	2,75	3730,9.C (R = 99, 996%)
2-Butanone	3,94	2,85	2329.C (R = 99,97%)
1-Butanol	5,60	3,72	815,4.C (R = 99,94%)
Acide propionique	6,60	4,13	Non significatif
2,3-Butanediol	7,60	5,15	Non significatif
Acide Butyrique	8,50	5,26	21,4.C (R = 97,4%)

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

PUBLICATIONS INTERNATIONALES AVEC COMITÉ DE LECTURE

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Zozor P., Bassivière S., Levasseur J.-P. (2009), *Hydrogen sulphide removal in waste water treatment plant by compact oxidative scrubbing in Aquilair PlusTM process*, Water Practice and Technology 4 (2): doi:10.2166/wpt.2009.023.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P. (2009), *Assessment and optimisation of VOC mass transfer enhancement by Advanced Oxidation Process in a compact wet scrubber*, Chemosphere 77 (2): 182-187.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *Wet scrubbing intensification applied to hydrogen sulphide removal in Waste Water Treatment Plant*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, sous presse.

COMMUNICATIONS ORALES DANS DES CONGRÈS INTERNATIONAUX AVEC ACTES

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *VOC removal by coupling intense chemical mass transfer and advanced oxidation process*, 2nd International Congress on Green Process Engineering, Venise (Italie), 14/06-17/06 2009.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *VOC removal in a compact wet scrubber using advanced oxidation process*, Air and Waste Management Association 102nd Annual Conference and Exhibition, Detroit (USA), 16/06-19/06 2009.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *A new compact scrubber design for hydrogen sulphide removal in a Waste Water Treatment Plant*, Air and Waste Management Association 102nd Annual Conference and Exhibition, Detroit (USA), 16/06-19/06 2009.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *VOC removal using compact scrubbing and regeneration by advanced oxidation*, 8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal (Canada), 23/08-27/08 2009.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *Wet scrubbing intensification applied to hydrogen sulphide removal*, 8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal (Canada), 23/08-27/08 2009.

COMMUNICATIONS ORALES DANS DES CONGRÈS FRANCOPHONES AVEC ACTES

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *Modélisation du transfert de masse du sulfure d'hydrogène dans un laveur de gaz compact*, 12^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Marseille, 14/10-16/10 2009 (publiée dans Récents Progrès en Génie des Procédés **98**).

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Zozor P., Bassivière S., Levasseur J.-P., *Hydrogen sulphide removal in waste water treatment plant by compact oxidative scrubbing in Aquilair PlusTM process*, 3rd IWA International Workshop & Conference on Odour & VOCs, Barcelone (Espagne), 08/10-10/10 2008.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., *Coupling absorption at high energy and advanced oxidation process For VOC treatment*, 6th IWA World Water Congress and Exhibition, Vienne (Autriche), 07/09-12/09 2008.

Biard P.-F., Couvert A., Renner C., Levasseur J.-P., *Développement d'un procédé de lavage chimique compact par oxydation avancée*, 10^{ème} journées Cathala-Letort de prospective scientifique et technique, Toulouse, 01/10-2/10 2008.

SÉMINAIRE

Biard P.-F., *Traitement de COV par lavage chimique compact et oxydation avancée*, Chaire internationale UEB/Région Bretagne, Accueil du Pr. Suzelle Barrington, Rennes, 14/01-15/01 2010.