

Efficacité de la photocatalyse pour la dégradation de composés organochlorés contenus dans l'air et contrôle en ligne par spectrométrie de masse

UVRER/ ANEMO – Mme Caroline BAL

MAREES Ingénierie – M. Jean-Louis LABROSSE

SOLVAY – M. Josselin BOBET

Les thématiques

- Contexte et objectifs
- Photocatalyse : protocole et résultats
- Analyse : problématique et solution

Cette étude est réalisée avec l'aide financière de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.

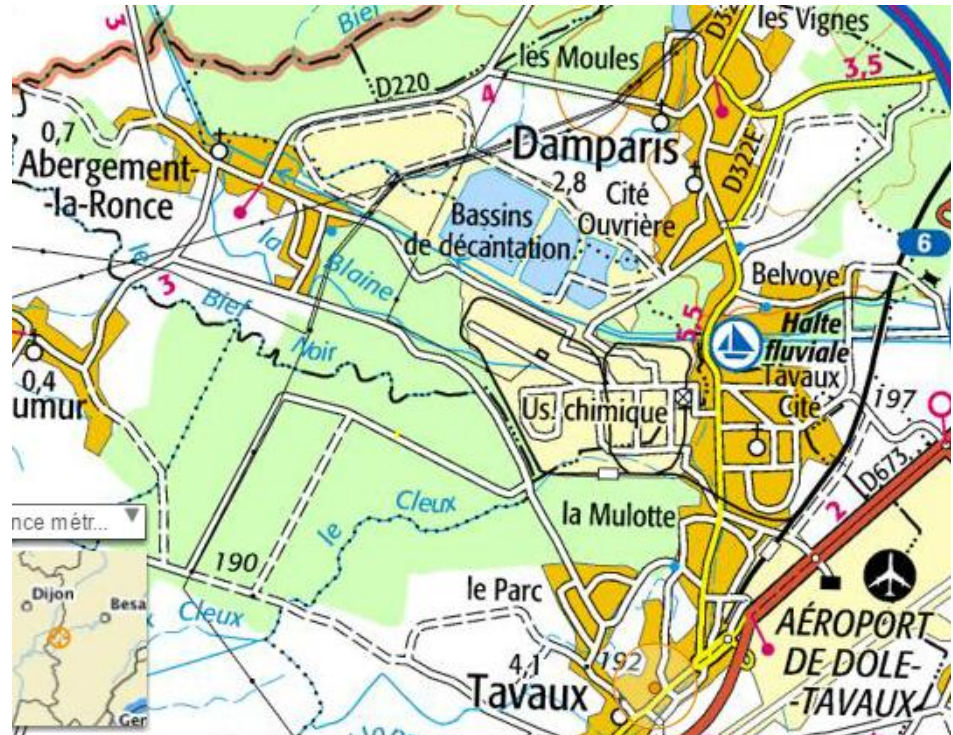


Contexte et objectif



Contexte et objectifs

- Plateforme de Tavaux (39) SOLVAY :
 - Env. 2000 personnes sur site et 10 000 habitants autour
 - Production : 1,2 Mt
 - Chimie des organohalogénés
 - 120 à 200 tCOV/an



Contexte et objectif

- 2 incinérateurs de DIS
- 1 oxydateur thermique
- De nombreux postes de chargement/déchargement
- Plusieurs unités de stripping d'effluents aqueux
- Des secteurs de séchage de polymères
- RSDE : Des rejets aqueux très concernés.

Il existe donc de nombreuses émissions canalisées sur le site que les moyens actuels ne permettent pas de traiter de façon exhaustive, sans compter la limite économique !

Contexte et objectif

- Objectif :

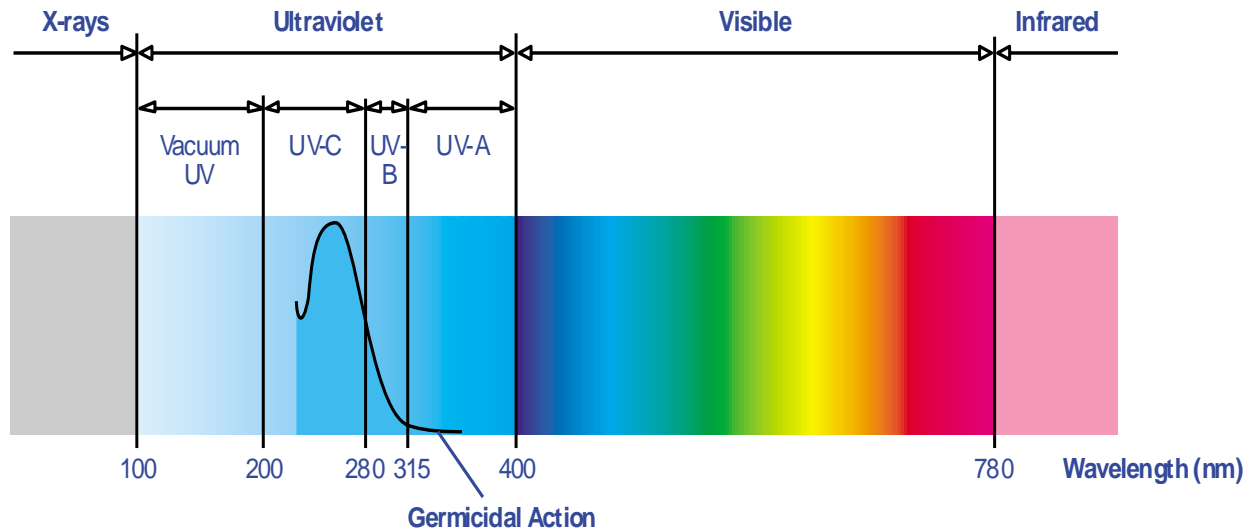
Etude technico-économique pour améliorer le traitement des émissions gazeuses du site.

Le traitement doit être simple de mise en œuvre, robuste et ne pas générer de métabolites ou sous-produits aggravants.

La photocatalyse est retenue pour cette étude.

Présentation de la photocatalyse

La photocatalyse met en jeu un rayonnement lumineux UV. Dans notre cas, il s'agit plus précisément des UV-C



Les rayonnements UV peuvent être divisés en trois catégories :

- ✓ UV-A ondes longues de 315 à 400 nm
- ✓ UV-B ondes moyennes de 280 à 315 nm
- ✓ UV-C ondes courtes de 200 à 280 nm

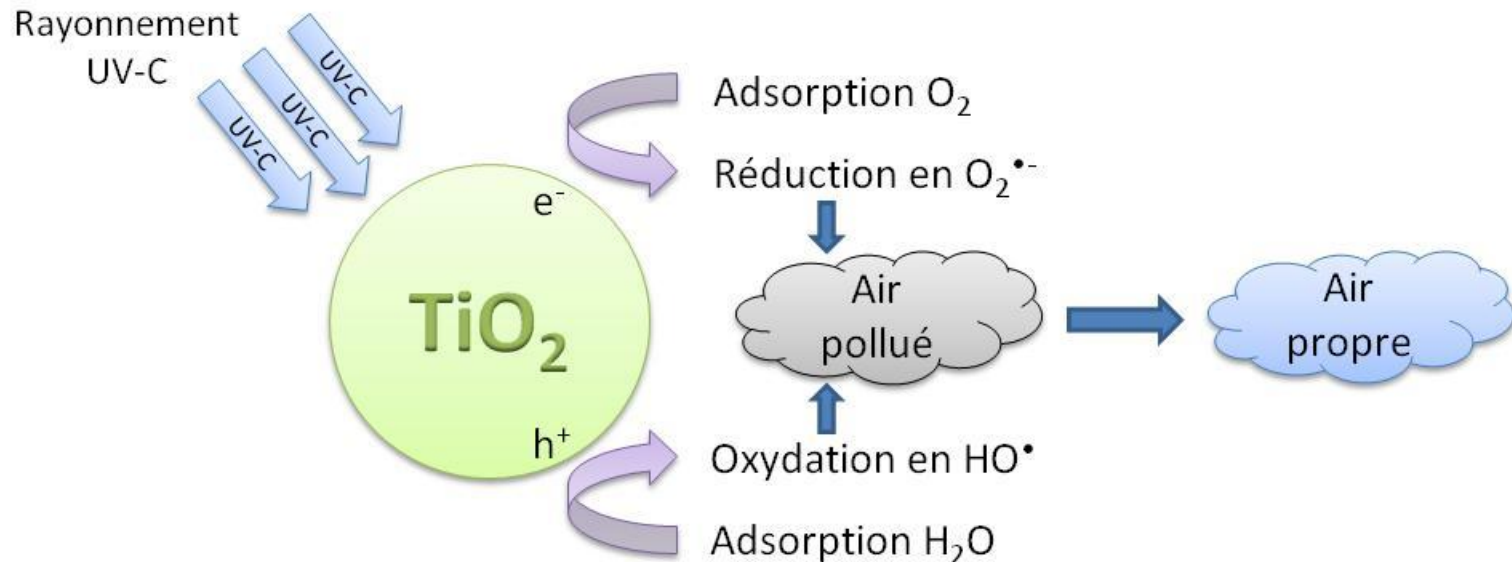
Agit sur le bronzage

Utilisé dans le traitement des maladies de peau

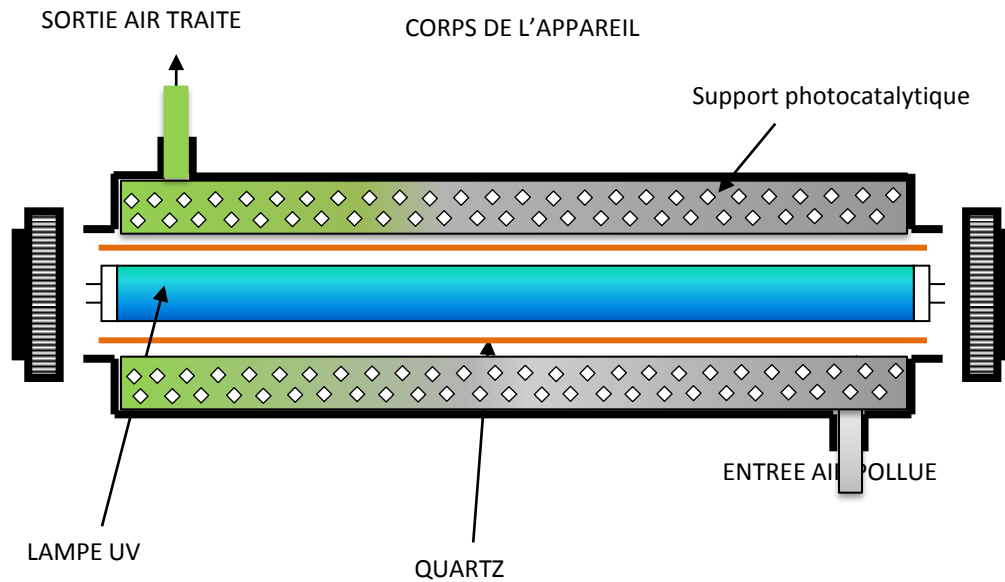
Désactive les bactéries, virus et spores

PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

La photocatalyse repose sur l'association des rayonnements UV-C avec du TiO_2 . Ce couplage permet de dégrader une large gamme de polluants grâce à la formation de certaines espèces oxydantes à la surface des particules de TiO_2 .



PRINCIPE DU RÉACTEUR EMPLOYÉ



Le TiO_2 est supporté sur une matrice poreuse (technologie brevetée¹).
 En fonction des débits fixés en entrée, on peut modifier le temps de séjour de l'air pollué au sein du réacteur c'est-à-dire la durée d'exposition de l'air au procédé photocatalytique.
 On peut également associer plusieurs réacteurs (en série ou en parallèle).

¹ Tourasse André et Bal Caroline. Dispositif de photocatalyse pour la purification d'effluents industriels gazeux. EP2689825.

COMPARATIF DES TECHNOLOGIES TRADITIONNELLES POUR LE TRAITEMENT DE L'AIR

Avantages de la photocatalyse en comparaison avec d'autres technologies:

- Ne génère pas d'ozone : Au contraire, les rayonnements UV-C dégradent l'ozone
- Destruction des COV, bactéries et virus
- Ne charge pas l'air en radicaux libres : Les radicaux sont générés à la surface du TiO_2 et sont rapidement consommés par les réactions de dégradations
- Ne nécessite aucun dispositif de sécurité supplémentaire et utilisable sans risque en présence du personnel
- La photocatalyse génère des radicaux hydroxyles qui ont un potentiel d'oxydation plus important que l'ozone (2,8 V contre 2,07 V) ce qui permet une meilleure dégradation des polluants

Technologie par plasma froid :

- Génère de l'ozone (gaz nocifs notamment pour les poumons, les reins et le cerveau)
- Charge l'air en radicaux libres qui peuvent être toxiques pour l'organisme humain

Technologie Ozone :

- Basée sur la génération d'ozone (gaz nocifs notamment pour les poumons, les reins et le cerveau)
- Nécessite la mise en place de dispositifs de sécurité (détecteur d'ozone ou encore destructeur d'ozone résiduel)

RESULTATS

- Objectif :

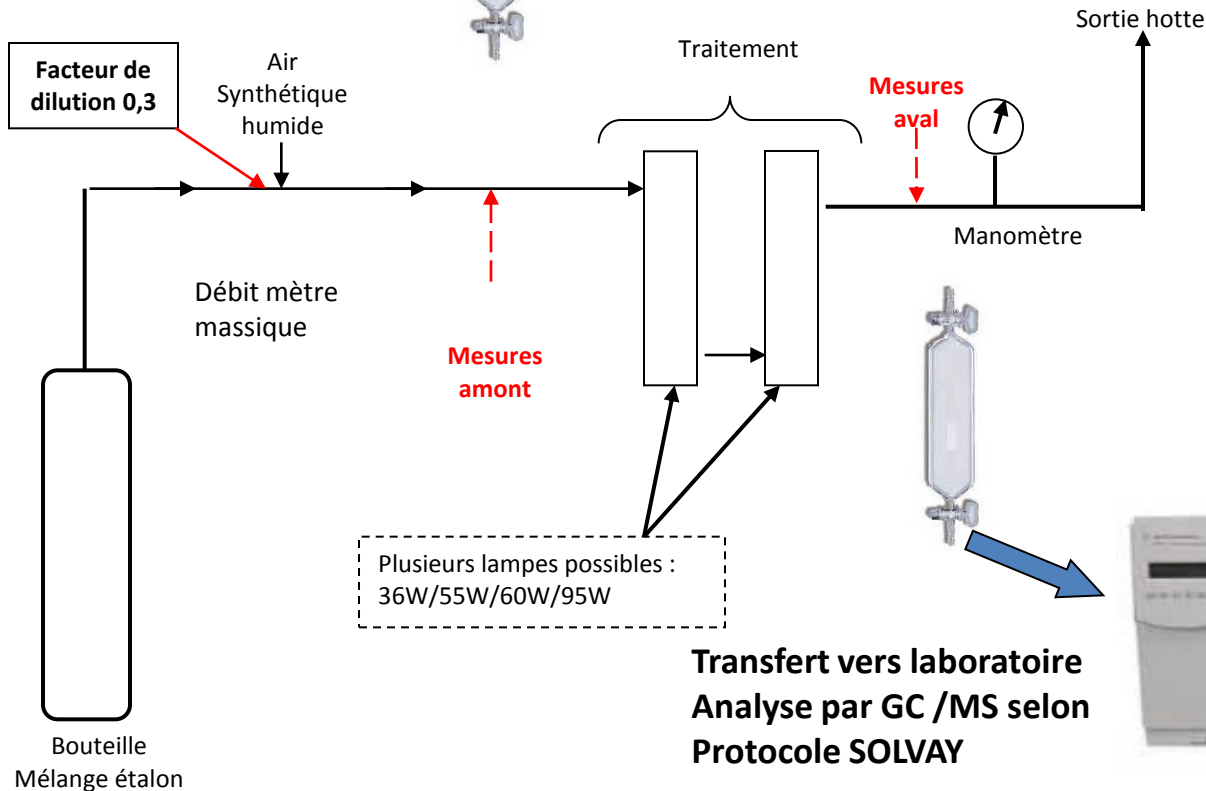
Mesures du rendement d'épuration.

Prélèvements sur ampoules et analyses en laboratoire (SOLVAY)

Mesures en ligne par spectrométrie de masse (EXTREL)

Protocole de prélèvement :

- Ampoule propre et sèche (Nettoyage Acétone et vide),
- Balayage par gaz échantillon durant 1 mn,
- Fermeture vanne aval,
- Fermeture vanne amont,
- Transfert vers laboratoire,
- Analyse durant la nuit et retour des résultats le lendemain.



Valeur de l'étalon	ppm ref.	ppm réel	Dilution	ppm amont	Carbone	Chlore	Valeur mg/m3	Masse initiale C	Masse initiale Cl
Chlorure de vinyle	21,0	21,0	0,3	6,3	2	1	17,6	6,76	9,97
Dichloroéthylène	20,9	20,9	0,3	6,27	2	2	27,1	6,72	19,85
Dichlorométhane	20,9	20,9	0,3	6,27	1	2	23,8	3,36	19,85
Chloroforme	21,0	21,0	0,3	6,3	1	3	33,6	3,38	29,91
1,2 Dichloroéthane	21,2	21,2	0,3	6,36	2	2	28,1	6,82	20,13
CCl4	21,1	31,0	0,3	9,3	1	4	63,9	4,99	58,87
Trichloroéthylène	21,0	21,0	0,3	6,3	2	3	37,0	6,76	29,91
Perchloroéthylène	21,0	21,0	0,3	6,3	2	4	46,6	6,76	39,88

Molécule en mg/m3	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Chlorure de vinyle	5,0	2,8	15,63	0,84
Dichloroéthylène	2,2	1,3	12,55	2,16
Dichlorométhane	14,8	7,6	17,06	6,45
Chloroforme	16,0	11,2	12,26	3,73
1,2 Dichloroéthane	11,9	12,4	2,65	1,77
CCl4	322,1	224,5	86,52	24,72
Trichloroéthylène	17,0	11,1	15,25	3,52
Perchloroéthylène	80,7	88,8	25,91	12,59

Essais du 23/09/2014, avec méthode TEP17(14) MOP605114
Faisabilité : 2 réacteurs / lampes UVC 95 W

Rendement en %	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4
Chlorure de vinyle	71,43%	84,13%	11,11%	95,24%
Dichloroéthylène	92,03%	95,22%	53,75%	92,03%
Dichlorométhane	37,80%	68,10%	28,23%	72,89%
Chloroforme	52,38%	66,67%	63,49%	88,89%
1,2 Dichloroéthane	57,55%	55,97%	90,57%	93,71%
CCl4	-404,30%	-251,61%	-35,48%	61,29%
Trichloroéthylène	53,97%	69,84%	58,73%	90,48%
Perchloroéthylène	-73,02%	-90,48%	44,44%	73,02%

Question : Rendement Tétrachlorure de carbone ?
-Problème d'échantillonnage ?
-Formation de CCl4 lors de la réaction de traitement ?
-Problème d'analyse ?

Mesures
intermédiaire

Essais du 23 et 24/10/2014, avec méthode TEP17(14) MOP605114
et CLM56(39) MOP604698 car CLM4 saturé sur avec TEP17

Plusieurs lampes :
55W puis 95W

Facteur de
dilution 0,3

Air
Synthétique
humide

Débit mètre
massique

Mesures
amont

Mesures
aval

Sortie hotte

Manomètre

Traitement

Air
synthétique

Contrôle
débit

CCl_4

Transfert vers laboratoire
Analyse par GC /MS selon
Protocole SOLVAY



Essais à 55 W de puissance de lampes

Tétrachlorure de carbone	Amont	Intermédiaire	Aval	Rendement
Echantillon 1	5300	3900	4200	21 %
Echantillon 2	5500	4800	3100	44 %
Echantillon 3	9000	-	5300	41 %
Echantillon 4	16 200	-	11 200	31 %

Essais à 95 W de puissance de lampes

Tétrachlorure de carbone	Amont	Intermédiaire	Aval	Rendement
Echantillon 1	3500	3100	2200	37 %
Echantillon 2	2100	3000	2300	- 10 %
Echantillon 3	2400	-	1600	33 %
Echantillon 4	2700	-	8500	- 214 %

Remarques :

A 55W, les résultats valident un abaissement des concentrations de CCl_4
 A 95 W, les rendements sont corrects pour deux échantillons, très négatifs pour le 4^{ème}.

Hypothèse :

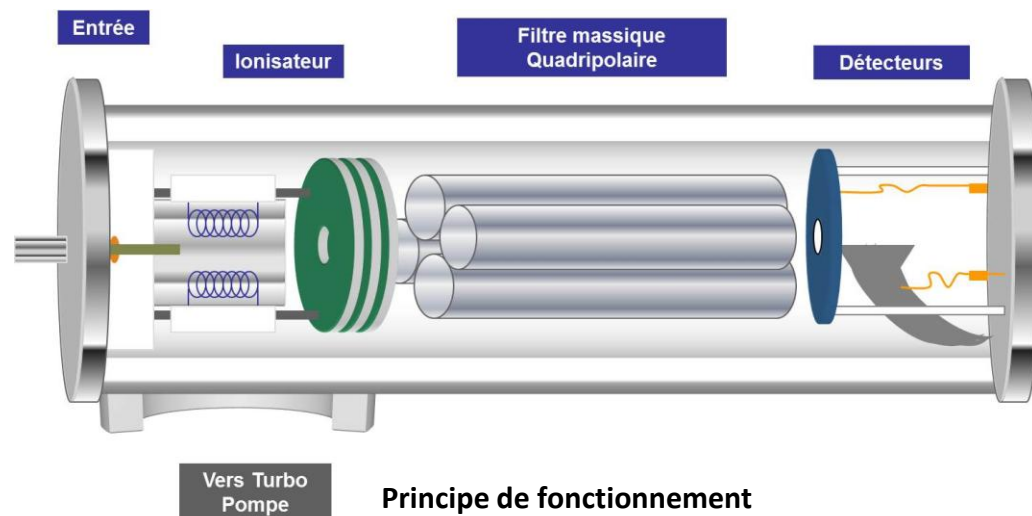
L'augmentation de la température du réacteur peut favoriser une désorption des molécules en fin d'essais.
 L'échantillonnage de qualité et représentatif, est délicat à mettre en œuvre.

Solution :

Essais à prévoir à 95W et mise en place d'une mesure en « continu » pour validation des rendements de traitement.



EXTREL MAX 300IIG



Identification et quantification de molécules isolées et/ou de matrices assez complexes dans la limite d'une possibilité d'étalonnage préalable et d'une définition des interférences possibles (choix des ions).

Gamme d'analyse **jusqu'à 300 uma, en quelques secondes.**

Sensibilité de l'ordre de la ppm, quelques ppb par adjonction d'une membranes d'enrichissement.

Analyse en multi-voies (3).

Sensibilité : gamme de détection de 100% à 10 ppb par double détection Faraday et Electro-multiplicateur

Stabilité : sur 30 jours, 5 % (Déviation Standard Relative) fondée à 1% Argon

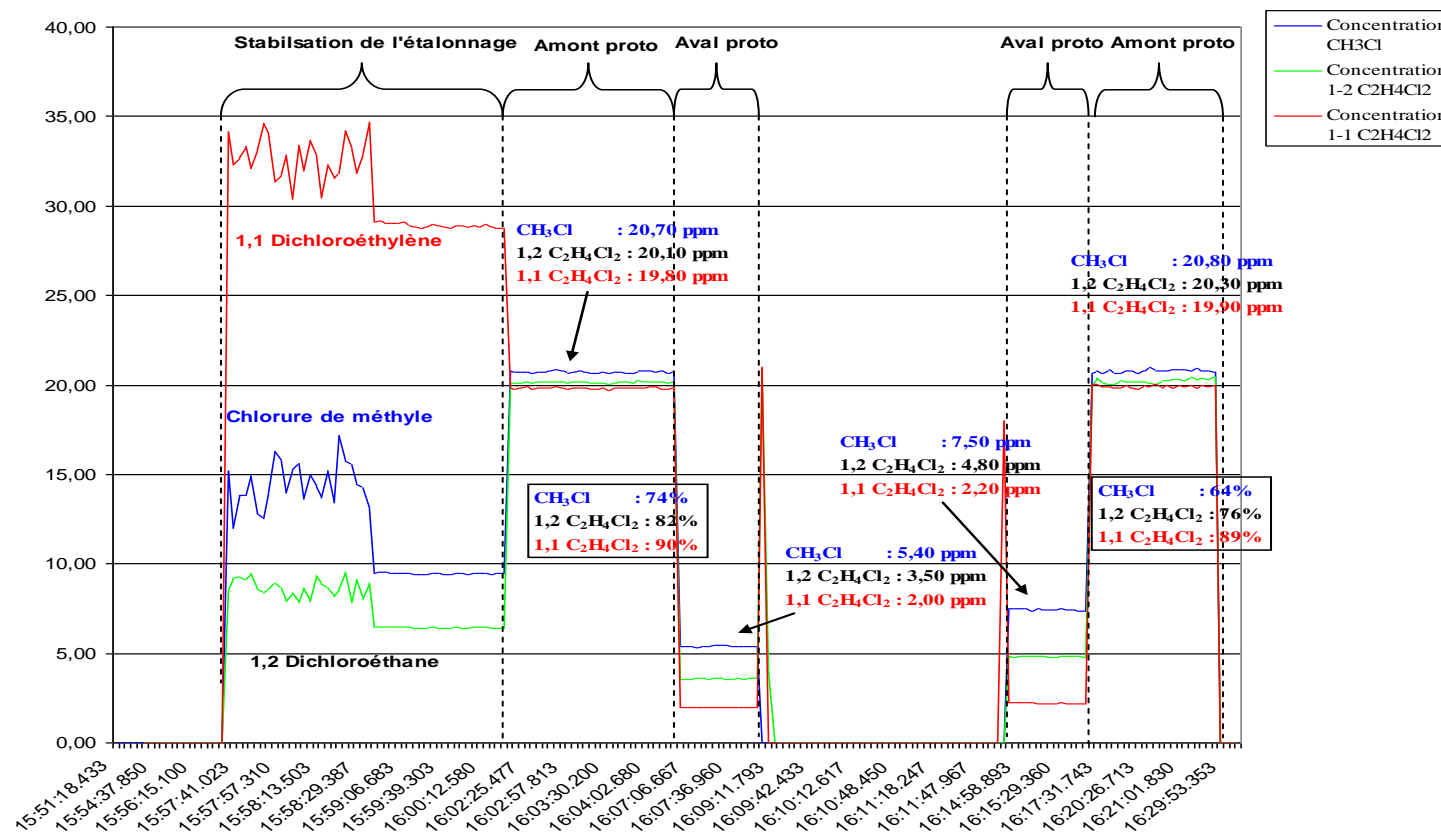
Précision : + / - 0,0025 absolu pour une concentration 1% Argon

Premier essai :

Phase 1 :Stabilisation et étalonnage

Phase 2 :Mesure amont / aval

Phase 3 :Mesure aval / amont



Constat : Augmentation des concentrations entre les deux phases de mesures,

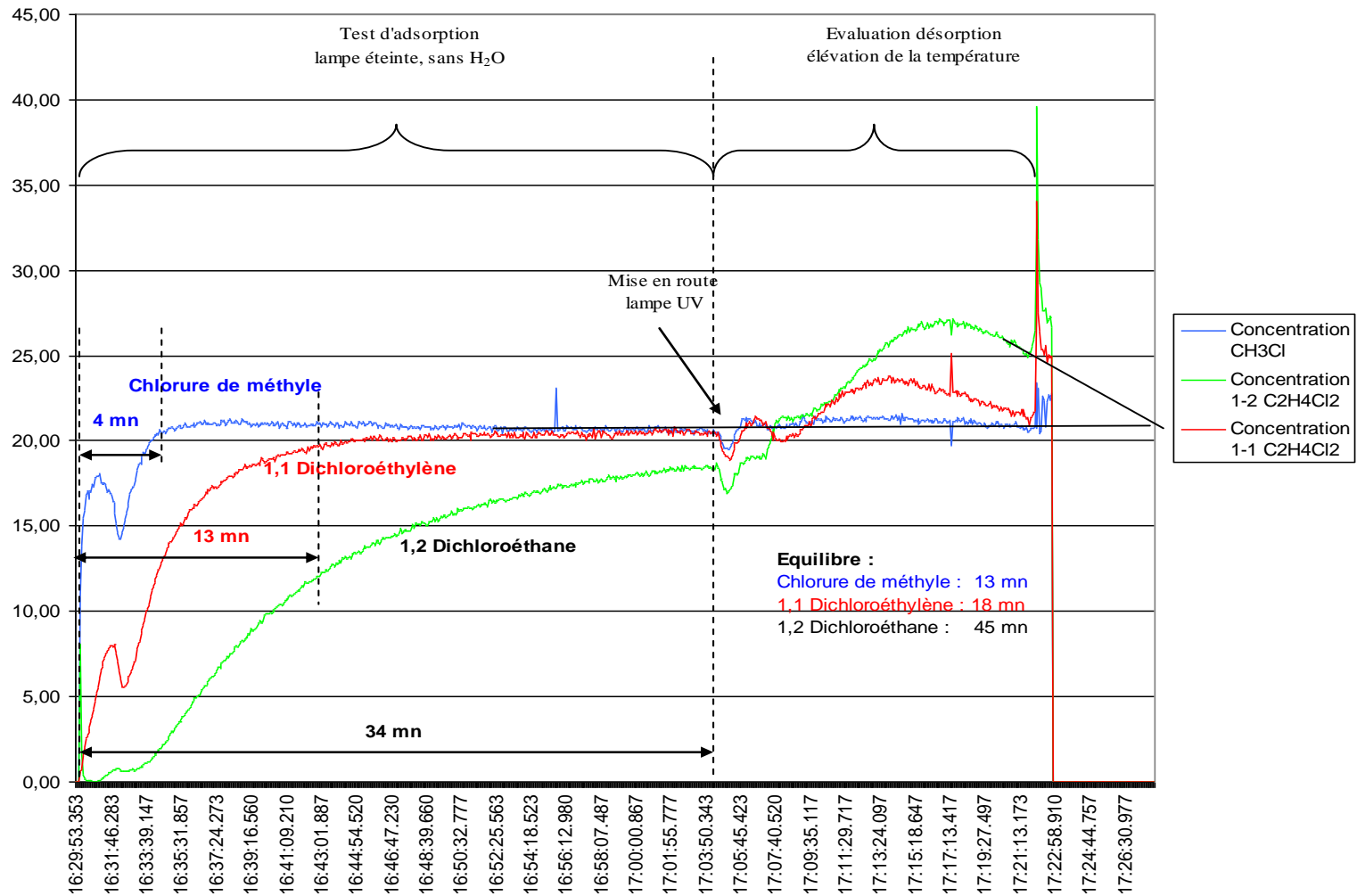
Chlorure de méthyle + 39%

1,2 Dichloroéthane + 37%

1,1 Dichloroéthylène + 10%

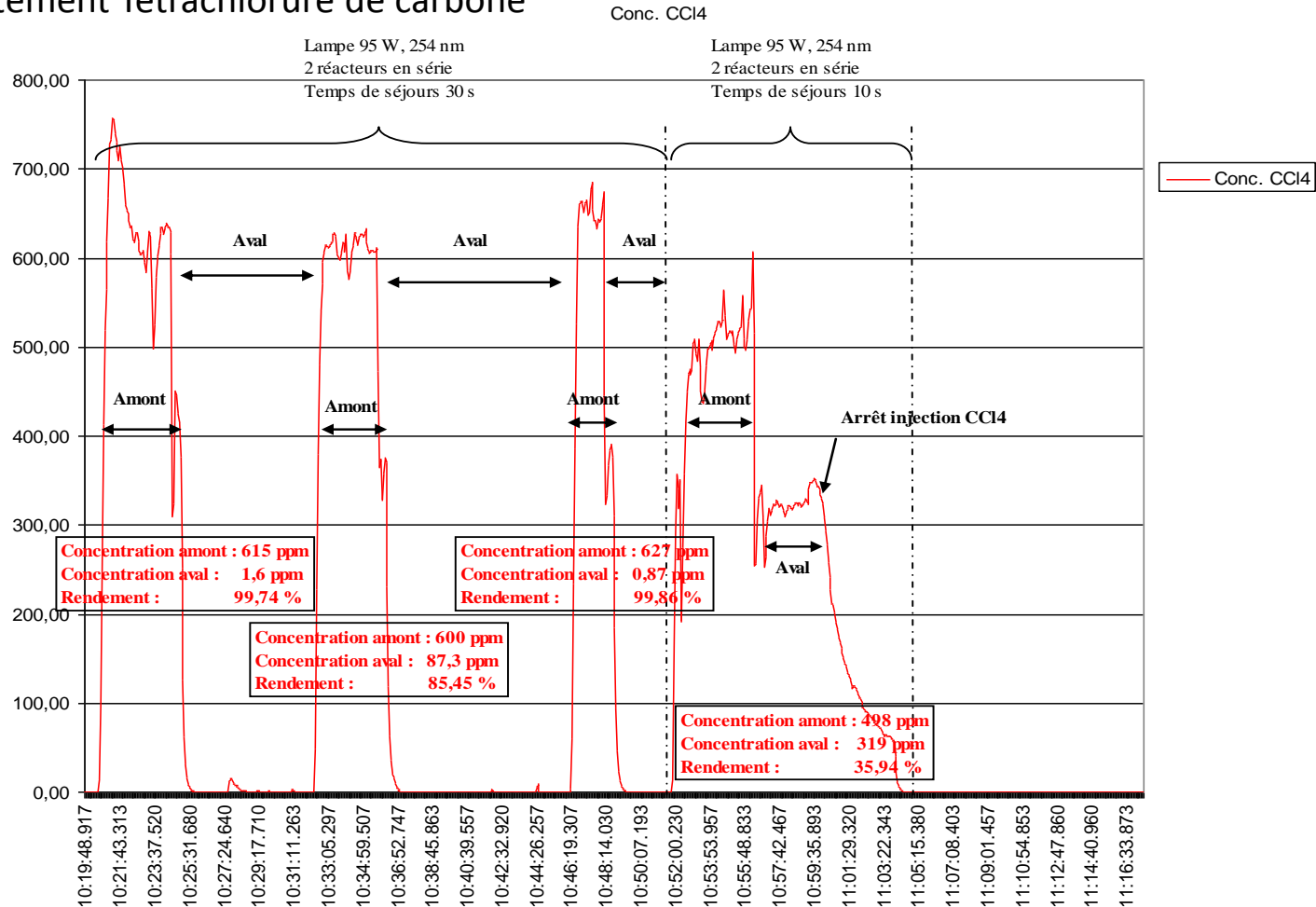
Second essai :

Mesure de l'adsorption/désorption



Troisième essai :

Efficacité traitement Tétrachlorure de carbone



Constat :

Meilleur contrôle de la concentration en amont (réglage précis des taux de dilution (615 ppm en amont; essais préalables 2100 ppm)

Rendement moyen : 94 % pour 2 réacteurs et temps de séjour de 30 secondes.

Rendement moyen : 36 % pour 2 réacteurs et temps de séjour de 10 secondes.

Présentation des résultats

Dégradation d'un mélange de gaz représentatif des effluents à traiter

	Valeur étalon (ppm amont)	Valeur calculée (ppm aval)	Rendement
Chlorure de vinyle	21	14,7	30,00%
1,1 Dichloroéthylène	20,9	9,5	54,50%
Tétrachlorure de carbone	31	16,3	47,30%
Tétrachloroéthylène	21	12,1	42,30%
Trichloroéthylène	21	12,3	41,30%
1,2 Dichloroéthane	21,2	10,1	52,40%
Chlorure de méthylène	20,9	4,2	80,00%
Chloroforme	21	11,6	45,00%

L'efficacité du procédé est démontrée

La photocatalyse permet de traiter une large gamme de polluants avec des rendements prometteurs pour un premier essai

Rendements variable en fonction des différents types de polluants traités

Conclusion et perspectives

- Efficacité prouvée de la photocatalyse pour le traitement des émissions gazeuses chargées en produits organochlorés ;
- A priori, minéralisation des COV

=> Nécessité d'un pilote industriel sur effluent réel et débit significatif (5 m³/h) à planifier sur S2-2015.