

Physico-chimie de la dégradation thermique des molécules organochlorées



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 97-0206/3A

**PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE
DES MOLECULES ORGANOCHLOREES**

RAPPORT FINAL

février 1999

Ch. CHAUVEAU, Ch. VOVELLE - CNRS Orléans

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

RECORD, Physico-chimie de la dégradation thermique des molécules organochlorées, 1999, 26 p, n°97-0206/3A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1999

Etude RECORD n°97-0206/3A

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	3
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	3
II.1. Propriétés générales	3
II.2. Dispositif d'étude de la dégradation thermique du TCB	3
II.3. Méthodes de diagnostics	5
II.3.1. Mesure des températures	5
II.3.2. Analyse du TCB et des produits	5
II.3.3. Caractérisation du brouillard de gouttelettes liquides	7
III. RESULTATS	8
III.1. Mesure de l'efficacité de combustion	8
III.2. Etude de la Conversion du carbone	10
III.3. Etude de la Conversion du chlore	13
III.4. Influence des conditions de pulvérisation du liquide	18
III.5. Interprétation des principaux résultats	23
IV. CONCLUSION	24

I. INTRODUCTION

Nous avons repris dans ce rapport l'ensemble des travaux effectués dans le cadre du contrat 95-206 sur la dégradation thermique de molécules organochlorées en détaillant surtout les résultats expérimentaux marquants. Le développement des techniques et méthodes expérimentales utilisées a fait l'objet de descriptions détaillées dans les rapports précédents, en particulier le rapport n°2 du 1/10/97. Les caractéristiques principales de ces techniques sont cependant résumées dans une première partie de ce document afin d'en faciliter la lecture.

II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.1. Propriétés générales

Le dispositif de laboratoire mis au point permet l'étude de la combustion d'un composé organochloré injecté sous la forme d'un liquide pulvérisé.

La flamme est stabilisée dans un réacteur dont les parois sont chauffées électriquement pour reproduire les conditions de température observées dans les installations industrielles. Au cours de ce travail, la température de paroi a été modifiée dans un domaine compris entre 950 et 1090°C.

Les autres paramètres ajustables sont :

- Le temps de séjour
- La taille des gouttes de liquide
- La direction des jets d'air qui alimentent la flamme.
- La présence ou non d'une série de flammes méthane-air aidant à la stabilisation de la flamme (flamme pilote).
- L'addition de vapeur d'eau à l'air de combustion.

L'ensemble des expériences a été effectué avec le 1,2,3,4 tétrachlorobenzène (désigné dans la suite par TCB) comme combustible. La bonne stabilité thermique de ce composé et son excès de chlore par rapport à l'hydrogène en font un bon représentant des déchets industriels organochlorés.

II.2. Dispositif d'étude de la dégradation thermique du TCB

La figure II.1 représente l'ensemble du dispositif de dégradation thermique et d'analyses. Quatre éléments principaux le composent :

- Le réacteur qui renferme le brûleur et un dispositif de collection des gaz
- Une baie d'alimentations électriques et de systèmes de contrôle et de mesure des débits
- Un dispositif d'évacuation et de lavage des gaz
- Des lignes de prélèvement des gaz en vue de leur analyse

Le positionnement des points de prélèvements répond au souhait d'opérer en deux étapes pour préciser les mécanismes de dégradation du TCB :

Une première étape d'étude globale basée sur des prélèvements et analyse des gaz en sortie du réacteur. L'influence des paramètres principaux peut ainsi être établie rapidement.

Une deuxième étape plus détaillée reposant sur des prélèvements et analyses au sein du réacteur (par l'intermédiaire des hublots latéraux). L'avancement des réactions peut ainsi être suivi dans la flamme et en aval. Cette seconde étape étant beaucoup plus longue à réaliser, elle n'a été effectuée que pour des situations identifiées comme particulièrement intéressantes au cours de la première étape.

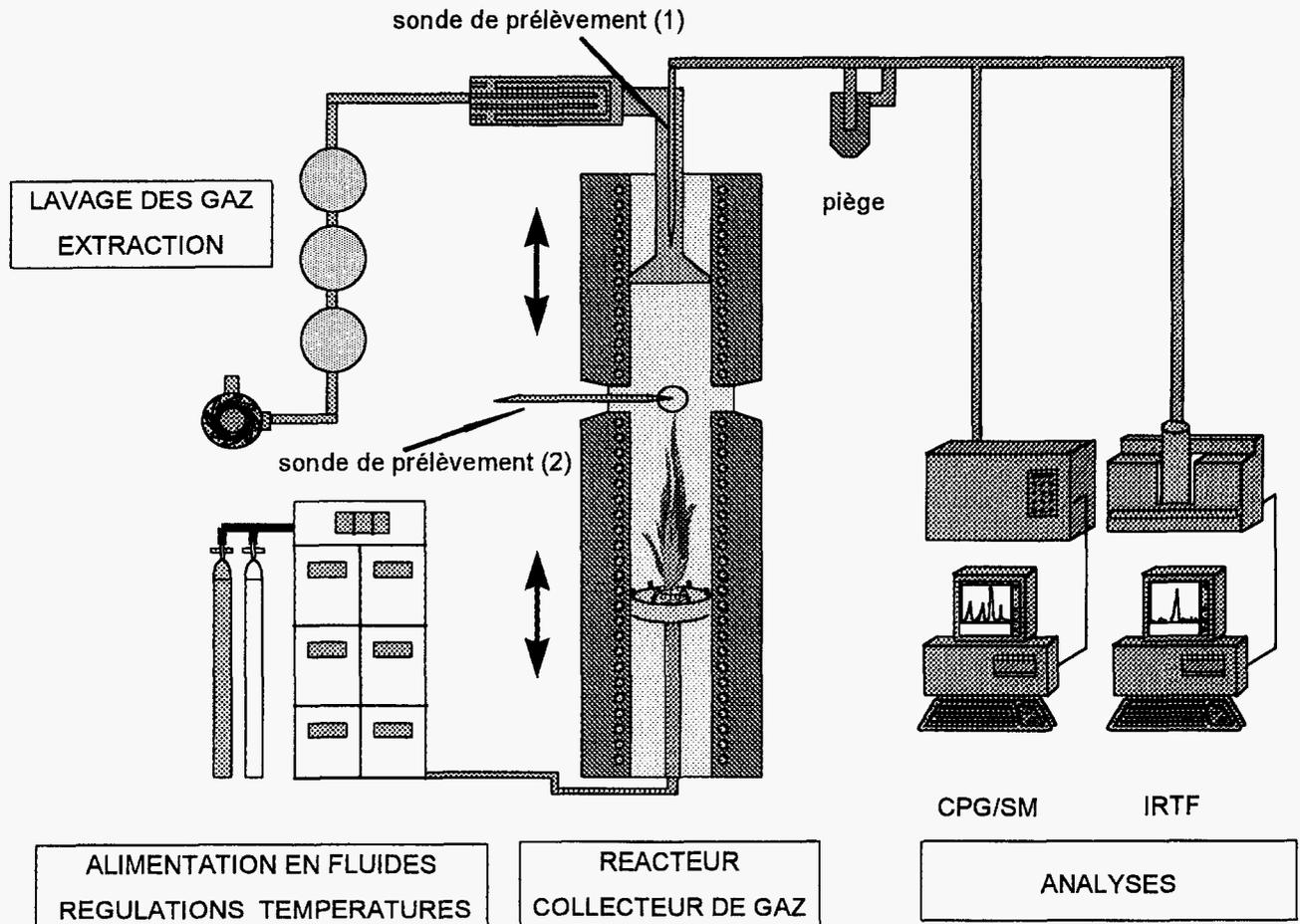
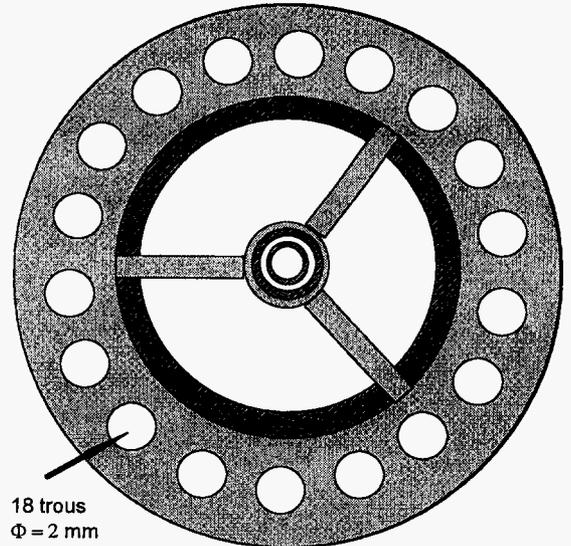
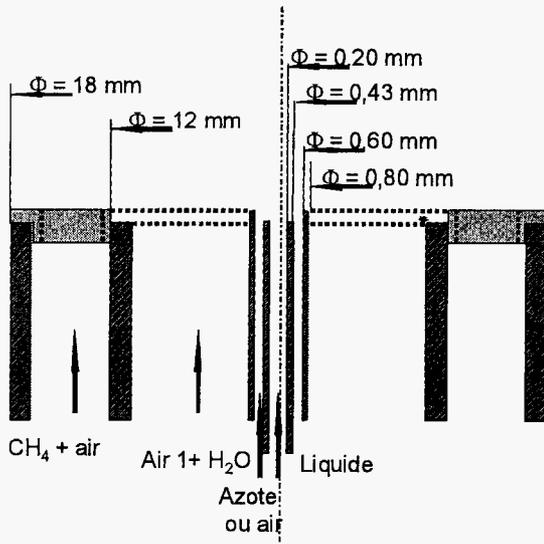


Figure II.1

Le réacteur est constitué d'un tube de quartz de longueur 80 cm et diamètre 12 cm. Il est chauffé électriquement par trois modules indépendants (Température maximum au niveau de la résistance électrique : 1200°C).

En plus des mesures de température par déplacement d'un thermocouple et de composition des gaz par introduction d'une microsonde, les quatre hublots (diamètre 5 cm) disposés à 90° permettent d'effectuer des mesures de vitesse des gaz (par anémométrie Laser) et de vitesse des gouttes de liquide (par vélocimétrie par image de particules).

Le brûleur est constitué de 4 tubes concentriques dans lesquels circulent : le combustible (1), le fluide de pulvérisation (2), l'air coaxial (3), le mélange méthane-air qui alimente les flammes pilotes (4). La figure II.2 précise la disposition et les dimensions de ces tubes.



Vue de dessus des injecteurs centraux

Figure II.2

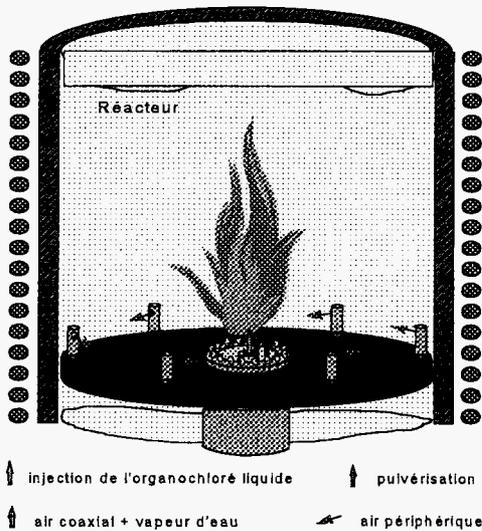


Figure II.3

Six injecteurs d'air sont également disposés à la périphérie de la platine. Ils injectent l'air dans un plan horizontal. La direction d'injection par rapport à l'axe de la platine peut être ajustée par rotation des injecteurs (Figure II.3).

Pour étudier l'influence de la vapeur d'eau, l'addition peut être effectuée dans les deux circuits d'alimentation en air (air coaxial et air périphérique).

Le brûleur est mobile verticalement, ce qui permet d'ajuster la position de la flamme par rapport aux 4 hublots.

II.3. Méthodes de diagnostics

II.3.1. Mesure des températures

Les mesures de température sont réalisées par thermocouple Pt - Pt 10%Rh (mesures jusque 1600 °C)

II.3.2. Analyse du TCB et des produits

Les prélèvements d'échantillons gazeux sont effectués au moyen de sondes réalisées en effilant l'extrémité d'un tube de 6 mm de diamètre. Une basse pression (de l'ordre de 20 torrs) est maintenue dans la sonde au cours des prélèvements pour assurer un blocage efficace des réactions chimiques.

Les échantillons gazeux sont recueillis soit directement dans une cellule infrarouge, soit dans des ampoules de verre pour analyse par chromatographie (CG) ou chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS).

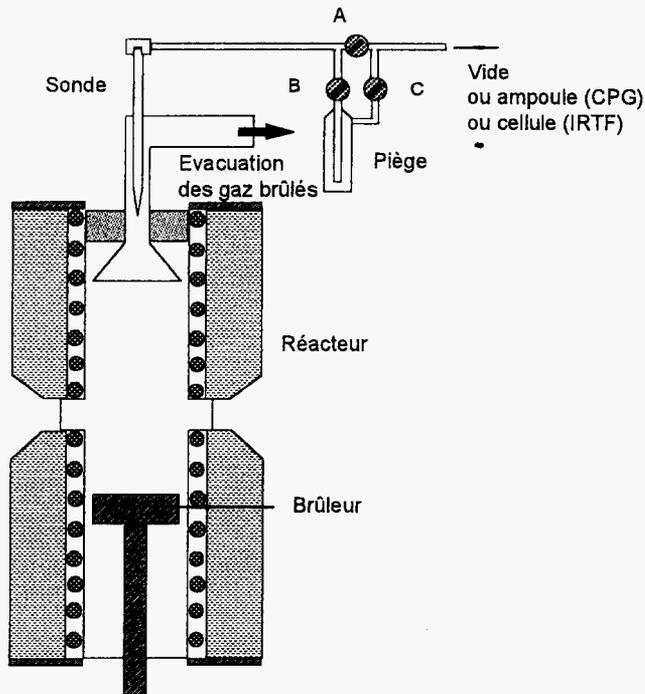


Figure II.4

Des condensations étant observées dans la sonde, un piège a été ajouté au circuit de prélèvement pour recueillir les produits liquides et/ou solides à température ambiante (Figure II.4).

Le piège est utilisé de la façon suivante :

Durant une durée déterminée (10 mn), les conditions expérimentales sont gardées constantes, et le piège, refroidi par N₂ liquide est ouvert sur la sonde (vanne A fermée, B et C ouvertes). Le piège est alors isolé et les gaz circulant dans la sonde sont dirigés vers la cellule infrarouge puis vers une ampoule de verre en vue d'une analyse par chromatographie.

a) Analyse des gaz par IRTF

Pour faire face à des problèmes de corrosion observés initialement, une cellule en acier inoxydable monopassage, de trajet optique 20 cm, a été réalisée et utilisée. Cette cellule a permis d'analyser les produits majoritaires de combustion : HCl, CO, CO₂, H₂O.

b) Analyse des gaz par CG et CG/MS

L'analyse par chromatographie des gaz recueillis directement à partir de la sonde permet de déterminer les fractions molaires de N₂, O₂, CO (colonne tamis moléculaire 5A ; détecteur TCD) et de CO₂ (colonne Porapack ; détecteur TCD).

Cl₂ a aussi été analysé par chromatographie avec un couplage spectromètre de masse pour la détection. La mesure est basée sur les signaux des ions de masse 70 et 72.

c) Analyse des liquides et solides par CG et CG/MS

La procédure suivante est suivie pour recueillir les liquides et solides condensés dans le piège :

Dans un premier temps, le piège est réchauffé à -120°C dans un mélange azote liquide-éthanol afin d'éliminer O₂ par évaporation. Dans une seconde étape, le piège est réchauffé à température ambiante. Les produits volatils (CO₂, HCl, CCl₄, C₂Cl₄) sont recueillis dans une ampoule de verre de

volume connu. La pression totale des gaz est mesurée. Une analyse par couplage chromatographie-spectrométrie de masse est effectuée pour identifier les composés gazeux.

Le résidu liquide et/ou solide restant dans le piège est mis en solution à l'aide d'un mélange éthanol-toluène-naphtalène, ces derniers étant utilisés comme étalons internes. Cette solution est ensuite analysée par CPG/FID sur colonne HP1 (5m x 0.53mm), qui permet de séparer tous les chlorobenzènes (de C₆H₅Cl jusqu'à C₆Cl₆). Moyennant un étalonnage du chromatographe, et connaissant le débit gazeux dans la sonde de prélèvement en fonction de la température, le débit gazeux total envoyé et le temps de piégeage, on calcule ensuite les fractions molaires des espèces.

Le tableau 1 regroupe l'ensemble des conditions d'analyse des produits gazeux, liquides et solides.

<i>Espèce analysée</i>	<i>Type de prélèvement</i>	<i>Méthode d'analyse</i>
N ₂ , O ₂	Sonde + ampoule	CPG-TCD colonne tamis
CO	Sonde + ampoule	CPG-TCD colonne tamis
	Sonde + cellule à gaz	IRTF
CO ₂	Sonde + ampoule	CPG-TCD colonne Porapak Q
	Sonde + cellule à gaz	IRTF
HCl	Sonde + cellule à gaz	IRTF
H ₂ O	Sonde + cellule à gaz	IRTF
Chlorobenzènes	Sonde + piège	CPG-FID colonne HP1
Cl ₂	Sonde + ampoule	CPG/SM colonne HP5 (qualitatif)
COCl ₂	Sonde + ampoule	CPG/SM colonne HP5 (qualitatif)
CCl ₄ , C ₂ Cl ₄ ,...	Sonde + ampoule	CPG/SM colonne HP5 (qualitatif)

Tableau 1

II.3.3. Caractérisation du brouillard de gouttelettes liquides

a) Mesure des constantes de vaporisation

Les travaux sur la combustion de gouttes de carburants liquides montrent que le diamètre diminue en fonction du temps selon une loi dite « en d² » :

$$\frac{d(d^2)}{dt} = -K ; K \text{ est appelée constante de vaporisation ou de combustion.}$$

Le dispositif expérimental utilisé au LCSR par l'équipe « Combustion turbulente » (I. Gökalp et C. Chauveau) consiste à suivre en continu le diamètre de la goutte par enregistrement vidéo. La pente de la droite $d^2 = f(t)$ tracée à partir de ces enregistrements permet de calculer la constante de vaporisation.

b) mesure de la vitesse axiale par vélocimétrie par image de particules (P.I.V.).

Cette technique permet de mesurer la vitesse d'écoulement d'un fluide par enregistrement de la lumière diffusée par des particules injectées dans l'écoulement.

c) mesure du diamètre des gouttes par interférométrie en diffusion de Mie

Cette technique de mesure est basée sur les phénomènes d'interférences se produisant au niveau d'une goutte entre les rayons lumineux diffractés et réfractés. Elle permet l'étude de brouillards peu denses par illumination par plan laser et acquisition d'images par photographie ou caméra.

III. RESULTATS

III.1. Mesure de l'efficacité de combustion

Une première phase de ce travail a consisté à identifier les paramètres qui influencent l'efficacité de la dégradation thermique du TCB. Plusieurs indicateurs ont été considérés pour caractériser l'efficacité de destruction du TCB :

- La DRE (Destruction Removal Efficiency) qui représente le taux de consommation de combustible :

$$DRE = 100 \cdot \frac{(D_{TCB})_i - (D_{TCB})_f}{(D_{TCB})_i}$$

avec $(D_{TCB})_i$: débit initial de TCB et $(D_{TCB})_f$: débit en sortie

- la conversion en carbone (CC). Elle exprime la fraction du carbone convertie en CO_2 :

$$CC = \frac{D_{CO_2}}{(D_C)_i}$$

Comme CO et CO_2 sont les seules espèces carbonées en concentrations significatives en sortie du

réacteur, cette conversion peut aussi être définie par : $CC \approx \frac{D_{CO_2}}{(D_{CO} + D_{CO_2})}$

Avec : D_{CO} , D_{CO_2} : débits de CO et CO_2 en sortie du réacteur ($mol \cdot s^{-1}$) et $(D_C)_i$: débit initial total de carbone ($mol \cdot s^{-1}$)

- la conversion du chlore en HCl (CCl). Elle exprime la fraction du chlore initial convertie en HCl :

$$CCl = \frac{D_{HCl}}{(D_{Cl})_i}$$

Les produits chlorés détectés en quantités significatives en sortie du réacteur sont : HCl, Cl_2 , $COCl_2$. La conversion en HCl peut donc être calculée selon :

$$CCl \approx \frac{D_{HCl}}{(D_{HCl} + 2 \cdot D_{Cl_2} + 2 \cdot D_{COCl_2})}$$

avec D_{HCl} , D_{Cl_2} , D_{COCl_2} : débits de HCl, Cl_2 et $COCl_2$ en sortie de réacteur ($mol \cdot s^{-1}$) et $(D_{Cl})_i$: débit initial total de chlore ($mol \cdot s^{-1}$)

a) Mesure de la DRE

La Figure III.1 regroupe les valeurs de la DRE pour 43 expériences au cours desquelles les paramètres de contrôle ont été modifiés.

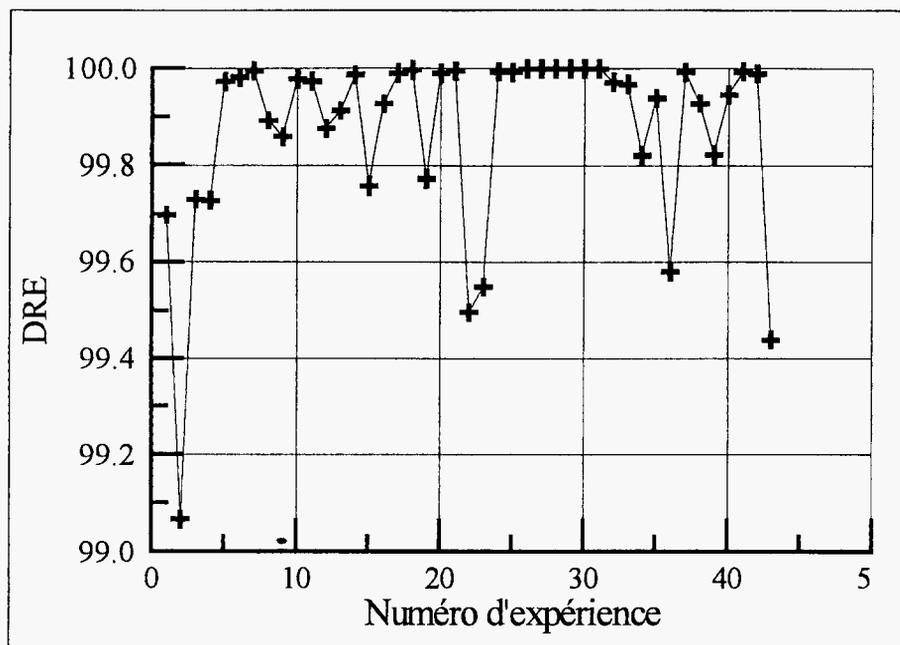


Figure III.1.

La Figure III.1 montre que quelques expériences conduisent à des valeurs de DRE voisines ou inférieures à 99,5 %. Pour préciser la nature des paramètres responsables de ces valeurs relativement faibles, nous avons utilisé un plan d'expériences. Les conditions les plus défavorables au plan de la DRE sont une température de paroi faible et l'absence de donneur d'hydrogène (rapprt Cl/H > 1).

b) Mesure des conversions carbone et chlore

Lors de la réalisation du plan d'expérience, nous avons également effectué la mesure des concentrations de CO₂, CO, HCl, Cl₂, COCl₂ en sortie du réacteur. Nous pouvons donc déduire de ces mesures les conversions du carbone et du chlore en HCl. Contrairement à ce qui est observé avec la DRE, on observe des variations importantes de ces deux grandeurs (CC et CCl). Des valeurs aussi faibles que 0,38 pour la conversion du carbone et 0,91 pour la conversion du chlore en HCl ont été obtenues.

c) Bilan de l'étude de l'efficacité de la dégradation

En conclusion de cette première phase de l'étude, il est établi que dans le domaine paramétrique que nous avons balayé, la DRE est toujours supérieure à 99%, et pour la majeure partie des expériences supérieure à 99,9%. **Les valeurs les plus faibles sont obtenues à basse température et sans apport d'hydrogène. Mais, même lorsque la DRE est élevée, la conversion du carbone en CO₂ et du chlore en HCl peuvent n'être que très partielles.**

La consommation du TCB est donc complète, mais la réaction globale n'évolue pas nécessairement jusqu'à la formation des produits finals. Elle peut rester à un stade où la concentration des produits intermédiaires : CO pour le carbone, COCl₂ pour le chlore est élevée.

La Figure III.2 résume ces résultats.

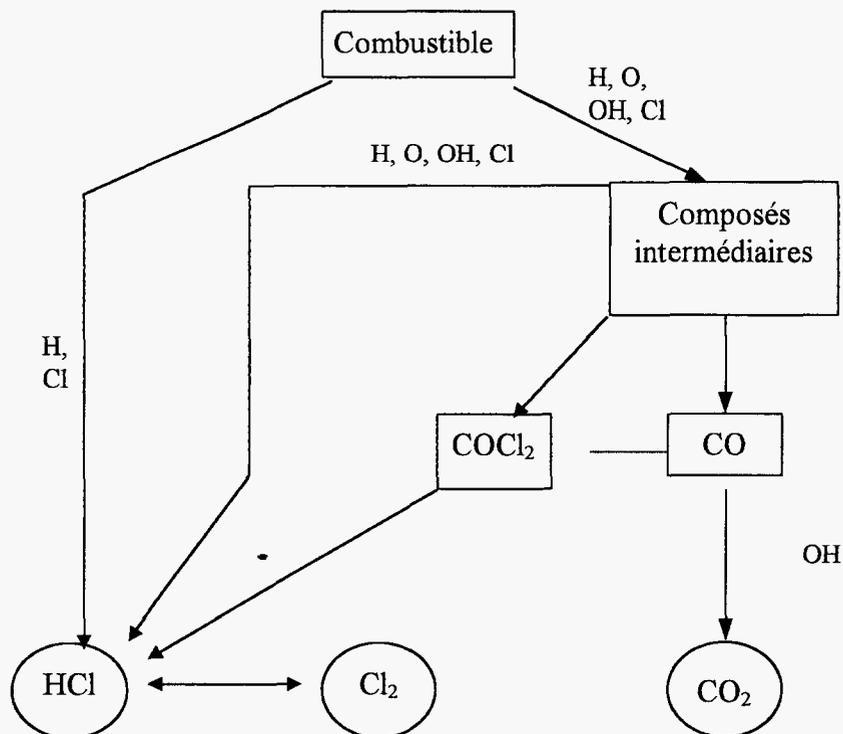


Figure III.2

Dans la seconde phase de l'étude, nous nous sommes attachés à définir les conditions permettant d'améliorer les conversions du carbone et du chlore. La démarche suivie a consisté à déterminer l'influence des divers paramètres ajustables du dispositif expérimental sur ces deux grandeurs.

III.2. Etude de la conversion du carbone

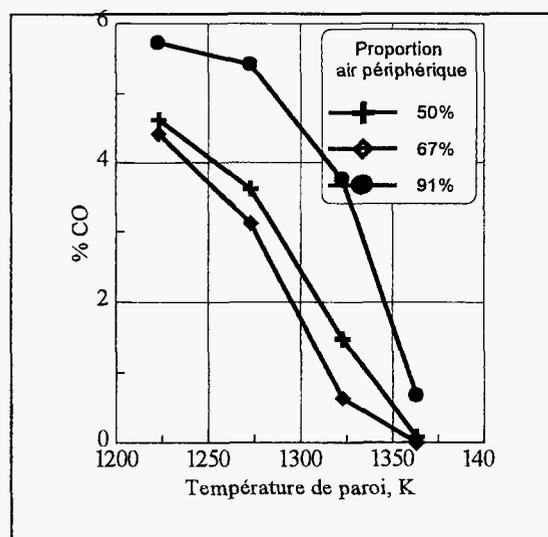


Figure III.3

a) Influence de la température sur les espèces carbonées

Sans addition de vapeur d'eau, on observe une forte influence de la température de paroi sur la concentration de CO en sortie du réacteur. Partant d'une valeur quasiment nulle à 1090°C, la concentration augmente jusque 5 à 6% à 950 °C (Figure III.3).

Les valeurs plus élevées obtenues avec une forte proportion d'air périphérique résultent d'un abaissement de la température dans la partie centrale du réacteur.

b) *Influence de la flamme pilote*

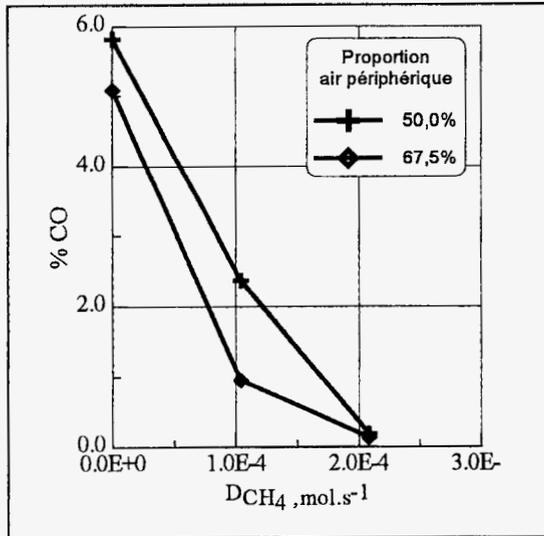


Figure III.4

Avec notre dispositif expérimental, la température de paroi n'est pas le seul paramètre qui affecte la température au sein du réacteur, au niveau de la flamme. La flamme pilote méthane-air, utilisée pour favoriser la stabilisation de la flamme constitue aussi une source de chaleur et contribue à élever la température du milieu.

La figure III.4 montre qu'une augmentation du débit de méthane réduit la concentration de CO en sortie du réacteur.

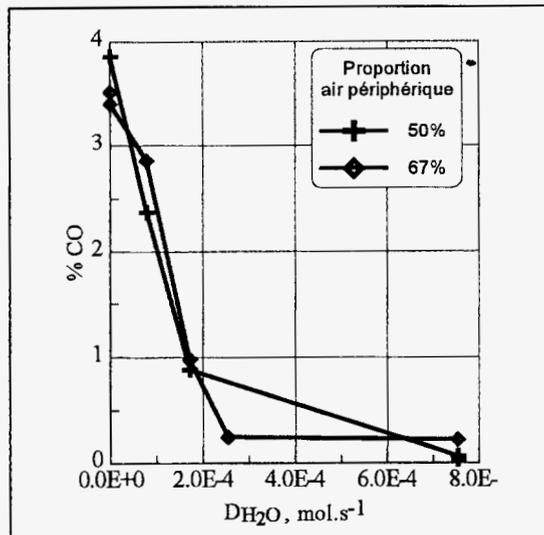


Figure III.5

c) *Influence de la vapeur d'eau*

La flamme pilote n'intervient pas uniquement comme source de chaleur supplémentaire, mais aussi comme donneur de radicaux H et OH. L'influence de ces radicaux a été vérifiée en mesurant la concentration de CO en sortie du réacteur pour des taux croissants de vapeur d'eau additionnée à l'air de combustion. Ces expériences ont été réalisées avec une température de paroi du réacteur de 1000°C, donc dans des conditions qui conduisent à une concentration de CO de 4% environ sans addition de vapeur d'eau. La figure III.5 montre que la vapeur d'eau permet de réduire très fortement la concentration de CO en sortie.

L'influence exercée par la température, la flamme pilote et l'addition de vapeur d'eau a été illustrée en considérant CO comme indicateur. Au cours de ces expériences, nous avons systématiquement observé une variation en sens inverse de CO₂, et les conditions qui diminuent la concentration de CO améliorent en fait la conversion du carbone en CO₂.

La flamme pilote et la vapeur d'eau constituent des « donneurs d'hydrogène ». Il était intéressant de comparer l'influence de ces deux paramètres en représentant les variations de concentration de CO (Figure III.6) et de la conversion du carbone en CO₂ (Figure III.7) en fonction du rapport C/H.

Sur ces figures les points correspondent à des expériences effectuées en modifiant soit le débit de la flamme pilote, soit le débit de vapeur d'eau. L'ensemble des points conduit à une courbe unique ; la quantité d'hydrogène injectée est donc la grandeur importante, le mode d'injection n'étant pas prépondérant.

On peut conclure des résultats résumés précédemment qu'il est possible d'obtenir une conversion du carbone en CO₂ de 100% en opérant à haute température et en injectant un donneur d'hydrogène de manière à obtenir un rapport C/H inférieur à 1.

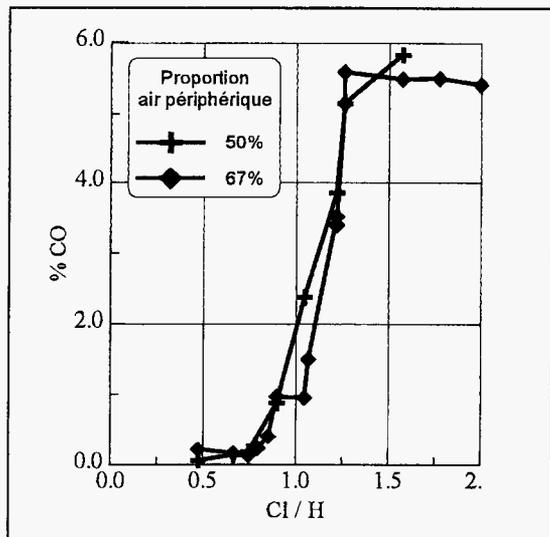


Figure III.6

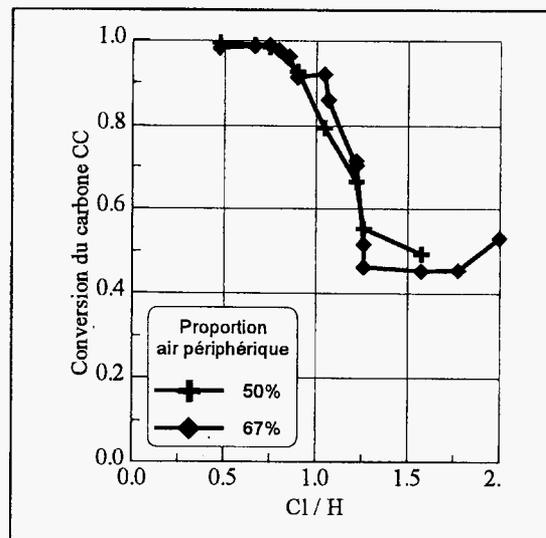


Figure III.7

Il était intéressant de contrôler, si dans ces conditions favorables, des zones situées au sein du réacteur ont un degré de conversion moins avancé. Des prélèvements et analyses des oxydes de carbone ont donc été effectués au moyen de la sonde latérale en diverses positions au dessus du brûleur. Les résultats sont présentés sous forme de cartographies 2-D sur la figure III.8

Ces analyses ont été réalisées dans les conditions suivantes : $T_{\text{paroi}} = 1000^{\circ}\text{C}$; $D_{\text{CH}_4} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$; $D_{\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$; $D_{\text{H}_2\text{O}} = 7,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$; $\phi_{\text{TCB}} = 0,57$; et répétées pour 3 répartition de l'air de combustion.

Pour 50 et 67% d'air périphérique, les concentrations de CO sont très faible en tout point du réacteur. Les mesures de température indiquent que la température sur l'axe du réacteur est élevée. Par contre, avec 91% d'air périphérique, ce qui provoque un refroidissement du centre du réacteur par les jets d'air périphérique, la concentration de CO est de l'ordre de 5 à 6% sur une zone qui s'étend sur 15 cm environ.

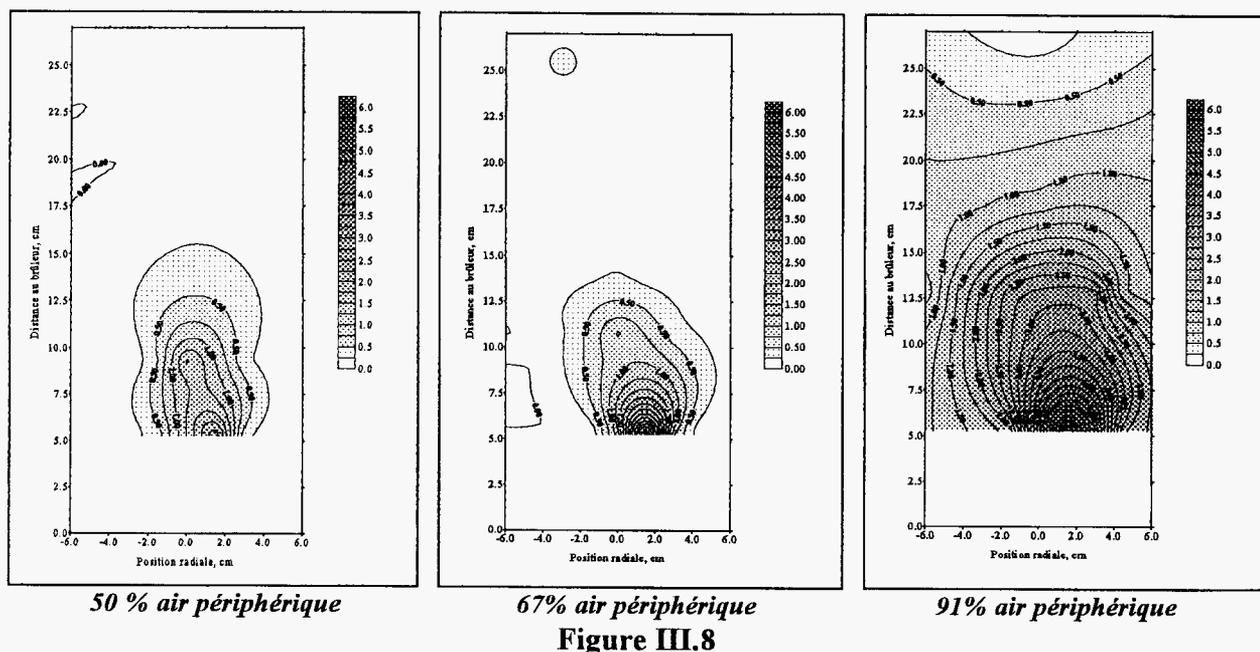


Figure III.8

III.3. Etude de la conversion du chlore

Les principales espèces chlorées détectées et quantifiées par les différentes chaînes d'analyses (IRTF et CPG/SM) sont l'acide chlorhydrique (HCl), le dichlore (Cl_2) et le phosgène (COCl_2).

D'autres espèces chlorées, telles CCl_4 , CHCl_3 , C_2Cl_4 , C_4Cl_6 ont également été détectées, mais n'ont pu être quantifiées de manière continue du fait de la faible sensibilité de la cellule infra-rouge. Nous avons néanmoins réalisé quelques mesures à l'aide du système CPG/FID lors de l'analyse des pièges cryogéniques. CHCl_3 et CCl_4 sont les composés les plus importants, avec des teneurs maximales de l'ordre du dixième de pourcent.

Des composés chlorés lourds, tel le pentachlorobenzène (PCB), l'hexachlorobenzène (HCB) ont été détectés et quantifiés lors des prélèvements par pièges cryogéniques. Des espèces plus lourdes ont été recherchées mais n'ont pas été détectées.

a) Influence de la température de paroi

L'évolution des principaux composés chlorés selon la température de paroi est illustrée sur la Figure III.9, pour trois répartitions de l'air. Nous avons également reporté les variations de la conversion du chlore en HCl (CCI).

La production de HCl est peu sensible à la variation de la température. Il en est de même pour le dichlore. Par contre, l'augmentation de température permet de diminuer très fortement la concentration du phosgène. Cette réduction est proche d'un facteur 10 entre 950 et 1090 °C.

Le changement de la répartition de l'air de combustion n'affecte pas l'évolution des profils de HCl et de Cl_2 . Ce résultat peut s'interpréter par l'absence d'influence de la température. Pour le phosgène par contre, on observe des valeurs légèrement plus élevées avec 95% d'air périphérique, ce qui traduit l'effet de l'abaissement des températures.

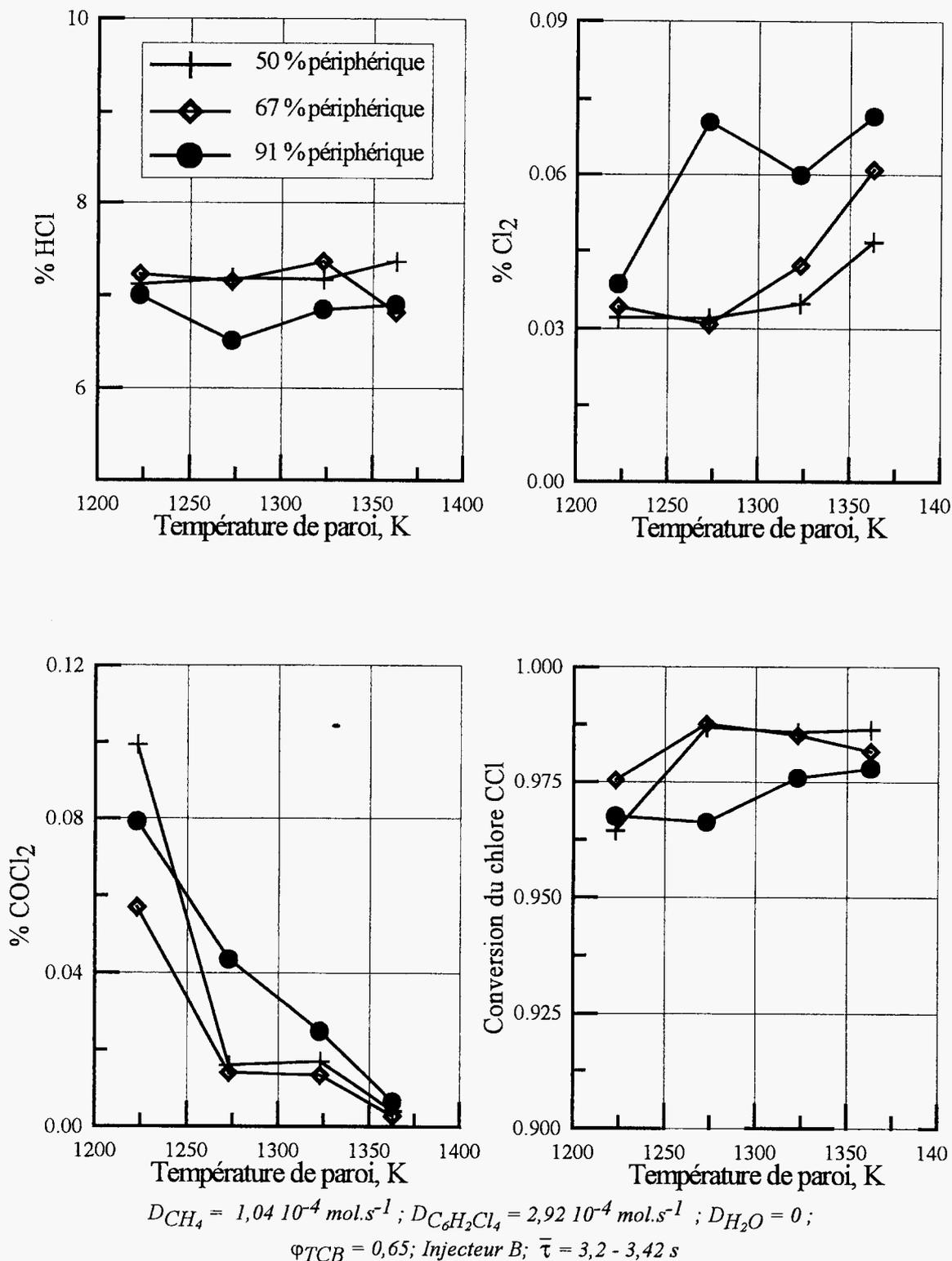
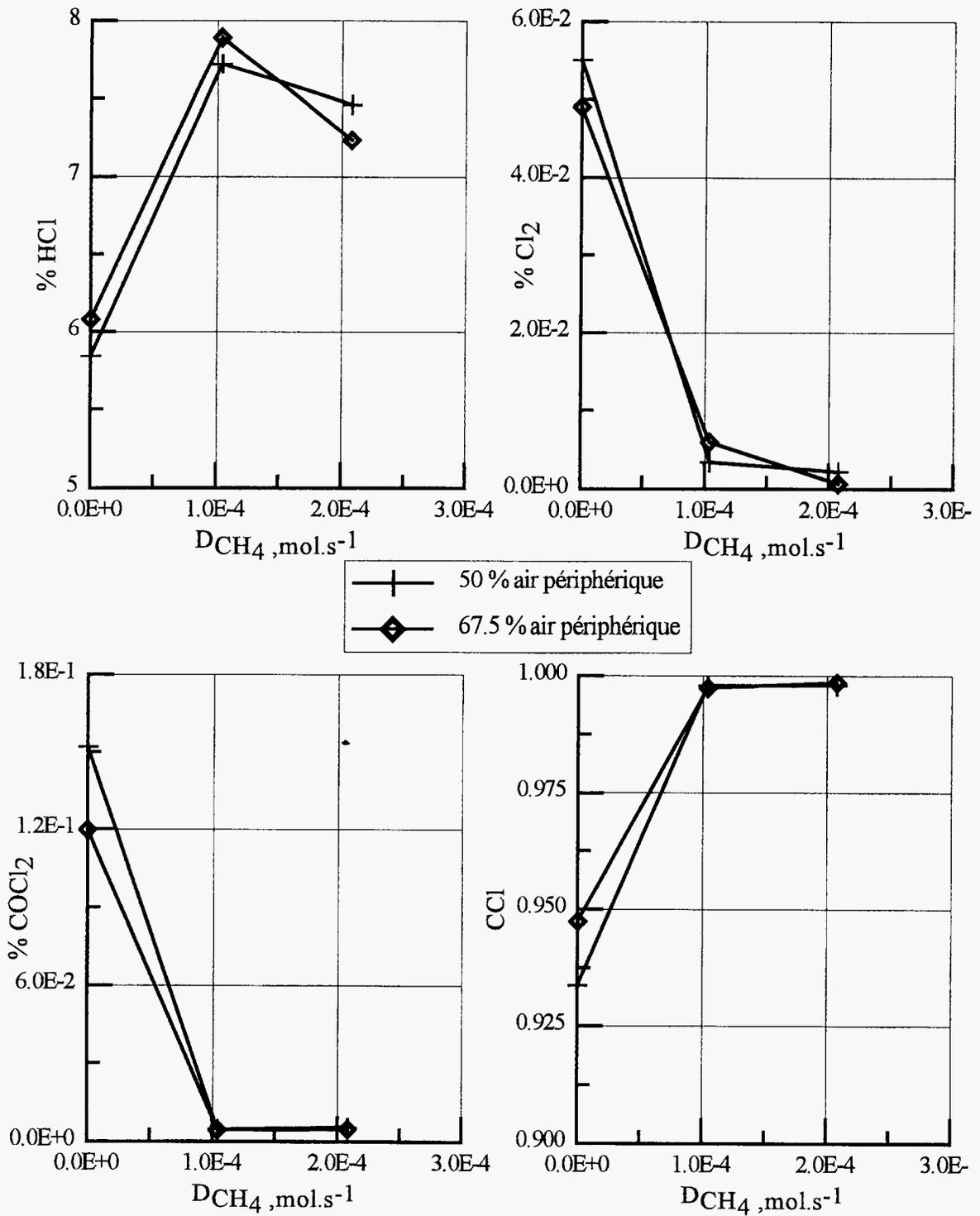


Figure III.9

b) Influence de la flamme pilote

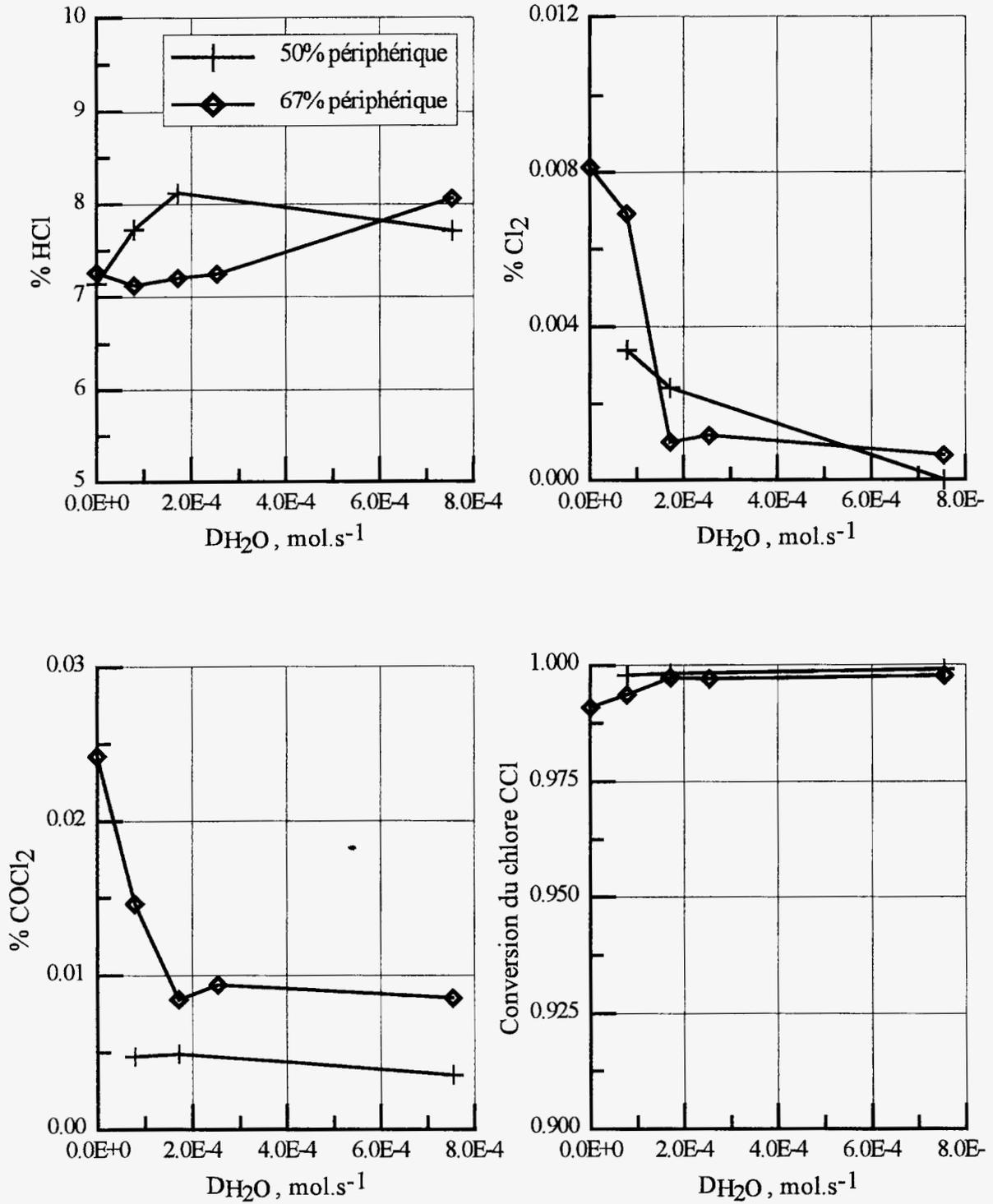
La flamme pilote augmente la température dans le réacteur et réduit le rapport Cl/H. Les résultats présentés sur la figure III.10 correspondent à des expériences réalisées avec une faible proportion de vapeur d'eau de sorte que, sans la flamme pilote, le rapport Cl/H est supérieur à 1 (1,57). Avec un débit de méthane de $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$, ce rapport devient égal à 1,0 ; l'excès de chlore par rapport à l'hydrogène disparaît et les concentrations du dichlore et du phosgène deviennent très faibles. Parallèlement, la conversion du chlore en HCl devient très proche de 1.



$D_{CH_4} = 0 - 1,04 - 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$; $D_{C_6H_2Cl_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$; $D_{H_2O} = 7,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$;
 $T_{paroi} = 1273 \text{ K}$; $\varphi_{TCB} = 0,57$; air périphérique : 50 - 67,5 %; Injecteur B; $\bar{\tau} = 2,74 \text{ s}$

Figure III.10

c) Influence de la vapeur d'eau



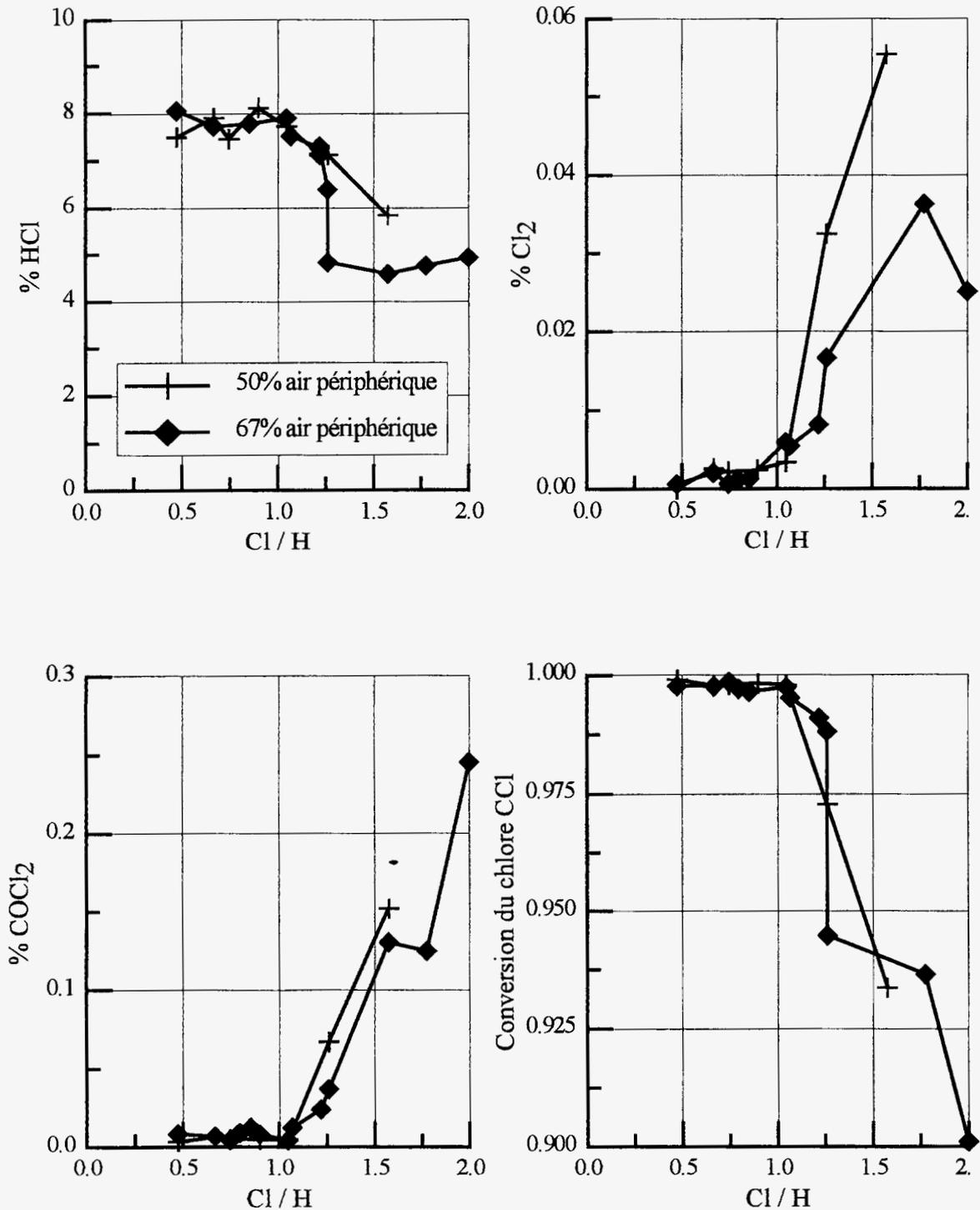
$$D_{CH_4} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1} ; D_{C_6H_2Cl_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1} ;$$

$$T_{paroi} = 1273 \text{ K} ; \varphi_{TCB} = 0,57 ; \text{ air périphérique : } 50 \% ; \text{ Injecteur B} ; \bar{\tau} = 2,74 \text{ s}$$

Figure III.11

La stabilité de la flamme n'a pas permis d'étudier l'influence de l'addition de vapeur d'eau sans la flamme pilote. Cette contrainte limite le domaine de variation du rapport Cl/H qui même sans vapeur d'eau a une valeur de 1,07. La figure III.11 présente l'évolution des concentrations des produits chlorés en sortie du réacteur en fonction du taux de vapeur d'eau pour deux répartitions de l'air de combustion (50 et 67% périphérique). L'addition de vapeur d'eau réduit fortement les concentrations du dichlore et du phosgène.

d) Influence du rapport Cl/H



$$D_{CH_4} = 0 - 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}; D_{C_6H_2Cl_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}; D_{H_2O} = 0 - 7,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1};$$

$$T_{paroi} = 1273 \text{ K}; \Phi_{TCB} = 0,57; \text{ air périphérique : } 50 \%; \text{ Injecteur B}; \bar{\tau} = 2,74 \text{ s}$$

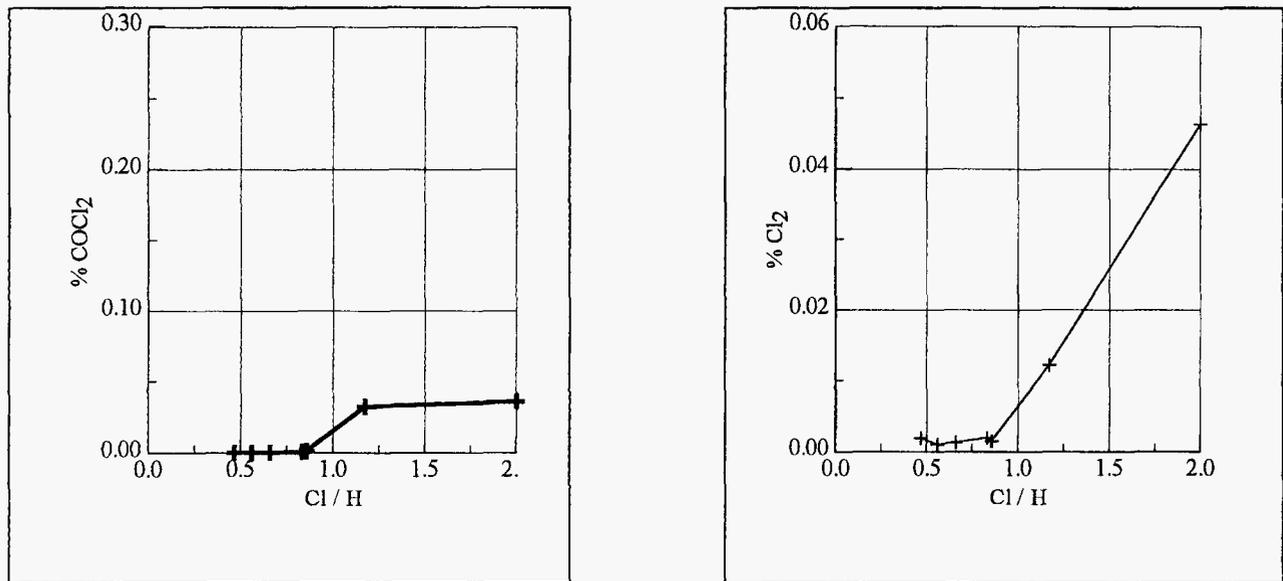
figure III.12

Le rapport Cl/H a été considéré comme variable globale pour regrouper les effets de la flamme pilote et de l'addition de vapeur d'eau sur la conversion du chlore en HCl. La figure III.12 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

Pour des valeurs du rapport Cl/H inférieures à 1 (excès d'hydrogène), la conversion du chlore en HCl est totale. Pour des valeurs supérieures, la concentration en HCl diminue alors que l'on enregistre une augmentation régulière des taux de Cl₂ et de COCl₂.

Les expériences présentées sur la figure III.12 ont été réalisées avec une température de paroi de 1000°C. La concentration du phosgène en sortie du réacteur dépendant fortement de la température, on peut s'attendre à une concentration faible, variant peu avec le rapport Cl/H à haute température.

Des expériences effectuées à 1090°C (Figure III.13) confirment que la concentration du phosgène demeure faible, même avec un rapport Cl/H élevé. Par contre, la concentration en sortie du réacteur du dichlore reste fortement dépendante de ce rapport.



$$D_{CH_4} = 0 - 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}; D_{C_6H_2Cl_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}; D_{H_2O} = 0 - 7,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1};$$

$$T_{paroi} = 1363 \text{ K}; \Phi_{TCB} = 0,57; \text{ air p\u00e9riph\u00e9rique} : 95,0 \%; \text{ Injecteur A}; \bar{\tau} = 2,56 \text{ s}$$

Figure III.13

III.4. Influence des conditions de pulv\u00e9risation du liquide

Deux injecteurs, diff\u00e9rant par le diam\u00e8tre des tubes d'arriv\u00e9e du liquide et de l'azote de pulv\u00e9risation ont \u00e9t\u00e9 utilis\u00e9s pour conna\u00eetre l'influence exerc\u00e9e par le param\u00e8tre pulv\u00e9risation sur la d\u00e9gradation thermique du TCB. Cette influence peut r\u00e9sulter de changements de : la taille des gouttes et/ou de leur vitesse. Ces deux grandeurs ont \u00e9t\u00e9 mesur\u00e9es.

a) Mesures de granulom\u00e9trie

La granulom\u00e9trie des deux injecteurs a \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9e par la m\u00e9thode d'interf\u00e9rom\u00e9trie en diffusion de Mie. Plusieurs difficult\u00e9s d'ordre technologique n'ont pas permis d'appliquer cette m\u00e9thode directement aux gouttes produites dans le r\u00e9acteur. Cette caract\u00e9risation des injecteurs a donc \u00e9t\u00e9 r\u00e9alis\u00e9e \u00e0 temp\u00e9rature ambiante dans un syst\u00e8me ouvert. Le fait d'op\u00e9rer \u00e0 temp\u00e9rature ambiante n'a pas permis non plus d'utiliser le TCB comme combustible et les mesures ont \u00e9t\u00e9 effectu\u00e9es avec du 1,2,4-trichlorobenz\u00e8ne de propri\u00e9t\u00e9s physico-chimiques voisines.

Ces mesures ont conduit \u00e0 des distributions de diam\u00e8tre des gouttes tr\u00e8s voisines pour les 2 injecteurs : diam\u00e8tre moyen de l'ordre de 20 μ . Il faut noter cependant que, pour des raisons li\u00e9es \u00e0 l'enregistrement optique des taches de diffusion, la m\u00e9thode de mesure ne fonctionne que pour une

gamme donnée de débits (0-100 μ au cours de ce travail). Il reste donc possible qu'une différence entre les 2 injecteurs porte sur la formation de quelques gouttes de gros diamètre (> 100 μ).

b) Vitesses d'éjection

Avec la même configuration expérimentale, mais en utilisant une méthode de mesure différente (vélocimétrie par images de particules), les vitesses d'éjection des gouttes de 1,2,4-trichlorobenzène ont été mesurées sur les deux injecteurs. La vitesse croît rapidement à partir de l'injecteur pour passer par un maximum situé à 3 cm environ. La vitesse maximum est voisine de 7 m/s pour les deux injecteurs. Elle ne varie pas avec la vitesse de l'air coaxial, le jet d'azote qui assure la pulvérisation étant beaucoup plus rapide.

c) Bilan de la caractérisation des injecteurs.

L'étude sur la granulométrie et la vitesse n'a pas fait apparaître de différences notables entre les deux injecteurs pour l'atomisation du 1,2,4-trichlorobenzène à température ambiante. Pourtant, plusieurs observations montrent que le comportement des deux atomiseurs présente des différences :

- Des photographies réalisées en tomographie par plan laser montrent que la distribution spatiale des gouttes diffère d'un injecteur à l'autre à l'autre (Figure III.14).

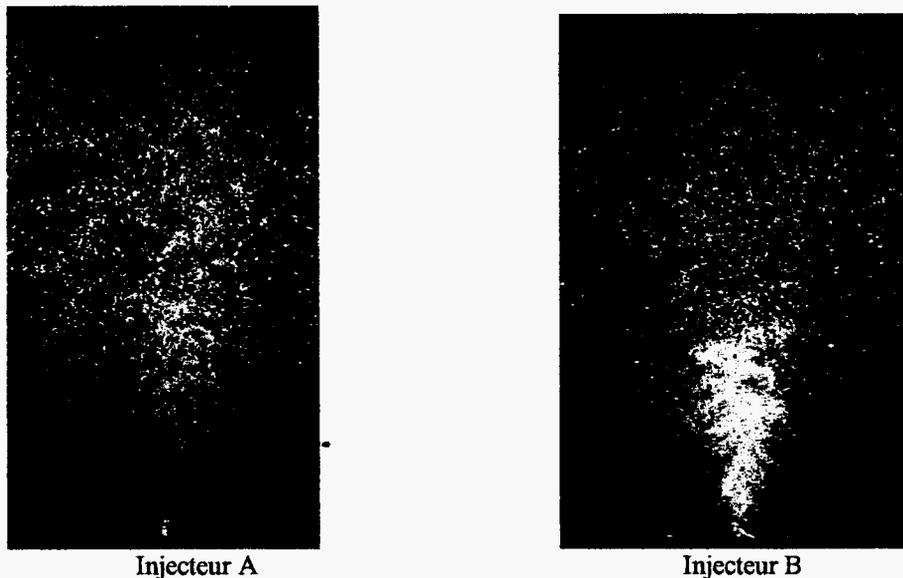


Figure III.14

- Les mesures effectuées sur les températures et la composition des gaz pour les deux injecteurs montrent des différences importantes.

d) Influence de l'injecteur sur la température dans le réacteur.

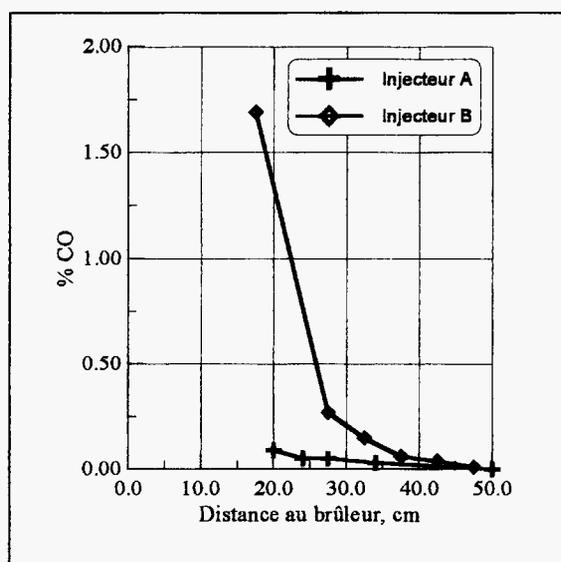
Cette influence a été appréciée en réalisant des cartographies dans des conditions identiques pour les deux injecteurs. Les différences les plus marquées sont observées lorsque la composante coaxiale de l'air de combustion est élevée.

A 50% d'air périphérique, une zone de basse température est présente au-dessus du brûleur avec l'injecteur B. Cette zone de basse température correspond à la zone très dense du brouillard mise en évidence par tomographie par plan laser (Figure III.14). Le comportement à 67% est analogue mais décalé pour chaque injecteur vers des températures plus élevées.

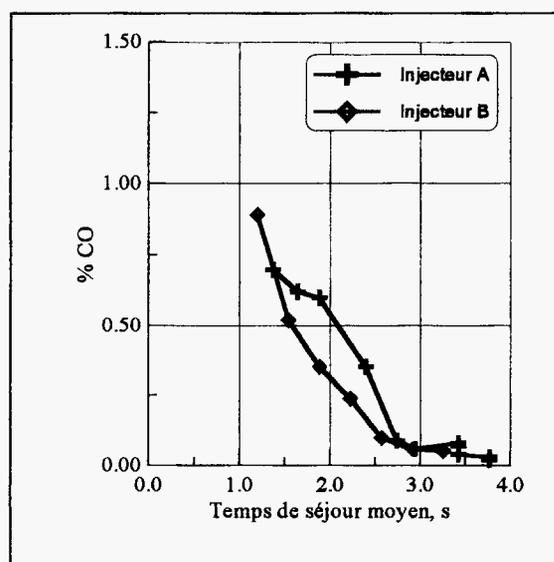
Avec 91% d'air périphérique, on n'observe quasiment plus de différence : le brassage produit par l'air périphérique devient prépondérant et conduit pour les deux injecteurs à une température homogène de l'ordre de 1000 à 1100°C.

e) Influence de l'injecteur sur la conversion du carbone

La zone de basse température observée juste au dessus de l'injecteur B peut correspondre à une zone de concentration élevée en CO, ce composé étant très sensible à la température. Des mesures de CO faites en sortie du réacteur, pour des distances variables entre le brûleur et le collecteur de gaz confirment cette hypothèse (Figure III.15). Ces mesures ont été réalisées dans des conditions qui favorisent la conversion du carbone en CO₂ : flamme pilote et addition de vapeur d'eau. (rapport C/H = 0,47).



50% air périphérique



91% air périphérique

Figure III.15

Conditions de ces mesures : $T_{\text{paroi}} = 1000^{\circ}\text{C}$; $D_{\text{CH}_4} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$; $D_{\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$; $D_{\text{H}_2\text{O}} = 7,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$; $\varphi_{\text{TCB}} = 0,57$;

On retrouve bien sur ces figures la forte influence de la température sur la concentration de CO. Avec 50% d'air périphérique, la zone de basse température observée au dessus de l'injecteur B s'accompagne d'une concentration élevée, alors que le CO reste faible avec l'injecteur A. Une forte proportion d'air périphérique provoque un refroidissement du centre du réacteur qui prédomine sur la pulvérisation du liquide. La concentration de CO devient alors peu sensible au diamètre de l'injecteur.

f) Effet de l'injecteur sur la conversion du chlore

Rappelons que la production de HCl et Cl₂ est peu sensible à la température dans le réacteur, alors que la concentration du phosgène diminue rapidement lorsque la température augmente. Les figures III.16 et III.17 représentent, aux deux répartitions d'air extrêmes (50 et 95%) l'évolution des profils de HCl et de COCl₂ mesurés avec chaque injecteur.

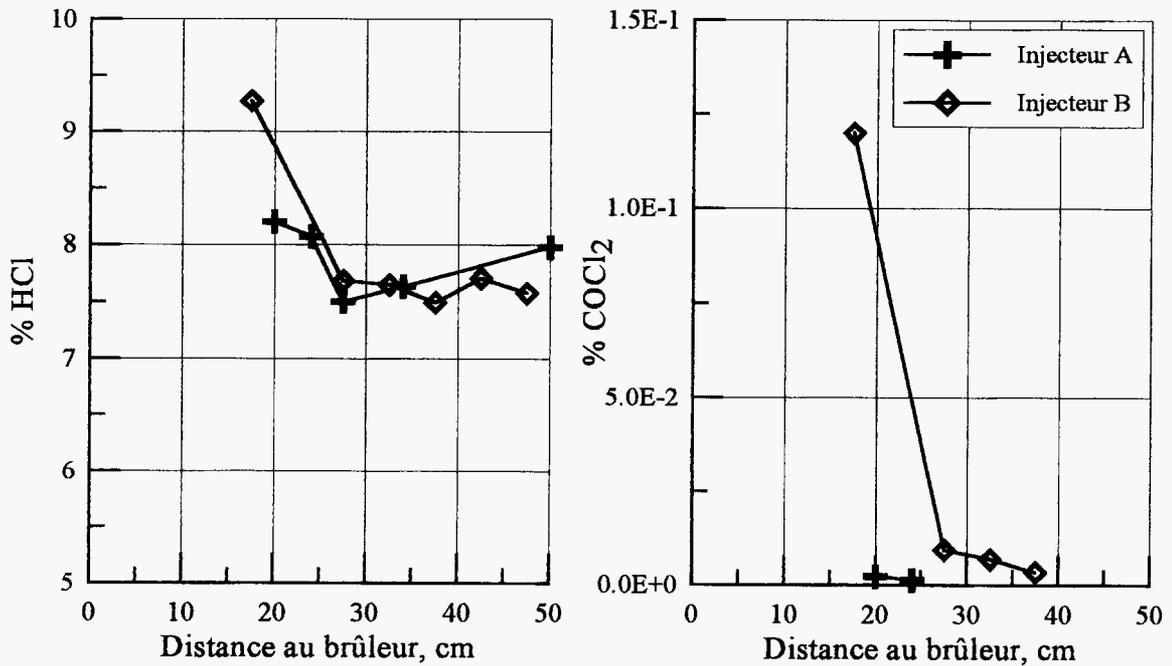


Figure III.16
50% air périphérique

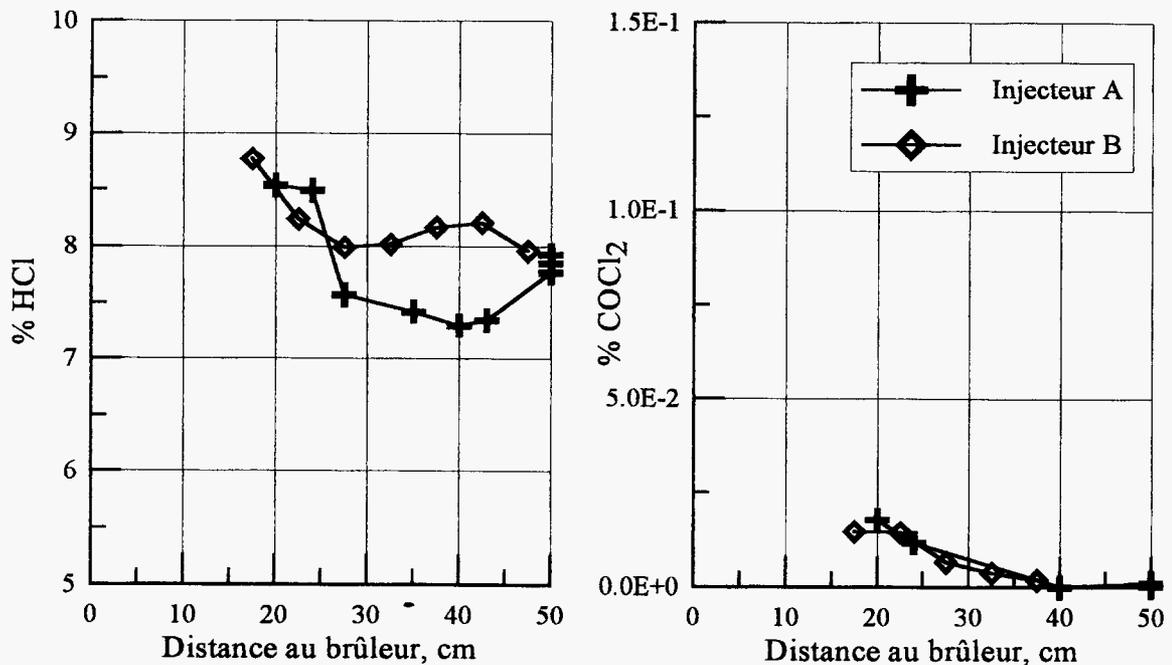


Figure III.17
95% air périphérique

Conditions des mesures : $T_{\text{paroi}} = 1000^{\circ}\text{C}$; $D_{\text{CH}_4} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$; $D_{\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$; $D_{\text{H}_2\text{O}} = 7,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$; $\phi_{\text{TCB}} = 0,57$.

Les concentrations de HCl sont relativement insensibles à la nature de l'injecteur au vu des incertitudes expérimentales, et ce, quelle que soit la répartition d'air utilisée. Par contre, le phosgène est produit de manière beaucoup plus importante avec l'injecteur B qu'avec l'injecteur A dans le cas d'une répartition d'air à 50 % périphérique et à de faibles distances de l'injecteur. Cette différence disparaît en utilisant une répartition d'air périphérique plus importante, qui homogénéise la température dans le réacteur.

g) Calcul des temps de vaporisation .

A partir de la loi en d^2 , il est possible, moyennant la connaissance de la température, de la constante de vaporisation du TCB et de la composante verticale de la vitesse, d'estimer le temps de vie d'une goutte de diamètre initial donné et de déterminer si une goutte est totalement vaporisée avant la sortie du réacteur.

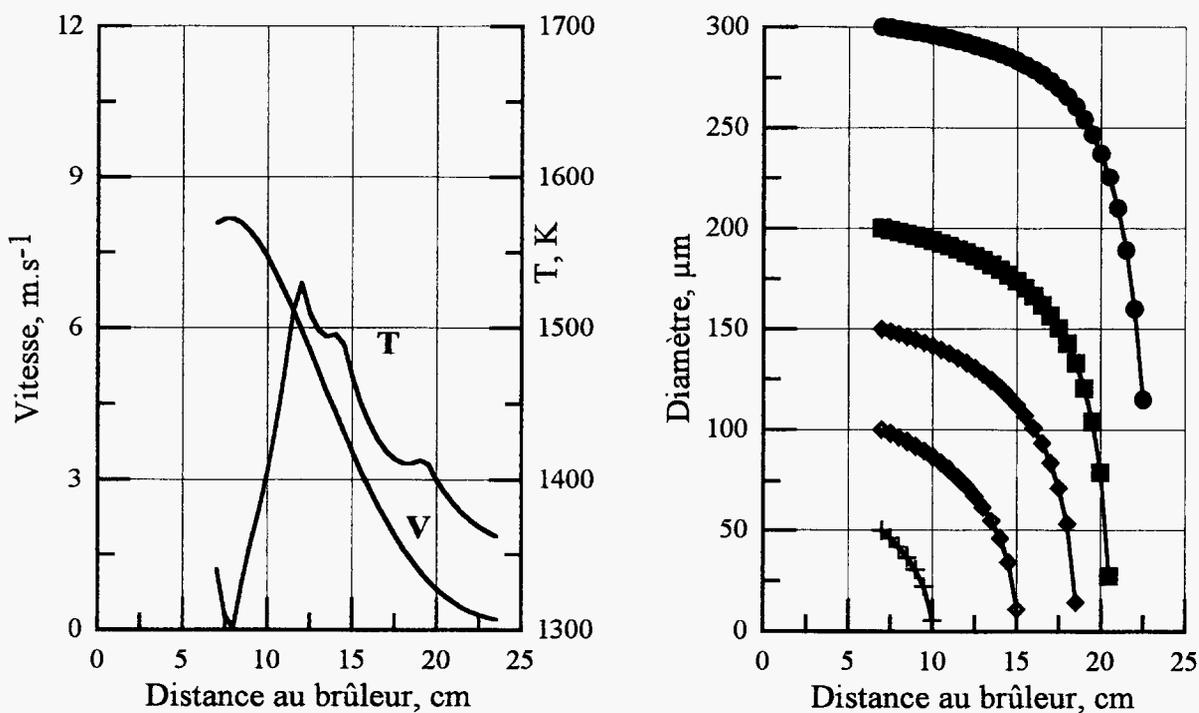


Figure III.18
50% air périphérique

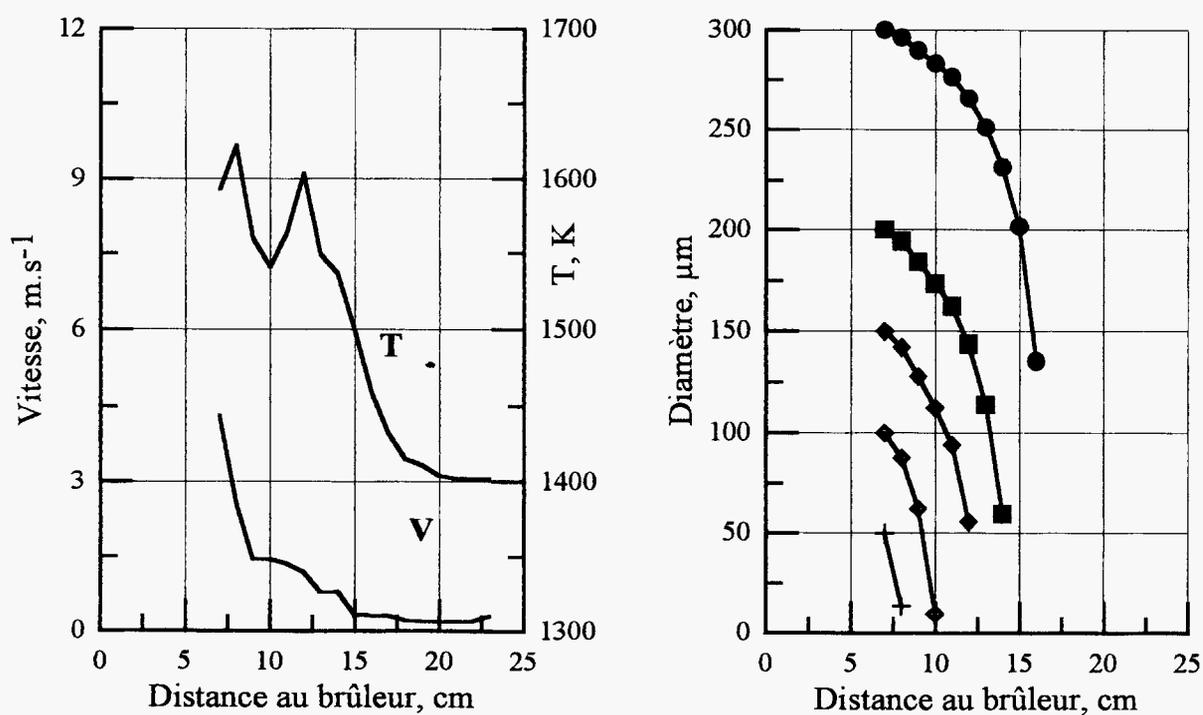


figure III.19
67% air périphérique

Nous avons effectué ces calculs sur la base des hypothèses suivantes :

- La constante de vaporisation du TCB peut être assimilée à celle du 1,2,4-trichlorobenzène que nous avons mesuré expérimentalement dans le domaine 300-700°C.
- Les gouttes suivent l'écoulement gazeux
- Les gouttes ne subissent que l'effet de la convection naturelle lors de leur vaporisation, la convection forcée étant négligée du fait de l'hypothèse précédente.

Les résultats de ces calculs montrent que, pour des gouttes allant de 50 à 300µm, la vaporisation est assurée avant d'atteindre la fin du réacteur (Figures III.18 et III.19).

III.5 Interprétation des principaux résultats

a) Variations de la DRE

Dans le domaine de variation des différents paramètres, nous avons toujours obtenu des valeurs élevées de la DRE. Les calculs précédents sur le temps de vaporisation des gouttes de combustible dans le réacteur confortent ce résultat dans la mesure où le diamètre initial des gouttes devrait être très élevé (> 300 µm) pour qu'elles puissent traverser le réacteur sans être totalement consommées.

b) Conversions du carbone et du chlore

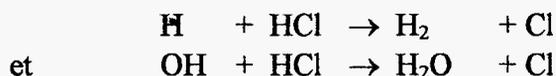
Les résultats expérimentaux sur les concentrations en sortie du réacteur ou locales des espèces carbonées et chlorées montrent que les chemins réactionnels principaux sont différents.

HCl qui est le produit final principal pour le chlore est formé directement à partir du combustible :

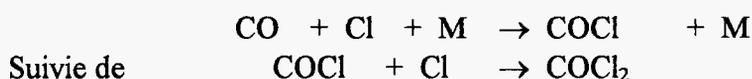
- par réactions d'abstraction d'un atome de chlore par H en présence d'un excès d'hydrogène
- Par réactions de décomposition lorsque l'hydrogène est en défaut.

Dans les deux cas, la formation de HCl s'effectue très rapidement, de sorte que tout le chlore est converti en HCl si le rapport Cl/H est inférieur à 1 tandis que pour des valeurs supérieures à 1 tout l'hydrogène est converti en HCl, tandis que le chlore en excès conduit à Cl₂ et COCl₂.

La conversion du carbone en CO₂ s'effectue en deux étapes : formation puis consommation de CO. La formation résulte de l'addition de O₂ sur le cycle aromatique suivi d'une décomposition. La vitesse de l'étape de consommation varie fortement avec le rapport Cl/H. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, la conversion du CO est fortement ralentie en raison d'une capture des espèces actives H et OH par les réactions :

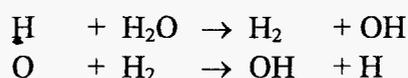


Les résultats expérimentaux ont mis en évidence une étroite similitude entre les évolutions des concentrations de CO et COCl₂. Ces observations peuvent être interprétés sur la base des réactions généralement proposées pour la formation du phosgène :

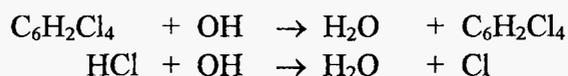


c) *Equilibre de Deacon*

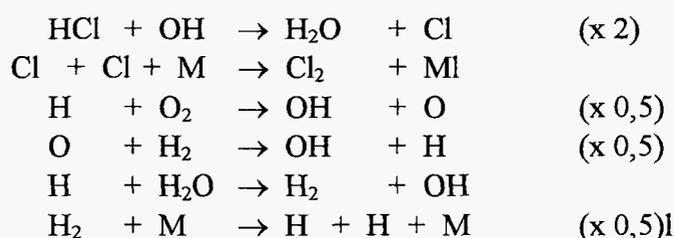
En présence de vapeur d'eau, les réactions :



constituent une source supplémentaire du radical OH. Ce radical joue un rôle prépondérant pour la conversion du CO en CO₂. Il intervient également dans des réactions d'abstraction d'un atome H du combustible ou de HCl :



En regroupant les réactions importantes dans les deux domaines de valeur du rapport Cl/H, on obtient le schéma suivant :



qui est globalement équivalent à l'équilibre de Deacon :



IV. CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif d'étudier l'influence des paramètres qui contrôlent le fonctionnement d'un incinérateur industriel sur l'efficacité de la dégradation thermique d'un composé organochloré type : le 1,2,3,4 tétrachlorobenzène. Le dispositif expérimental réalisé spécialement pour cette étude reproduit la combustion d'un composé organochloré dans des conditions (injection du combustible, température, temps de séjour) très proches de celles rencontrées dans les incinérateurs industriels. Une des difficultés importantes a été d'adopter à un environnement particulièrement néfaste en raison des problèmes de corrosion des techniques de prélèvement et d'analyse des gaz et de caractérisation des injecteurs. La mise en oeuvre de plusieurs techniques complémentaires et l'adoption d'une démarche en deux étapes ont permis une étude détaillée de l'influence des paramètres expérimentaux, en dépit de leur nombre élevé et des couplages qui les relient.

Les principaux résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

- Dans le domaine de température balayé : 950-1090°C, et avec des temps de séjour de l'ordre de 2s. la consommation du combustible s'effectue avec un rendement supérieur à 99%. Dans le même temps, la conversion du carbone en CO₂ peut n'être que très partielle et des taux de CO de l'ordre de 5% même en sortie de réacteur peuvent être observés. La conversion du chlore en HCl et/ou Cl₂ peut être aussi inférieure à 100% et des produits intermédiaires tels que le phosgène (COCl₂) peuvent être présents dans les gaz issus du réacteur. Ces résultats démontrent qu'une valeur élevée de DRE n'est pas un indicateur suffisant pour apprécier l'efficacité de destruction

du combustible. Des produits (COCl_2 , C_6Cl_6) plus toxiques que le combustible peuvent être émis bien que la destruction du composé de départ soit maximale.

- Les émissions de produits intermédiaires toxiques (PIC : Products of Incomplete Combustion) peuvent être supprimées par un contrôle de la température dans le réacteur et du rapport C/H. Dans nos conditions opératoires, ce rapport a été modifié soit par action sur les débits d'alimentation d'une flamme pilote méthane-air, soit par addition de vapeur d'eau dans l'air de combustion.
- Une action sur la distribution des temps de séjour des gouttelettes du combustible dans le réacteur, par la mise en rotation de l'air de combustion et/ou par une variation du diamètre de l'injecteur de liquide peut contribuer également à supprimer l'émission de PIC.

En se plaçant volontairement dans des conditions plus défavorables que celles utilisées dans le milieu industriel, nous avons pu amplifier les réponses aux variations des différents paramètres. En particulier, des teneurs importantes de monoxyde de carbone et de phosgène ont été obtenues. Dans les incinérateurs de déchets industriels spéciaux, la température de paroi est supérieure à 1200°C et la combustion est réalisée avec un large excès de donneurs d'hydrogène, en général la vapeur d'eau. Nos résultats confirment que ces deux conditions doivent être maintenues impérativement pour éviter l'émission de produits intermédiaires toxiques.