

NOTE TO USERS

The original manuscript received by UMI contains pages with indistinct and/or slanted print. Pages were microfilmed as received.

This reproduction is the best copy available

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**TRAITEMENT THERMIQUE PAR CONTACT DIRECT
D'EAUX USÉES CONTAMINÉES**

EVE OSTIGUY

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc. A.)**

(GÉNIE CHIMIQUE)

AOÛT 1995



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33167-9

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**TRAITEMENT THERMIQUE PAR CONTACT DIRECT
D'EAUX USÉES CONTAMINÉES**

présenté par: OSTIGUY Eve

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. KLVANA Danilo, Ph. D., président

M. GUY Christophe, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. BENALI Marzouk, Ph. D., membre et co-directeur de recherche

M. LEGROS Robert, Ph. D., membre

RÉSUMÉ

Beaucoup d'industries ont un problème de rejet d'effluents contaminés par le phénol. Il existe déjà plusieurs technologies pour traiter ces effluents mais elles ne sont pas toujours fiables. L'efficacité de traitement de celles-ci dépend surtout de la concentration de phénol dans l'effluent à traiter. La plupart de ces technologies sont utilisées lorsque les effluents contiennent moins de 500 mg/L ou plus de 10000 mg/L de phénol.

Les technologies d'oxydation chimique sont très populaires. Certaines d'entre elles utilisent comme agent oxydant le radical hydroxyle qui a un pouvoir oxydant très élevé. Toutefois, cet agent est très instable et doit donc être généré sur place. Les différents moyens utilisés pour générer ce dernier sont l'utilisation des rayons ultraviolets, l'utilisation de catalyseurs (par exemple Fe^{2+}) en présence de peroxyde d'hydrogène ou en faisant réagir l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène.

Une autre façon de générer des radicaux OH° est par la combustion du gaz naturel. La combustion du méthane en présence d'air suit un mécanisme complexe qui génère et consomme des radicaux hydroxyles. Dans la zone de réaction de la flamme, la concentration de radicaux OH° est maximale. Étant donnée la courte demi-vie du radical hydroxyle, le contact entre l'effluent contaminé en phénol et la flamme qui

produit les radicaux hydroxyles devient le facteur important à optimiser.

Le nouveau procédé proposé utilise une flamme issue de la combustion du gaz naturel pour traiter des eaux usées contaminées par les matières organiques et plus particulièrement par le phénol. Ainsi, les radicaux libres présents dans la flamme, la température élevée et l'oxygène présent en excès favorise l'oxydation du phénol. L'objectif de ce projet consiste en l'évaluation de la faisabilité de ce nouveau procédé.

La conception du procédé et l'installation de divers instruments et appareils de mesure permettent d'évaluer la faisabilité du procédé à traiter des eaux contaminées par le phénol. En effet, un protocole d'analyse des phénols a été développé pour quantifier la quantité de phénol présent dans la phase liquide avant et après le traitement. Les émissions gazeuses sont mesurées à l'aide d'un analyseur de produits de combustion (cellules électrochimiques) et par un analyseur d'hydrocarbures totaux (détection par ionisation de flamme). Un hygromètre mesure la quantité d'eau présente dans les fumées.

Des essais ont été effectués pour différents débits d'alimentation et pour différentes positions de l'alimentation. À la lueur des résultats, il est possible d'affirmer la faisabilité de la nouvelle technologie. En effet, le pourcentage de dégradation est significatif: jusqu'à 80% du phénol alimenté peut être dégradé dans des conditions où

l'alimentation liquide est injectée avec un faible débit directement dans le coeur de la flamme.

Enfin, les travaux futurs de ce projet consistent principalement en l'étude de l'effet des différents paramètres reliés à la performance du procédé. Ainsi, la puissance du brûleur, le taux d'aération et la concentration initiale de phénol à traiter, le débit du liquide alimenté et la position de l'alimentation sont les paramètres à maîtriser. La compréhension de l'effet de chacun de ces paramètres est essentielle à l'optimisation du système de traitement afin d'obtenir du procédé un rendement maximal.

ABSTRACT

Many industries are grappling with problems posed by phenol-contaminated wastewater. While there are a number of technologies now available to treat such wastewater, they are not always reliable. Their effectiveness depends mainly on the concentration of phenols in the effluent to be treated. Most of these technologies are used when the wastewater contains less than 500 mg/L or more than 10,000 mg/L of phenol.

Chemical oxidation technologies are very popular. Some of them use the hydroxyl radical as the oxidizing agent, since it has a very high oxidizing power. Nevertheless, this agent is very unstable, and so must be produced on site. The various means used to generate the radical are ultraviolet rays, catalysts (e.g., Fe^{2+}) in the presence of hydrogen peroxide, or a reaction involving ozone and hydrogen peroxide.

Another means of generating $\text{OH}^\bullet$ radicals is through natural gas combustion. It has been shown that the combustion of methane in the presence of air is a complex process that generates and consumes hydroxyl radicals. The concentration of $\text{OH}^\bullet$ radicals is highest in the reaction zone. Given the short half-life of the hydroxyl radical, it seems clear that there must be maximum contact between the phenol-contaminated

effluent and the flame producing the hydroxyl radicals.

The new process proposed here uses a flame of natural gas for the treatment of an effluent polluted by organic matter, specifically phenol. Thus the free radicals present in the flame, the high temperature and the excess of oxygen promote the oxidation of phenol. This project's purpose is to evaluate the technical feasibility of this new treatment process.

The evaluation of the feasibility is allowed by the conception of the process and the installation of many measurement instruments. A phenol analysis protocol is developed for quantifying the amount of phenol left in the effluent after the treatment. The gas emissions are measured and analyzed for combustion products, using electrochemical cells; for total hydrocarbons, using flame ionisation detector; and, finally, for water content, using hygrometer.

Tests have been made for different liquid inlet flows and for different positions of the inlet in the reactor. From the results obtained, it is possible to affirm that the new process can be technically feasible. Degradation of phenol of up to 80% was observed for a small inlet stream within the flame, along the axis of the flame.

In the future, the effect of different parameters on the performance of the process

will be analyzed. Thus, the power of the burner, the air ratio, the flow-rate and the position of the inlet stream, and the concentration of phenol there in, are the main parameters to be observed and analyzed. In order to optimize the treatment of the process, it is essential that the effect of these parameters be understood.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon directeur de projet, le professeur Christophe Guy et mon co-directeur, Marzouk Benali pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont témoignés et pour les nombreux conseils prodigués.

Je voudrais aussi remercier les personnes ayant travaillées sur le projet:

- François Rhéaume, responsable des opérations
- Guillaume Hudon, stagiaire
- Isabelle Hugron, étudiante à la maîtrise
- L'équipe technique du laboratoire de CANMET:
 - Josée Trudel, chimiste
 - Vincent Deschamps, pour la réalisation du montage
 - Éric Soucy, responsable des branchements électriques
 - Éric Dubuc, pour ses dessins et plans d'atelier
- AKITEK, compagnie responsable du système d'acquisition de données

Enfin, pour sa patience et son soutien, Michel

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vii
REMERCIEMENTS	x
TABLE DES MATIÈRES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvii
NOMENCLATURE	xviii
INTRODUCTION	1
1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1 TECHNOLOGIES EXISTANTES	4
1.1.1 EAUX USÉES DILUÉES	8
1.1.2 EAUX USÉES INTERMÉDIAIRES	8
1.1.2.1 TRAITEMENTS PHYSIQUES	9
1.1.2.2 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES	11
1.1.2.3 TRAITEMENTS CHIMIQUES	12
1.1.3 EAUX USÉES CONCENTRÉES	25

1.2	OXYDATION DES PHÉNOLS	38
1.3	MÉCANISME DE COMBUSTION DU MÉLANGE MÉTHANE-AIR	47
1.4	EFFET DE L'ADDITION D'EAU SUR LA COMBUSTION . . .	60
1.4.1	EFFET DE L'ADDITION D'EAU SUR LA CINÉTIQUE CHIMIQUE	61
1.5	CONCLUSION	64
2.	CONCEPTION DU PROCÉDÉ D'OXYDATION RADICALAIRE D'EAUX USÉES CONTAMINÉES	66
2.1	PRINCIPE DE LA NOUVELLE TECHNOLOGIE	66
2.2	EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES	67
2.3	TECHNOLOGIE PROPOSÉE	68
2.4	CALCULS DE L'UNITÉ EXPÉRIMENTALE	70
2.4.1	BRÛLEUR	70
2.4.2	RÉACTEUR	74
2.4.3	SÉPARATEUR	89
2.4.4	RÉSERVOIRS	93
2.5	SYSTÈME D'ALIMENTATION	94
2.6	MESURES DE SÉCURITÉ	96
2.7	MONTAGE EXPÉRIMENTAL	98
3.	INSTRUMENTS ET APPAREILS DE MESURE	101
4.	PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE	123
5.	PRÉSENTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION	127
5.1	EFFET DU DÉBIT D'ALIMENTATION EN EAU CONTAMINÉE	129

5.2	EFFET DE LA POSITION DE L'ALIMENTATION	131
5.3	ÉMISSIONS GAZEUSES	134
5.4	TAUX D'ÉVAPORATION	135
CONCLUSION		141
RECOMMANDATIONS		143
RÉFÉRENCES		145
ANNEXE		151

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 :	Concentration de phénol dans les effluents de certaines industries	5
Tableau 1.2 :	Technologies existantes pour le traitement des phénols . . .	6
Tableau 1.3 :	Installations pour le traitement au plasma d'eaux usées contaminées par des matières organiques	34
Tableau 1.4 :	Potentiel d'oxydation de quelques agents oxydants	43
Tableau 2.1 :	Dimensions de l'hydrocyclone	87
Tableau 2.2 :	Dimensions du séparateur	92
Tableau 3.1 :	Résultats obtenus par l'analyse avec un GC	103
Tableau 3.2 :	Données pour le calcul de la limite de détection	105
Tableau 3.3 :	Reproductibilité du pourcentage de récupération du phénol de la phase aqueuse	110
Tableau 3.4 :	Instruments et appareils dont les mesures sont disponibles sur l'acquisition de données	117
Tableau 3.5 :	Paramètres pour l'équation du débit à travers un orifice . .	120
Tableau 4.1 :	Expériences avec le phénol	125
Tableau 5.1 :	Résultats expérimentaux obtenus	127
Tableau 5.2:	Taux d'évaporation de l'eau pour chaque expérience	136

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Procédé WEDECO (UV/O ₃)	19
Figure 1.2	Schéma du procédé de "Wet Air Oxidation"	28
Figure 1.3	Principe d'oxydation supercritique	32
Figure 1.4	Procédé MODEC	33
Figure 1.5	Four au plasma centrifuge	35
Figure 1.6	Procédé conçu par le centre aérospatial	36
Figure 1.7	Données expérimentales et modèles pour le phénol à 13.8 MPa: (●) 415 K; (○) 427 K; (Δ) 439 K	39
Figure 1.8	Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation des phénols par l'oxygène moléculaire	40
Figure 1.9	Effet de la pression partielle de l'oxygène sur l'oxydation des phénols	42
Figure 1.10	Effet de la température sur l'oxydation des phénols	42
Figure 1.11	Fraction molaire de CH ₄ , O ₂ , CO, CO ₂ et H ₂ O en fonction de la distance à partir de la sortie du brûleur. (Flamme 9.5% CH ₄ - 90.5% O ₂ ; vitesse initiale v ₀ = 67 cm/s). . .	56
Figure 1.12	Fraction molaire de O°, OH°, H°, H ₂ et OH ₂ ° en fonction de la distance à partir de la sortie du brûleur. (même Flamme que la figure 1.11). Le profile de HO ₂ doit être déplacé de 0.05 cm vers la gauche. . .	57
Figure 2.1	Dégradation de l'isopropanol en fonction du temps	67
Figure 2.2	Fraction molaire de l'isopropanol en fonction du temps	65
Figure 2.3	Vue générale de la technologie proposée	69
Figure 2.4	Schéma général de l'unité de traitement	71
Figure 2.5	Schéma de principe du brûleur à contre-rotation	74
Figure 2.6	Hydrocyclone	76

Figure 2.7	Séparateur gaz-liquide	90
Figure 2.8	Système d'alimentation du phénol au réservoir d'alimentation . . .	94
Figure 2.9	Positions des thermocouples , capteurs de pression, des prises d'échantillonnage sur le réacteur et le séparateur	98
Figure 2.10	Montage expérimental	99
Figure 2.11	Interface graphique de l'acquisition de données	100
Figure 3.1	Exemple d'un chromatogramme	102
Figure 3.2	Graphique de la concentration en fonction de l'aire sous le pic (GC)	104
Figure 3.3	Graphique de la concentration en fonction de l'aire sous le pic (GCMS)	111
Figure 5.1	Profil de température dans le réacteur	129
Figure 5.2	Différentes positions où le liquide contaminé peut être alimenté . .	130
Figure 5.3	Effet du débit d'alimentation sur le pourcentage de dégradation du phénol	131
Figure 5.4	Effet de la position d'alimentation sur l'efficacité de destruction du phénol	132
Figure 5.5	Concentration des hydrocarbures totaux dans les fumées en fonction du débit d'alimentation	133
Figure 5.6	Participation des radicaux libres à l'oxydation du phénol	134
Figure 5.7	Concentration de CO, NO, NO ₂ , O ₂ et HC en fonction du temps: position 5	137
Figure 5.8	Concentration de CO, NO, NO ₂ , O ₂ et HC en fonction du temps: position 1	138
Figure 5.9	Comparaison des concentrations de CO	139
Figure 5.10	Comparaison des concentrations de NO	140

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Certaines abréviations sont utilisées dans le texte dans le but d'alléger celui-ci. Voici les principales abréviations :

ppm	:	partie par millions
ppb	:	partie par milliard
UV	:	ultraviolet
WAO	:	wet air oxidation
WPO	:	wet peroxyde oxidation
VUV	:	vacuum ultraviolet
GC	:	appareil de chromatographie en phase gazeuse
GCMS	:	appareil de chromatographie en phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse
HC	:	hydrocarbures
PCS	:	pouvoir calorifique supérieur
PCI	:	pouvoir calorifique inférieur

NOMENCLATURE

A_i	: section d'écoulement (m^2)
C_{ph-in}	: concentration de phénol dans l'alimentation (ppm)
C_{ph-out}	: concentration de phénol dans la phase liquide à la sortie du procédé (ppm)
C_{pL}	: chaleur spécifique ($J/kg/^\circ C$)
C_{ph-v}	: concentration de phénol dans la phase vapeur (ppmv)
d	: diamètre du tuyau d'alimentation du séparateur (m)
D	: diamètre du séparateur (m)
D_c	: diamètre de la partie cylindrique de l'hydrocyclone (m)
$d_{\text{équ}}$	: diamètre équivalent de la section d'écoulement (m)
d_i	: diamètre du tuyau d'entrée dans l'hydrocyclone (m)
D_o	: diamètre du tuyau de trop plein (m)
D_u	: diamètre d'entrée de la flamme (m)
D_r	: diamètre du réservoir (m)
g	: accélération gravitationnelle (m/s^2)
h	: coefficient de transfert de chaleur ($W/m^2/^\circ C$)
HR	: humidité relative (%)
H_r	: hauteur du réservoir (m)
H_d	: hauteur de désengagement (m)
H_L	: hauteur de liquide (m)
k	: conductivité ($W/m/^\circ C$)
L	: longueur de la partie cylindrique de l'hydrocyclone (m)
l_1	: longueur de la partie conique (m)
l_2	: longueur du tuyau de trop plein à l'intérieur de l'hydrocyclone (m)
l_3	: longueur du tuyau de trop plein à la sortie de l'hydrocyclone (m)

l_4	: longueur du tuyau d'alimentation au séparateur gaz-liquide (m)
L_{h-s}	: longueur entre la sortie de l'hydrocyclone et le séparateur (m)
m_L	: débit massique de l'eau (kg/s)
P	: puissance (kW)
P_L	: pression à $z=L$ (Pa)
P_o	: pression à $z=0$ (Pa)
P_{TOT}	: pression totale (Pa)
P_v	: pression de vapeur (Pa)
Q_{alim}	: débit de l'alimentation liquide (kg/h)
q_c	: transfert de chaleur par convection (W/m^2)
Q_{eau}	: débit d'eau formée par la combustion (kg/h)
Q_f	: débit des fumées (m^3/s)
$Q_{f.s.}$	: débit de fumées sèches produites par la combustion (kg/h)
Q_L	: débit de liquide (m^3/s)
Q_{ph-in}	: débit de phénol qui entre dans le procédé (g/h)
Q_{ph-out}	: débit de phénol qui sort du procédé en phase liquide (g/h)
Q_{ph-v}	: débit de phénol dans la phase vapeur (g/h)
q_r	: transfert de chaleur par radiation (W/m^2)
Q_{sortie}	: Débit de liquide à la sortie du réacteur (kg/h)
q_{TOT}	: transfert de chaleur total (W/m^2)
Q_v	: débit d'eau dans la phase gazeuse (kg/h)
R_c	: rayon de la partie cylindrique de l'hydrocyclone (m)
r_i	: rayon du tuyau d'entrée de l'eau (m)
r_o	: rayon correspondant à l'interface gaz-liquide (m/s)
T_a	: température ambiante ($^{\circ}C$)
T_b	: température moyenne du liquide ($^{\circ}C$)
T_d	: température de rosée dans les fumées ($^{\circ}C$)
T_f	: température pour les propriétés physiques ($^{\circ}C$)
T_L	: température du liquide ($^{\circ}C$)

T_w	: température à l'interface gaz-liquide ($^{\circ}\text{C}$)
V_a	: air comburant (m^3 d'air / m^3 de gaz naturel)
V_{as}	: quantité d'air stoechiométrique (m^3 d'air / m^3 de gaz naturel)
v_{θ}	: vitesse angulaire (m/s)
v_f	: vitesse des fumées (m/s)
v_i	: vitesse à l'entrée de l'hydrocyclone (m/s)
v_r	: vitesse radiale (m/s)
v_{ZG}	: vitesse du gaz (fumées) selon l'axe central (m/s)
v_{ZL}	: vitesse du liquide (eau) selon l'axe central (m/s)
$\langle v_{ZL} \rangle$	: vitesse moyenne du liquide (m/s)
$\langle v_z \rangle$	: vitesse moyenne selon l'axe central (m/s)
α	: rapport entre vitesse périphérique et vitesse moyenne à l'entrée
ΔC	: incertitude sur la concentration (ppm)
ΔQ_{alim}	: incertitude sur le débit du liquide alimenté au réacteur (kg/h)
θ	: angle de la partie conique de l'hydrocyclone
μ_b	: viscosité moyenne du liquide (Pa.s)
μ_G	: viscosité du gaz (Pa.s)
μ_L	: viscosité de l'eau (Pa.s)
μ_w	: viscosité du liquide à l'interface gaz-liquide (Pa.s)
ρ_L	: densité du liquide (kg/m^3)
τ_{RZG}	: taux de cisaillement (Pa)
τ_{RZL}	: taux de cisaillement (Pa)
Nu_d	: nombre de Nusselt
Re_d	: nombre de Reynold
Pr	: nombre de Prandtl

INTRODUCTION

Les industries pétrochimiques, les usines de produits chimiques et les industries de fours à coke sont des exemples caractéristiques de sources de polluants organiques tels que les phénols. Différentes technologies existent pour traiter ces effluents. Il existe, entre autres, des traitements biologiques, des traitements d'oxydation chimique avec des agents oxydants, tels que le chlore, le permanganate de potassium, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. L'incinération est également utilisée pour traiter des effluents dont les concentrations en matières organiques sont très élevées. L'oxydation en phase aqueuse, mieux connue sous le nom "Wet Air Oxidation (WAO)", est aussi un procédé très répandu. Cependant, ces technologies, bien qu'elles soient efficaces dans certaines conditions, ont leurs limites. Ces limites, qu'elles soient d'ordre économique, énergétique ou liées au type d'effluent, justifient amplement le développement d'une nouvelle technologie afin de les repousser et rendre le traitement plus accessible aux industries.

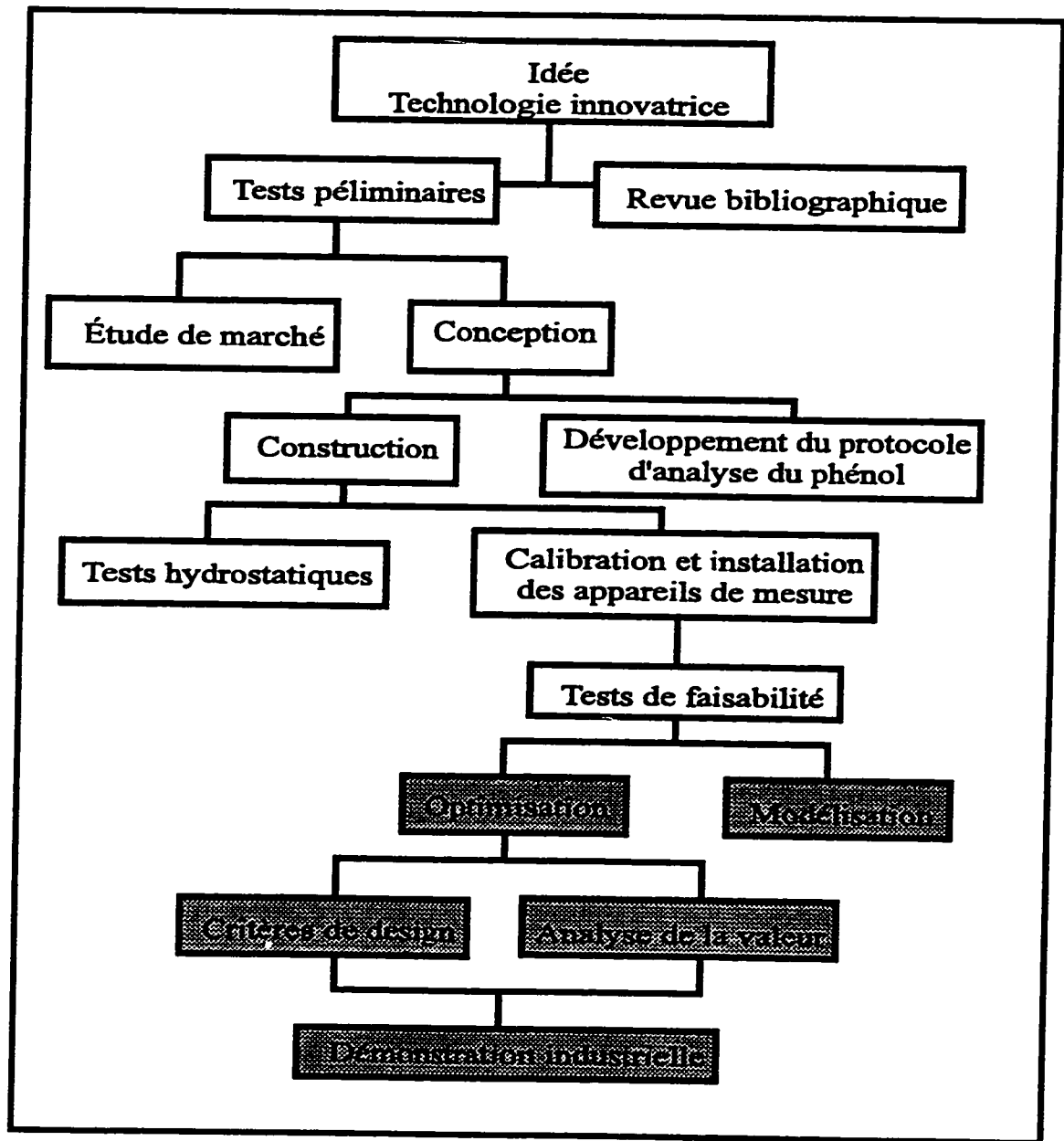
L'oxydation chimique peut être améliorée grâce au développement d'une nouvelle technologie basée sur l'utilisation d'un agent oxydant très puissant, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$). En effet, cet agent réagit très rapidement avec presque tous les composés organiques. Ces radicaux peuvent être produits de différentes façons comme, par exemple, en utilisant le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur de sel

ferreux, ou à l'aide de rayonnements ultra-violets. Une autre façon de produire ces radicaux OH° est l'utilisation d'une flamme issue de la combustion du gaz naturel.

Les radicaux tels que OH° , H° , O° , CH_3° sont quelques-uns des intermédiaires présents dans le mécanisme de réaction élémentaire d'une flamme de méthane-air. Il est proposé un nouveau procédé qui permet d'utiliser ces radicaux pour traiter des eaux usées contaminées avec des matières organiques en mettant la flamme de gaz naturel en contact direct avec l'effluent contaminé. Les radicaux libres formés par la flamme sont disponibles pour la destruction des composés organiques et, en même temps, la température élevée des fumées de combustion favorise l'oxydation simultanée de la matière organique par l'oxygène présent en excès.

L'objectif principal de ce projet est donc de développer et d'évaluer la faisabilité d'un procédé par contact direct qui utilise une flamme de gaz naturel pour traiter des effluents fortement contaminés en matières organiques (les phénols par exemple). Le présent mémoire traitera des différents aspects du projet de la façon suivante. Dans un premier temps, une revue bibliographique sera présentée. Ensuite, la conception du procédé de traitement par oxydation radicalaire et le protocole d'analyse des phénols suivront. Finalement, la détermination de la faisabilité du procédé à traiter le phénol à la lueur des résultats expérimentaux sera exposée et discutée.

L'organigramme présenté ci-dessous présente les différentes étapes qui ont été effectuées et qui seront effectuées dans le cadre du projet. Les encadrés blancs correspondent aux étapes effectuées jusqu'à maintenant et les encadrés gris plus foncé correspondent aux étapes futures.



1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette revue bibliographique présente les technologies existantes ou en développement qui peuvent ou pourront être utilisées pour traiter des effluents contaminés par des matières organiques, plus particulièrement par le phénol. De ces technologies, l'oxydation chimique sera traitée plus en profondeur étant donné le nombre important de procédés basés sur ce principe dont celui en cours de développement dans le cadre de notre étude. Les connaissances se rapportant à l'oxydation des phénols par l'oxygène moléculaire et par les radicaux hydroxyles (OH°) seront ensuite exposées. Le mécanisme de réaction d'une flamme issue de la combustion du méthane en présence d'air sera expliqué afin de démontrer la présence dans celle-ci des radicaux OH° et autres intermédiaires qui peuvent aider à initier les réactions de dégradation du phénol. Enfin, l'effet de l'addition d'eau sur la cinétique chimique de la combustion sera présenté.

1.1 TECHNOLOGIES EXISTANTES

Les raffineries d'huile et de pétrole, les usines chimiques, les manufactures d'explosifs, les manufactures de résines et les fours à coke sont tous des industries qui rejettent des polluants phénoliques. Leurs effluents aqueux peuvent contenir du phénol ou des composés phénoliques tels le chlorophénol, le crésol, jusqu'à des concentrations

de milliers de mg/L. Le Tableau 1.1 donne des ordres de grandeurs des concentrations pouvant être mesurées dans les effluents de certaines industries [1]. Une concentration de phénol d'environ 2 mg/L affecte les facultés sensorielles et est toxique pour la faune marine [2].

Tableau 1.1 : Concentration de phénol dans les effluents de certaines industries [1].

INDUSTRIES	CONCENTRATION DE PHÉNOL (mg/L)
Décapage de peinture d'avion	jusqu'à 3000
Fours à coke	1500 - 5000
Plastiques	600 - 2000
Pétrochimie	200 - 400
Manufactures de fibre de verre	40 - 400
Raffineries d'huile	10 - 100

En vue de respecter les normes sur les rejets d'effluents contaminés par les phénols, plusieurs traitements ont été développés. Le Tableau 1.2 résume les différentes technologies existantes utilisées pour le traitement des effluents contaminés en matières organiques ainsi que leurs limites d'applications ou leurs principales caractéristiques. Dans ce tableau, la lettre 'C' indique qu'il s'agit d'un traitement chimique; la lettre 'P', d'un traitement physique et la lettre 'B', d'un traitement biologique. Les traitements de types physico-chimique et biologique sont des traitements qui fonctionnent bien à

l'échelle industrielle [3]. Parmi ces deux types de traitement, l'extraction par un solvant, l'adsorption physique, l'oxydation chimique et la dégradation biologique sont les méthodes les plus utilisées pour traiter les effluents liquides contenant des phénols [4]. Ces technologies sont efficaces mais seulement sous des conditions spécifiques. Le choix de la technologie de traitement doit tenir compte de ces conditions spécifiques et des paramètres s'y rattachant. Un des paramètres les plus importants est la concentration de polluant dans l'effluent à traiter qui, selon sa nature, justifie la technologie qui s'impose. Ainsi, on peut classer ces technologies dans trois catégories: eaux usées diluées, eaux usées intermédiaires et eaux usées concentrées.

Tableau 1.2 : Technologies existantes pour le traitement des phénols

TECHNOLOGIES	TRAITEMENT	OBSERVATIONS
1 - OZONE	C	Concentration < 500 mg/L; dépend de la température et du pH; gaz instable et sélectif.
2 - CHARBON ACTIVÉ (C.A.)	P	Coûteux; prétraitement pour enlever les huiles, graisses et les particules en suspension; doit régénérer le charbon activé.
3 - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	P	Doit séparer le ou les solvants du soluté (phénol): colonne à distiller.
4 - MICROORGANISMES	B	Peut traiter jusqu'à 1000 mg/l; l'efficacité de traitement dépend de la nature de l'effluent (produits toxiques) et de la température ($T > 5^{\circ}\text{C}$); sensible aux variations de concentration.
5 - PERMANGANATE DE POTASSIUM	C	Concentrations < 200 mg/L; alimentation de solide; production de boues.
6 - DIOXYDE DE CHLORE	C	Gaz instable; doit être alimenté en excès pour ne pas avoir formation de chlorophénols.
7 - CHLORE	C	Concentrations < 200 mg/L; formation de chlorophénols.

Tableau 1.2 (suite): Technologies existantes pour le traitement des phénols

TECHNOLOGIE	TRAITEMENT	OBSERVATIONS
8- PEROXYDE D'HYDROGÈNE	C	Le peroxyde seul n'est pas très efficace; utilisé pour de faibles concentrations.
9- SULFITE-OXYGÈNE	C	Concentration < 500 mg/L.
10- OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE	C	Faible quantité; Concentration < 200 mg/L.
11- H_2O_2 + CATALYSEUR	C	Dépend beaucoup du pH (entre 3 et 5); si le catalyseur est sous forme de poudre alors il peut y avoir des particules en suspension et cela diminue l'efficacité.
12- H_2O_2 /UV	C	Dépend du pH; Faible absorption de UV à 254 nm; limité par la formation des radicaux hydroxyles.
13- O_3 /UV	C	Surtout utilisé pour les produits toxiques, les bactéries et les virus. Limite due au transfert de matière de l'ozone dans la phase liquide.
14- H_2O_2 / O_3 /UV	C	Meilleure efficacité pour traitement UV; coûteux; complexe
15- UV/ TiO_2 ou O_3 / TiO_2	C	Taux de réaction lent.
16- VUV	C	Concentration < 100 mg/L.
17- IRRADIATION γ	C	Moins efficace tout seul, l'oxygène ou l'ozone doit être présent.
18- C. A. + TRAITEMENT BIOLOGIQUE	P-B	Production de boues; doit récupérer le charbon activé et le régénérer.
19- INCINÉRATION	C	Très coûteux.
20- PEROXYDASE	C-B	Produit des boues; peut traiter de petites quantités; concentration en phénol jusqu'à 30 000 mg/L.
21- OXYDATION HUMIDE (WAO)	C	Pression et température très élevées; coûteux.
22- OXYDE DE CUIVRE	C	À pression atmosphérique, le traitement est trop lent, $t_{1/2}$ = 17 heures.

Tableau 1.2 (suite): Technologies existantes pour le traitement des phénols

TECHNOLOGIES	TRAITEMENT	OBSERVATIONS
23- WAO+ CATALYSEUR	C	Température et pression élevées; l'ajout d'un catalyseur augmente les coûts et la complexité du procédé.
24- WAO ACTIVÉ AU PEROXYDE D'HYDROGÈNE	C	Efficacité de traitement jusqu'à 90% pour une concentration initiale de 2100 mg/L; recommandé comme post-traitement.
25- WET PEROXYDE OXIDATION	C	Efficacité de traitement jusqu'à 90% pour une concentration initiale de 2300 mg/L; recommandé comme post-traitement.
26- OXYDATION SUPERCRIQUE	C	Température et pression très élevées; coûteux.
27- PLASMA	P-C	Équipements spéciaux; très coûteux; température dans les 10000°C.

1.1.1 EAUX USÉES DILUÉES

Les méthodes chimiques et physico-chimiques remplacent les procédés biologiques lorsqu'il y a de faibles concentrations de phénol dans l'effluent liquide (inférieures à 5 mg/L). Ainsi, le traitement à l'ozone est souvent utilisé et est très efficace. Le charbon activé est aussi bien établi comme traitement tertiaire pour enlever les matières organiques lorsqu'elles sont présentes à l'état de trace dans l'eau [3,4].

1.1.2 EAUX USÉES INTERMÉDIAIRES

La concentration de phénol dans ce type d'effluent est de 5 à 500 mg/L. Les

principaux procédés de traitement applicables à ce type d'eau sont les traitements biologique et physique ainsi que l'oxydation chimique.

1.1.2.1 TRAITEMENTS PHYSIQUES

Extraction liquide-liquide

Des effluents contaminés contenant 50 ppm de phénol peuvent être traités par l'extraction liquide-liquide. Le procédé d'extraction comprend trois principales opérations: l'extraction du soluté de l'eau usée par le ou les solvants, la séparation du soluté du solvant et l'enlèvement du solvant résiduel dans la phase raffinat (effluent traité). La troisième étape est très importante car, si elle n'est pas réalisée correctement, une nouvelle charge de polluants peut apparaître et, par le fait même, impliquer d'autres problèmes de traitement. Le choix du ou des solvants est influencé par des considérations économiques. Ainsi, il faut que le débit de solvant nécessaire soit le plus faible possible et que ce dernier ne soit pas dispendieux. Le coefficient de distribution* doit être élevé et le solvant ne doit pas être soluble dans l'eau. Le procédé consiste, le plus souvent, en un extracteur étagé. Dans sa forme la plus simple, il s'agit d'une colonne vide où il y a l'écoulement d'un liquide en phase continue et d'un autre

* Le coefficient de distribution correspond à la concentration de phénol dans la phase organique par rapport à la concentraion de phénol de la phase aqueuse lorsque l'équilibre est atteint.

liquide en phase dispersée (gouttelettes). Du garnissage ou des agitateurs peuvent être ajoutés de façon à augmenter le transfert de matière. L'écoulement à contre-courant des deux phases peut également aider le transfert de matière. Les solvants utilisés pour extraire le phénol sont les cétones, les esters ou les alcools. Des chercheurs ont démontré qu'un mélange ester-alcool améliore l'extraction. En effet, le coefficient de distribution du mélange est beaucoup plus élevé que celui de chaque solvant pris individuellement [2,5]. Un procédé d'extraction à deux solvants permettant l'enlèvement des polluants organiques a été développé. Les polluants sont séparés des solvants par des systèmes de distillation. Ce procédé peut retirer le phénol, le crésol et le xylénol avec une efficacité de 99.99%. Mais, ce procédé est complexe et dispendieux. Une étude économique doit être réalisée afin de s'assurer de la rentabilité de ce procédé [5].

Charbon activé

Le charbon activé peut traiter les effluents de type intermédiaire. Toutefois, un prétraitement peut être nécessaire pour enlever les huiles, graisses et les particules en suspension [5]. Le charbon activé peut être sous forme de granules ou de poudre. Les granules sont plus utilisés dans les procédés de traitement physico-chimique parce qu'ils sont plus faciles à régénérer. Plusieurs facteurs peuvent influencer l'adsorption par le charbon activé: les caractéristiques du charbon lui-même, la nature du composé à adsorber, la nature de la solution et son pH, la façon par laquelle la solution à traiter est

mise en contact avec le charbon activé et le mode de fonctionnement. Le procédé peut être en lit fixe ou en suspension, en série ou en parallèle et avec un écoulement ascendant ou descendant. Depuis quelques années, la poudre de charbon activé commence à être populaire pour le traitement des eaux usées et, particulièrement, en combinaison avec les procédés biologiques [6].

1.1.2.2 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Le traitement biologique peut traiter des effluents contenant des concentrations intermédiaires de phénol (jusqu'à 500 mg/L) en absence de substances toxiques ou si une élimination primaire efficace est appliquée. La concentration exacte que peuvent traiter ces procédés va dépendre de la nature de l'effluent, de ses constituants et de leur toxicité. Il semble que les organismes biologiques peuvent s'acclimater à de l'eau contenant plusieurs milliers de mg/L de phénols. Cependant, cela doit être fait graduellement et contrôlé très attentivement car un changement soudain des conditions opératoires, spécialement une augmentation subite de la concentration, peut tuer les microorganismes [1]. Les procédés biologiques sont aussi influencés par la température. En effet, à basse température, l'activité biologique est ralentie ou nulle [6]. Quant au traitement aérobie, une grande dépense énergétique est nécessaire pour le transfert de l'oxygène. De plus, la disposition des boues constitue un problème [4].

1.1.2.3 TRAITEMENTS CHIMIQUES

L'oxydation chimique peut détruire les phénols de plusieurs façons [7]. Elle est utilisée comme:

- traitement des solutions très concentrées en phénol et peu concentrées en d'autres matières organiques parce qu'elle est moins coûteuse que l'incinération et les traitements biologiques;
- traitement primaire avant le traitement biologique afin de réduire la quantité de phénol ou de certains composés qui peuvent être toxiques pour les microorganismes.

On utilise comme agents oxydants le permanganate de potassium, le chlore, le dioxyde de chlore, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Le problème d'oxydation incomplète doit être considéré; ces agents ne font souvent que briser le cycle aromatique en d'autres composés organiques qui peuvent continuer d'exercer une certaine charge de pollution.

Chlore

La réaction entre le phénol et le chlore donne des produits qui provoquent des problèmes de forte odeur, de goût très désagréable et ils peuvent être très toxiques. Cela correspondrait à une réaction incomplète et à la formation de composés chlorophénoliques [1,3,5]. La formation de ces derniers est favorisée lorsque le pH est plus petit que 7 [3]. Il faut noter qu'une quantité énorme de chlore est nécessaire de façon à ce qu'il y ait une oxydation complète du phénol. En effet, un excès de 100 mg/L de chlore doit être considéré [5]. D'un point de vue économique, le procédé au chlore est utilisé pour traiter des eaux usées contenant moins de 200 mg/L [5].

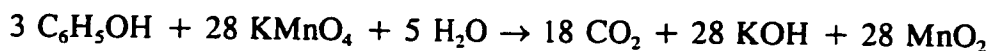
Dioxyde de chlore

Le dioxyde de chlore est un agent efficace, son pouvoir oxydant est 2.5 fois plus élevé que celui du chlore. Des benzoquinones et des acides organiques sont produits lorsque le dioxyde de chlore réagit avec le phénol. Les chlorophénols ne sont pas formés si on utilise le ClO_2 en excès. Ce procédé dépend du pH et de la nature des réactants impliqués. Le dioxyde de chlore est un gaz instable; il doit être produit sur place afin d'être utilisé directement par le procédé. Le générateur doit être conçu de façon à être sécuritaire et productif [7]. Ce procédé est relativement coûteux, il est surtout utilisé comme traitement de finition, pour traiter des composés spécifiques

(cyanures, phénols).

Permanganate de potassium

L'alimentation du permanganate de potassium requiert de l'équipement supplémentaire puisque cet agent est solide. Il produit des boues, ce qui n'est pas le cas avec les autres procédés d'oxydation chimique. Le permanganate de potassium réagit avec le phénol selon l'équation suivante:



D'après la réaction précédente, 15,7 kg de KMnO_4 oxydent complètement 1 kg de phénol. Cet oxydant n'est pas très efficace car, en réalité, 34 kg de permanganate de potassium sont nécessaires par kg de phénol pour obtenir des résultats satisfaisants [5,7].

Peroxyde d'hydrogène

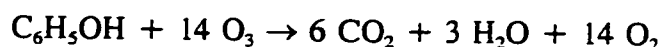
Wong-Chong et Dequittner ont trouvé que l'élimination du phénol par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avait plusieurs avantages en comparaison avec les autres oxydants chimiques [3]. Un traitement normal a besoin de 1.4 à 2.3 kg de H_2O_2 par kg

de phénols (3 à 5 lbs par lb) contenus dans l'effluent [7]. Celui-ci devient plus efficace lorsque le phénol est oxydé en présence de catalyseurs d'ions ferreux [3,5-7,14]. Le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseur ferreux produit des radicaux hydroxyles très réactifs. Par contre, si le catalyseur est sous forme de poudre, il peut y avoir des solides en suspension qui diminuent l'efficacité de traitement [7]. Le pH devient un paramètre important à contrôler: lorsque le pH est plus grand que 5, l'efficacité de traitement diminue et, lorsqu'il est plus petit que 3, la réaction est essentiellement inexistante [5,7].

Ozone

L'ozone est très efficace pour briser la structure phénolique. Toutefois, ce traitement devient vite dispendieux lorsque l'oxydation complète des phénols est nécessaire [5,8,9]. L'efficacité de ce traitement dépend de beaucoup de facteurs tels que la concentration, la température et le pH [10]. L'ozone est un gaz instable et il doit être généré sur place par l'utilisateur. Le temps de demi-vie de ce gaz varie de 8 minutes à 14 heures [5]. L'ozone réagit avec les composés organiques soit par oxydation directe soit par oxydation indirecte. En effet, dans le dernier cas, l'ozone réagit avec l'eau formant des radicaux hydroxyles (OH°). Ces derniers servent d'agent oxydant dans une série de réactions en chaîne. L'ozone est très sélectif en terme de composés organiques. Par exemple, l'ozone réagit 650 fois plus rapidement avec le phénol qu'avec le benzène

[11]. L'ozone réagit avec le phénol selon l'équation générale suivante:



5 moles de O_3 par mole de phénol sont suffisantes pour briser le cycle aromatique [5]. Au-dessus d'un pH critique (environ 5-6), les radicaux hydroxyles (OH°) deviennent les agents oxydants prédominants. Les radicaux OH° réagissent très rapidement avec les composés organiques et inorganiques [12,13].

Procédé $\text{SO}_3^{2-}\text{-O}_2$

La destruction du phénol en solution aqueuse a été étudiée en utilisant un mélange de sulfite, d'oxygène comme agent oxydant et d'ions cupriques comme catalyseur. Les principaux produits formés dans la phase aqueuse sont l'acide acétique, l'acide oxalique et, dans la phase gazeuse, le CO_2 . L'oxydation du phénol, avec des effluents dont les concentrations initiales pouvaient atteindre 500 ppm, a été observée à une température de 110°C (256°F) et sous une pression de 4.5 atm (66 psi) comme pression partielle de l'oxygène. Ce procédé s'avère efficace et le phénol est complètement oxydé en 15 à 20 minutes (concentration initiale de 100 ppm) [15].

Procédé électrochimique

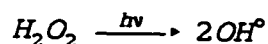
Les méthodes électrochimiques peuvent traiter des eaux usées contaminées. Ce traitement est possible en utilisant des anodes d'oxygène. Une surtension de celles-ci permet l'oxydation directe de matières organiques réfractaires ou la formation d'agents très oxydants tels que l'ozone (1.53V pour des électrodes de platine). Mais, ce procédé est limité par la faible conductivité ionique de plusieurs types de polluants. Des chercheurs ont décrit et testé un réacteur à cellule électrochimique pourvu d'une membrane échangeuse de proton (MEP) comme électrolyte en vue de traiter les eaux usées. Ce système est dédié, entre autres, au post-traitement des eaux usées des navettes spatiales et d'éventuelles bases spatiales. Cette méthode peut traiter jusqu'à 100 ppm de matières organiques et produire un effluent contenant moins de 500 ppb en carbone organique total [17].

Procédé ultraviolets (UV)

Des procédés d'oxydation utilisent les rayons ultraviolets (UV) pour traiter les eaux usées. Ces rayons UV, utilisés dans les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, génèrent des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$). Ces radicaux libres sont très réactifs et peuvent initier la dégradation de polluants organiques.

UV/H₂O₂

Le mécanisme de photolyse du peroxyde d'hydrogène est le suivant [18]:



Le taux de photolyse du peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse dépend du pH. En présence de composés alcalins, ce taux augmente et cela est probablement dû au plus grand coefficient d'absorption molaire associé à l'anion peroxyde HO₂⁻. Les avantages de ce procédé sont: la disponibilité commerciale du H₂O₂, la stabilité thermique, la solubilité infinie du peroxyde d'hydrogène dans l'eau, le bon transfert de masse avec la phase gazeuse. De plus, chaque molécule de H₂O₂ hydrolysée produit 2 radicaux hydroxyles. Les désavantages sont surtout associés au taux d'oxydation chimique des contaminants limité par le taux de formation des radicaux OH[°] et par la faible absorption de l'énergie à une longueur d'onde de 254 nm par le peroxyde d'hydrogène (lampe au mercure utilisée pour le traitement des eaux).

UV/O₃

Quant au système UV/O₃, les rayons UV permettent d'initier la réaction de décomposition de l'ozone produisant de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène radicalaire [18-20]. L'oxygène radicalaire peut ensuite réagir avec une molécule d'eau et donner

deux radicaux hydroxyles. Ceux-ci continuent d'être produits et consommés par un mécanisme radicalaire complexe. Ce procédé traite surtout les effluents contenant des produits toxiques, des bactéries, des virus ou des matières organiques réfractaires. Du point de vue photochimique, le spectre d'absorption de l'ozone permet une plus grande absorption pour une longueur d'onde de 254 nm que le peroxyde d'hydrogène. La faible solubilité de l'ozone dans l'eau limite son transfert de matière et cela représente un sérieux problème pour le développement du procédé O_3/UV [18]. Le coût associé à ce procédé est un autre désavantage puisqu'il est relativement élevé. La Figure 1.1 présente un procédé UV/O_3 développé par la compagnie WEDECO [21].

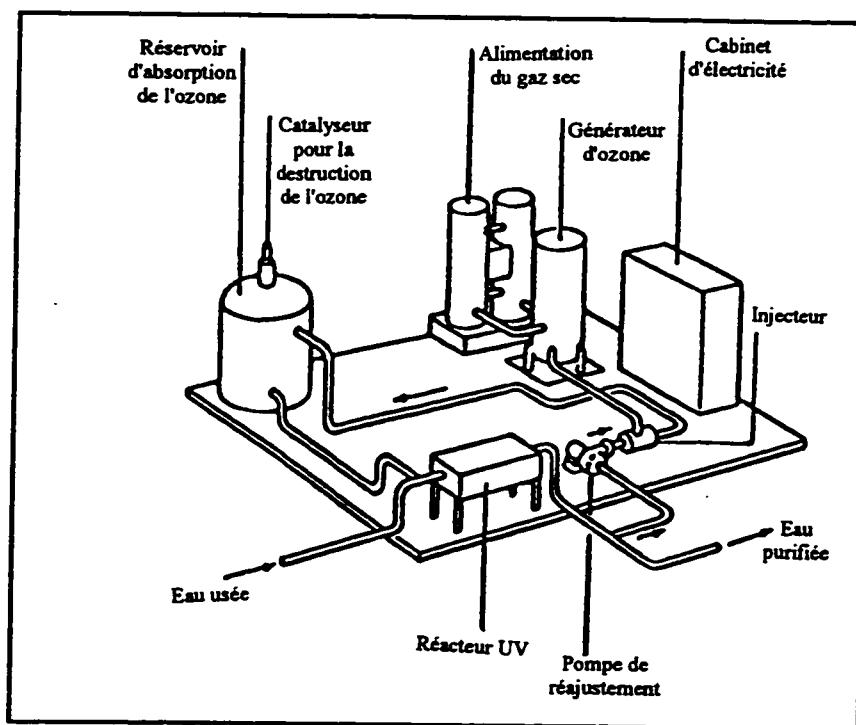
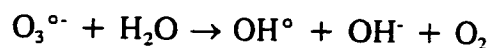
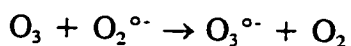
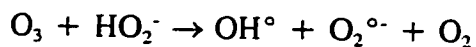
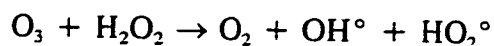
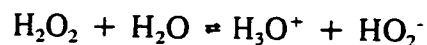


Figure 1.1 Procédé WEDECO (UV/O_3)

Il faut remarquer l'importance de l'environnement (réservoir d'absorption, de l'O₃, l'alimentation de gaz sec, le générateur d'ozone et le cabinet d'électricité) qui est énorme par rapport au coeur du procédé (réacteur UV).

O₃/H₂O₂/UV

Le procédé O₃/H₂O₂/UV produit le radical hydroxyle selon les réactions suivantes:



Des expériences confirment que le procédé H₂O₂/O₃/UV est plus efficace que les procédés UV, H₂O₂ ou O₃ considérés séparément ou en combinaison de deux. Un meilleur transfert de masse de l'ozone a été observé dans ces conditions [18]. Cependant, ce procédé de fonctionnement complexe nécessite un investissement supplémentaire important. Il semble que la faible augmentation de l'efficacité ne justifie pas cet investissement [19].

TiO₂/UV et TiO₂/O₃

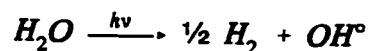
L'utilisation d'un semi-conducteur composé de dioxyde de titane (TiO₂) pour l'oxydation des matières organiques avec les UV [18] ou l'ozone [19] a été proposée. Dans le premier cas, le semi-conducteur absorbe la lumière UV et produit des radicaux OH° principalement à partir de l'adsorption de l'eau et des ions hydroxyles (OH⁻) [18]. Une centrifugation ou une microfiltration peut être nécessaire afin de séparer la solution traitée des particules de photocatalyseur (TiO₂) ajoutées ce qui entraîne des contraintes techniques et économiques. Il a été suggéré d'utiliser un support recouvert de TiO₂ dans un réacteur de type lit fluidisé ou lit fixe pour pallier à ces contraintes. Un système de traitement pratique n'a pas encore été réalisé à cause des nombreux paramètres opératoires qui doivent être considérés: le type et la géométrie du photoréacteur, le photocatalyseur, l'utilisation optimale de l'énergie et la longueur d'onde de la radiation. Le taux de réaction de ce procédé est plutôt lent mais lorsque TiO₂ est combiné à un catalyseur de platine (Pt), le taux de réaction est plus rapide et il semble être dirigé par une réaction de transfert d'électrons [18]. En général, le taux de réaction de ce procédé est trop lent pour être considéré comme une alternative au traitement des eaux usées.

De récentes recherches ont démontré que l'acide oxalique, formé lors de la dégradation du phénol, est oxydé à 94% en CO₂ et H₂O lorsqu'on utilise le procédé CATAZONE (O₃/TiO₂) développé par l' *Université de Poitiers* et la *Générale des Eaux*.

L'acide oxalique est oxydé à 50 % en CO₂ et H₂O par le procédé O₃/H₂O₂ et à 30 % par le procédé à l'ozone [19].

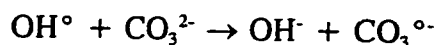
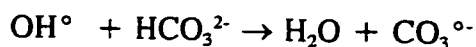
Procédé VUV

La photolyse VUV (Vacuum Ultraviolet Process) utilise la radiation à haute énergie. Cette énergie réagit avec l'eau générant des radicaux OH° et H° [18]. Ce procédé est opéré dans le domaine du spectre où l'air (l'oxygène) absorbe fortement les radiations (longueur d'ondes < 190 nm). La photolyse VUV de l'eau est un moyen très efficace pour générer des radicaux hydroxyles.



Les applications techniques de cette technologie sont limitées, jusqu'à maintenant, à des effluents aqueux contenant des concentrations relativement faibles en polluants organiques. En effet, les limites de concentration dépendent de la structure chimique des composés à oxyder. Le procédé VUV est un procédé simple et l'oxydation ne nécessite aucun produit chimique. Cependant, seulement quelques petits groupes de chercheurs peuvent être actifs dans ce domaine car cette nouvelle technologie est très limitée au niveau de la disponibilité du matériel nécessaire (par exemple, la lampe de Xe qui émet des longueurs d'ondes de 172 nm) [18].

En général, on doit porter une attention particulière quant à la conception du réacteur, pour tous les procédés qui utilisent les rayons ultraviolet, afin d'assurer une concentration maximale d'oxygène. Le désavantage principal de tous les procédés d'oxydation basés sur la réactivité des radicaux hydroxyles (OH°) est l'efficacité de réaction des radicaux OH° avec HCO_3^{2-} et CO_3^{2-} :



Le radical anion carbonate ($\text{CO}_3^{\circ-}$), produit par ces réactions, est un agent oxydant mais moins puissant que le radical hydroxyle (OH°). Le radical $\text{CO}_3^{\circ-}$ a l'inconvénient d'être sélectif, donc de favoriser certains produits lors de l'oxydation.

Par conséquent, pour un certain type d'effluent, il faut trouver la procédure ou la combinaison de procédure afin d'obtenir la meilleure efficacité. Les paramètres importants sont la nature et la concentration du polluant, le spectre d'absorption, la réactivité, les effets d'inhibition dus au mélange de polluants et la présence d'agents qui réagissent avec les radicaux. Le principal désavantage associé à l'utilisation de rayons UV est que l'intensité de la lampe diminue avec le temps. La lampe perd 25 % de son intensité à chaque 600 heures de fonctionnement. Une solution à ce problème serait d'utiliser une sonde mesurant l'intensité lumineuse de la lampe à l'intérieur du réacteur

contrôlant la puissance à fournir à celle-ci. Comme l'intensité diminue, on augmente la puissance de la lampe de façon à compenser les pertes d'efficacité et maintenir la même intensité. Mais, il faut s'attendre à une augmentation du coût énergétique [21].

Irradiation

La décomposition du phénol en phase aqueuse par irradiation (rayons γ , électrons etc...) a été étudiée par plusieurs chercheurs [22]. Lorsqu'on combine le traitement d'irradiation à l'ozonation, la décomposition est 20 fois plus élevée qu'avec l'irradiation seulement [22]. Une diminution intéressante de la concentration du phénol est atteinte s'il y a assez d'oxygène dans la solution lors de l'irradiation par un accélérateur d'électrons [22]. Cependant, plus la concentration de polluants est élevée, plus la vitesse de dégradation est lente. Par exemple, après 12 minutes (pour un dosage de rayons γ de 82 Gy/min**), dans une solution saturée en oxygène, l'efficacité de destruction des phénols est de 40% lorsque la concentration initiale de phénol est de 100 mg/L et de 100% lorsqu'elle est de 1 mg/L [22]. La décomposition des phénols va dépendre de la dose, de la température et de la concentration en oxygène.

** Gy/min (Gray/min) = 100 rad/min = 6.24×10^{15} eV/g/min

1.1.3 EAUX USÉES CONCENTRÉES

On parle d'eaux usées concentrées lorsque les concentrations en phénol dépassent 500 mg/L. Des études récentes ont recommandé d'abandonner la récupération des phénols en faveur de l'implantation d'un système de traitement complet et efficace. En effet, l'économie et la compétition avec d'autres industries rendent, par exemple, cette récupération peu profitable pour la plupart des usines de coke [3].

Charbon activé

Le charbon activé peut traiter ce type d'effluents, mais ce procédé est très dispendieux [3,5,10]. En effet, un système pouvant traiter 500 mL/minute d'un effluent chargé à 3000 mg/L de phénol nécessitera trois colonnes, placées en série, contenant chacune 1.8 m de charbon activé. Une étape de régénération du charbon doit aussi être considérée. Dépendamment des circonstances, le charbon activé peut être régénéré par l'oxydation humide. Une autre façon d'utiliser le charbon activé est d'ajouter directement la poudre de charbon activé dans un bassin de boues activées. Toutefois, il y a production de boues qu'il faut disposer. En utilisant un traitement anaérobie dans un lit en expansion contenant de la poudre de charbon activé, une efficacité de traitement de 99.9% peut être atteinte pour une concentration en phénol initiale jusqu'à 3000 mg/L. La conversion élevée en méthane et la faible rétention de DCO à l'intérieur du réacteur,

montrent que le mécanisme majeur de dégradation est le traitement biologique. L'efficacité de traitement n'est pas affectée par un changement soudain de la concentration en phénol dans l'effluent à traiter.

Incinération

L'oxydation complète du phénol peut être obtenue de façon thermique par incinération. Cette méthode est utilisée dans l'industrie en vue de traiter des effluents pouvant contenir jusqu'à 50000 mg/L de phénol [1]. Le phénol réagit avec l'oxygène pour produire du CO_2 et de l'eau. L'incinération n'est pas un procédé intéressant du point de vue économique étant donnée la quantité d'eau présente dans l'effluent à traiter [3].

Procédé peroxydase

Les phénols peuvent être traités en utilisant des enzymes. Ceux-ci aident la réaction de dégradation. En effet, la peroxydase a été proposée comme catalyseur [23]. Du peroxyde d'hydrogène est ajouté afin d'initier les réactions. Les radicaux phénoxy et amine aromatique produits par la réaction d'oxydation du phénol ont une réactivité chimique très élevée produisant des polymères non-solubles dans l'eau, qui sont ensuite enlevés par sédimentation ou filtration. Ce traitement requiert une grande quantité de

peroxydase car les phénols polymérisés adsorbent ces enzymes. Certains additifs, comme la gélatine ou le polyéthylène glycol, semblent inhiber ce phénomène. Avec ces additifs, le procédé fonctionne avec 200 fois moins d'enzymes et cette méthode peut être applicable à des eaux usées contenant jusqu'à 30 000 mg/L. Il faut augmenter la quantité de gélatine proportionnellement à la concentration de phénol de telle façon à maintenir l'efficacité de destruction au-dessus de 90 % avec un minimum de peroxydase. Il est important de contrôler la quantité de gélatine car un excès de cet additif ne réduit pas pour autant la quantité de peroxydase mais reste dans la solution après réaction. Un litre d'un effluent industriel contenant 9100 mg/L de phénol, 22000 mg/L de 2-propanol, 4300 mg/L de 2 butanone et 1.9 mg/L de fluorure d'hydrogène a été traité avec cette méthode et l'efficacité de destruction obtenue était de 97%. La peroxydase provenant du raifort peut être remplacée par un équivalent microbiologique dans le but de rendre ce procédé plus économique [23].

Oxydation humide (WAO)

Le procédé d'oxydation en phase aqueuse ou oxydation humide ("*Wet Air Oxidation*", WAO) consiste en l'oxydation sans flamme, avec de l'air, de composés organiques contenus dans les eaux usées à des températures variant de 150°C à 330°C et des pressions allant de 30 à 250 atmosphères (440 à 3675 psi) [5,9,24-28]. À ces pressions et températures, la diffusion et la solubilité de l'oxygène sont très élevées, ce

qui permet une grande activité chimique, favorable à l'oxydation. La Figure 1.2 présente un procédé de WAO [25]. Ce procédé comprend un réacteur, des échangeurs de chaleur, une pompe à haute pression et un compresseur d'air.

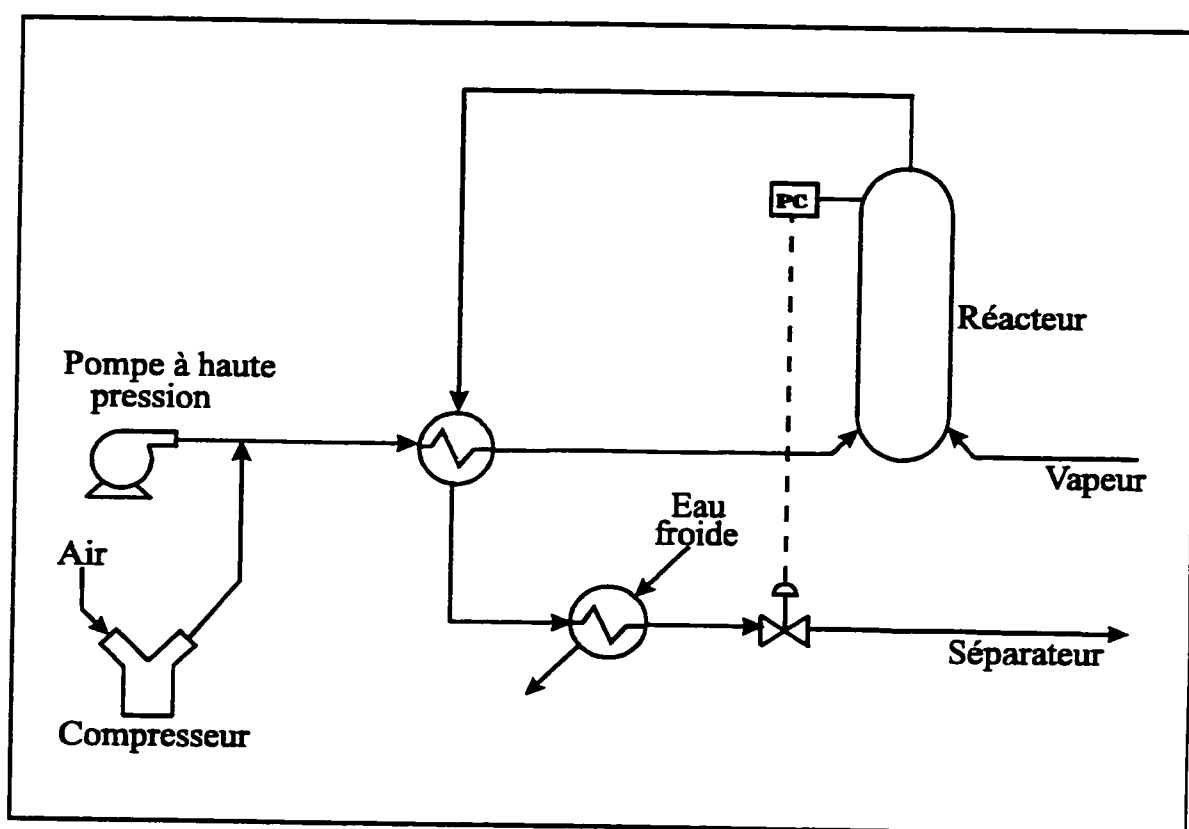


Figure 1.2 Schéma du procédé de "Wet Air Oxidation"

L'idée est de mettre en contact l'oxygène et la solution aqueuse contenant des polluants organiques [29]. L'oxydation en phase aqueuse est idéale pour les déchets qui

sont très toxiques ou peu biodégradables, donc qui ne peuvent être traités biologiquement. Les conditions d'opération de cette technique engendrent cependant un coût d'investissement souvent prohibitif qui empêche le développement à grande échelle de cette méthode dont l'efficacité a été démontrée [30]. Un des avantages significatif de l'oxydation en phase aqueuse est que la pollution de l'air est minimale puisque les polluants ont tendance à rester dans la phase aqueuse. Ce procédé est efficace si la demande chimique en oxygène (DCO) est supérieur à 20000 mg/L. Le procédé est simple et s'adapte facilement aux changements des caractéristiques de l'alimentation.

Procédé avec l'oxyde de cuivre

Dans le but de diminuer les conditions d'opération du procédé WAO, il est possible d'utiliser un catalyseur. En général, cette oxydation humide catalytique est utilisée seulement si nécessaire car l'utilisation d'un catalyseur augmente les coûts et la complexité du système. Par exemple, en présence d'un catalyseur d'oxyde de cuivre l'oxydation peut se faire à des températures allant de 95 à 150°C et à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. L'oxydation catalytique à la pression atmosphérique est trop lente pour être intéressante. En effet, à cette pression et à une température de 100°C, le temps de demi-vie du phénol était de 17 heures. En augmentant la pression à 30 atm et la température à 118°C le temps de demi-vie du phénol passe à 3.5 minutes [16].

WAO avec catalyseur

En 1987, les chercheurs de *Pacific Northwest Laboratory* (PNL) ont développé un procédé catalytique détruisant les composés organiques et les composés organiques chlorés. Les courants aqueux sont traités avec un catalyseur à base de métal à des températures de 300 à 450°C et sous des pressions de 136 à 340 atm (2000 à 5000 psig) afin de transformer les polluants organiques en gaz tels que CO₂, CH₄ et H₂. Le procédé de destruction catalytique peut traiter tous les types de composés organiques non-chlorés incluant les composés aliphatiques, polycycliques aromatiques et phénoliques [31].

WAO activé au peroxyde d'hydrogène et "Wet Peroxyde Oxidation"

Debellefontaine et al. ont développé deux nouveaux procédés d'épuration par voie chimique pour des eaux fortement contaminées en phénol. Les deux procédés font appel au peroxyde d'hydrogène [30]. L'utilisation de catalyseur permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures et des pressions, plus basses. Le peroxyde d'hydrogène couplé avec l'hydroxyde de fer produit des radicaux OH° qui sont susceptibles de réagir avec les composés organiques et donc d'augmenter le pouvoir oxydant de l'oxygène moléculaire [8]. Le premier procédé est une variation de l'oxydation humide (Wet Air Oxidation), où le peroxyde d'hydrogène et le sel ferreux

sont ajoutés au procédé. Le peroxyde d'hydrogène permet d'initier la formation des radicaux libres (surtout les radicaux OH°). La température d'opération de ce procédé peut être baissée à 160°C et, par conséquent, la pression est plus basse (14.8 à 19.7 atm). Le deuxième procédé, appelé Wet Peroxyde Oxidation, utilise un mélange oxydant (réactif de Fenton) qui consiste en de l'eau oxygénée couplée avec du sel ferreux et du peroxyde d'hydrogène. La température d'opération est de 120°C . Les deux procédés ont une efficacité d'environ 90% lorsque la concentration initiale de phénol est de 2100 - 2300 mg/L. Ces procédés peuvent être associés à un post-traitement biologique si nécessaire [30].

Oxydation supercritique

Une autre variation de l'oxydation humide (WAO) est l'oxydation humide supercritique (Supercritical Wet Oxidation). Le principe est de travailler sous des pressions et à des températures supérieures aux points critiques d'un composé. Le procédé développé par MODAR Inc. utilise, comme milieu réactionnel de destruction des polluants organiques, de l'eau à l'état supercritique. En effet, la pression est supérieure à 219 atm (3214 psi) (pression critique de l'eau) et la température est supérieure à 374.2°C (température critique de l'eau). L'efficacité de destruction du 2-chlorophénol est de 99.997% pour un échantillon dont la concentration initiale était de

1200 mg/L [5]. La Figure 1.3 montre le principe du procédé d'oxydation supercritique [32].

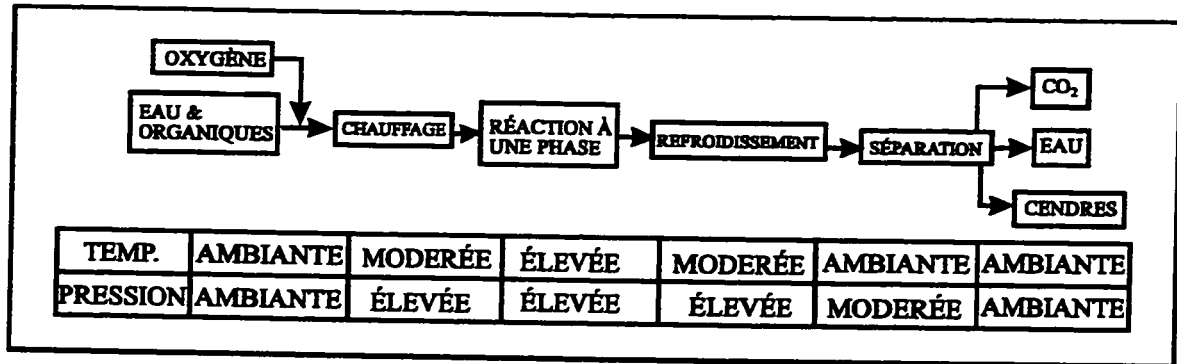


Figure 1.3 Principe d'oxydation supercritique

Le procédé MODEC est basé sur le même principe mais utilise un réacteur piston pour dégrader les matières organiques. La Figure 1.4 montre un schéma du procédé MODEC [32]. L'alimentation de déchet est pompée à une pression de 260 atm (3800 psig) et mélangé avec l'oxygène, à la même pression, en quantité légèrement supérieure à la stoechiométrie. Le mélange est ensuite préchauffé de la température ambiante à 300-350°C. Les réactifs entrent dans le réacteur, réagissent adiabatiquement à des températures allant de 550 à 600°C et les produits sont ensuite refroidis. Une série de séparateurs permet de récupérer CO₂ et O₂ et de séparer l'effluent traité des particules solides (s'il y a lieu, dans le cas du traitement de boues).

de transport de chaque plasma. Avec une température pouvant aller jusqu'à 10 000°C, les plasmas dégradent les produits toxiques en quelques millisecondes et, par conséquent, la formation de produits secondaires est évitée [34]. Le Tableau 1.3 présente différentes installations du procédé de traitement au plasma des matières organiques en milieu aqueux [34].

Tableau 1.3 : Installations pour le traitement au plasma d'eaux usées contaminées par des matières organiques

CAPACITÉ	120-500 lb/h	437 lb	180 gal/h
PLASMA	air	air	oxygène
ÉLECTRODE	torche c.d.	torche c.d.	arc c.d.
SITE	usine pilote (Butte)	Rhône-Poulenc usine de pesticides (Pont-de Claix, Grenoble)	usine mobile (Rio de Janeiro, Brésil)
DESIGNER	Retech avec l'EPA	Centre Aérospatiale (Toulouse) avec Rhône-Poulenc (Paris)	Westinghouse

arc c.d. = arc à courant direct

torche c.d. = torche à courant direct

Les Figures 1.5 et 1.6 montrent des systèmes de traitement au plasma qui se font présentement évaluer. Le procédé de la Figure 1.5 s'applique aux déchets toxiques solides et liquides tandis que celui de la Figure 1.6 s'applique aux déchets organiques liquides. Ces procédés sont très dispendieux car le matériel doit résister à de très hautes températures, la demande en énergie électrique est énorme et la mise à l'échelle (scaleup) est compliquée. Ce procédé serait utilisé lorsqu'il y aurait un problème

complexe de déchets [34].

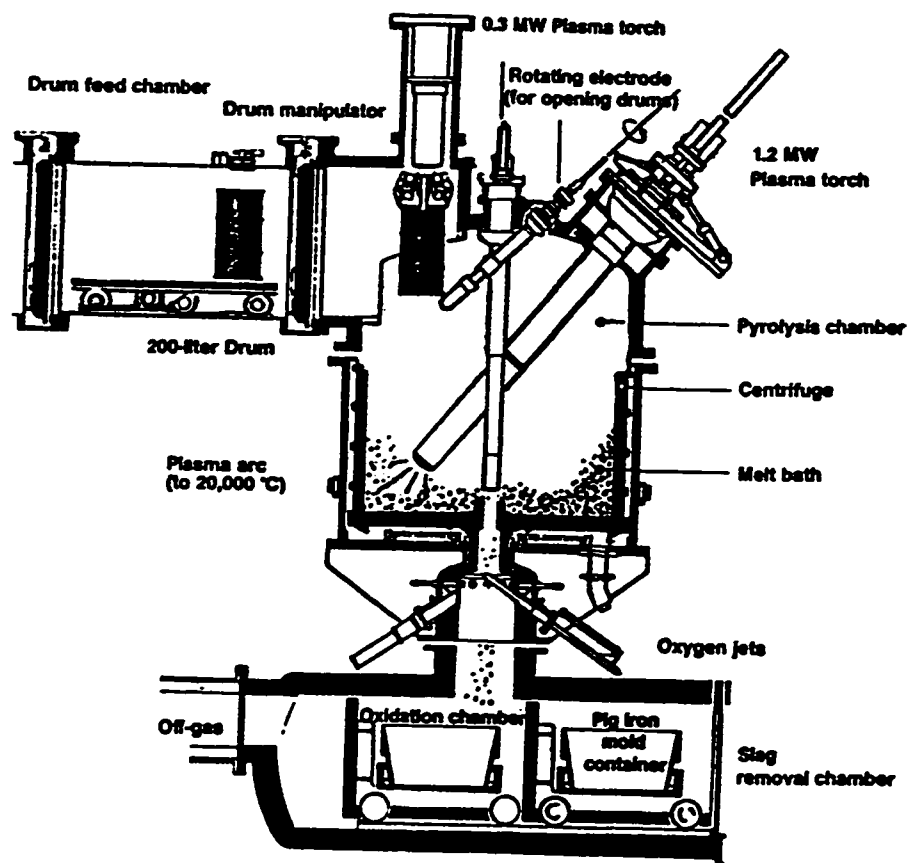


Figure 1.5 Four au plasma centrifuge

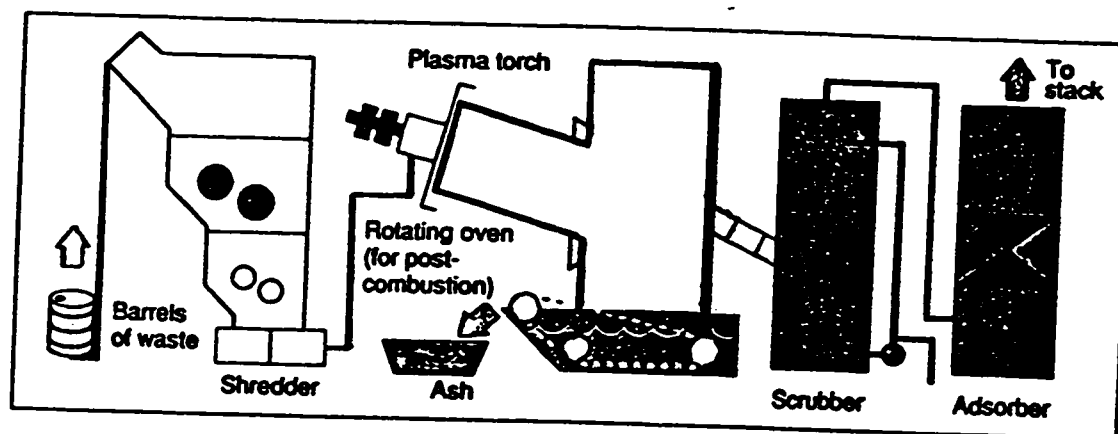


Figure 1.6 Procédé conçu par le centre aérospatial

Extraction liquide-liquide

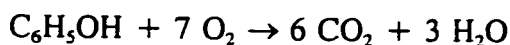
Un procédé développé par *Jones et Lauglin Corp.* utilise l'extraction par un solvant comme traitement des polluants organiques. Ce solvant possède un coefficient de distribution très élevé pour enlever les phénols présents dans les effluents des usines de fours à coke. Le rapport solvant-polluant est 1:18. Ainsi, avec une très faible quantité de solvant, des efficacités de 99.7 à 99.9% peuvent être obtenues pour une concentration initiale de 1500 mg/L de phénol. Les principales unités de ce procédé sont un extracteur continu à contre courant, deux colonnes à distiller et une colonne de stripping à la vapeur [5].

Ainsi, malgré la quantité impressionnante de procédés existants et la recherche

pour le traitement des effluents industriels contaminés par les phénols, aucun procédé ne peut garantir un traitement 100% efficace et rapide lorsque la concentration en phénol est relativement élevée (supérieure à 500 mg/L). Les procédés qui permettent une bonne dégradation lorsque la concentration en phénol est élevée ont des coûts d'opération très élevés. Donc, d'un point de vue économique et pratique, il semble que le développement d'une nouvelle technologie permettant de traiter des effluents fortement contaminés par le phénol est largement justifié.

1.2 OXYDATION DES PHÉNOLS

Les produits de l'oxydation du phénol peuvent être des sels organiques, des formes simplifiées de composés biodégradables ou, s'il y a oxydation complète, du gaz carbonique et de l'eau. Le procédé complet d'oxydation en phase aqueuse du phénol est contrôlé par deux étapes: (1) le transfert de masse de l'oxygène de la phase gazeuse à la phase liquide et (2) la réaction entre l'oxygène dissous et les phénols. Les informations sur l'oxydation en phase aqueuse des phénols sont maigres et souvent contradictoires. L'énergie d'activation varie de 20.5 kJ/g-mole à 107 kJ/g-mole lors de l'oxydation du phénol avec l'oxygène et sans catalyseur. L'ordre de réaction par rapport à l'oxygène, dans le domaine de réaction rapide, varie de 1/2 à 1 [27]. L'équation générale d'oxydation du phénol par l'oxygène est la suivante :



En réalité, l'oxydation du phénol en phase aqueuse suit un mécanisme radicalaire. Par conséquent, la vitesse de réaction est initialement lente pendant une période d'induction et elle est suivie d'une période de réaction rapide où la majeure partie de la dégradation du phénol se produit [8,16,35,36]. Pendant la période d'induction, les réactions d'initiation augmentent graduellement la concentration des radicaux libres jusqu'à ce que la propagation devienne l'étape dominante. La Figure 1.7

montre l'effet de la température sur la durée de la période d'induction. Une augmentation de la température diminue considérablement la durée de cette période. L'addition d'initiateur de radicaux libres a aussi pour effet de diminuer la période d'induction [26].

La longueur de la période d'induction s'avère inversement proportionnelle à la concentration de l'oxygène dissous. À température élevée, dans la phase aqueuse, la forme dans laquelle l'oxygène participe à la réaction chimique est complexe. Il y a formation de radicaux O° qui peuvent réagir avec l'eau et l'oxygène donnant du peroxyde (H_2O_2) et de l'ozone (O_3) [37]. Ces quatre espèces, O° , O_2 , O_3 et H_2O_2 , sont capables d'oxyder les phénols et, par le fait même, de réduire la période d'induction. La Figure 1.8 propose un mécanisme de réaction pour l'oxydation du phénol par l'oxygène moléculaire [31,37].

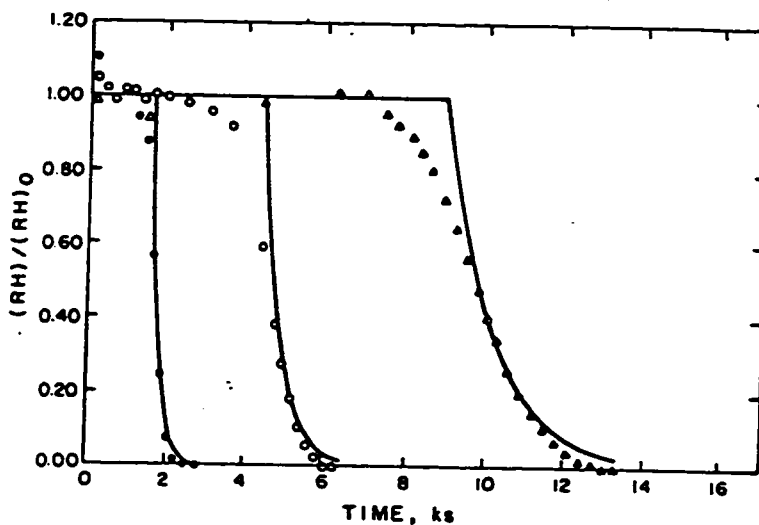


Figure 1.7 Données expérimentales et modèles pour le phénol à 13.8 MPa: (Δ) 415 K; (○) 427 K; (●) 439 K [35].

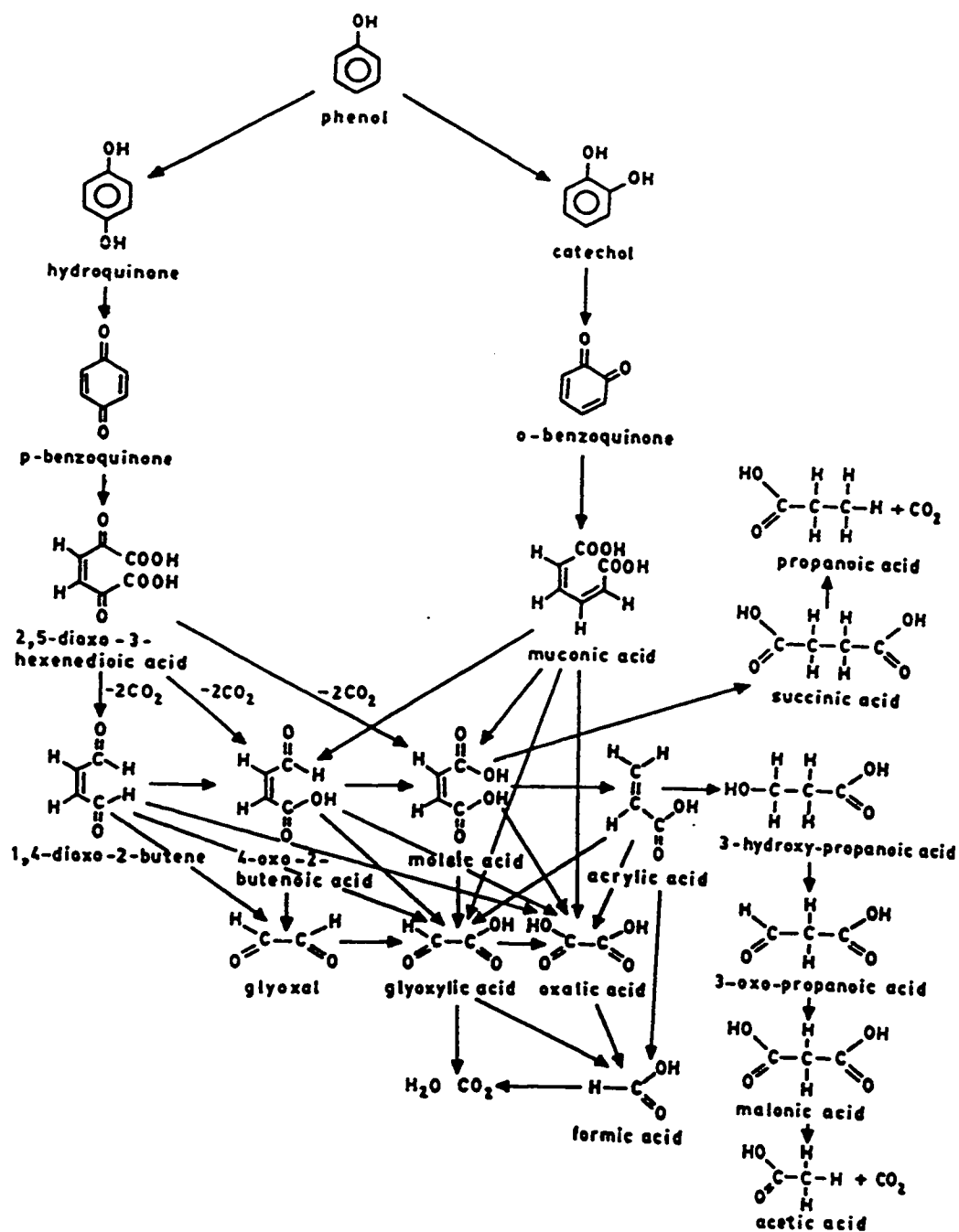


Figure 1.8 Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation des phénols par l'oxygène moléculaire [37].

À haute température et en présence d'eau, l'oxygène agit dans les réactions d'oxydation de trois façons différentes. Il peut substituer un atome d'hydrogène du cycle aromatique et ainsi produire du phénol dihydrique ou quinone. Il peut attaquer la double liaison carbone-carbone pour produire des composés carbonyles. Et finalement, il peut oxyder les alcools et les groupes carbonyles et produire les acides carboxyliques [37].

Il a été montré que l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène implique la formation intermédiaire de catéchol et d'hydroquinone en présence de sels ferreux. Ces produits sont à leur tour oxydés en quinone, ensuite, en acide carboxylique et, finalement, en dioxyde de carbone [26].

L'effet de la pression partielle de l'oxygène a été étudié dans un intervalle de 0.3 à 1.1 MPa (45 à 145 psi) (Figure 1.9) [27]. L'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène a été trouvé égal à 1 dans la période d'induction et de réaction rapide. L'effet de la température sur la période de réaction rapide a été étudié dans un intervalle de 150°C à 180°C (Figure 1.10) [27].

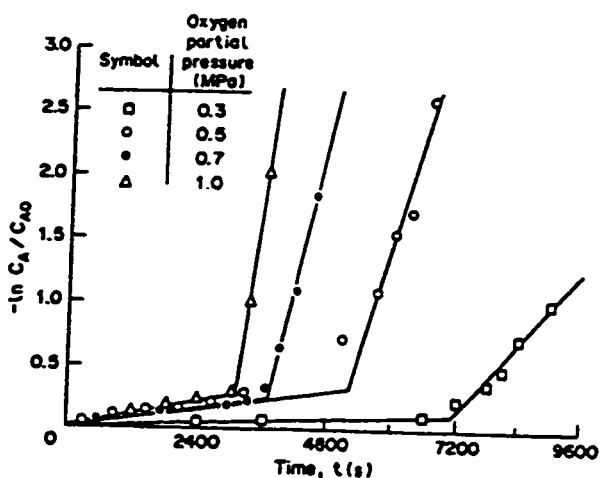


Figure 1.9 Effet de la pression partielle de l'oxygène sur l'oxydation des phénols [27].

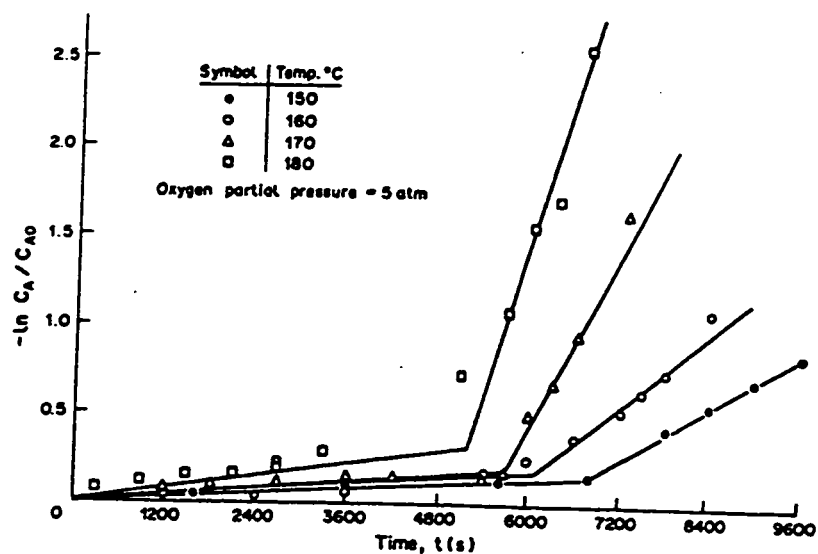
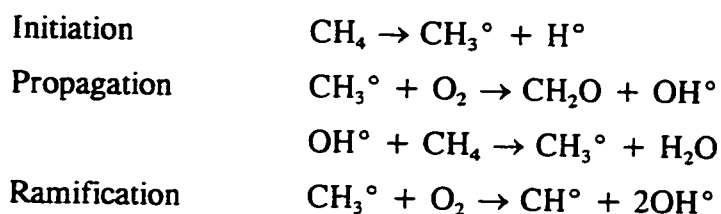


Figure 1.10 Effet de la température sur l'oxydation des phénols [27].

Lors de la combustion du gaz naturel, il y a formation de radicaux libres dans la zone de réaction de la flamme qui peuvent servir d'initiateurs aux réactions de

dégradation du phénol. Ainsi, le combustible est soumis à une succession de réactions simples au cours desquelles l'hydrogène est arraché aux molécules d'hydrocarbures, surtout grâce aux radicaux OH° [38]. Le mécanisme de réaction plus détaillé sera présenté dans la section suivante.

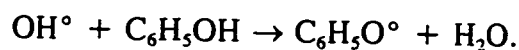
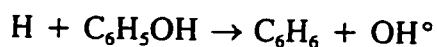
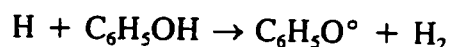


Le Tableau 1.4 montre que les radicaux hydroxyles ont un potentiel d'oxydation très élevé en comparaison avec d'autres agents oxydants utilisés [4,9]. De ce fait, ils peuvent initier la réaction de dégradation des phénols.

Tableau 1.4 : Potentiel d'oxydation de quelques agents oxydants

Agents Oxydants	Potentiel d'oxydation (V)
Fluor	3.03
Radical hydroxyle	2.80
Oxygène atomique	2.42
Ozone	2.07
Peroxyde d'hydrogène	1.78
Radical perhydroxyle	1.70
Permanganate	1.68
Dioxyde de chlore	1.57

À pH neutre et basique, les phénols s'oxydent par réaction avec les radicaux libres. Le radical hydroxyle sert d'agent oxydant principal dans une série de réactions en chaîne. Le phénol semble être plus réactif dans un système oxydant où l'attaque par les radicaux OH° domine que dans des situations de pyrolyse où l'attaque par l'atome d'hydrogène est dominante [39]. Les équations suivantes présentent les réactions pouvant se produire lorsque le phénol rencontre un atome d'hydrogène ou un radical hydroxyle.

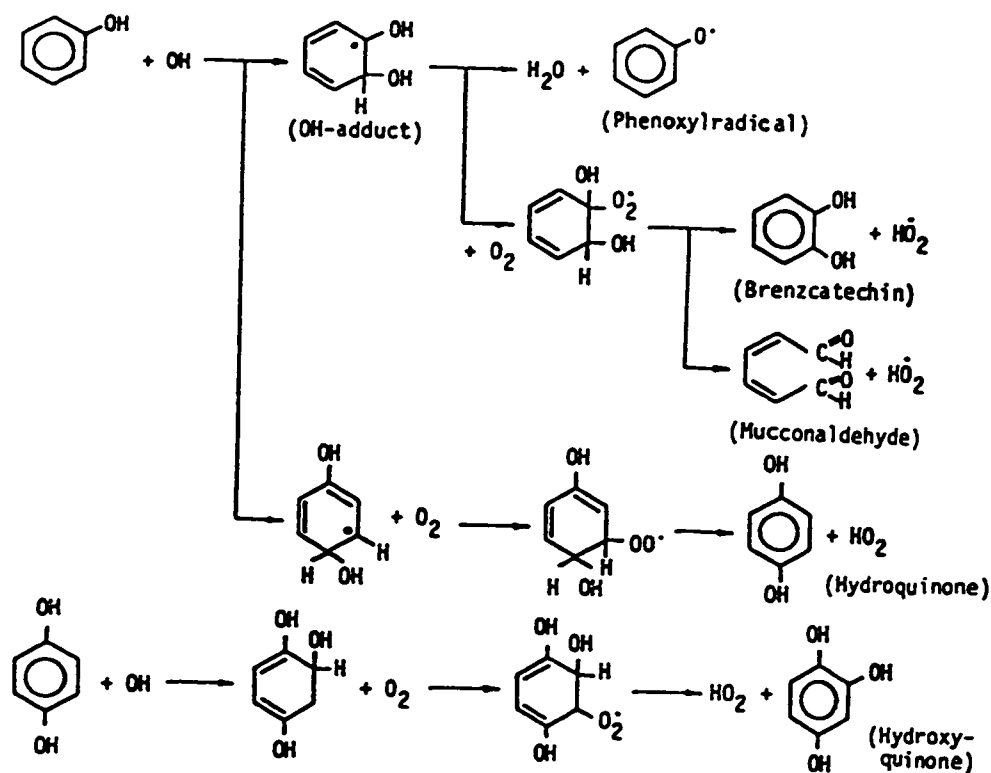


Les réactions des radicaux hydroxyles, générés par la décomposition soit de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène, avec les composés organiques se font de trois façons différentes [18,19,40].

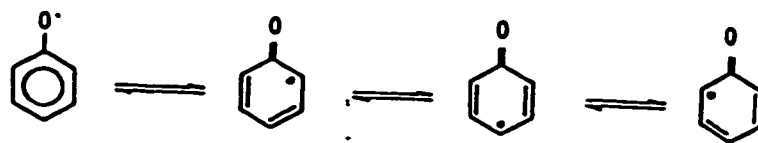
- enlèvement de l'hydrogène: $\text{OH}^\circ + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$
- addition électrophile: $\text{OH}^\circ + \text{PhX} \rightarrow \text{HOPhX}^\circ$
- transfert d'électron: $\text{OH}^\circ + \text{RX} \rightarrow \text{RX}^{\circ\cdot} + \text{OH}^\cdot$

Les radicaux OH° réagissent avec le phénol dans la position ortho (49%) et la

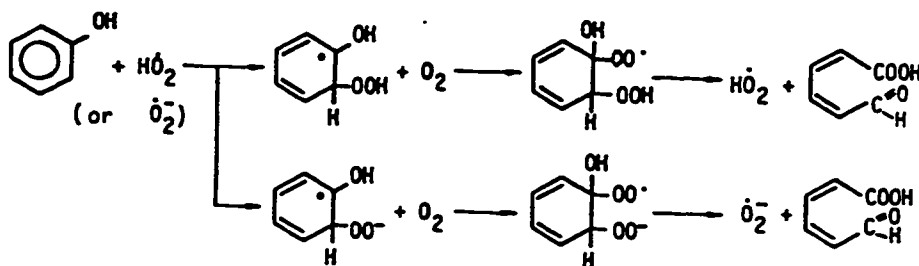
position para (36%) résultant d'une addition électrophile (radical dihydroxycyclohexadienyle, OH-adduct). Ce produit peut se briser et former de l'eau et il peut réagir avec l'oxygène moléculaire produisant ainsi des composés hydroxyles instables. Ensuite, d'autres réactions sont initiées et les plus importantes sont les suivantes [22]:



Le radical phénoxy, produit lors de la réaction du phénol avec le radical hydroxyle, existe sous différentes structures en résonnance:



Simultanément, il est possible que le radical peroxyde réagisse avec le phénol pour produire des tétraoxydes instables. Ces derniers peuvent produire des aldéhydes et des acides carboxyliques:

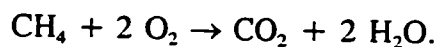


Donc, les radicaux hydroxyles sont des agents oxydants très puissants. Ils peuvent diminuer la période d'induction et/ou initier les réactions de dégradation du phénol. Ainsi, il faut s'assurer que le phénol soit en contact assez longtemps avec les agents oxydants afin de dépasser la période d'induction et permettre les réactions de dégradation. Il semble que la température et les radicaux libres diminuent cette période. Dans la prochaine section, le mécanisme de réaction du méthane avec l'air sera présenté et la présence de radicaux libres sera démontrée.

1.3 MÉCANISME DE COMBUSTION DU MÉLANGE MÉTHANE-AIR

Les radicaux hydroxyles sont des agents oxydant très puissants. Ils peuvent initier les réactions de dégradation du phénol. Ils sont générés, entre autres, en utilisant des rayons UV, en utilisant des catalyseurs en présence de peroxyde d'hydrogène ou en faisant réagir l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène. Une autre façon de générer les radicaux OH° est en utilisant une flamme de combustion du gaz naturel.

Le méthane réagit avec l'oxygène pour produire idéalement du CO_2 et de l'eau. La combustion du méthane est très rapide et très exothermique. La réaction de combustion générale du méthane avec l'oxygène est la suivante:



En réalité, la décomposition du méthane suit un mécanisme complexe. Ce mécanisme compte plus de 200 étapes et implique la formation de composés intermédiaires tels que les radicaux libres (O° , H° et OH°). Ce n'est pas toutes les étapes qui sont importantes. Plusieurs d'entre elles peuvent être entièrement négligées et le nombre de combinaisons possibles est limité puisque les réactions ne sont pas toutes compatibles entre elles. Une première sélection de réactions peut être faite en divisant

la flamme en plusieurs parties où les flux de gaz entrants et sortants sont déterminés expérimentalement. De ce fait, des réactions doivent tenir compte de toutes les nouvelles espèces qui sortent de la flamme (CO , CO_2 , H_2O). D'autres réactions doivent tenir compte des espèces qui apparaissent transitoirement ou qui atteignent un maximum disparaissant par la suite (CH_3° , CH_2O , H_2 , H° , O° , OH°) [41].

Une flamme de méthane peut être divisée en trois zones: (1) une zone de préchauffage s'étendant de la paroi froide à la flamme visible; (2) une zone de réaction représentée approximativement par la flamme visible; et (3) une zone de recombinaison dans laquelle l'excès des radicaux H° , O° , OH° créés dans la zone de flamme sont détruits par des réactions de recombinaison. La zone de préchauffage n'est pas traitée ici puisqu'il n'y a pas de réaction dans cette zone.

Zone de réaction

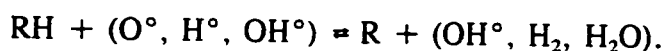
La température dans cette zone peut atteindre 1000°K à 1500°K . À cette température, les radicaux H° , OH° et O° deviennent responsables des réactions en chaîne et la combustion devient dominée par des réactions radicalaires.

À haute température, la réaction de pyrolyse est possible. Il y a deux réactions d'initiation essentielles dans la zone de réaction; une initiation purement thermique à

travers des collisions avec des molécules neutres (M) [42]:

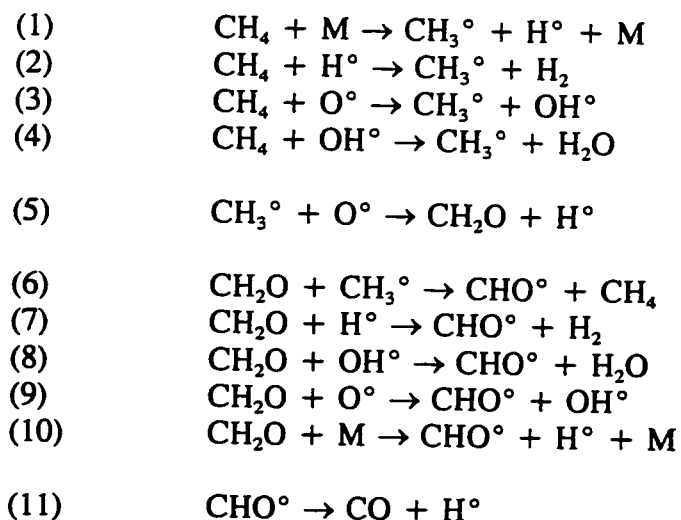


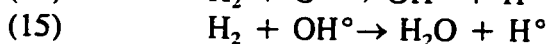
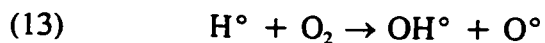
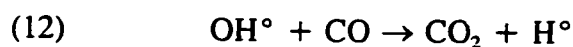
et une initiation radicalaire avec des radicaux très réactifs [42]:



À haute température, la première étape d'initiation, pour les hydrocarbures, est certainement la pyrolyse de la molécule d'hydrocarbure produisant des radicaux alkyles [43].

Les principales réactions pouvant avoir lieu dans une flamme de méthane sont les suivantes:





Les réactions dans la flamme peuvent être divisées en deux groupes. Le premier groupe comprend les réactions de conversion du CH_4 en CO , réaction (1) à (11); le deuxième comprend les réactions d'oxydation du CO en CO_2 (réaction (12)) et les réactions (13) à (15) [44].

Les réactifs de la réaction (5) ont été vérifiés expérimentalement par une étude avec un spectromètre de masse; les produits sont consistants avec ces deux faits expérimentaux: (a) CH_2O est un intermédiaire dans le mécanisme de la combustion, et (b) la réaction (5) mène inévitablement au monoxyde de carbone. Les réactions (6) à (10) ont lieu si l'ensemble des liens carbone-oxygène est préservé dans ces réactions et dans les autres réactions subséquentes. La décomposition du radical CHO° , réaction (11), est la conséquence des réactions (6) à (10) et de la faiblesse des liens H-CO [45].

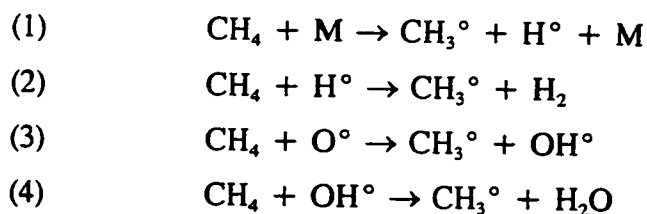
La réaction (12), impliquant l'oxydation du CO en CO_2 , est facilement vérifiable par la cinétique de combustion des hydrocarbures [45]. Cette réaction est en compétition directe avec l'oxydation du méthane, réaction (4), et elle retarde celle-ci [43]. Les

réactions (14) et (15) doivent avoir lieu, puisque H_2 produit par les réactions (2) et (7), est connu comme un intermédiaire de la combustion [45].

La réaction (13) est la seule réaction impliquant l'oxygène moléculaire [45]. Cette réaction est connue comme étant la réaction de l'embranchement en chaîne [47]. Grâce à cette réaction, le mécanisme produit deux radicaux libres pour chaque molécule de CH_4 convertie en monoxyde de carbone. Conséquemment, une fois la combustion du CH_4 initiée, il y aura une augmentation de la concentration en radicaux libres.

Méthane

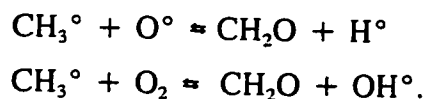
Les réactions (2) à (4) sont les réactions d'initiation impliquant le méthane, CH_4 , et les trois principaux porteurs de la réaction en chaîne H° , O° et OH° . La réaction du méthane avec l'oxygène moléculaire est trop lente pour être significative en tant que réaction d'initiation [45,46]. La réaction (1) est possible à haute température [43].



Dans une flamme pauvre en CH_4 (taux d'aération plus grand que un),

l'élimination d'un atome d'hydrogène de la molécule de méthane par H° , équation (2), peut être négligée. La réaction la plus importante est celle se produisant avec OH° , réaction (4).

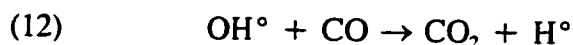
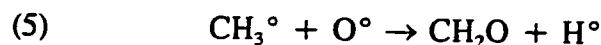
Dans une flamme stoechiométrique (taux d'aération égal à un), le taux de destruction de CH_4 par H° est à peu près le même que par OH° . Il a été démontré que, pour une flamme de méthane à une pression de 1/20 atm, les concentrations maximales des radicaux OH° , H° et O° sont près de la fin de la zone de réaction; l'auteur a discuté d'un mécanisme possible de réaction et a conclu que la réaction (4) était une étape initiale importante dans la décomposition du méthane. Les autres étapes du mécanisme ont été sujets de discussion et les principaux arguments portaient sur la possibilité ou non de ces deux réactions [47]:



Atome d'hydrogène

La concentration maximale d'atomes d'hydrogène est située juste à l'extérieur de la zone de réaction (région lumineuse) [41]. Les sources principales d'atomes d'hydrogène dans une flamme où l'oxygène est présent en excès sont les réactions (5),

(11) et (12).



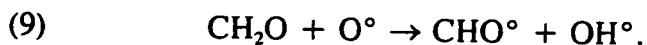
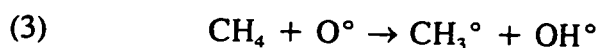
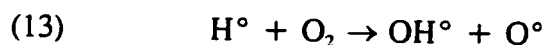
Le principal mode de disparition de l'atome d'hydrogène est la réaction avec l'oxygène moléculaire, réaction (13). Le méthane réagit avec l'hydrogène selon la réaction (2). Cette réaction devient importante lorsque la concentration en oxygène diminue et devient dominante dans une flamme riche en méthane. Les atomes d'hydrogène peuvent également réagir avec les radicaux méthyles (CH_3°), le formaldéhyde (CH_2O), et le monoxyde de carbone (CO) [41].

Atome d'oxygène

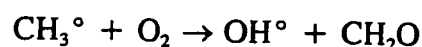
Les atomes d'oxygène, O° , sont très réactifs mais moins que le radical hydroxyle, probablement parce que les réactions sont moins exothermiques et possèdent un facteur stérique plus faible [41]. Les réactifs sont les radicaux méthyles, le formaldéhyde. Les réactions avec le méthane, l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont négligeables [41].

Radical hydroxyle

La concentration en radical hydroxyle, OH° , dans une flamme de méthane est environ 2.5 fois plus élevée dans la zone de réaction que dans la zone des gaz brûlés (zone de recombinaison) [47]. Ce radical est important dans une flamme de méthane; il peut réagir avec la plupart des composants de la flamme (CH_4 , CH_3° , CH_2O , CHO° , H_2 et CO). La réaction (13) est la principale source de radicaux hydroxyles avec des contributions possibles des réactions (3) et (9).



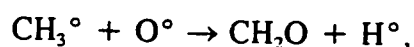
Lorsque la température n'est pas trop élevée et que l'oxygène est présent en excès, le radical méthyle peut réagir avec l'oxygène moléculaire produisant le radical hydroxyle [41]:



Radical méthyle

Contrairement aux autres radicaux alkyles, le radical méthyle est presque insensible à la décomposition thermique. La réaction de CH_3° avec l'oxygène

moléculaire implique une énergie d'activation significative et est, de ce fait, très lente. Les seules réactions rapides impliquant CH_3° sont celles avec les atomes et les petits radicaux inorganiques libres (comme H° , O° et OH°) ou avec d'autres petits radicaux d'hydrocarbures relativement stables (CH_3° , $\text{C}_3\text{H}_3^\circ$, $\text{C}_3\text{H}_5^\circ$) [48]. Par exemple, la réaction (5),



est la réaction la plus importante dans une flamme stoechiométrique méthane-air. Lorsque la flamme est riche en méthane, la réaction suivante devient importante:



Le radical méthyle est produit dans la région de la flamme où la concentration de l'oxygène et du méthane approche zéro et où la température atteint sa valeur maximale (plus grand que 1900 K) [49]. Les radicaux méthyles sont formés près de la zone de réaction à haute température de la flamme par l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la molécule de méthane par H° , OH° , O° [49].

Dans la zone de réaction d'une flamme de méthane, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont présents. Ces produits consomment les radicaux libres et

diminuent donc l'efficacité du procédé d'oxydation [42]. Les deux graphiques suivants (Figures 1.11 et 1.12) montrent les profils des fractions molaires pour différents composés dans une flamme riche en oxygène (9.5 % CH_4 - 90.5 % O_2 ; vitesse initiale, $v_0 = 67 \text{ cm/s}$) [44]. La Figure 1.11 montre que le méthane a complètement disparu à partir de 0.5 cm après la sortie du brûleur. D'après la Figure 1.12, la concentration de radicaux hydroxyles augmentent assez rapidement pour atteindre un maximum (fraction molaire, $X_{\text{OH}\cdot} = 0.021$) à environ 0.9 cm à partir de la sortie du brûleur. Après 1.2 cm, la recombinaison des radicaux devient inévitable.

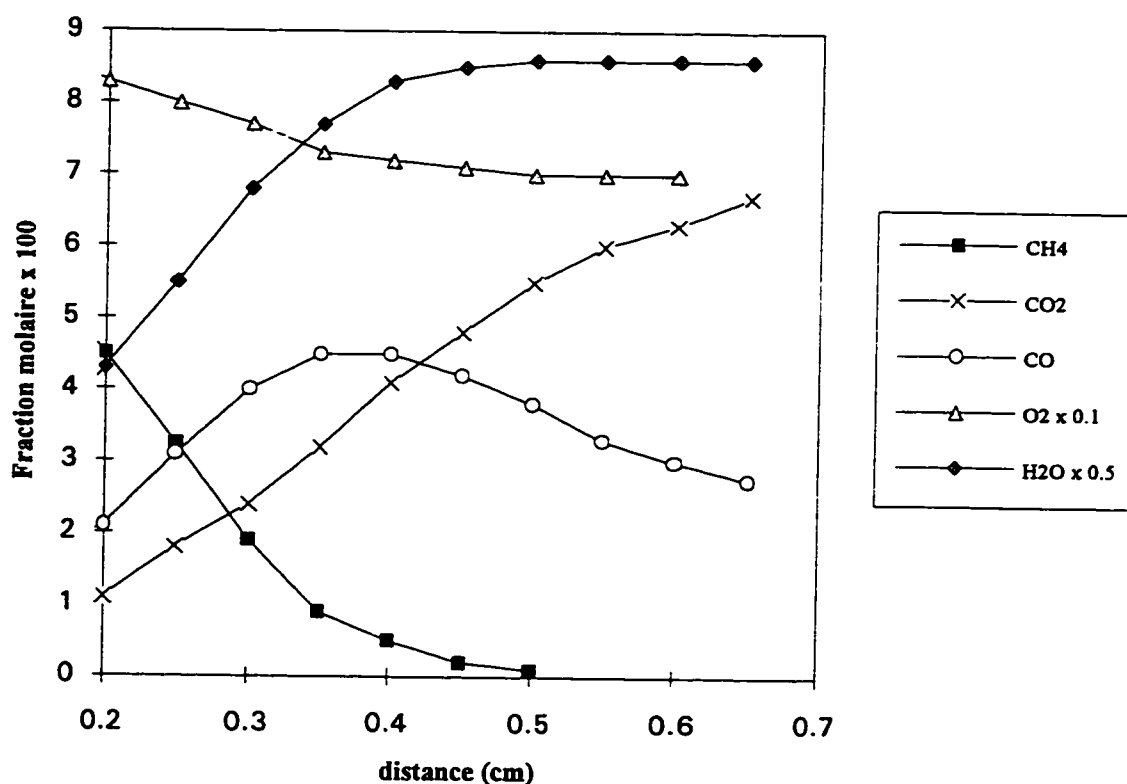


Figure 1.11 Fraction molaire de CH_4 , O_2 , CO , CO_2 et H_2O en fonction de la distance à partir de la sortie du brûleur.
(Flamme 9.5 % CH_4 - 90.5 % O_2 ; vitesse initiale $v_0 = 67 \text{ cm/s}$).

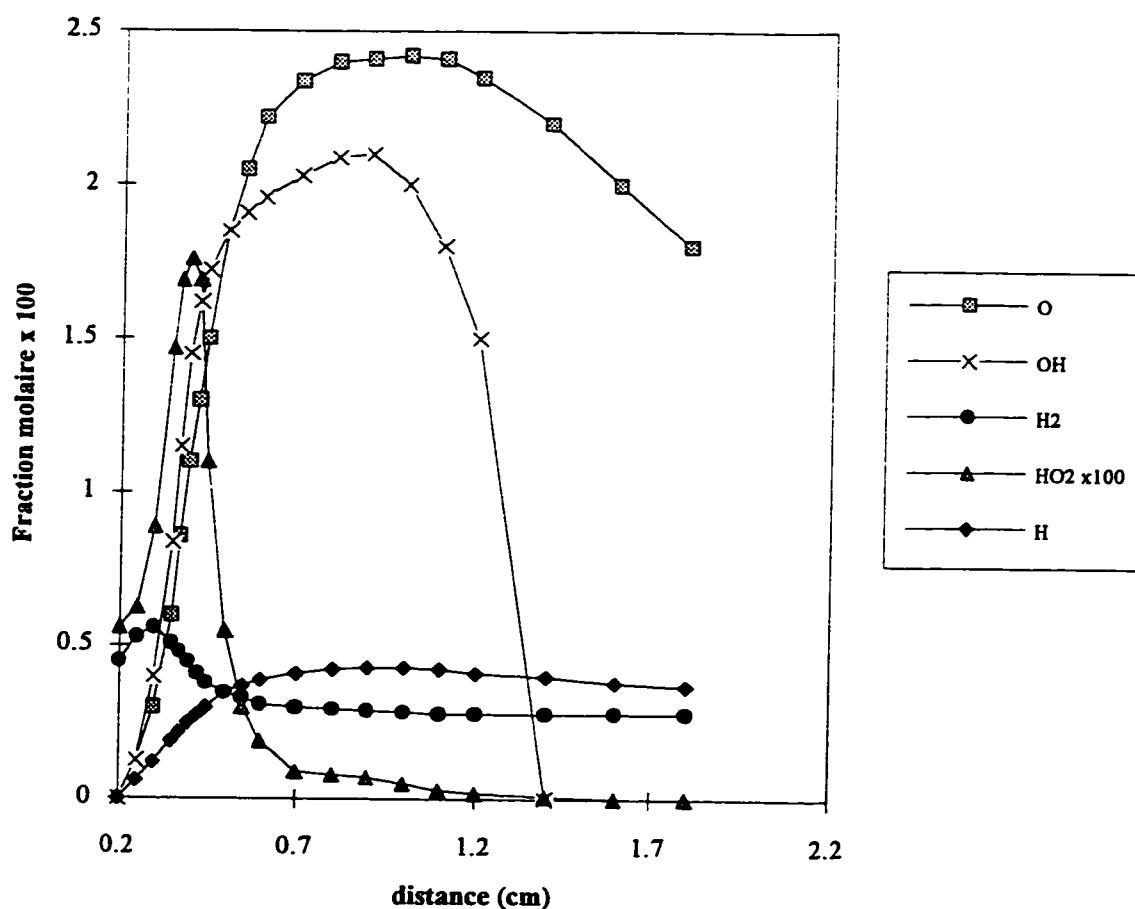
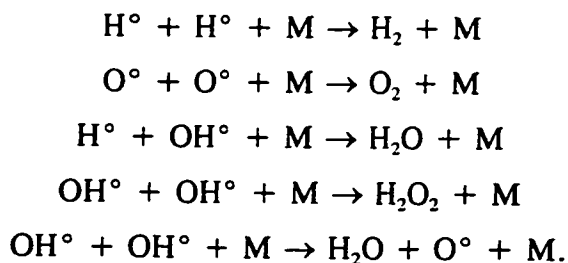


Figure 1.12 Fraction molaire de O° , OH° , H° , H_2 et OH_2° en fonction de la distance à partir de la sortie du brûleur. (même Flamme que la figure 1.11). Le profile de HO_2 doit être déplacé de 0.05 cm vers la gauche.

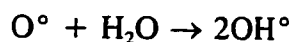
Zone de recombinaison

La concentration maximale de radicaux libres a été observée par Banaszak et al. à la fin de la zone de réaction d'une flamme d'hydrogène [42]. Les radicaux H° , O° et OH° produits dans cette zone quittent celle-ci à des concentrations plus élevées que celles correspondant à l'équilibre thermique [45].

Plus on s'éloigne de la zone de réaction, plus le nombre de radicaux libres diminue à cause de la recombinaison de ceux-ci. Les temps de demi-vie des radicaux sont très courts. Des molécules de stabilisation sont nécessaires pour les réactions de recombinaison et pour la plupart des conditions expérimentales [41,45,47]. La recombinaison des radicaux libère suffisamment d'énergie et permet la dissociation et la recombinaison des molécules. Le mode usuel de stabilisation est par transfert de l'énergie cinétique à une troisième molécule (M). Les réactions qui peuvent se produire dans cette zone sont les suivantes:



L'atome d'oxygène peut réagir avec l'eau produisant le radical hydroxyle utilisé dans la réaction avec le monoxyde de carbone [41]:



Le processus général de recombinaison est probablement dominé par les réactions avec les atomes d'oxygène puisque la concentration en oxygène atomique, O° , est plus

élevée que la concentration en H° et en OH° .

Dans cette section il a été démontré qu'il y avait formation de radicaux hydroxyles dans une flamme issue de la combustion du méthane avec l'air. Ces radicaux peuvent être utilisés comme initiateur de la dégradation des phénols. Il semble évident que le contact entre une flamme de gaz naturel et un effluent contaminé doit être optimisé puisque les radicaux hydroxyles se retrouvent principalement dans le coeur de la flamme. De plus, l'oxygène présent en excès et la température élevée de la flamme favorisent l'oxydation des phénols.

1.4 EFFET DE L'ADDITION D'EAU SUR LA COMBUSTION

L'addition d'eau a longtemps été utilisée comme moyen de contrôle de la combustion. L'injection de l'eau dans les produits de combustion permettait de protéger les turbines. Le combustible liquide a commencé à remplacer le charbon au milieu du dix-neuvième siècle et la vapeur a été introduite pour améliorer l'atomisation du combustible. Les deux principaux intérêts de l'addition d'eau dans le système interne de combustion étaient d'éliminer la détonation et de refroidir les gaz à l'intérieur de la chambre de combustion.

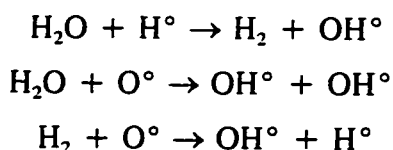
L'addition d'eau au système de combustion a maintenant trouvé une nouvelle application. En effet, cette addition permettrait de réduire la concentration des NO_x produits par la combustion [50].

L'addition de l'eau dans les systèmes de combustion a un effet chimique et physique sur la cinétique de combustion. L'ampleur de ces effets dépendent de la façon dont l'eau est introduite dans le système. L'effet physique de l'addition d'eau n'est pas traité ici puisque cela concerne principalement l'atomisation de combustibles liquides dans la chambre de combustion, ce qui ne sera pas le cas dans le procédé d'oxydation radicalaire. L'effet chimique de l'addition d'eau sur la combustion est traité dans la section suivante.

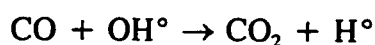
1.4.1 EFFET DE L'ADDITION D'EAU SUR LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

La vapeur d'eau n'a pas seulement un effet sur la température mais il semble qu'elle améliore la cinétique d'auto-inflammation des hydrocarbures. L'eau favoriserait la recombinaison des radicaux d'hydrogène et d'oxygène. Par conséquent, la vitesse de la réaction en chaîne diminue puisque les atomes d'hydrogène sont moins disponibles et les temps caractéristiques d'auto-inflammation sont plus long. Donc, l'addition d'eau semble diminuer le taux de propagation de la flamme.

L'effet catalytique de la vapeur d'eau sur la combustion du monoxyde de carbone amène une augmentation de la production des radicaux hydroxyles, principalement selon les réactions suivantes [50]:



Conséquemment, on observe une augmentation de la vitesse de la réaction suivante:



Ainsi, la concentration du monoxyde de carbone diminue dans les produits de

combustion.

Il semble que l'enlèvement d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure par le radical hydroxyle serait favorisé de la même façon que pour le monoxyde de carbone. Cependant, des résultats expérimentaux dans les conditions de pression atmosphérique et température de 1100-1400 K ont montré que la vitesse d'oxydation d'un mélange de méthane et d'excès d'air est indépendante de la concentration initiale de vapeur d'eau [50].

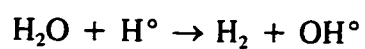
En utilisant un mécanisme cinétique élémentaire pour l'oxydation du méthane et en étant dans les conditions suivantes:

- adiabatique,
- pression constante,
- température initiale de 1400 K,
- rapport méthane/air = 0.5,

il a été démontré que la vitesse globale d'oxydation diminue un peu, que les concentrations des atomes d'oxygène et des radicaux hydroxyles augmentent significativement mais que la concentration des atomes d'hydrogène est très peu affectée par l'addition d'eau. En plus, ces calculs montrent que la concentration des NO_x

diminue même si la combustion est isotherme [50].

Lorsque le mélange est riche en méthane, la concentration en radical hydroxyle est généralement faible à cause du manque d'oxygène. Alors la principale source de radicaux OH° est la suivante [50]:



1.5 CONCLUSION

Bien qu'il existe déjà plusieurs technologies pour traiter des effluents contaminés par le phénol, il semble que celles-ci ne sont pas toujours fiables. En effet, ces technologies dépendent surtout de la concentration de phénol dans l'effluent à traiter. La plupart de ces technologies sont utilisées lorsque les effluents contiennent moins de 500 mg/L ou lorsque le phénol est très concentré et que le traitement par l'incinération, par l'oxydation humide ou supercritique ou par le plasma sont les seules technologies disponibles. Dans le deuxième cas, il faut cependant s'attendre à ce que les coûts soient très élevés.

Les technologies d'oxydation chimique sont très populaires. Certaines d'entre elles utilisent comme agent oxydant le radical hydroxyle qui a un pouvoir oxydant très élevé. Toutefois, cet agent est très instable et doit donc être généré sur place. Les différents moyens utilisés pour générer ce dernier sont l'utilisation des rayons ultraviolets, l'utilisation de catalyseurs (par exemple Fe^{2+}) en présence de peroxyde d'hydrogène ou en faisant réagir l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène.

En fait, l'oxydation du phénol en phase aqueuse suit un mécanisme radicalaire. Ce mécanisme est divisé en deux étapes; la première étape est la période d'induction et la deuxième représente l'étape de réaction ou de dégradation. La période d'induction

est influencé par la présence de radicaux libres tel que OH° et par la température. En effet, cette période diminue lorsque la température augmente et/ou il y a présence de radicaux libres. Ces deux éléments favorisent les réactions d'initiation.

Enfin, il a été démontré dans la troisième partie de la revue bibliographique que la combustion du méthane en présence d'air suit un mécanisme complexe qui génère et consomme des radicaux hydroxyles. Dans la zone de réaction la concentration de radicaux OH° est maximale. Il est donc intéressant d'utiliser ces radicaux pour initier les réactions de dégradation du phénol. Étant donnée la courte demi-vie du radical hydroxyle, il semble évident qu'il faut optimiser le contact entre les eaux contaminées par le phénol et la flamme qui produit les radicaux hydroxyles.

Une nouvelle technologie est proposée. Cette technologie est basée sur le contact direct d'un effluent liquide avec une flamme d'un brûleur au gaz naturel selon un concept original. Les radicaux, la température élevée et l'oxygène présents dans la flamme de combustion deviennent disponibles pour oxyder les matières organiques présentes dans l'effluent.

Dans le prochain chapitre, le principe du nouveau procédé ainsi que les équations permettant la conception seront présentées.

2. CONCEPTION DU PROCÉDÉ D'OXYDATION RADICALAIRE D'EAUX USÉES CONTAMINÉES

2.1 PRINCIPE DE LA NOUVELLE TECHNOLOGIE

L'oxydation chimique peut être améliorée grâce au développement d'une nouvelle technologie basée sur l'utilisation d'un agent oxydant très puissant, les radicaux hydroxyles (OH°). Ces radicaux sont produits lors de la combustion du gaz naturel avec l'air.

Les radicaux tels que OH° , H° , O° , CH_3° sont quelques-uns des intermédiaires présents dans le mécanisme de réaction élémentaire d'une flamme de méthane-air. Il est proposé un nouveau procédé qui permet d'utiliser ces radicaux pour traiter des eaux usées contaminées avec des matières organiques en mettant la flamme de gaz naturel en contact direct avec l'effluent contaminé. Les radicaux libres formés par la flamme sont disponibles pour la destruction des composés organiques et, en même temps, la température élevée des fumées de combustion favorise l'oxydation simultanée de la matière organique par l'oxygène présent en excès.

2.2 EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Des expériences préliminaires ont été effectuées en utilisant l'isopropanol comme polluant pour simuler un effluent contaminé en matières organiques. Les concentrations initiales étaient de 40 000 mg/l; en 50 minutes, 15% de l'isopropanol est détruit pour un taux d'aération de 1.1 et 58% pour un taux d'aération de 1.8 (Figure 2.1). Le procédé utilisé était une colonne de combustion submergée avec un brûleur au gaz naturel d'une puissance d'environ 20 kW. Même si la solution polluée n'était pas en contact direct avec la flamme, la température relativement élevée et la présence de l'oxygène ont permis d'oxyder l'isopropanol. Le procédé était opéré en cuvette, la température variant de 25 à 70°C. Ces expériences ont montré qu'il y avait bien une dégradation de l'isopropanol à un taux beaucoup plus important que sa disparition due à l'évaporation (voir Figure 2.2).

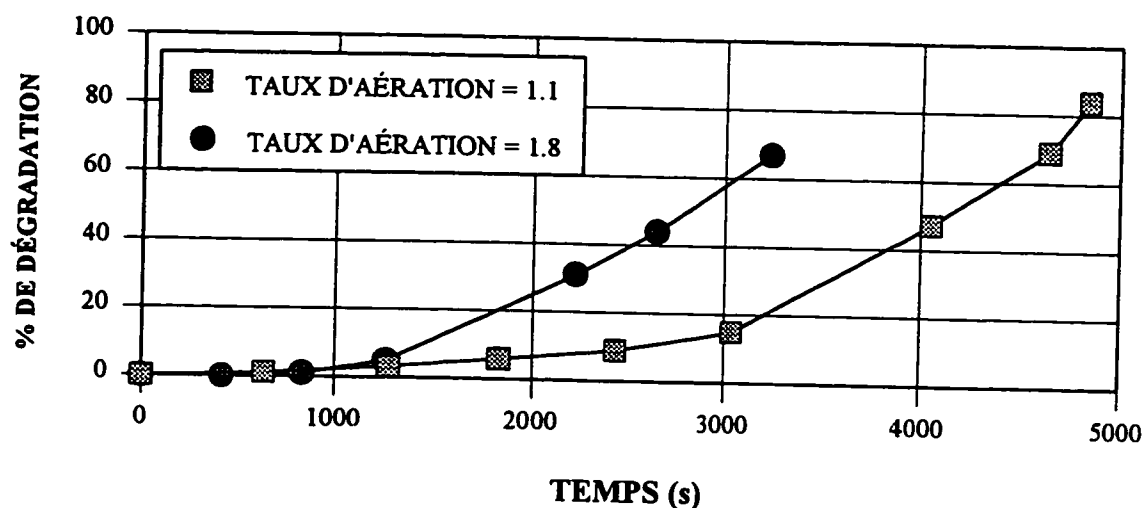


Figure 2.1 Dégradation de l'isopropanol en fonction du temps

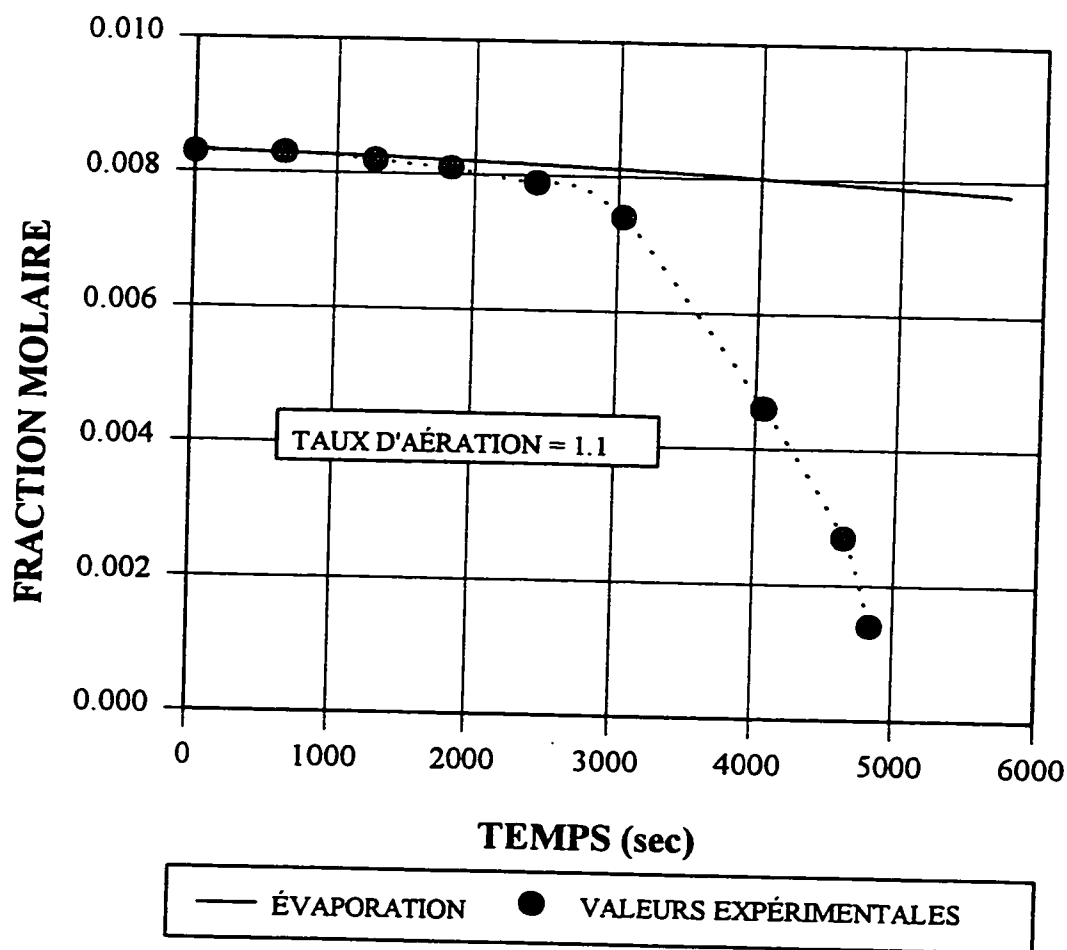


Figure 2.2 Fraction molaire de l'isopropanol en fonction du temps

2.3 TECHNOLOGIE PROPOSÉE

La technologie proposée est basée sur le contact direct de l'effluent liquide avec une flamme d'un brûleur au gaz naturel selon un concept original. Les radicaux et l'oxygène présents dans la flamme de combustion du gaz naturel deviennent disponibles pour oxyder les matières organiques présentes dans l'effluent. Une vue générale du

procédé de traitement par contact direct d'effluents liquides contaminés est présentée à la Figure 2.3. Ce procédé comprend principalement un brûleur, un réacteur et un séparateur gaz-liquide. Le liquide est injecté de façon à être en contact avec la flamme de combustion.

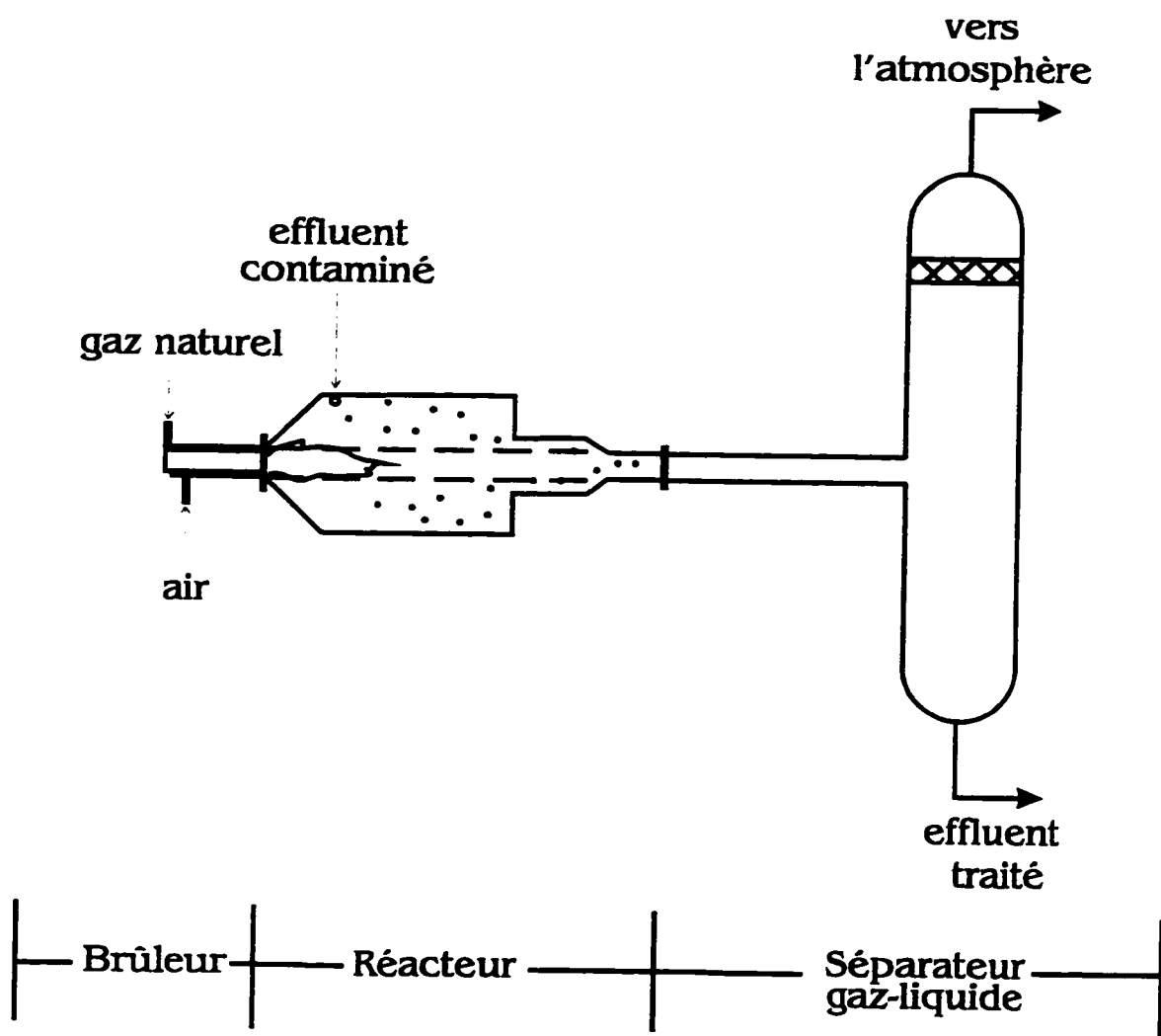


Figure 2.3 Vue générale de la technologie proposée

2.4 CALCULS DE L'UNITÉ EXPÉRIMENTALE

Un schéma complet du procédé est présenté à la Figure 2.4. Dans cette section, les calculs permettant le dimensionnement des unités tels que le réacteur, le séparateur et les deux réservoirs seront présentés. Le brûleur utilisé pour ce procédé a été conçu par la compagnie *Pillard Combustion* et est décrit dans la section 2.4.1.

2.4.1 BRÛLEUR

Le brûleur utilisé pour ce projet est un brûleur intensif de type contre-rotation développé par Gaz de France d'une puissance nominale sur PCS de 51.3 kW. Ce type de brûleur est notamment utilisé comme générateur de gaz chaud. On le retrouve dans les procédés d'incinération et de chauffage de liquide (direct ou indirect). Il a comme avantage sa grande stabilité de flamme dans un environnement où il existe une contre-pression importante ou encore où l'on retrouve de fortes variations de pression. Ce brûleur a été conçu de façon à développer une flamme de forte densité. Ces résultats ont été rendus possible grâce au mélange des plus turbulents amené par la configuration du brûleur.

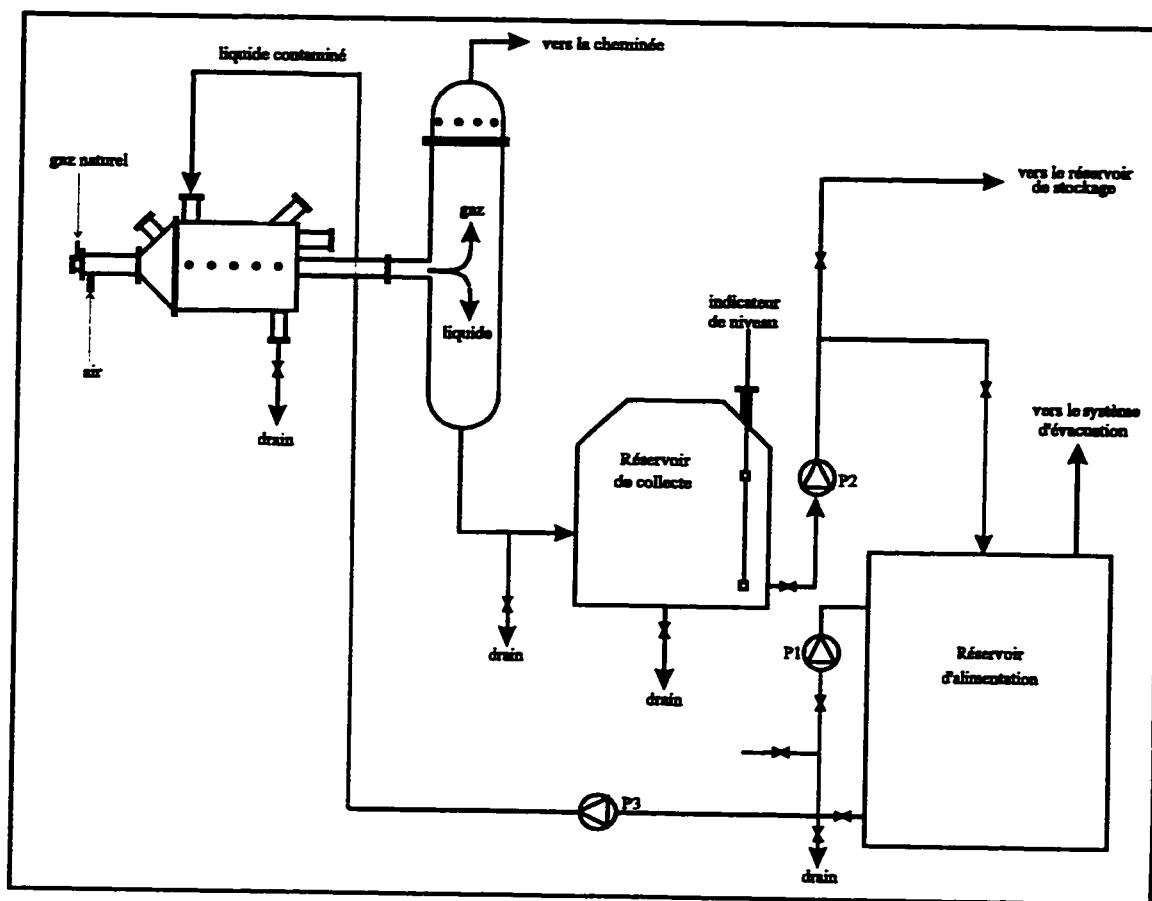


Figure 2.4 Schéma général de l'unité de traitement

Description du brûleur

Le brûleur possède deux composantes principales : la tête et le corps du brûleur (voir Figure 2.5 à la page 74). Les composantes de la tête du brûleur sont les suivantes:

- l'alimentation en gaz naturel
- la chambre de combustion
- la bougie d'allumage
- le détecteur UV
- le regard

Le gaz est alimenté à la tête du brûleur pour être ensuite injecté radialement dans la chambre de combustion. On introduit tangentiellement, en aval, l'air de combustion dans deux directions opposées. Cependant, on retrouve l'entrée d'air de combustion sur le corps du brûleur. La bougie d'allumage est placée sur la plaque supérieure de la tête du brûleur. Elle produit un arc électrique permettant l'allumage direct du brûleur.

Le détecteur UV est lui-aussi monté sur la plaque supérieure de la tête du brûleur. Le détecteur UV s'assure d'une présence de flamme lorsque l'on alimente le brûleur en gaz naturel. À l'aide d'un relais de supervision de flamme, il coupera l'ouverture des

vannes à gaz s'il détecte la perte de la flamme. Comme la radiation de la flamme peut être très importante, il est nécessaire de refroidir le détecteur UV: ce qui est fait sur ce brûleur à l'aide d'air de combustion. En plus d'assurer un refroidissement du détecteur UV, cet air de combustion, que l'on achemine de l'admission d'air au brûleur au tube de visée du détecteur, empêche toute poussière ou humidité d'obstruer la vue du détecteur.

Toujours sur cette plaque supérieure de la tête du brûleur, on retrouve un regard pour l'observation de la couleur de la flamme.

Le corps du brûleur possède les composantes suivantes:

- la virole extérieure
- la conduite d'admission de l'air de combustion
- une couronne de réfractaire
- une bride de montage brûleur - enceinte thermique

À l'extrémité de la virole réfractaire, en aval de la chambre de combustion, on retrouve une couronne en réfractaire aidant à stabiliser la flamme ainsi qu'à protéger les parties métalliques du brûleur dans cette région car les produits de combustion sortent du brûleur à des températures très élevées.

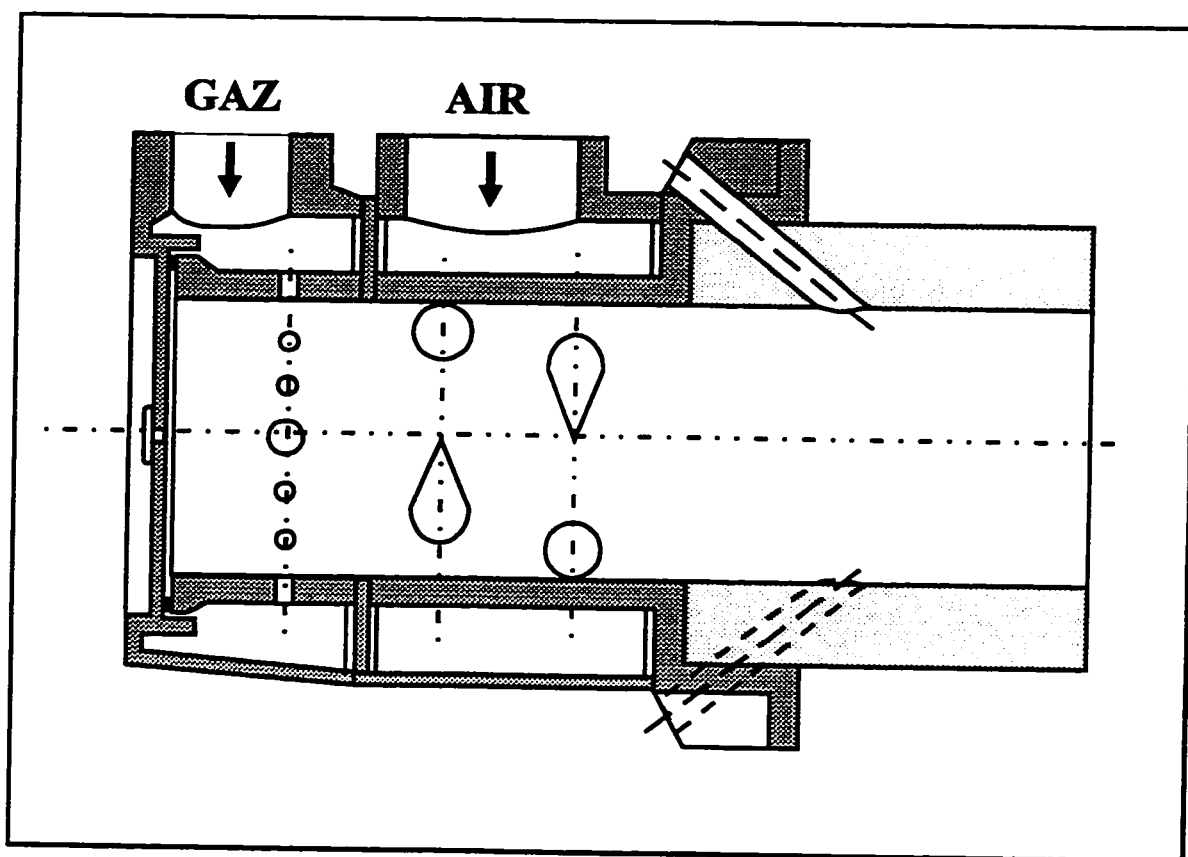


Figure 2.5 Schéma de principe du brûleur à contre-rotation

2.4.2 RÉACTEUR

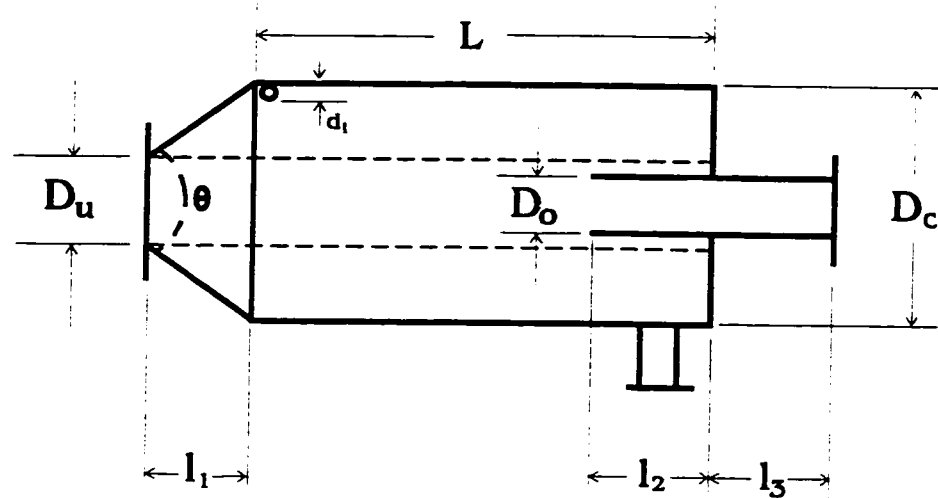
Les radicaux hydroxyles sont produits lors de la combustion du gaz naturel. Il faut utiliser au maximum la présence de ces radicaux produits par la flamme dans le but d'initier les réactions de dégradation des phénols présents dans la phase aqueuse. Une façon de mettre en contact une flamme et un liquide est de permettre au liquide de s'écouler à l'intérieur d'un réacteur de façon à créer une cavité où le développement

d'une flamme serait possible. Cette cavité devrait être stable quelque soit le débit de liquide alimenté. La perte de charge du nouveau système devrait être comparable à celle lorsque la flamme passe à travers un stabilisateur. Pour ce faire, on utilise un réacteur dont la forme s'inspire de celle d'un hydrocyclone.

Hydrocyclone

L'hydrocyclone a été introduit après la deuxième guerre mondiale comme nouveau procédé pour séparer les particules solides d'un liquide ayant une densité différente. L'action centrifuge permet la séparation de ces deux constituants. Dans le présent projet, le liquide à traiter est injecté à grande vitesse à l'intérieur de l'hydrocyclone; le plus près possible de la flamme qui se développe au centre de l'hydrocyclone. La forme de l'hydrocyclone va permettre au liquide de s'écouler sur la paroi selon un patron d'écoulement hélicoïdale et ainsi créer une cavité stable où la flamme va pouvoir se développer. Les principaux paramètres à évaluer sont montrés à la Figure 2.6.

Opéré dans certaines conditions, il apparaît dans l'axe central de l'hydrocyclone, une cavité, où il n'y a pas de liquide (représenté en pointillé dans la figure 2.6) [51]. Ce phénomène est important puisque c'est dans cette cavité sans liquide que la flamme de combustion du gaz naturel sera placée. C'est la rotation du liquide sur la paroi de l'hydrocyclone qui crée cette cavité central.



- D_c : Diamètre de la partie cylindrique de l'hydrocyclone.
 D_o : Diamètre du tuyau de trop plein.
 D_u : Diamètre d'entrée de la flamme.
 d_i : Diamètre de l'alimentation en liquide.
 L : Longueur de la partie cylindrique de l'hydrocyclone.
 l_1 : Longueur de la partie conique.
 l_2 : Longueur du tuyau de trop plein à l'intérieur de l'hydrocyclone.
 l_3 : Longueur du tuyau à la sortie de l'hydrocyclone.
 θ : Angle d'ouverture de la partie conique de l'hydrocyclone.

Figure 2.6 Hydrocyclone

Si l'hydrocyclone communique avec l'atmosphère, la cavité se remplit d'air, sinon il se remplit de vapeur et de gaz qui étaient dissous dans le liquide. Dans le présent projet, la cavité se remplira de fumées de combustion. Le diamètre de cette cavité est généralement constant sur toute la longueur de l'hydrocyclone. Lorsque l'hydrocyclone est placé horizontalement, tout le liquide sort par le tuyau de trop plein (D_o); le débit de liquide à l'autre extrémité est donc nul. En outre, le diamètre de la cavité est plus large [52].

Cette cavité est due essentiellement au mouvement de rotation (vortex) de l'eau dans l'hydrocyclone. Donc, le vortex doit être stable pour que la cavité soit stable. Une condition de stabilité du vortex est que l'accélération centrifuge à la périphérie du cyclone doit être plus grande que l'accélération due à la gravité. Cette condition peut être exprimée par l'équation empirique suivante [53]:

$$v_i > \frac{0.27 g^{0.5} R_c^{1.5}}{r_i} \quad (1)$$

et

$$v_i = \frac{Q_L}{\pi r_i^2} \quad (2)$$

v_i : vitesse moyenne de l'eau dans le tuyau d'entrée,

g : accélération gravitationnelle,

R_c : rayon de la partie cylindrique de l'hydrocyclone,

r_i : rayon du tuyau d'entrée de l'eau,

Q_L : débit d'eau alimenté au réacteur.

La distribution de la pression sur les parois de l'hydrocyclone permet de calculer la perte de charge dans un hydrocyclone peu importe sa grandeur. Cette pression est fonction de la vitesse tangentielle et du rayon [54]:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{\rho v^2}{r} \quad (3)$$

En utilisant la relation empirique de la vitesse angulaire, $Vr^n = \text{Constante}$, et en intégrant l'équation (3) de R_o à R_c , on obtient l'équation suivante [54]:

$$\Delta P = \frac{\rho_L v_i^2 \alpha^2}{2} \frac{\left[\left[\frac{D_c}{D_o} \right]^{2n} - 1 \right]}{n} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{3.7 d_i}{D_c} \quad (5)$$

α : vitesse périphérique / vitesse moyenne à l'entrée,

ΔP : perte de charge de l'hydrocyclone,

ρ_L : densité de l'eau à l'entrée,

d_i : diamètre du tuyau d'entrée de l'eau,

D_o : diamètre du tuyau de trop plein,

n : exposant dans la relation de la vitesse angulaire $Vr^n = \text{cst}$.

Pour les hydrocyclones, la valeur normale de n est de l'ordre de 0.8.

Le diamètre de la partie cylindrique de l'hydrocyclone (D_c) et le diamètre d'entrée d'eau (d_i) sont choisis en fonction de l'équation (1), sachant qu'un débit maximal de 600 kg/h ($1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$) d'eaux usées sera traité.

$$Q_L = 1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$d_i = 0.002 \text{ m},$$

$$D_c = 0.3048 \text{ m},$$

Des valeurs typiques pour la conception d'un hydrocyclone permettent de connaître

les valeurs de D_o et l_2 [54]:

$$D_o = D_c / 5,$$

$$l_2 = D_c / 3.$$

Le diamètre d'entrée de la flamme, D_u , est imposé par le diamètre extérieur de la couronne réfractaire du brûleur puisque celle-ci doit pénétrer à l'intérieur de l'hydrocyclone. Le diamètre de la couronne réfractaire est de 15.24 cm (6"); alors, la valeur de D_u est la suivante:

$$D_u = 15.875 \text{ cm (6.25")},$$

L'angle du cône de l'hydrocyclone semble être l'aspect de la conception le moins bien défini. L'angle utilisé varie normalement entre 9° à 30° [53]. Par contre, un angle plus grand conduit à un plus large diamètre de la cavité, ce qui est un avantage pour le procédé. Mais un angle trop grand déstabilise le vortex. Donc un angle de 60° est choisi pour cet hydrocyclone.

Il est possible de calculer le débit de fumées à l'intérieur de l'hydrocyclone en sachant que le brûleur utilisé dans le procédé a une puissance d'environ 50 kW et en posant un taux d'aération de 1.5.

à 1000°C et 1 atm

$$Q_f = 9.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{sec}$$

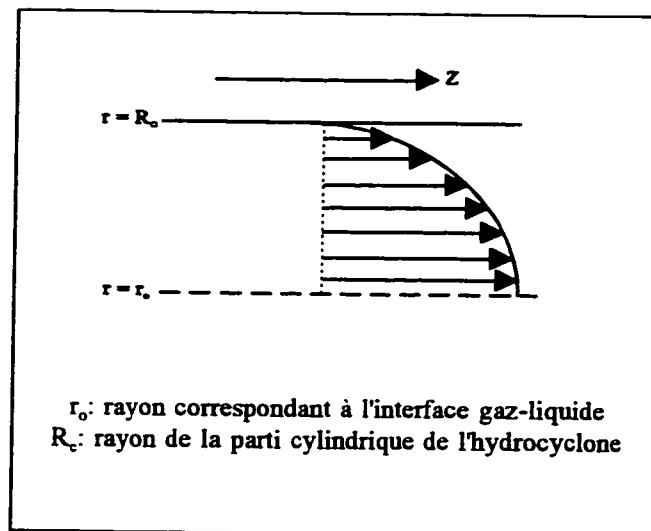
$$v_f = 1.3 \text{ m/sec}$$

v_f : vitesse de la fumée dans l'hydrocyclone vide.

On peut connaître la longueur de l'hydrocyclone, L , en calculant la longueur nécessaire pour que l'eau passe de 20°C (température de l'effluent à l'entrée) à 60°C . Pour ce faire, chaque composante du système diphasique liquide-gaz (eau à traiter et fumées de combustion) est considérée séparément.

ÉCOULEMENT LIQUIDE

Le liquide s'écoule sur la paroi de l'hydrocyclone avec une épaisseur Δr selon l'axe central. La composante de vitesse angulaire (v_θ) est importante due au vortex. Cependant, pour simplifier les calculs, les écoulements angulaire (v_θ) et radial (v_r) sont négligés.



Hypothèses : - régime permanent,

- vitesse du liquide selon l'axe central, $v_{zL} = f(r)$,

- $v_r = v_\theta = 0$.

ÉQUATION DE MOUVEMENT :

$$0 = \frac{\mu_L}{r} \frac{\partial \left(\frac{r}{\partial r} v_{zL} \right)}{\partial r} \quad (6)$$

Conditions frontières :

- à $r = r_o$, $v_{zL} = v_{zG}$

- à $r = R_c$, $v_{zL} = 0$.

ÉCOULEMENT GAZEUX

Les fumées de combustion sont au centre de l'hydrocyclone. Les écoulements radial et angulaire sont négligés.

Hypothèses : - régime permanent,

- vitesse du gaz selon l'axe central, $v_{zG} = f(r)$,

- $v_r = v_\theta = 0$.

ÉQUATION DE MOUVEMENT :

$$0 = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\mu_G}{r} \frac{\partial \left(r \frac{\partial v_{zG}}{\partial r} \right)}{\partial r} \quad (7)$$

Conditions frontières :

$$\text{- à } r = 0, \quad v_{zG} = v_f$$

$$\text{- à } r = r_o, \quad v_{zG} = v_{zL}.$$

Les équations différentielles (6) et (7) donnent les équations suivantes lorsqu'elles sont intégrées:

$$v_{zG} = \frac{(P_L - P_o) r^2}{4 L \mu_G} + v_f \quad (8)$$

$$v_{zL} = K \ln \left(\frac{r}{R_c} \right) \quad (9)$$

$$K = \frac{(P_L - P_o) r_o^2}{4 L \mu_L \ln \left(\frac{r_o}{R_c} \right)} + \frac{v_f}{\ln \left(\frac{r_o}{R_c} \right)} \quad (10)$$

Pour résoudre ces équations, on doit connaître la valeur de r_o (interface gaz-liquide). On trouve cette valeur en sachant que le taux de cisaillement du liquide (τ_{RZL}) égale le taux de cisaillement du gaz (τ_{RZG}) à l'interface (à $r = r_o$).

$$\tau_{RZ} = -\mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (11)$$

$$\tau_{RZL} = -\mu_L \frac{\left[v_f + \frac{(P_L - P_o) r_o^2}{4 L \mu_G} \right]}{r \ln \left(\frac{r_o}{R_c} \right)} \quad (12)$$

$$\tau_{RZG} = -\frac{r}{2} \frac{(P_L - P_o)}{L} \quad (13)$$

Donc, lorsque $\tau_{RZL} = \tau_{RZG}$, on trouve $r_o = 10.5$ cm. La nouvelle vitesse des fumées dans l'hydrocyclone est calculée à partir de la valeur de r_o .

$$v_f = 2.75 \text{ m/s}$$

La vitesse moyenne de liquide est trouvée de la façon suivante:

$$\langle v_z \rangle = \frac{\int \int (v_z r dr d\theta)}{\int \int (r dr d\theta)} \quad (14)$$

En intégrant, on trouve $\langle v_{zL} \rangle = 0.07 \text{ m/s}$

Le transfert de chaleur entre le liquide et le gaz se fait par convection et radiation et peut être décrit par l'équation suivante:

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{q_{TOT} A_i}{m_L C p_L} \quad (15)$$

où $q_{TOT} = q_c + q_r$

$$q_c = h (T_1 - T_2)$$

$$q_r = \sigma \varepsilon (T_1^4 - T_2^4)$$

$$A_i = 2\pi r_o$$

T_1 : température de la flamme (1000°C)

T_2 : température moyenne du liquide (40°C)

h : coefficient de transfert de chaleur (W/m²/°C)

Le coefficient de transfert de chaleur est calculé selon l'équation de Petukhov suivante pour un écoulement complètement turbulent dans un tube lisse:

$$Nu_d = \frac{(f/8) Re_d Pr}{1.07 + 12.7 (f/8)^{1/2} (Pr^{2/3} - 1)} \left(\frac{\mu_b}{\mu_w} \right)^{0.11}$$

où $Nu_d = h \times d_{\text{équ}} / k$

$$f = (1.82 \times \log_{10} Re_d - 1.64)^{-2}$$

Les propriétés physiques sont évaluées à $T_f = (T_w + T_b) / 2$

À partir de l'équation (15), on obtient l'équation suivante :

$$T_{L2} - T_{L1} = \frac{q_{TOT} A_i L}{\langle v_{zL} \rangle \pi (R_c^2 - r_o^2) \rho_L C p_L} \quad (16)$$

$T_{L1} = 20^\circ\text{C}$ (Température de l'eau à l'entrée de l'hydrocyclone)

$T_{L2} = 60^\circ\text{C}$ (Température désirée à la sortie de l'hydrocyclone)

À l'aide de l'équation (16), il est maintenant possible de connaître la longueur de la partie cylindrique de l'hydrocyclone nécessaire pour que la température du liquide augmente d'environ 40°C .

Un bilan de chaleur dans les mêmes conditions permet de connaître la longueur nécessaire pour que la température de l'effluent liquide en contact avec les fumées de combustion augmente de 20°C à partir de la sortie de l'hydrocyclone jusqu'à l'entrée du séparateur, L_{h-s} .

$$L_{h-s} = 38 \text{ cm (15")}$$

$$L_{h-s} = l_3 + l_4$$

on pose $l_3 = 15.25 \text{ cm (6")}$

$l_4 = 17.75 \text{ cm (7")}$ (voir séparateur)

Les valeurs obtenues pour le dimensionnement de l'hydrocyclone sont présentés au Tableau 2.1. La deuxième colonne représente les valeurs obtenues par calculs. Les valeurs de la troisième colonne sont des valeurs standard se rapprochant le plus des valeurs calculées.

Tableau 2.1 : Dimensions de l'hydrocyclone

PARAMÈTRES	(cm)	(pouce)
D_u	15.9	6 ¼
D_c	30.5	12
D_o	6.1	2
d_i	0.2	---

Tableau 2.1 (suite) : Dimensions de l'hydrocyclone

PARAMÈTRES	(cm)	(pouce)
L	50	20
l_1	12.6	5
l_2	10.2	4
l_3	15.25	6

$$\theta = 60^\circ$$

$$r_o = 10.5 \text{ cm}$$

$$\langle v_{zL} \rangle = 0.07 \text{ m/s}$$

Le diamètre d'entrée de l'eau a été choisi à 0.2 cm pour respecter la condition de stabilité du vortex et de la cavité. Ce diamètre a été choisi petit pour permettre au liquide d'entrer à grande vitesse dans l'hydrocyclone. Ainsi, pour un débit de 600 kg/h, la vitesse du liquide à l'entrée de l'hydrocyclone est de 53 m/s. Vue la difficulté d'utiliser un tuyau standard ayant un diamètre de 0.2 cm et le faible débit délivré par la pompe d'alimentation de l'effluent contaminé (340 kg/h), un atomiseur diphasique sera utilisé pour évaluer la faisabilité du procédé à traiter des eaux usées contaminées par le phénol.

Le rapport L/D_c est de 1.6. Cette valeur tombe dans l'intervalle de 0.67 à 2.0 rencontré lors de la conception d'un hydrocyclone [54]. Des fenêtres en quartz trempé sont prévues afin de visualiser le comportement de la flamme à l'intérieur de l'hydrocyclone.

2.4.3 SÉPARATEUR

À la sortie du réacteur, la phase liquide doit être séparée de la phase gazeuse. Les principaux paramètres à évaluer sont les suivants (Figure 2.7):

D : diamètre du séparateur,

d : diamètre du tuyau d'entrée du séparateur,

H_d : hauteur de désengagement,

H_L : hauteur de liquide,

l₄ : longueur du tuyau qui relie l'hydrocyclone au séparateur.

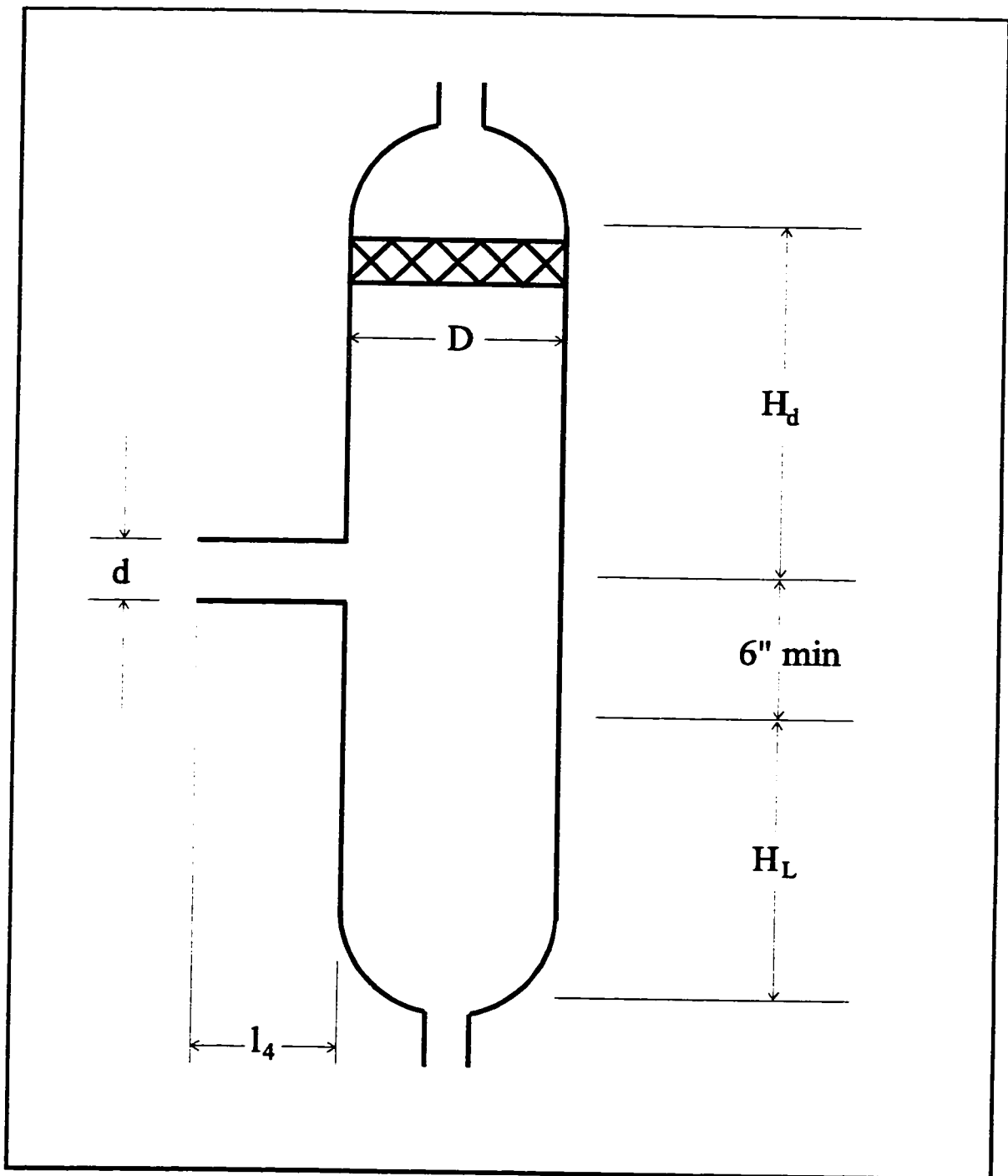


Figure 2.7 Séparateur gaz-liquide

Les équations pour la conception d'un séparateur vapeur-liquide sont les suivantes : [55]

Ces équations empiriques sont exprimées en unité anglosaxonne.

$$Q_C = Q_v \left(\frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$D = \left(\frac{V_C}{0.178 R_{dv}} \right)^{1/2} \quad (18)$$

$$H_L = \frac{0.17 Q_L t_s}{2} \quad (19)$$

où Q_C : débit de charge (pi^3/s)

Q_v : débit de la phase gazeuse (pi^3/s),

ρ_v : densité de la vapeur (lb/pi^3),

ρ_L : densité du liquide (lb/pi^3),

R_{dv} : constante = 0.3,

t_s : temps de séjour = 3.5 min,

Q_L : débit de liquide (gal/min),

D : diamètre du séparateur (pi),

H_L : hauteur de liquide dans le séparateur (pi).

Le diamètre d est donné par la valeur de D_o puisqu'il s'agit du prolongement du

tuyau entre l'hydrocyclone et le séparateur.

$$d = D_o = 6.1 \text{ cm}$$

La longueur l_4 a été calculée dans la section précédente par bilan de chaleur. Pour des raisons d'assemblage avec l'hydrocyclone, cette longueur est modifiée. La longueur l_4 passe de 17.75 cm (7") à 45 cm (18").

La hauteur de désengagement, H_d , est fixée à 35.5 cm. Cette valeur correspond à la hauteur de désengagement normale (30.5 cm) à laquelle est additionné l'espace nécessaire à un garnissage (5 cm). Les paramètres D et H_L sont calculés en utilisant les équations (17) à (19).

Les paramètres obtenus pour le dimensionnement du séparateur sont présentés au Tableau 2.2:

Tableau 2.2 : Dimensions du séparateur

PARAMÈTRES	(cm)	(pouce)
D	27	10
d	6.1	2
H_d	35.5	14
H_L	34.2	13 ½
l_4	45	18

2.4.4 RÉSERVOIRS

Deux réservoirs ont été prévus dans le procédé. Un réservoir d'alimentation et un réservoir de collecte. Les dimensions de ces deux réservoirs sont les suivantes:

Réservoir d'alimentation

Les dimensions de ce réservoir ont été calculées sachant qu'on doit traiter un débit maximal de 600 kg/h d'effluent contaminé pendant trois heures. Ce réservoir est fabriqué en acier inoxydable 316.

$$D_r = 1 \text{ m (39.4")}$$

$$H_r = 2.5 \text{ m (98.4")}$$

Réservoir de collecte

Le réservoir de collecte est un réservoir tampon. Ce réservoir est en polyéthylène revêtu d'une couche de fibres de verre afin d'augmenter la résistance de ce dernier à des températures supérieures à 70°C. Les dimensions de ce réservoir sont les suivantes :

$$D_r = 0.9 \text{ m (35.5")}$$

$$H_r = 2 \text{ m (77.5")}$$

2.5 SYSTÈME D'ALIMENTATION

La Figure 2.8 présente le système d'alimentation. Celui-ci permet de préparer des solutions de phénol de concentrations connues avec le moins de manipulation possible. En fait, le phénol est un produit toxique dont la limite d'exposition est de 5 ppm. Un baril de phénol liquéfié est relié à deux pompes branchées au réservoir d'alimentation. Une petite pompe volumétrique à déplacement positif est utilisée pour préparer les solutions de plus faible concentration (< 2000 ppm). Une plus grosse pompe, pompe P2 sur le schéma de procédé (Annexe) permet la préparation de solution plus concentrée en phénol et, éventuellement, l'alimentation d'un effluent réel provenant de l'industrie.

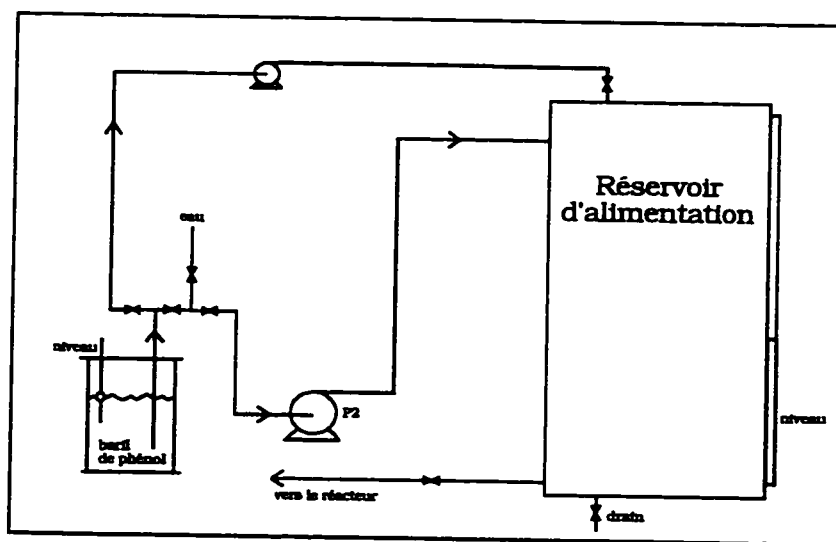


Figure 2.8 . Système d'alimentation du phénol au réservoir d'alimentation

Spécification du baril de phénol

Volume de la solution = 205 L

Produits constituant la solution = phénol et eau

Fraction massique du phénol = 0.891

Densité de la solution = 1062.78 g/L

Un niveau placé sur le réservoir d'alimentation permet de connaître le volume de la solution préparée. L'incertitude sur ce niveau est de 0.5 mm (400 mL). Des échantillons de la solution préparée sont analysés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Ces analyses permettent de connaître la concentration réelle de la solution d'alimentation.

2.6 MESURES DE SÉCURITÉ

Des mesures de sécurité ont été prises dans le but d'assurer la protection des opérateurs et le bon fonctionnement des équipements. Les principales mesures sont les suivantes:

- Des thermocouples de surface sont installés sur la paroi de l'hydrocyclone pour connaître la température et ainsi prévoir une surchauffe de l'enceinte du réacteur.
- Si la flamme est "soufflée", la pompe d'alimentation de l'effluent contaminé est arrêtée automatiquement.
- Des indicateurs visuels sur la cheminée permettent de connaître la position réelle du volet de la cheminée.
- Des événements sont installés sur les réservoirs d'alimentation et de collecte pour évacuer les vapeurs toxiques.
- Un bouton d'urgence est installé au niveau du plancher qui arrête tout le système.
- Des tests hydrostatiques seront effectués régulièrement pour s'assurer de la

résistance de la tuyauterie, des soudures et des joints.

La préparation des solutions de phénol ne présente pas de difficulté ou de danger particulier puisque cette étape requiert le minimum de manipulation (voir section alimentation).

Des masques à cartouches sont disponibles en tout temps lors des expériences, en cas de déversement. Les cartouches peuvent être utilisées lorsque la concentration de phénol est inférieure à 250 ppm. Des gants de néoprène permettent la manipulation de pièce ayant été en contact avec le phénol sans risquer le contact du phénol avec la peau. Le baril de phénol est placé dans une cuve de rétention qui permet de retenir le phénol si le baril venait à fendre ou à fuir.

2.7 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

La Figure 2.9 montre la disposition des thermocouples et des prises d'échantillonnage. Pour plus de détails, voir le schéma du procédé placé en annexe. La Figure 2.10 présente une vue générale du montage expérimental. On peut voir en premier plan le réservoir d'alimentation du liquide contaminé, le réservoir de collecte au centre et le réacteur au dessus. Au même niveau que le réacteur, à gauche, on peut distinguer le séparateur et à droite, le brûleur. La Figure 2.11 montre l'interface graphique de l'acquisition de données.

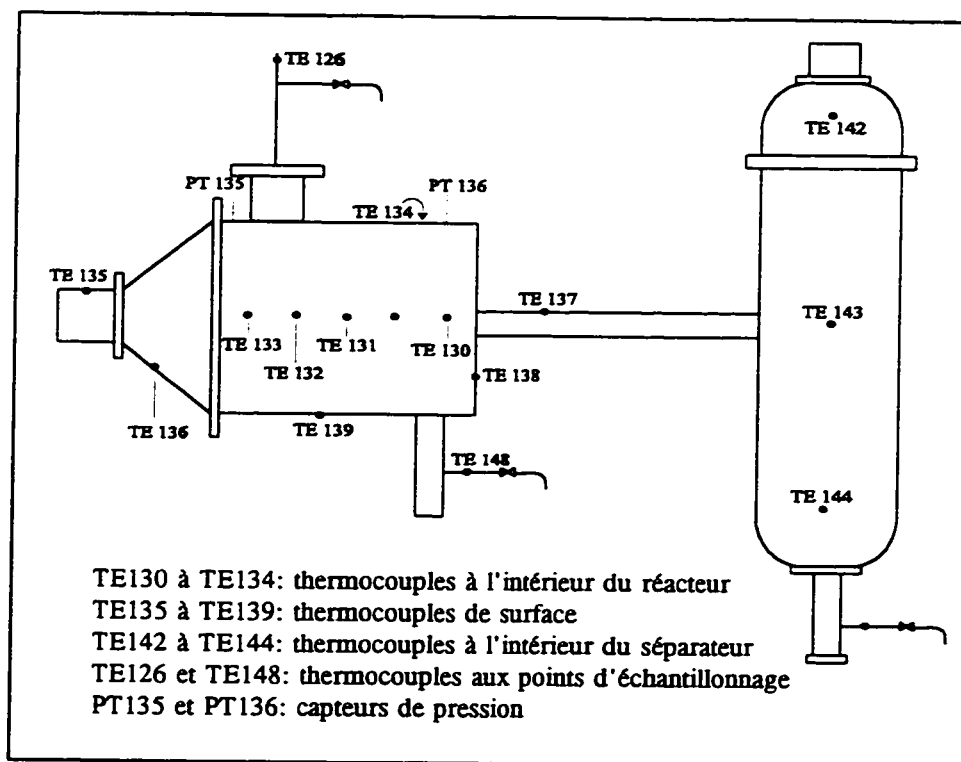
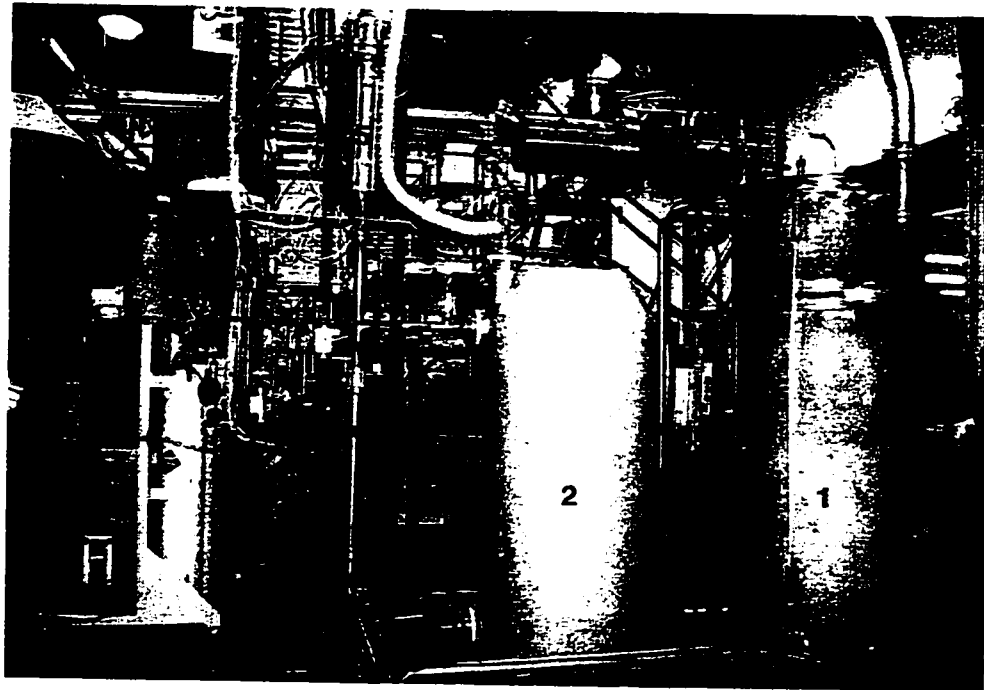


Figure 2.9 Position des thermocouples, capteurs de pression et prises d'échantillonnage sur le réacteur et le séparateur.



1. Réservoir d'alimentation
2. Réservoir de collecte
3. Réacteur
4. Brûleur
5. Séparateur

Figure 2.10 Montage expérimental

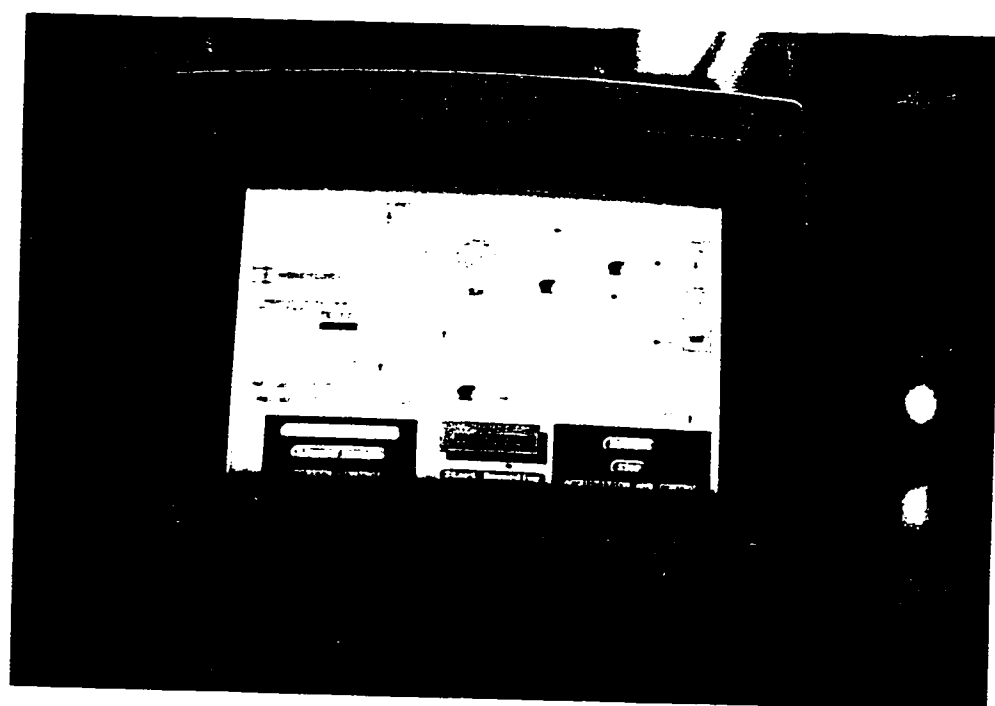


Figure 2.11 Interface graphique de l'acquisition de données

3. INSTRUMENTS ET APPAREILS DE MESURE

1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC)

Une colonne placée à l'intérieur de l'appareil permet la séparation des différents composés présents dans l'échantillon. Ce dernier est sous forme gazeuse dans l'appareil de mesure. Lorsque l'échantillon de gaz est injecté dans la colonne, un gaz inerte, appelé aussi gaz porteur, transporte l'échantillon à travers la colonne. C'est un garnissage ou une mince couche capillaire à l'intérieur de la colonne qui retarde la vitesse des différents constituants du gaz selon leur affinité avec l'absorbant. Un détecteur est installé à la sortie de la colonne et permet l'analyse du gaz. La détection des phénols se fait à l'aide de pics enregistrés. Chaque pic correspond à un des composés présents dans l'échantillon (Figure 3.1). La surface sous un pic est proportionnelle à la concentration du composé détecté à cet endroit. La détection par ionisation de flamme (FID) est utilisée pour analyser l'échantillon. Cette méthode de détection consiste en une flamme de mélange air-hydrogène polarisée dans un champ électrostatique. La flamme ionise les composés combustibles présents dans l'échantillon. Les ions produits (principalement des composés contenant du carbone) sont collectés aux électrodes et permettent de créer un courant.

Appareil : GC 5890 série II de Hewlett Packard

Colonne : colonne capillaire NUKOL

Gaz porteur : Hélium

Débit d'hélium à l'intérieur de la colonne : 2.1 mL/min

Détecteur : FID (détecteur par ionisation de flamme)

Pression de la colonne : 17.23 kPa (2.5 psig)

Split/splitless : 100:1

Température d'analyse : 180 °C

Durée de l'analyse : 12 minutes

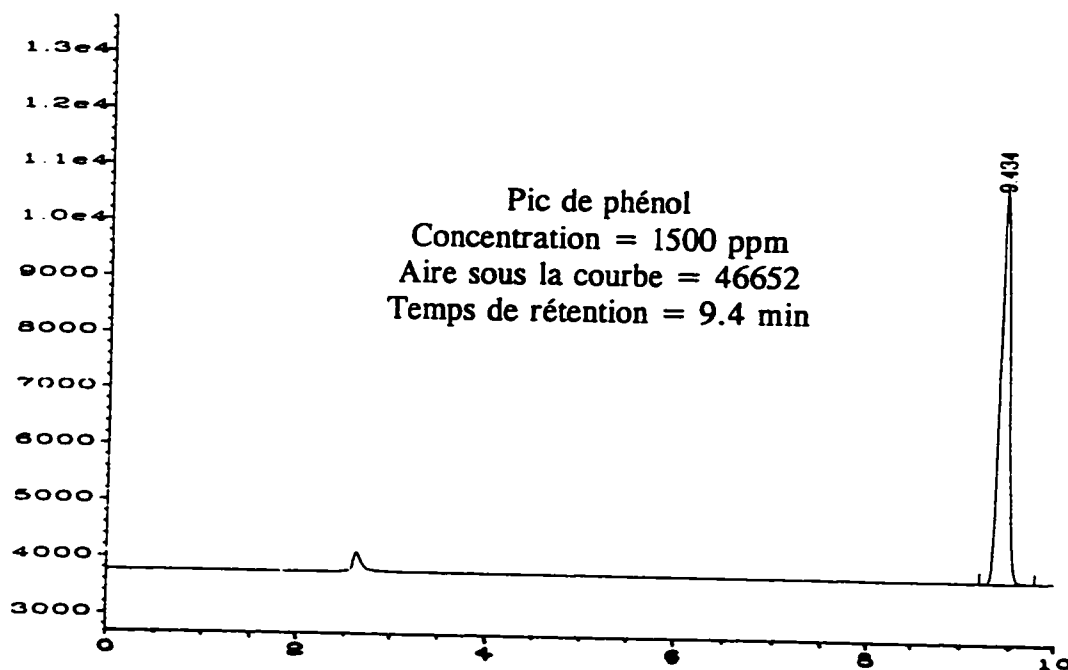


Figure 3.1 Exemple d'un chromatogramme

Préparation des échantillons

Aucune préparation n'est requise pour cette analyse mais le nombre d'injections peut être limité par la présence de l'eau dans les échantillons. En effet, l'eau peut affecter l'absorbant à l'intérieur de la colonne et diminuer l'efficacité de la colonne à séparer les composés présents dans l'échantillon.

Calibration de l'appareil

Des injections de plusieurs solutions de concentrations connues ont permis de vérifier la linéarité entre la concentration et l'aire sous un pic. Les résultats suivants ont été obtenus:

Tableau 3.1 : Résultats obtenus par l'analyse avec un GC

Concentration (ppm)	nombre d'injection	Aire moyenne	erreur relative (%)
6.42	34	235	6
57	23	1970	3
266	27	9959	3
1500	26	53553	5
1939	26	69092	4
3000	27	105820	5

La courbe de la Figure 3.2 montre bien la relation linéaire entre la concentration et l'aire sous le pic. Lors de l'analyse des échantillons par le GC, des solutions étalons de concentrations connues sont injectés. Ces étalons permettent d'évaluer la concentration dans les échantillons. En effet, ces étalons sont préparés pour que la concentration de ceux-ci soit la plus proche possible de la concentration des solutions inconnues.

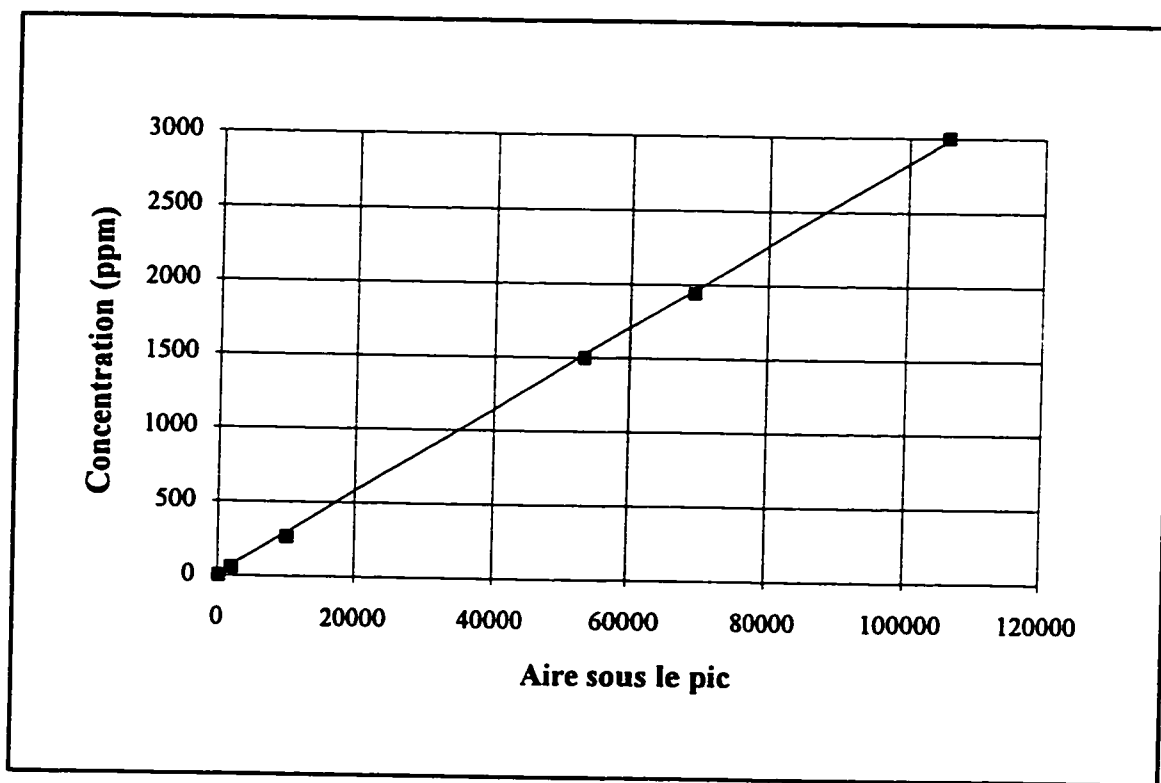


Figure 3.2 Graphique de la concentration en fonction de l'aire sous le pic (GC)

Pour une faible concentration, il faut s'assurer que le pic du soluté soit

significativement différent de la ligne de base. En injectant seulement le solvant, l'eau dans le présent projet, on peut mesurer la hauteur du bruit dans la région où le pic du soluté est détecté normalement. Le tableau 3.2 présente les données pour le calcul de la limite de détection.

Tableau 3.2 : Données pour le calcul de la limite de détection

Concentration (ppm)	nombre d'injection	Hauteur moyenne	écart-type
0	11	4.09	0.16
6.42	3	34	8.54

En vérifiant le test statistique de deux moyennes, il est possible de comparer le signal moyen de la concentration de 0 ppm de phénol avec le signal moyen de la concentration de 6.42 ppm et s'assurer que ces deux moyennes sont significativement différentes. L'équation suivante permet de connaître l'intervalle autour de la moyenne du signal de la concentration de 0 ppm pour une population plus petite que 30 suivant une loi normale.

$$Intervalle = \pm t_{v, \alpha/2} \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}$$

$t_{v, \alpha/2}$: distribution de student

v : grandeur de l'échantillon = $n_1 + n_2 - 2$

$\alpha/2$: intervalle de confiance (95 %)

indice 1 : données sur l'analyse du bruit

indice 2 : données sur l'analyse de l'échantillon de 6.42 ppm

Ainsi, l'intervalle autour du signal moyen du bruit est de 10.7. Le signal maximum pour que celui-ci soit confondu au bruit est de 14.8. Ce signal correspond à une concentration de 2.8 ppm.

L'avantage de cette méthode d'analyse pour connaître la concentration de phénol dans l'effluent liquide est d'avoir un temps d'analyse relativement court (12 minutes). Cependant, à long terme, la dégradation de la colonne due à la présence de l'eau dans l'échantillon peut affecter la fiabilité des analyses. En plus, lorsque le procédé traitera des effluents industriels, l'analyse sera beaucoup plus complexe. En effet, l'appareil doit pouvoir analyser une multitude de composés organiques pouvant être présents dans les eaux usées contaminées. En vue de pallier à ces inconvénients, un protocole d'analyse développé en utilisant la chromatographie en phase gazeuse suivit d'une analyse par spectrométrie de masse facilitera l'analyse des échantillons. Cette méthode d'analyse permettra aussi de connaître les intermédiaires qui pourraient être formés lors de la dégradation du phénol. Cette technique d'analyse plus efficace et plus fiable est présentée dans la section suivante.

2- analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une analyse par spectrométrie de masse (GCMS)

Les composés présents dans un échantillon sont séparés grâce à la chromatographie en phase gazeuse (voir explication plus haut). Les composés sortant de la colonne entrent dans un spectromètre de masse. Ce dernier produit, sépare et détecte les ions en phase gazeuse de polarité positive et négative. Puisque les molécules sont normalement neutres, elles doivent être ionisées dans le spectromètre. L'ionisation d'une molécule amène une série de réactions spontanées de décomposition ou de fragmentation qui produisent des ions additionnels. Tous ces ions sont détectés et produisent un spectre de masse. La plupart des substances ont un spectre unique ou distinctif; alors chaque substance peut être identifiée par son spectre de masse. Pour obtenir un spectre d'un composé quelconque, celui-ci doit être vaporisé, ionisé et ensuite décomposé ou fragmenté. Les ions produits doivent être, par la suite, séparés et détectés. Ainsi, le spectromètre de masse comprend quatre composantes majeures pour accomplir son analyse : (a) un système d'alimentation pour la vaporisation (pression entre 10^{-4} et 10^{-7} torr et température plus grande que 300°C), (b) une source qui sert à ioniser le composé, (c) une méthode d'analyse de masse et (d) un détecteur.

appareil : GC 5890 série II et détecteur de masse 5971A de Hewlett Packard

colonne : colonne capillaire HP-1

gaz porteur : Hélium

détecteur : spectromètre de masse

pression de la colonne : 55.14 kPa (8 psig)

Programmation de température d'analyse : 50 °C pendant 3 minutes

augmente la température de 8°C/min

120 °C pendant 1 minute

durée de l'analyse : 12.75 minutes

Préparation des échantillons

Pour éviter les problèmes reliés à la présence d'eau dans les échantillons, une extraction en phase solide (résine de styrène-divinylbenzène, tube ENVI-Chrom P SPE) pour récupérer les phénols de la phase aqueuse est utilisée. L'extraction se fait à l'aide d'une chambre à vide. Cette chambre permet d'avoir un vide d'environ 35 kPa.

Conditionnement de la résine

- 6 mL de méthyl t-butyl éther
- 6 mL de méthanol
- 6 mL d'eau déionisée

Le garnissage ne doit pas sécher entre chaque lavage ou avant l'ajout de l'échantillon.

Ajout de l'échantillon:

- Ajout maximal de 100 mL d'échantillon en phase aqueuse

Si l'échantillon contient des particules, une préfiltration est nécessaire. Le pH de la solution aqueuse doit être d'environ 2.5 pour favoriser l'extraction.

Séchage

- Séchage de l'échantillon pendant 2 minutes

Extraction du phénol

- Ajout de 200 μ L de méthanol
- Ajouter du méthyl t-butyl éther jusqu'à avoir 5 mL de solution
- Ajouter du Na_2SO_4 dans la solution et laisser reposer 15 minutes afin de permettre l'absorption complète de l'eau résiduelle
- Filtrer la solution et recueillir le filtrat dans une fiole jaugé de 5 mL
- Jauger à 5 mL en évaporant le solvant à jet doux d'azote comprimé.

Des tests de reproductibilité de la méthode d'extraction ont été effectués et les résultats sont présentés dans le tableau 3.3. Ainsi, trois extractions de 2.5 ppm de phénol dans l'eau ont été réalisées dans les mêmes conditions d'opération à l'aide de la chambre à vide. La reproductibilité du pourcentage de récupération du phénol est bonne compte tenue de l'erreur expérimentale.

Tableau 3.3 : Reproductibilité du pourcentage de récupération du phénol de la phase aqueuse

solution	Aire moyenne mesurée par le GCMS	% de récupération
étalon	1120590	-----
no 54	995188	88.8
no 55	1009858	90.1
no 56	973332	86.9

Lors des analyses des échantillons de concentration inconnue par le GCMS, une solution étalon est aussi analysée. Le résultat de la récupération du phénol de la solution étalon est utilisé pour l'ensemble des analyses.

Le domaine de concentration en phénol que peut absorber les cartouches utilisées pour les extractions est de 0 à 10 ppm environ. Au delà de 10 ppm, le risque de saturer les cartouches est très élevé. Ainsi, lorsque la concentration est élevée, il est nécessaire d'effectuer des dilutions pour éviter ce problème. On peut observer une linéarité entre

la concentration et l'aire sous les pics sur le graphique suivant.

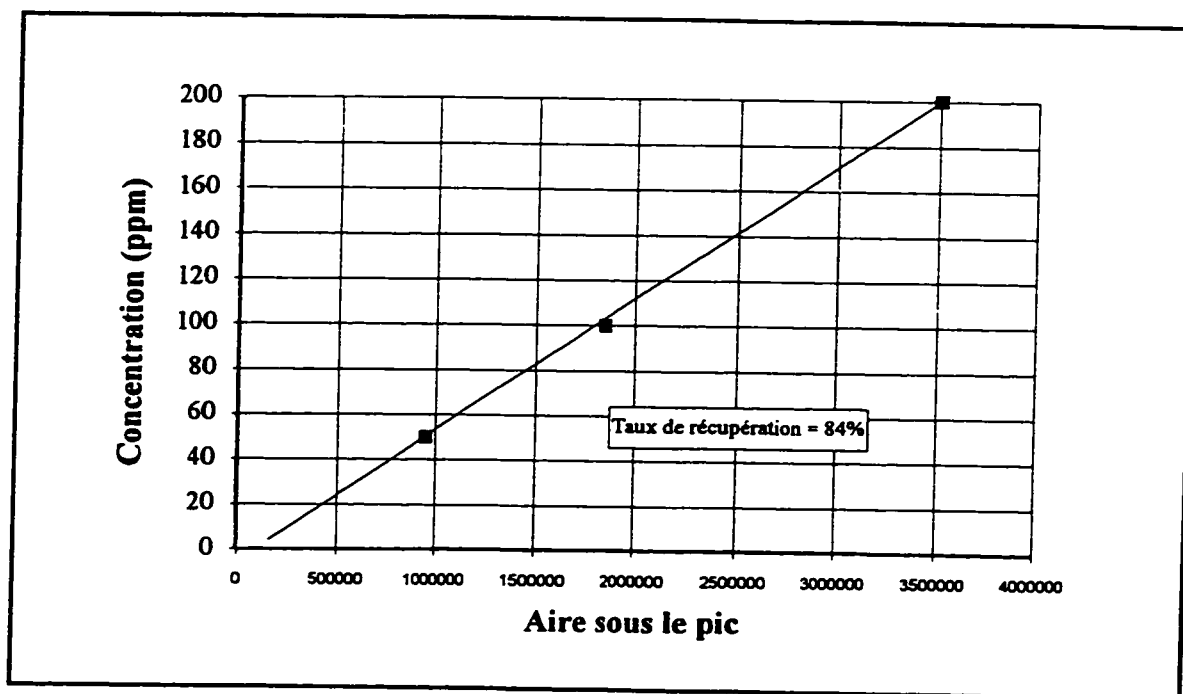


Figure 3.3 Graphique de la concentration en fonction de l'aire sous le pic (GCMS)

3- analyse des produits de combustion à l'aide de cellules électrochimiques (LAND)

Le LANDCOM™ 6500 est un appareil qui permet de mesurer rapidement la concentration des produits de combustion, tels que CO, NO₂, NO, SO₂ et O₂. Ces mesures sont effectuées à l'aide de cellules électrochimiques. La précision de l'appareil est de 1 % pour les lectures données par la cellule d'oxygène et de 4 % pour les autres lectures. La concentration de CO₂ est calculée par le LAND. Cet appareil permet aussi

de mesurer la température du gaz au point d'échantillonnage à l'aide d'un thermocouple de type K.

La concentration de CO_2 est calculée à partir de l'équation suivante:

$$\text{CO}_2 = \frac{\text{CO}_{2 \text{ max}} (20.9 - \text{O}_2)}{20.9}$$

$\text{CO}_{2 \text{ max}} \approx 12.1 \%$ lorsque le combustible utilisé est le gaz naturel et que la combustion est complète et stoechiométrique

Une trappe à eau doit être utilisée pour que les fumées soient sèches lors de l'analyse. Toutes les concentrations sont données sur une base sèche. Pour convertir en base humide on utilise la formule suivante:

$$(\text{ppm})_{\text{humide}} = (1 - \text{H}_2\text{O}/100) (\text{ppm})_{\text{sec}}$$

où $\text{H}_2\text{O} = \%$ d'eau contenu dans les fumées de combustion

4- mesure de la concentration en hydrocarbure total (FID)

Cet appareil mesure la concentration en ppm des hydrocarbures présents dans l'échantillon à analyser. Pour ce faire, une flamme d'hydrogène est utilisée. L'échantillon introduit dans l'appareil passe dans la flamme d'hydrogène à l'intérieur de la cellule d'ionisation du FID. En passant dans la flamme, tous les composés organiques sont ionisés. Les ions traversent un champ électrique et sont ensuite collectés par un anode. Un courant électrique est produit qui est directement proportionnel à la quantité de matière analysée. Ce courant est mesuré par un électromètre et ce dernier envoie un signal au contrôleur qui affiche la concentration en terme de ppm de carbone présent dans l'échantillon.

5- analyse de l'humidité de gaz à la sortie du séparateur à l'aide d'un hygromètre (HYGRO)

HYGRO-M1 permet de connaître la quantité de vapeur d'eau contenue dans les gaz en mesurant le point de rosée. Ce point correspond à la température à laquelle l'eau commence à condenser. L'hygrométrie à condensation optique est utilisée pour mesurer cette température. Cette technique utilise le principe de miroir refroidi. Une surface miroir métallique est refroidie jusqu'à ce qu'elle atteigne la température à laquelle l'eau commence à condenser à sa surface. La couche de liquide (rosée) formée à sa surface

est détectée optiquement et le miroir est maintenu à cette température. La température du miroir est mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine. La pression de vapeur de l'eau est fonction de la température et est calculée à l'aide de la formule suivante:

$$P_v = \exp \left(23.44598 - \frac{3985.8}{234.1359 + T} \right)$$

6- thermocouple

La méthode de mesure électrique de température la plus utilisée est le thermocouple. Lorsque deux métaux différents sont joints ensemble, une force électromotrice va alors apparaître entre deux points A et B qui est principalement fonction de la température de la jonction.

7- débitmètre massique

Le débitmètre massique est idéal pour mesurer le débit de tous les fluides. Le débitmètre massique à effet Coriolis ABB K-FLOW mesure directement le débit massique et la densité. Le débitmètre doit être installé de façon à ce que les vibrations externes soient minimisées. Celui-ci, placé verticalement, est supporté à deux endroits:

à l'entrée et à la sortie du débitmètre. Un tuyau flexible est utilisé afin d'éliminer les vibrations dues à la pompe. La précision de l'appareil est de 0.2 % (stabilité du zéro = $\pm 3 \times 10^{-5}$ kg/s) pour la mesure du débit et de 3 kg/m³ pour la densité.

Mesure du débit massique

À l'intérieur du débitmètre, deux tubes sont placés en parallèle. Ces tubes, lorsqu'ils sont vides, oscillent à leur fréquence naturelle grâce à une bobine magnétique. Lorsque le fluide circule à l'intérieur de ces tubes, ceux-ci, en plus d'osciller, commencent à onduler, c'est ce qu'on appelle l'effet Coriolis. En accord avec la 2^e loi de Newton, l'amplitude des oscillations est directement proportionnelle au débit du fluide qui passe dans les tubes. Deux détecteurs magnétiques, placés à l'opposé l'un de l'autre, mesurent la vitesse d'oscillation (vibration) des tubes. L'effet Coriolis, amène un décalage entre les deux signaux détectés et c'est en mesurant cet intervalle de temps qu'on mesure le débit massique du fluide. Lorsqu'il n'y a pas de liquide, il n'y a pas d'intervalle de temps entre les deux signaux.

Mesure de la densité

En mesurant la fréquence de résonnance des tubes (contenant le fluide), il est

possible de mesurer la densité du fluide. La fréquence de résonance du système de tubes est fonction de la géométrie, du matériel de construction et de la masse du système de tubes qui comprend la masse des tubes et la masse du fluide dans les tubes. La masse des tubes est fixée pour chaque débitmètre. Sachant que la masse du fluide dans les tubes égale la densité du fluide multipliée par le volume du tube et que le volume est constant, alors la fréquence d'oscillation peut être reliée à la densité du fluide.

8- manomètre

Cet instrument sert à mesurer la pression. Plusieurs manomètres à aiguille sont placés sur les lignes de gaz et d'air. La pression indiquée est relative et non absolue. Deux capteurs de pression, modèle 245 de Viatran, sont installés sur l'hydrocyclone. Puisque la température maximale d'opération de ces capteurs est de 120°C, alors un échangeur à air est placé en amont de chaque capteur pour permettre leur utilisation près de la chambre de combustion.

9- orifice

L'orifice est un moyen facile de mesurer le débit d'un fluide. Cette méthode d'obstruction de l'écoulement crée une perte de charge dans le système. C'est cette perte de charge qui est mesurée pour calculer le débit du fluide. Plus la perte de charge

est grande plus le débit est élevé. Des standard quant au positionnement des prises de pression permettent d'évaluer le débit à 1 % près. Un coefficient de décharge permet de tenir compte des pertes par friction. Ce coefficient dépend du nombre de Reynold et de la géométrie de la section d'écoulement.

Le Tableau 3.4 présente les instruments qui sont reliés au système d'acquisition de données par ordinateur. Le schéma du procédé avec l'instrumentation est présenté dans l'annexe.

Tableau 3.4 : Instruments et appareils dont les mesures sont disponibles sur l'acquisition de données

Instrumentation	Symbole	Nombre	Position
Thermocouple, type K	TE	12	5 sur l'hydrocyclone 5 sur le séparateur 1 sur la ligne d'alimentation 1 à la sortie du séparateur
Thermocouple de surface	TE	5	sur l'hydrocyclone
Thermocouple, type T	TE	2	1 sur la ligne de gaz 1 sur la ligne d'air
Hygromètre	AMT	1	section supérieur du séparateur gaz-liquide
Débitmètre massique	FT	1	à l'entrée de l'hydrocyclone
Capteur de pression	PT	2	sur l'hydrocyclone
Indicateur de niveau	LISD	1	sur le réservoir de collecte

Les variables mesurées et calculées par les différents appareils et instruments sont les suivantes:

Variables mesurées:

- Pression en amont et en aval de l'orifice pour le débit de gaz naturel
- Pression en amont et en aval de l'orifice pour le débit d'air
- Concentration de CO, NO, NO₂, O₂
- Température des fumées au points d'échantillonnage
- Concentration de phénol à différents points d'échantillonnage
- Concentration des hydrocarbures totaux (modèle FID)
- Débit du liquide à traiter
- Température à différents endroits sur le montage
- Pressions dans l'hydrocyclone.
- Température au point de rosée des fumées

Variables calculées par l'appareil d'analyse des produits de combustion LAND

- Concentration de CO₂

Variables à calculer :

- Débit d'air
- Puissance du brûleur
- Débit de gaz naturel
- Taux d'aération au brûleur
- Conversion du phénol
- Humidité du gaz à la sortie du séparateur

1. Calcul des débits d'air et de gaz naturel mesurés à l'aide d'un orifice:

$$Q = A_2 \times C \times Fa \times Y \sqrt{\frac{2 \times Hw \times \rho_f}{1 - \beta^4}}$$

Les différentes valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 3.5.

2. Calcul du taux d'aération

$$n = V_a / V_{as}$$

où $V_{as} = 9.493 \text{ m}^3 \text{ (n) d'air} / \text{m}^3 \text{ (n) de gaz naturel}$

Tableau 3.5 : Paramètres pour l'équation du débit à travers un orifice

Paramètre	Description	gaz naturel	air
Fa	facteur de correction dû à l'expansion thermique	1	1
ρ_f	densité du fluide (kg/m ³)	0.739	1.275
Y	facteur d'expansion du fluide	0.9928	0.9924
C	coefficient de déchargement	0.6121	0.6566
A ₂	surface de l'orifice (m ²)	1.839x10 ⁻⁵	2.406x10 ⁻⁴
β	rapport du diamètre de l'orifice sur le diamètre du tuyau	0.30621	0.6569

Condition d'opération : 21°C et 108.2 kPa

Q : débit du fluide (kg/s)

Hw : perte de charge due à l'orifice (Pa)

3. Calcul de la puissance du brûleur

$$P \text{ (sur PCS)} = Q_{\text{gaz naturel}} \times \text{PCS} \quad \text{où PCS} = 11.03 \text{ kWh}$$

$$P \text{ (sur PCI)} = Q_{\text{gaz naturel}} \times \text{PCI} \quad \text{où PCI} = 9.927 \text{ kWh}$$

4. Calcul du pourcentage de dégradation du phénol

$$\% \text{ de dégradation} = (Q_{\text{ph-in}} - Q_{\text{ph-out}} - Q_{\text{ph-v}}) / Q_{\text{ph-in}} \times 100$$

où Q_{ph} est le débit de phénol en g/h.

5. Calcul de l'humidité des gaz

L'humidité relative est définie comme le rapport entre la pression de la vapeur et la pression de la vapeur à saturation:

$$\%HR = 100 \times \frac{P_v (T_d)}{P_v (T_s)}$$

L'humidité absolue est exprimée en masse d'eau par masse d'air sec:

$$\text{Humidité absolue} = \left(\frac{P_v (T_d)}{P_{TOT} - P_v (T_d)} \right) \times \left(\frac{M_{eau}}{M_{air}} \right)$$

6. Calcul de la quantité d'eau dans les gaz

$$ppm_v = 10^6 \times \frac{P_v (T_d)}{P_{TOT} - P_v (T_d)}$$

ou, en multipliant l'équation précédente par le rapport entre le poids moléculaire de l'eau par rapport à l'air, on calcule la quantité d'eau sur une base massique:

$$ppm_w = 0.622 \times 10^6 \left(\frac{P_v(Td)}{P_{TOT} - P_v(Td)} \right)$$

cette équation est aussi évaluée au point de rosée.

4. PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE

Première étape: calibration d'appareils

Appareils et sondes installés sur l'unité pilote:

- Thermocouple
 - vérification et calibration
- Vérification mécanique des différentes pompes
- Vérification du débitmètre (alimentation de liquide)
- Orifices sur le train de gaz

Appareils de mesure:

S'assurer du bon fonctionnement des appareils de mesure utilisées dans la première phase de l'expérimentation.

Deuxième étape: essais à l'eau pure

Des essais à l'eau pure ont été effectués dans le but de vérifier l'écoulement de la phase liquide dans le procédé.

Troisième étape: essais du brûleur

Cette étape permet de se familiariser avec le panneau de contrôle du train de gaz.

Quatrième étape: essais avec l'eau pure et le brûleur

Cette étape permet de vérifier le fonctionnement du procédé en général et de vérifier s'il y a extinction de la flamme sous certaines conditions d'opération. Il sera possible de connaître la température du liquide à différents endroits dans le procédé et de mesurer les émissions gazeuses (NO_x , CO, CO_2 , etc.).

Cinquième étape: essais avec de l'eau phénolique et le brûleur

Cette étape permet de démontrer la faisabilité du procédé à détruire le phénol de façon significative. Il sera possible d'évaluer l'effet de certains paramètres, tels que le débit de l'effluent et la position de l'alimentation, sur l'efficacité de destruction du phénol. Le Tableau 4.1 présente les expériences qui ont été faites lors des premiers essais de l'unité pilote avec du phénol. Tous les essais ont été effectués dans les conditions suivantes:

Puissance du brûleur = 43 kW (PCS)

taux d'aération = 1.3

Concentration initiale de phénol dans l'eau = environ 500 ppm

Tableau 4.1 : Expériences avec le phénol

EXP.	DÉBIT DE L'ALIMENTATION LIQUIDE (kg/h)	POSITION DE L'ALIMENTATION	PARAMÈTRES À VÉRIFIER OU À MESURER
0	339.2	4	Mesurer la concentration du phénol dans l'effluent à l'entrée et à la sortie du procédé.
1	336.1	5	
2	206.4	5	
3	105.3	5	
4	339.9	2	Mesurer les émissions gazeuses et la température.
5	100.5	1	
6	54.3	1	
7	54.4	1	

Quatres positions d'alimentation ont été utilisées. L'atomiseur est placé près de la parois du réacteur dans la position 4 et l'injection du liquide se fait à contre-courant de la flamme avec un angle de 70° par rapport à l'axe de celle-ci. Dans la position 5, l'atomiseur est descendu au niveau de la flamme, l'injection se fait dans l'axe de la flamme à contre-courant de celle-ci. Une alimentation tangentielle sans atomiseur dans la partie conique du réacteur correspond à la position 2. Finalement, la position 1 correspond à une injection dans l'axe de la flamme. Le liquide est injecté à co-courant

de la flamme. L'atomiseur est placé dans la flamme à environ 30 mm du brûleur. Un schéma présente ces différentes positions d'alimentation dans le chapitre suivant (Figure 5.2, page 130).

5. PRÉSENTATION DES RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le principal objectif de cette partie est de montrer la faisabilité de la technologie à traiter des effluents contaminés par le phénol. Ainsi, l'effet du débit de l'alimentation en liquide et la position de celle-ci sont les deux paramètres étudiés par rapport au pourcentage de dégradation du phénol. Ainsi, 7 expériences ont été effectuées avec de l'eau phénolée. Le Tableau 5.1 présente les résultats obtenus pour ces expériences. Il faut noter que le pourcentage de dégradation du phénol tient compte de l'évaporation de celui-ci dans les fumées.

Tableau 5.1 : Résultats expérimentaux obtenus
(Puissance au brûleur = 43 kW(PCS))

EXP	Q_{alim} (kg/h)	$Q_{\text{ph-in}}$ (g/h)	$Q_{\text{ph-out}}$ (g/h)	$Q_{\text{ph-v}}$ (g/h)	% DE DÉGRADATION	ERREUR SUR LE %
1	336	205	172	11.1	11	3
2	207	129	100	2.10	22	2
3	105	53	30	0.84	42	5
4	340	174	162	0.08	7	4
5	98	47	20	0.53	57	5
6	54	23.3	4	0.67	80	5
7	54.4	33	8	0.46	75	5

Le pourcentage de dégradation est calculé à l'aide des équations suivantes:

$$Q_{ph-in} = C_{ph-in} \times Q_{alim}$$

$$Q_{ph-out} = C_{ph-out} \times Q_{sortie}$$

$$Q_{ph-v} = C_{ph-v} \times Q_{f.s.}$$

$$\% \text{ de dégradation} = \frac{(Q_{ph-in} - Q_{ph-out} - Q_{ph-v})}{Q_{ph-in}} \times 100$$

Les concentrations de phénol en phase liquide, C_{ph-in} et C_{ph-out} , sont mesurées par le chromatographie en phase gazeuse. Quant à la mesure de la concentration de phénol dans la phase vapeur, elle est réalisée au moyen d'un analyseur d'hydrocarbures totaux. Le débit des fumées sèches, $Q_{f.s.}$, est déduit des conditions d'opération du brûleur. Le débit de liquide à la sortie du procédé est calculé par bilan sur l'eau.

La Figure 5.1 montre le profil de température obtenu dans le réacteur, à l'aide de l'acquisition de données. On remarque l'augmentation de la température lorsque le brûleur est allumé et ensuite la température diminue rapidement lorsque l'effluent liquide à traiter est alimenté au réacteur. La température reste à peu près constante selon l'axe du réacteur : pour un temps donné, la température varie de 2 à 5°C à partir du thermocouple TE130 jusqu'au thermocouple TE134.

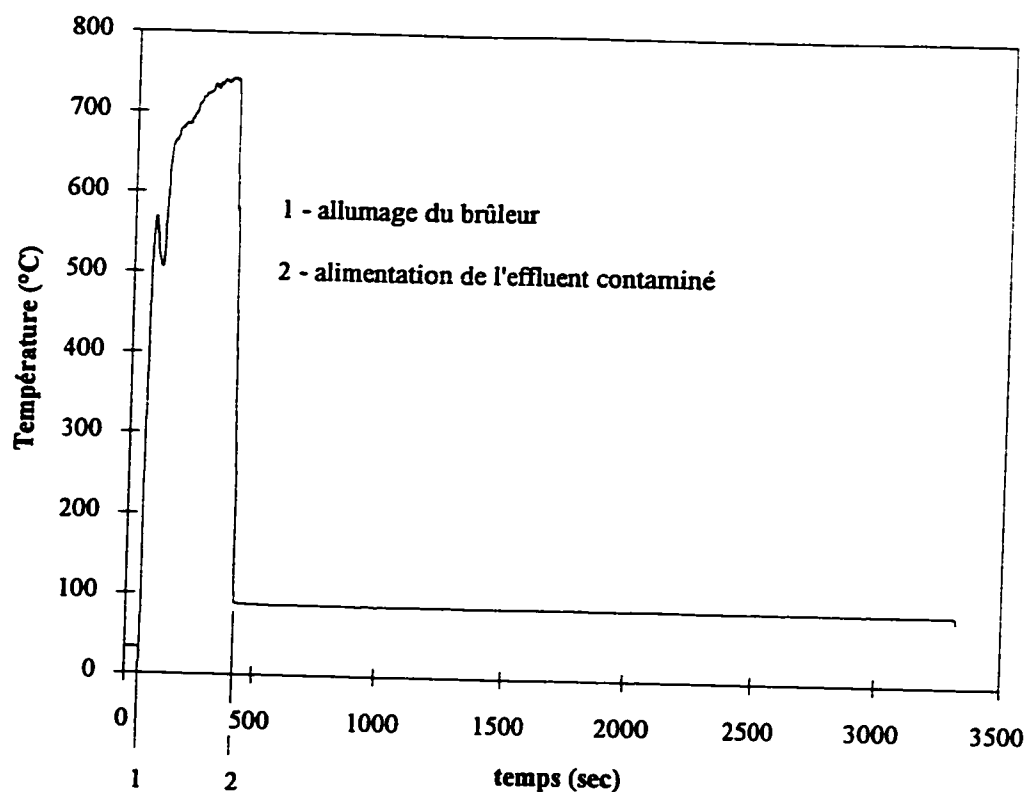


Figure 5.1 Profil de température dans le réacteur (expérience no 6, thermocouple TE132)

5.1 EFFET DU DÉBIT D'ALIMENTATION EN EAU CONTAMINÉE

L'effet du débit a été étudié pour deux positions de l'atomiseur suivant deux directions différentes (position 1 et position 5) (Figure 5.2). La Figure 5.3 montre l'effet du débit sur le pourcentage de dégradation du phénol pour une injection et position donnée. Cette figure montre que plus le débit de liquide à traiter diminue, plus

le pourcentage de dégradation du phénol est élevé : ceci peut s'expliquer par un temps de contact entre le liquide et la flamme plus élevé. Cet effet du débit d'alimentation liquide est également observé pour une injection d'eau contaminée selon la position 1. Ainsi, lorsque le débit liquide diminue de 98 kg/h à 54 kg/h, le pourcentage de dégradation du phénol augmente de 23% (expériences 5 et 6).

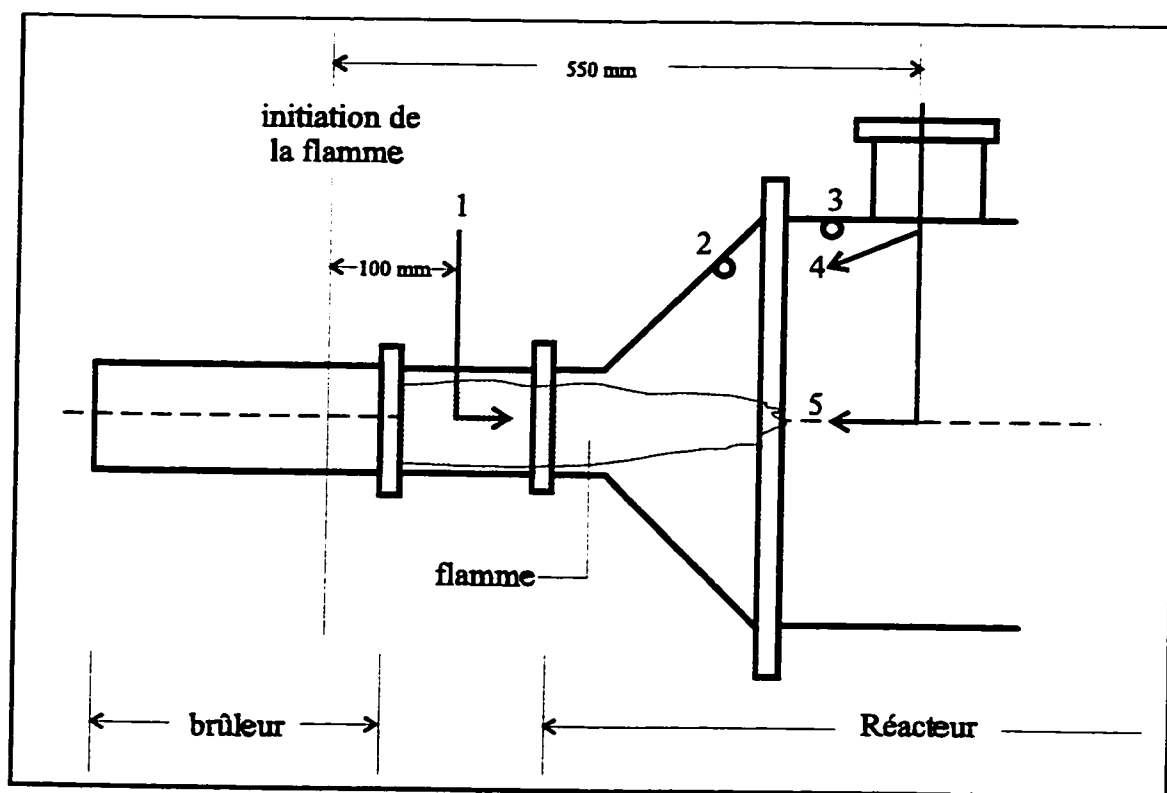


Figure 5.2 Différentes positions où le liquide contaminé peut être alimenté

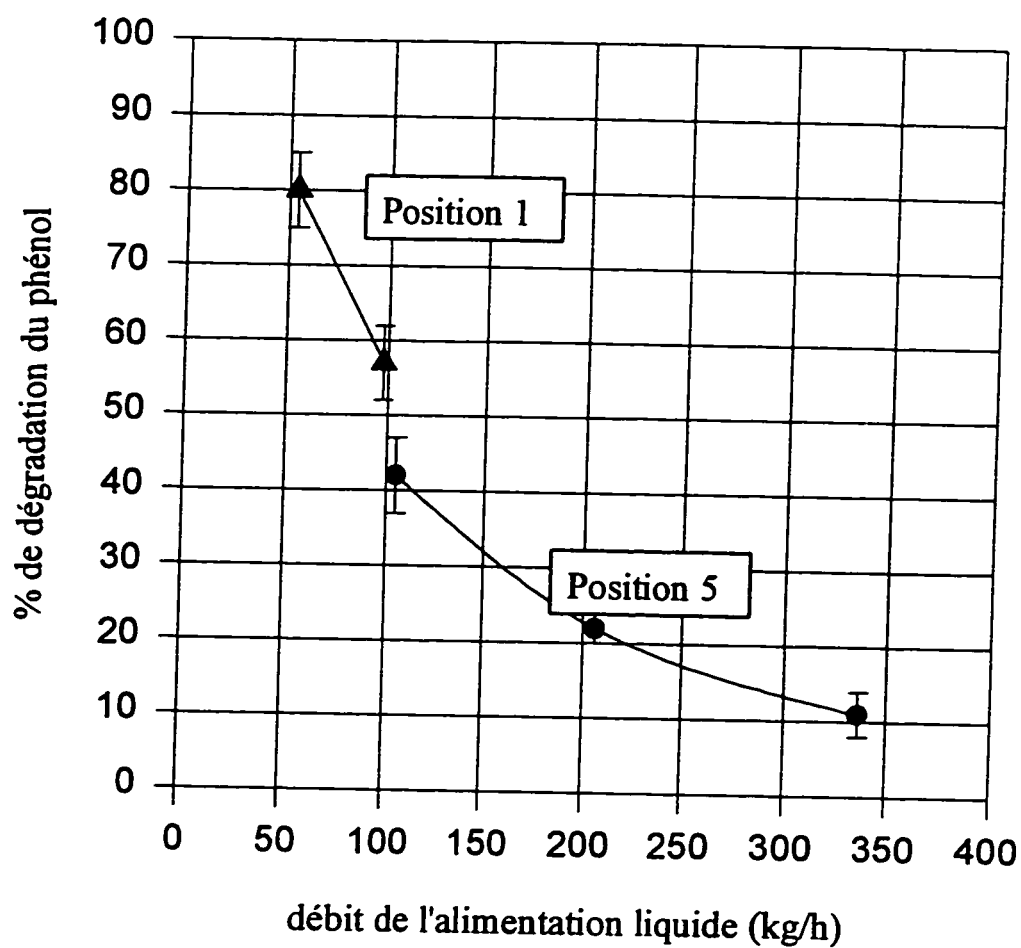


Figure 5.3 Effet du débit d'alimentation sur le pourcentage de dégradation du phénol

5.2 EFFET DE LA POSITION DE L'ALIMENTATION

L'effet de la position de l'alimentation a permis de vérifier l'importance du contact entre le liquide et la flamme. La Figure 5.4 présente, pour un débit de 340

kg/h, l'effet de trois positions d'alimentation. Il faut optimiser la surface de contact entre le liquide contaminé et la flamme car c'est dans la zone réactive de la flamme que se trouve la concentration maximale de radicaux libres tels que OH° et O° . L'écoulement hélicoïdal n'est pas obtenu avec l'alimentation tangentielle (position 2). Cependant, l'utilisation d'un atomiseur permet de maximiser le contact entre les gouttelettes contaminées par le phénol et la flamme. Par conséquent, étant donné l'importance de la surface de contact, l'atomiseur est placé de façon à profiter au maximum de la flamme, d'où l'étude des positions 1, 4 et 5. En plaçant l'atomiseur dans la position 1, la surface de contact entre le liquide contaminé et la flamme est augmenté. En effet, le liquide est injecté dans le coeur de la flamme, près de la zone réactive de celle-ci.

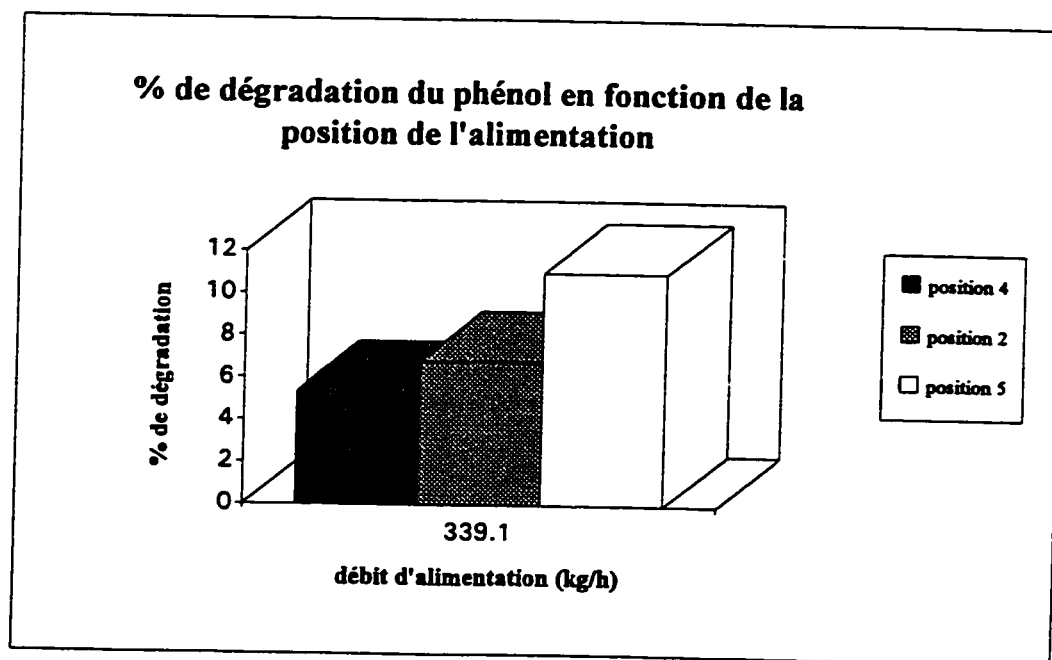


Figure 5.4 Effet de la position d'alimentation sur l'efficacité de destruction du phénol

La Figure 5.5 montre clairement la participation des radicaux hydroxyles dans la réaction de dégradation du phénol pour une puissance au brûleur constante et un taux d'aération constant. L'oxydation du phénol, lorsque l'eau contaminée est alimentée selon la position 5, serait due principalement à la présence de l'oxygène en excès puisque le liquide contaminé est alimenté en bout de flamme. Lorsque l'alimentation de l'effluent contaminé se fait dans le coeur de la flamme, près de la zone de réaction (position 1), la dégradation du phénol est améliorée grâce à la présence des radicaux libres. Ainsi, l'oxydation est améliorée de 31 % à 42 % lorsque l'alimentation du liquide contaminé se fait dans le coeur de la flamme.

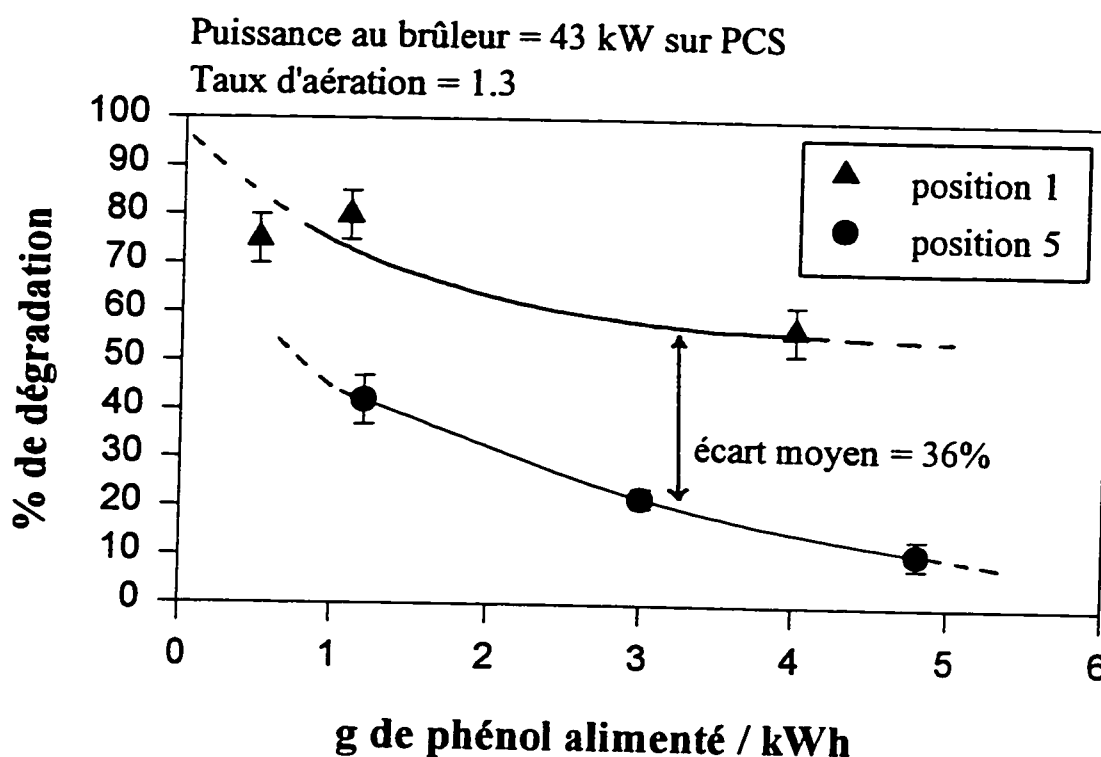


Figure 5.5 participation des radicaux libres à l'oxydation du phénol

5.3 ÉMISSIONS GAZEUSES

Les émissions gazeuses sont analysées à l'aide d'un analyseur portatif des produits de combustion (cellules électrochimiques) et d'un analyseur d'hydrocarbures totaux (détection par ionisation de flamme). Ces analyses permettent de vérifier la teneur en CO, NO, NO₂, O₂ et en hydrocarbures présents dans les fumées. La Figure 5.6 montre que pour une diminution de débit liquide de 70 %, on obtient une diminution de 92 % de la teneur en hydrocarbures dans la phase vapeur (expériences 1, 2 et 3). Si la quantité d'hydrocarbures mesurée est considérée comme étant uniquement du phénol en phase vapeur, sa concentration diminue aussi avec le débit liquide pour une position donnée.

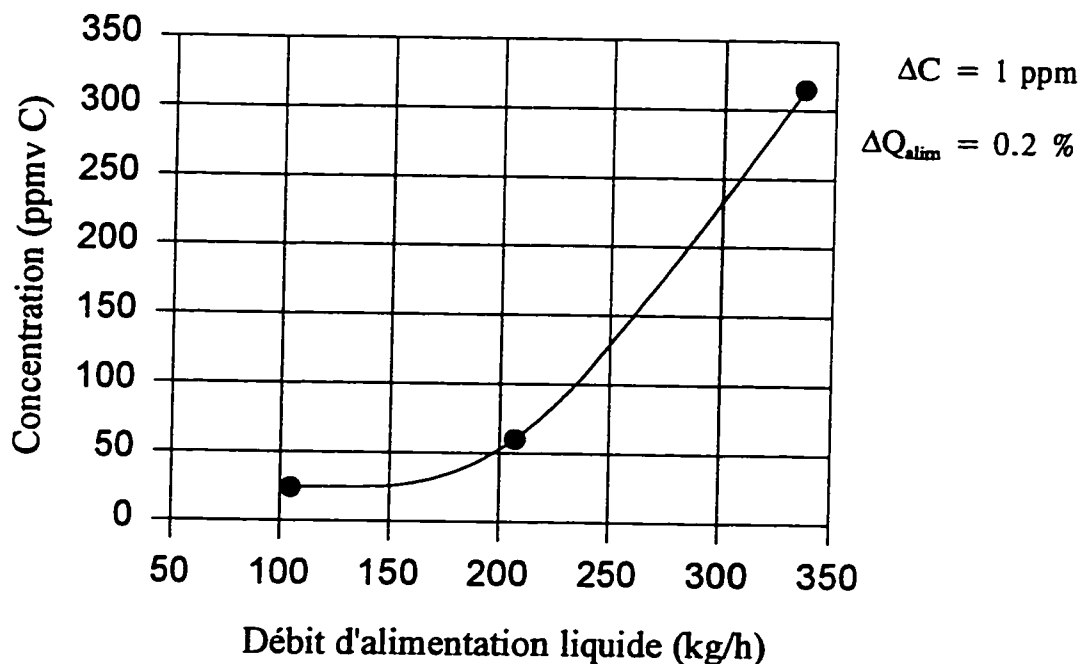


Figure 5.6 Concentration des hydrocarbures totaux dans les fumées en fonction du débit d'alimentation (position de l'alimentation : 5)

Les Figures 5.7 et 5.8 montrent l'évolution de la concentration des gaz tels que CO, NO, NO₂, O₂ et HC durant l'expérimentation. Les Figures 5.9 et 5.10 permettent de comparer les concentrations de CO et de NO entre les deux positions d'alimentation liquide 1 et 5. Lorsque l'atomiseur est placé à la position 5, l'alimentation liquide est dirigée vers la flamme, ce qui a pour effet de refroidir rapidement la température: effet de trempe. Cet effet amène une augmentation de la concentration de CO et par le fait même une diminution de la concentration de NO. La formation du monoxyde d'azote est fonction de la température : la concentration de NO augmente avec celle-ci. L'effet de la position 5 par rapport à la position 1 amène une augmentation de 79 % pour le CO et une diminution de 88 % pour le NO.

5.4 TAUX D'ÉVAPORATION

Le taux d'évaporation est calculé à partir de la température de rosée. Celle-ci est mesurée à l'aide d'un hygromètre placé à la sortie de la cheminée. Le tableau 5.2 présente le pourcentage de l'eau évaporée par rapport à l'alimentation. Le maximum d'évaporation a lieu lorsque le débit de l'alimentation est faible et lorsque l'alimentation est atomisée directement dans le coeur de la flamme (position 1). En effet, plus de 50 % de l'eau alimentée est évaporée.

Tableau 5.2 Taux d'évaporation de l'eau pour chaque expérience

EXP	Q_{alim} (kg/h)	Q_v (kg/h)	TAUX D'ÉVAPORATION (%)
1	336	24	5
2	206	27	10
3	105	30	23
4	340	15	3
5	98	36	30
6	54	43	68
7	54	33	49

L'équation suivante permet de calculer le taux d'évaporation de l'eau pour chaque expérience.

$$\text{Taux d'évaporation} = \frac{Q_{alim} - (Q_v - Q_{eau})}{Q_{alim}} \times 100$$

où Q_{eau} est la quantité d'eau formée par la combustion du gaz naturel = 6.3 kg/h

Expérience no 3

Débit d'alimentation liquide= 105 kg/hr

Position de l'alimentation liquide: 5

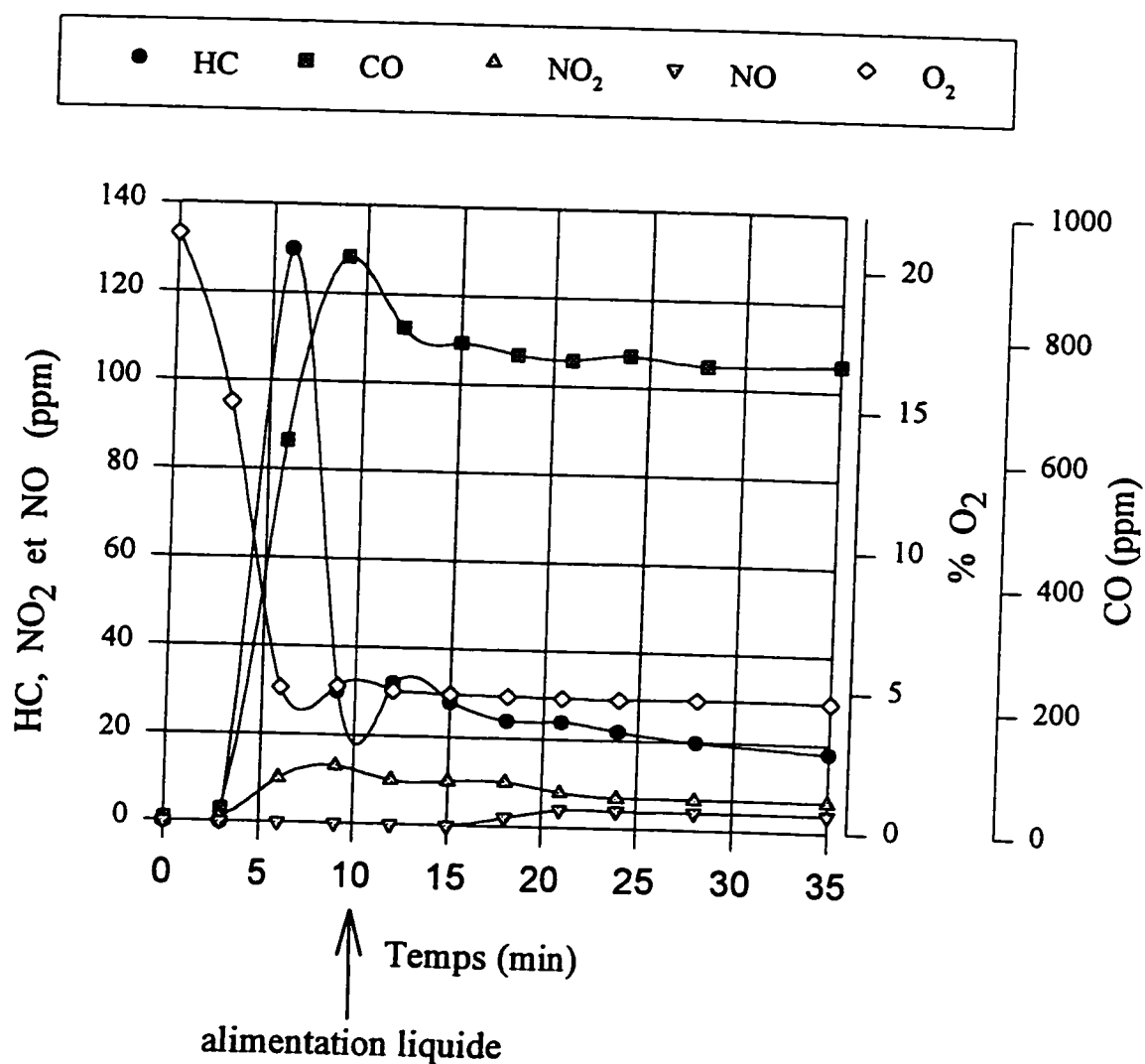


Figure 5.7 Concentration de CO, NO, NO₂, O₂ et HC en fonction du temps : position 5

Expérience no 5

Débit de l'alimentation liquide = 98 kg/hr

Position de l'alimentation liquide: 1

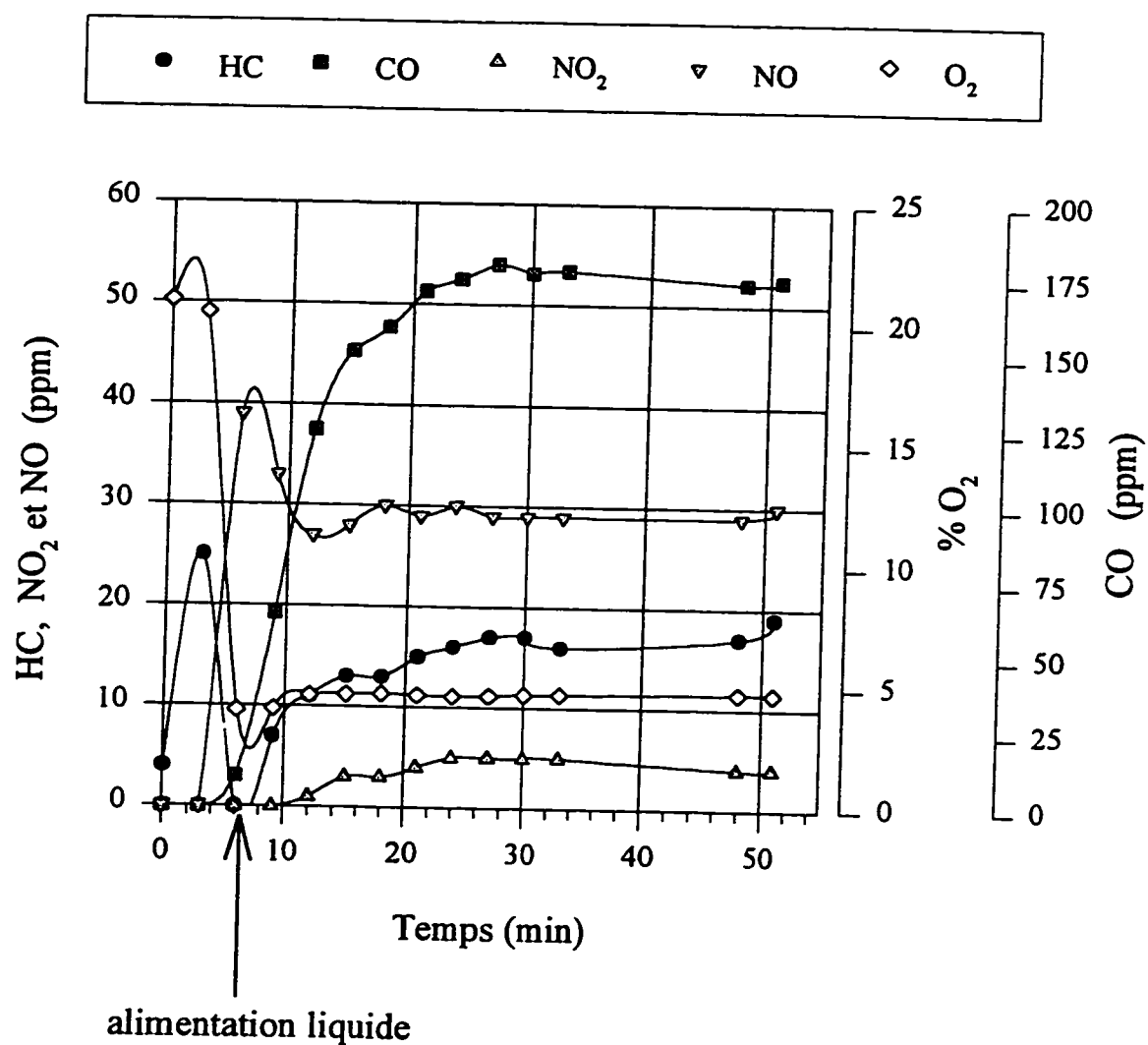


Figure 5.8 Concentration de CO, NO, NO₂, O₂ et HC en fonction du temps : position 1

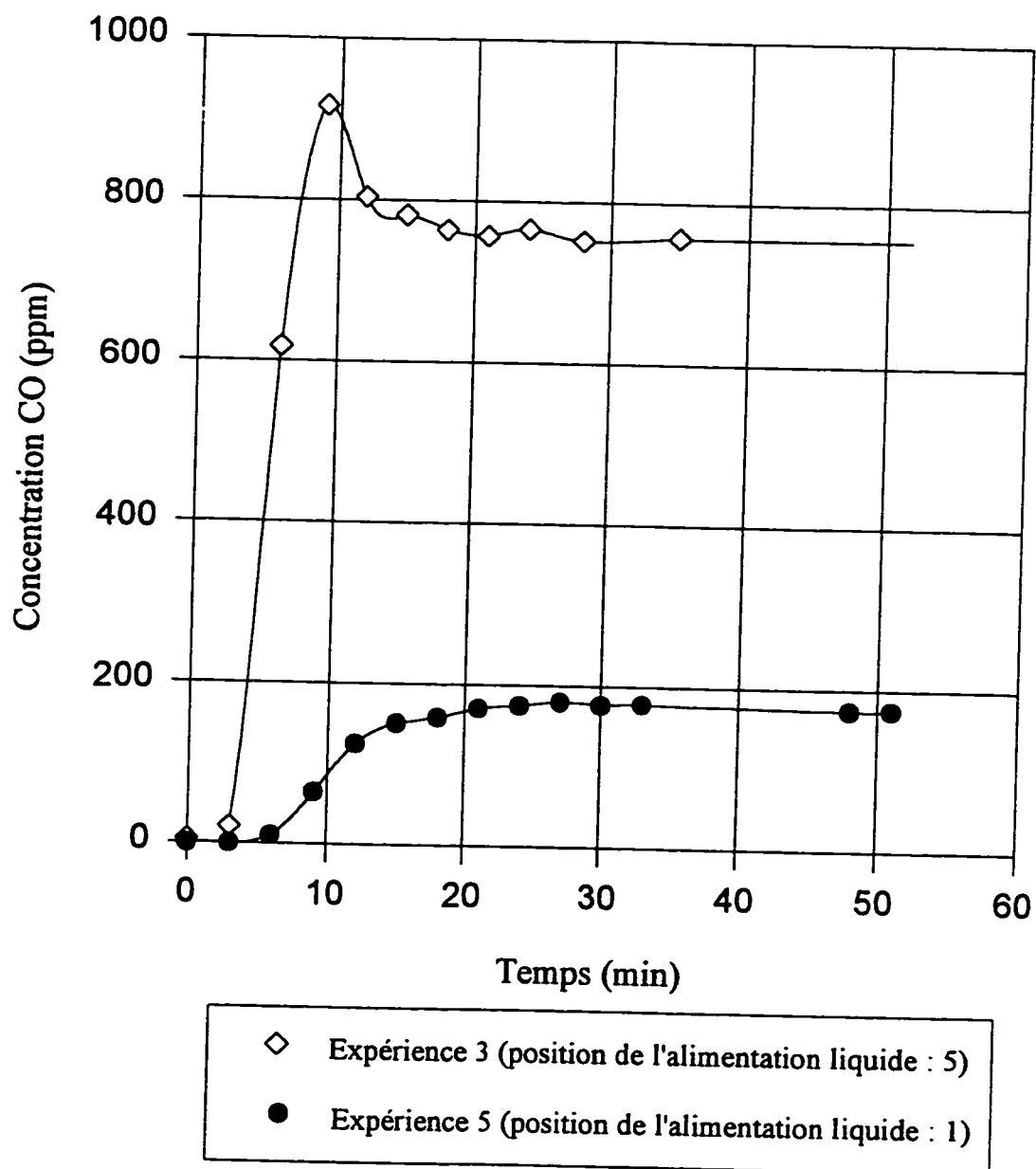


Figure 5.9 Comparaison des concentrations de CO

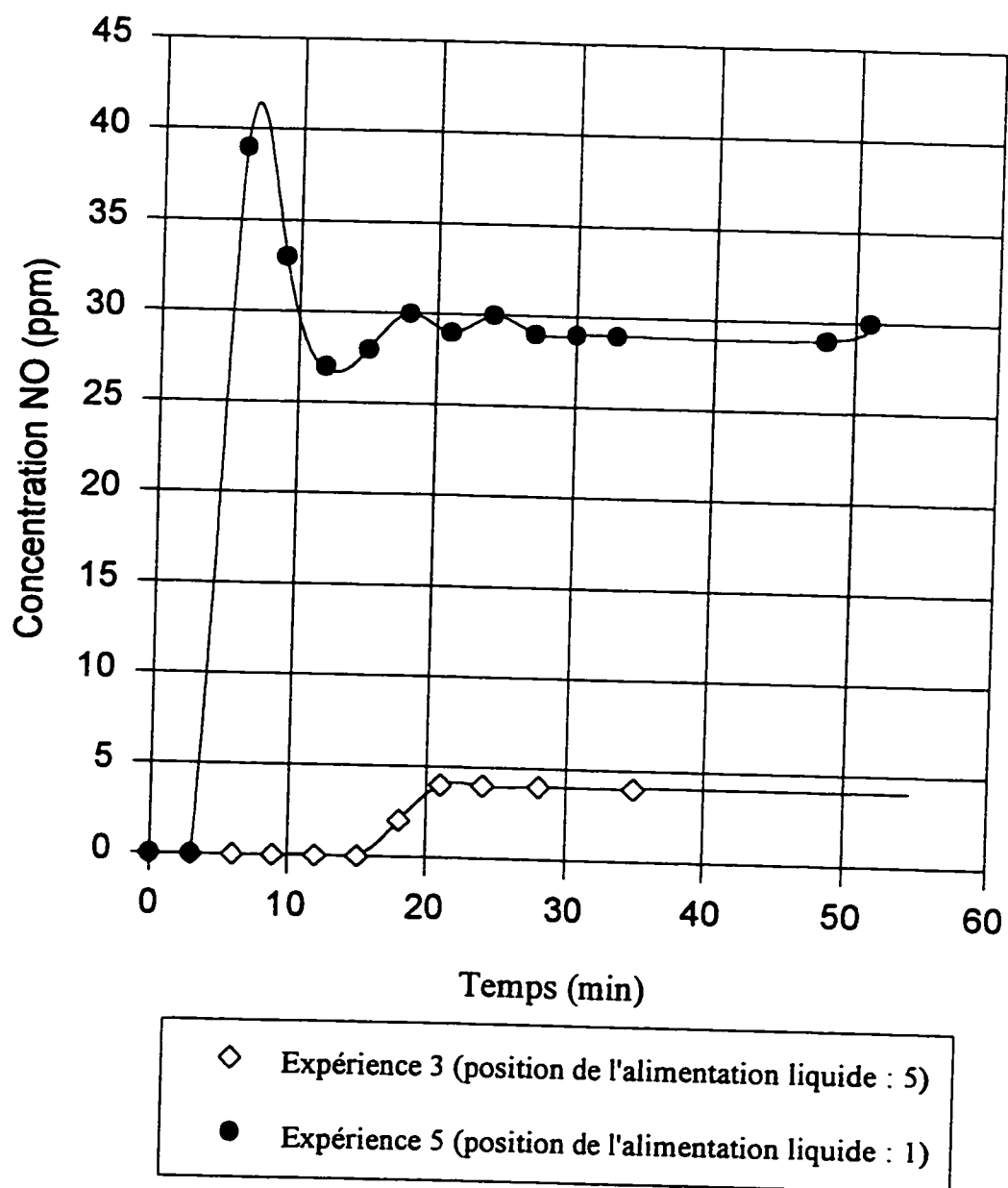


Figure 5.10 Comparaison des concentrations de NO

CONCLUSION

L'objectif de ce projet était de développer et d'évaluer la faisabilité d'un procédé d'oxydation radicalaire d'eaux usées contaminées par le phénol. Ce procédé utilise une flamme issue de la combustion du gaz naturel pour produire des radicaux libres qui initient les réactions de dégradation du phénol. La température élevée et l'oxygène en excès favorisent l'oxydation de ce dernier.

En effet, le mécanisme de combustion d'un mélange méthane - air implique la participation de composés intermédiaires tels que les radicaux libres. La concentration des radicaux OH° et O° est maximale dans la zone réactive de la flamme. Ainsi, il est possible d'utiliser ces radicaux produits par la combustion du gaz naturel pour améliorer l'oxydation du phénol.

Il a été démontré dans la revue bibliographique que plusieurs procédés existant ou en développement peuvent traiter des effluents contaminés par les phénols. Le traitement chimique est très répandu à cause des coûts relativement faibles par rapport à d'autres types de traitement comme, par exemple, les traitements biologiques. Le traitement chimique utilise des agents oxydants tels que le chlore, l'ozone et même les radicaux hydroxyles qui sont produits en utilisant le peroxyde d'hydrogène en présence de catalyseurs ferreux ou par les ultraviolets. Il semble cependant, que pour des

concentrations relativement élevées, aucun procédé ne s'avère assez efficace et attrayant pour les industries. La plupart des procédés présentés ont des limites qui sont soit liées aux aspects économique et énergétique soit reliées au type d'effluent.

La difficulté d'obtenir un rendement de dégradation du phénol appréciable tient principalement de la complexité du mécanisme d'oxydation du phénol qui suit un mécanisme radicalaire. Une première étape, lente, correspond à la période d'induction où a lieu les réactions d'initiation; la deuxième étape, plus rapide, correspond à la période où le phénol se dégrade. La température élevée et la présence de radicaux libres peuvent réduire la période d'induction et ainsi, faciliter l'oxydation du phénol. Le nouveau procédé permet d'offrir ces deux facteurs puisqu'il utilise une flamme issue de la combustion du gaz naturel.

Des expériences effectuées dans le cadre de ce projet ont permis d'évaluer la faisabilité du procédé. Les résultats, bien que préliminaires, sont conséquents: la faisabilité a été démontrée. Il s'est avéré que, pour de faibles débits d'alimentation du liquide contaminé, le phénol peut être dégradé jusqu'à 80% lorsque l'injection de l'alimentation liquide se fait dans le coeur de la flamme. Des expériences plus spécifiques sur des paramètres isolés sauraient certainement guider une optimisation du procédé. À la lueur des résultats, le procédé montre un potentiel intéressant à être exploité.

RECOMMANDATIONS

Les recommandations suivantes pour la poursuite de l'étude peuvent être émises:

- L'évaluation des effets d'autres paramètres tels que le taux d'aération, la puissance au brûleur et la concentration de phénol dans les eaux à traiter sur le pourcentage de dégradation permettrait de connaître les limites du procédé et d'en déduire ses performances.
- Les composés halogénés sont des inhibiteurs de radicaux libres. Ainsi, l'ajout de produits halogénés dans l'effluent à traiter permettrait de quantifier la contribution de l'oxygène moléculaire au mécanisme d'oxydation du phénol.
- Une analyse plus spécifique de la position de l'alimentation en liquide devra être examinée afin d'optimiser le contact entre l'eau contaminée et les radicaux présents dans la flamme de gaz naturel. L'amenée tangentielle du liquide reste la position préconisée car l'écoulement hélicoïdal autour de la flamme offrirait le contact nécessaire pour la dégradation du phénol tout en minimisant la quantité d'eau évaporée. À cet effet, une analyse de l'hydrodynamique de l'écoulement des phases liquide et gazeuse dans l'hydrocyclone sera nécessaire.

- Une analyse détaillée des produits présents dans les émissions gazeuses et dans le liquide traité permettrait d'identifier les sous-produits de dégradation et ainsi de compléter l'évaluation des performances du procédé.

RÉFÉRENCES

- 1- ROSFJORD, R. E., TRATTNER R. B. et CHEREMISINOFF P. N. (mars 1976) "Phenols: A Water Pollution Control Assessment", Water & Sewage Works, 96-99.
- 2- MEDIR, M., ARRIOLA A., MACKAY D. et GIRALT F. (1985) "Phenol Recovery from Water Effluents with Mixed Solvents", Journal of Chemical Engineering Data, 30, 157-159.
- 3- PATTERSON, James W., (1985) Industrial Wastewater Treatment Technology, 2ième édition, Butterworth publishers, 467 pages.
- 4- WANG, Y. T., SUIDAN M. T. et RITTMAN B. E. (1986) "Anaerobic Treatment of Phenol by an Expanded-Bed Reactor", Journal WPCF, 58, 227-233.
- 5- BESZEDITS, Stephen et SILBERT Marvin D. (1990) Treatment of Phenolic Wastewaters, B&L Information Services, Ontario, 184 pages.
- 6- (20 janvier 1975) "Phenols in Refinery Waste Water Can Be Oxidized with Hydrogen Peroxide", The Oil Gas Journal, , 84-86.
- 7- FULLER, R. K. et TOMLIN J. L. (juin 1988) "Phenol Destruction in Foundry Wastewater", Modern Casting, 25-27.
- 8- PINTAR, A. et LEVEC J. (1992) "Catalytic Oxidation of Organics in Aqueous Solutions", Journal of Catalysis, 135, 345-357.
- 9- BRETON, M. et al. (1988) "Chap 8: Chemical Treatment Process", Treatment Technologies for Solvent Containing Wastes, Pollution technology review no 149, 372-432.

- 10- PATTERSON, J. W. et KODUKALA P. S. (avril 1981) "Biodegradation of Hazardous Organic Pollutants", CEP, 48-53.
- 11- HOIGNÉ, J. (1982) "Chap 12", Handbook of Ozone Technology and Applications, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- 12- HOIGNÉ, J. et BADER, H. (1976) "The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions", Water Research, 10, 377-386.
- 13- GUROL, M. D. et NEDOULNAINI, Seyyedhassan (1984) "Kinetic Behavior of Ozone in Aqueous Solutions of Substituted Phenols", Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 54-60.
- 14- EISENHAUER, Hugh R. (1984) "Oxidation of phenolic wastes", Journal - Water Pollution control Fed., 36, 1966-1971.
- 15- KULKARNI, Umesh S. et DIXIT, Sharad G. (1991) "Destruction of Phenol from Wastewater by Oxidation with $\text{SO}_3^{2-}\text{-O}_2$ ", Ind. Eng. Chem. Research, 30, 1916-1920.
- 16- SADANA, Ajit et KATZER, James R. (1974) "Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solution over Copper Oxide", Ind. Eng. Chem. Fundam., 13, 127-133.
- 17- MURPHY, O. J., HITCHENS, G. D., KABA, L et VEROSTKO, C.E. (1992) "Direct Electrochemical Oxidation of Organics for Wastewater Treatment", Water Research, 26, 443-451.
- 18- LEGRINI, O., OLIVEROS, E. et BRAUN, A. M. (1993) "Photochemical Processes for Water Treatment", chemical Review, 93, 671-698.
- 19- MASTEN, Susan J. et DAVIS, Simon H.R. (1994) "The use of ozonation to degrade organic comtaniments in wastewaters", Environmental Science

Technology, 28, 180 A-185 A.

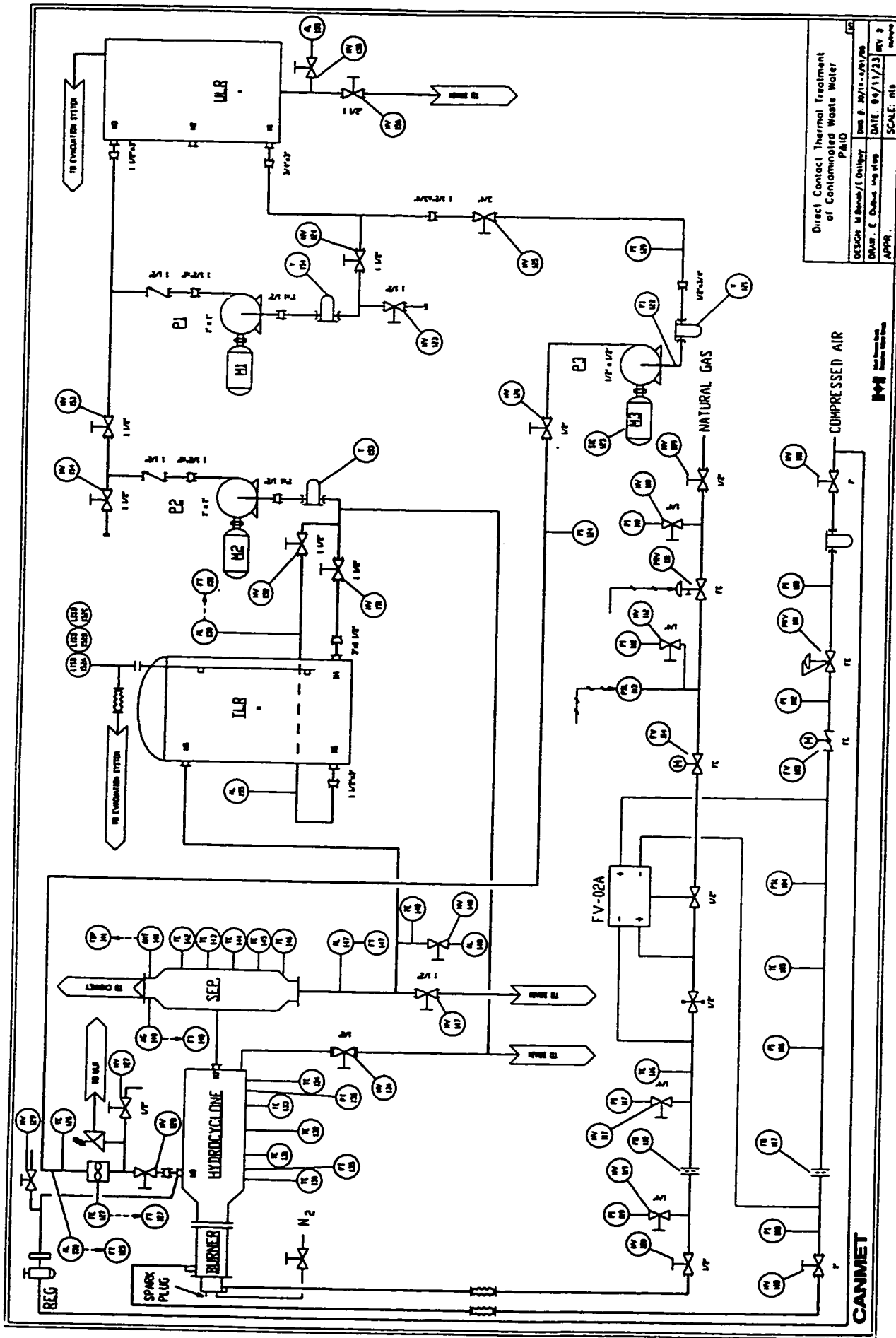
- 20- GUROL, Mirat D. et VATISTAS, Robert (1987) "Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone + UV Radiation: a comparative study", Water Research, 21, 895-900.
- 21- CLAYTON, Rolf, (14 mai 1992) "UV-Catalysed oxidation in water treatment", The Chemical Engineer, 23-26.
- 22- GETOFF, Nikola, (1986) "Radiation Induces Decomposition of Biological Resistant Pollutants in Water", Appl. Radiat. Isot., 37, 1103-1109.
- 23- NAKAMOTO, S. et MACHIDA, N. (1992) "Phenol Removal from Aqueous Solutions by Peroxidase-Catalysed Reaction Using Additives", Water Research, 26, 49-54.
- 24- BRUNNER, Calvin R. "Wet Air Oxidation", Handbook of Incineration System, McGraw-Hill.
- 25- WILHELMI, A. R. et KNOPP, P. V. (août 1979) "Wet Air Oxidation - an alternative to Incineration", Chem. Eng. Progress, 46-52.
- 26- WILLMS, R. S., REIBLE, D. D., WETZEL, D. M. et HARRISON, D. P. (1987) "Aqueous-phase Oxidation: Rate Enhancement Studies", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 606-612.
- 27- JOGLEKAR, H. S., SAMANT, S. D. et JOSHI, J. B. (1991) "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols", Water Research, 25, 135-145.
- 28- PRUDEN, B.B. et LE, H. (août 1976) "Wet Air Oxidation of Soluble Components In Waste Water", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 54, 319-324.

- 29- FOUSSARD, Jean-Noël, DEBELLEFONTAINE, H. et BESCOMBES-VAILHÉ, J. (1989) "Efficient Elimination of Organic Liquid Wastes: Wet Air Oxidation", Journal of Environmental Engineering, 115, 367-385.
- 30- DEBELLEFONTAINE, H., CHAKCHOUK, M. FOUSSARD, J.-N. et DESCOMBES-VAILHÉ, J. (1992) "Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés", Revue des sciences de l'eau, 5, 555 - 572
- 31- BAKER, E. G. et SEALOCK, L. J. Jr. (1988) "Catalytic Destruction of Hazardous Organics in Aqueous Wastes", Proceedings of the 5th National conference on HWHM 1988, Las Vegas, Nevada, Sponsored by the Hazardous Materials Control Research Institute, 459-462.
- 32- HAUPTMANN, E. G., GAIRNS, S. A. et MODELL, M. Strategies for Treating Mixtures of Bleach Plant Effluents and Waste Water Treatment Sludges by Supercritical Water Oxidation
- 33- THORPE, Merle, (juillet 1989) "Plasma Energy: The Ultimate in Heat Transfer", Chemical Engineering Progress, 43-53.
- 34- ONDREY, Gerald et FOUHY, Ken, (décembre 1991) "Plasma arcs sputter : New Waste Treatment", Chemical Engineering, 32-25.
- 35- WILLMS, R. S., BALINSKY, A. M., REIBLE, D. D., WETZEL, D. M., HARRISON, D. P. et al. (1987) "Aqueous-Phase Oxidation : The Intrinsic Kinetics of Single Organic compounds", Industrial and Engineering Chemistry Research, 26, 148-154.
- 36- SADANA, Ajit et KATZER, James R. (1974) "Involvement of Free Radicals in the Aqueous-Phase Catalytic Oxidation of Phenol Over Copper Oxide", Journal of Catalysis, 35, 140-152.
- 37- DEVLIN, Howard R. et HARRIS, Iestyn J. (1984) "Mechanism of the Oxidation

- of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen", Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 23, 387-392.
- 38- KISSEL, Roland. (avril 1989) Combustion et fours industriels en technologies gazières, tome 1, 316 pages.
- 39- HE, Y. Z., MALLARD, W. G. et TSANG, W. (1988) "Kinetics of Hydrogen and Hydroxyl Radical Attack on Phenol at High Temperatures", Journal of Physical Chemistry, 92, 2196-2201.
- 40- ANBAR, M., MEYERSTEIN, D. et NETA, P. (1966) "The Reactivity of Aromatic Compounds toward Hydroxyl Radicals", Journal of Physical Chemistry, 70, 2660-2662.
- 41- FRISTROM, R. M. (1963) "Radical Concentrations and Reactions in Methane-Oxygen Flame", Ninth Symposium (International) on Combustion, 560-571.
- 42- BANASZAK, T., MILLER, R. et ZEMBRZUSKI, M. (1987) "The Influence of Flame-Generated Free Radicals on the Thermal Oxidation of Waste Gases", JAPCA, 37, 1434-1438.
- 43- GLASSMAN, Irvin (1977) Combustion, Academic Press.
- 44- PEETERS, Jozef et MAHNEN, Gilbert (1973) "Reaction Mechanisms and Rate Constants of Elementary Steps in Methane-Oxygen Flames", Fourteenth Symposium (International) on Combustion, 133-146.
- 45- WISE, H. et ROSSER, W. A. (1963) "Homogeneous and Heterogeneous Reactions for Flame Intermediates", Ninth Symposium (International) on Combustion, 733-742.
- 46- A., Linan et A., Williams F. (1993) Fundamental Aspects of Combustion, Oxford University Press.

- 47- GAYDON, A. G. et WOLFARD, H. G. (1970) Flames: Their structure, radiation and temperature, third edition, Chapman and Hall LTD, London.
- 48- SLAGLE, I. R., SARZYNSKY, D. et GUTMAN, D. (1987) "Kinetics of the Reaction between Methyl Radicals and Oxygen Atoms between 294° and 900°K", Journal of Physical Chemistry, 91, 4375-4379.
- 49- MILLER, J. Houston et TAYLOR, Philip M. (1987) "Chemical Production Rates of Intermediate Hydrocarbons in a Methane/Air Diffusion Flame", Combustion Science and Technology, 52, 139-149.
- 50- DRYER, F. L., "Water Addition to Practical combustion Systems - Concepts and Application", 16th Symposium (International) on Combustion, 279 - 295, 1976.
- 51- RIETEMA K. (1961) "Performance and Design of hydrocyclones I to IV", Chemical Engineering Science, 15, 298-325.
- 52- RAO, D. N., MOHTADI, M. F. et HASTAOGLU, M. A. (1984) "Direct Contact Heat Transfer - A Better Way to High Efficiency and Compactness", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 62, 319-325.
- 53- RAO, D. N. (1983) Development of a Novel Direct Contact Heat Transfer System for Carrying Out Combustion in a Flowing Stream of Water, Ph.D. Thesis, Department of Chemical and Petroleum Engineering, The University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada.
- 54- BRADLEY, D. (1965) The hydrocyclone, first edition, Pergamon Press, London, 330 pages.
- 55- AERSTIN, F. et STREET, G. (1978), Applied Chemical Process Design, Plenum Press, N.Y., 277 pages.

ANNEXE



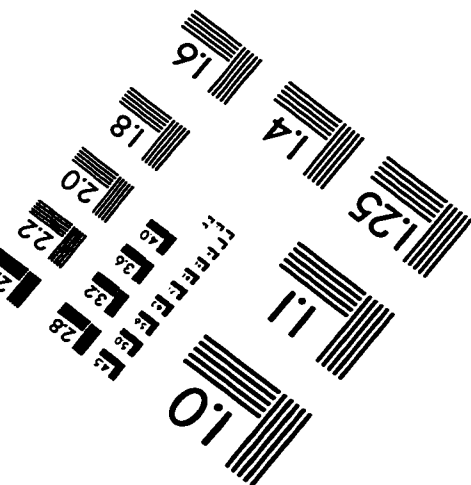
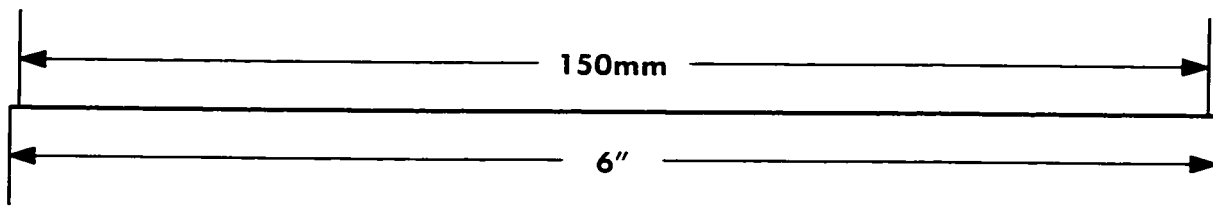
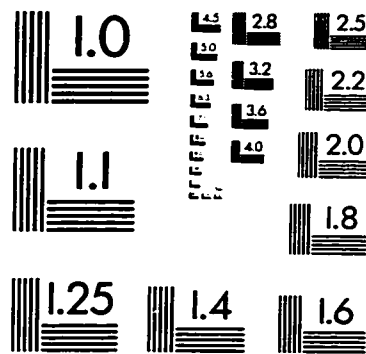
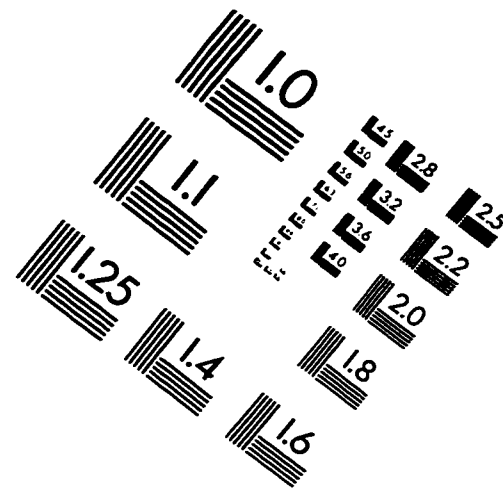
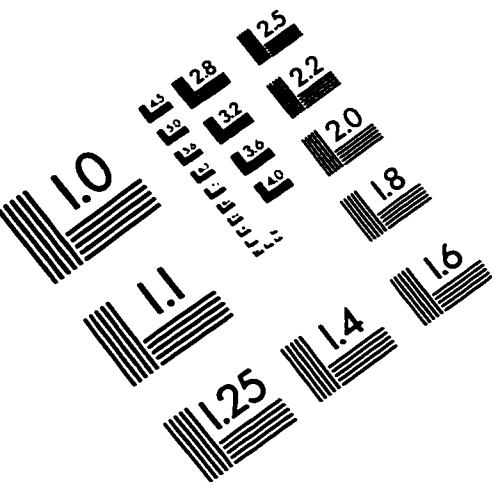
Direct Contact Thermal Treatment of Contaminated Waste Water	
P&ID	REV. 2
DESIGNED BY: [Signature]	DATE: 04/11/23
DRAWN BY: [Signature]	SCALE: n/a
APPROVED BY: [Signature]	REVISIONS

CANMET

LÉGENDE:

AG - FT	Prise d'échantillon pour l'analyse des gaz
AL - FT	Prise d'échantillon pour l'analyse du liquide
AMT - TDP	Hygromètre
FE - FT	Débitmètre
FO	Plaque à orifice
FV	Vanne motorisé
FV - 02A	Interrupteur manométrique haute pression gaz avec réarmement automatique
HV	Vanne manuelle
LISD	Indicateur de niveau
P1, P2, P3	Pompe
PI	Manomètre
PRV	Régulateur de pression
PSL	Interrupteur manométrique basse pression
PT	Capteur de pression
SEP	Séparateur
TE	Thermocouple
TLR	Réservoir de liquide traité
ULR	Réservoir de liquide non-traité
Y	Filtre

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved

