

Etude de la physico-chimie de la dégradation des organohalogénés

Cas d'un solide : l'hexachlorobenzène



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

**ÉTUDE DE LA PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION
DES ORGANOHALOGENES**

CAS D'UN SOLIDE: L'HEXACHLOROBENZENE

RAPPORT FINAL

novembre 1994

G. PRADO, L. DELFOSSE - Laboratoire Gestion des Risques et Environnement -
ENSC Mulhouse

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 collégialement 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, Etude de la physico-chimie de la dégradation des organohalogénés. Cas d'un solide: l'hexachlorobenzène, 1994, 323 p, n°90-0202/1A.

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

© RECORD, 1994

Etude RECORD n°90-0202/1A

SOMMAIRE

I. Introduction - Généralités sur les déchets spéciaux chlorés.....	3
II. Etude bibliographique sur la dégradation d'organochlorés.....	49
III. Phénoménologie.....	87
IV. Dégradation de l'HCB en réacteur dynamique.....	111
V. Suies issues de la pyrolyse de l'HCB - Caractérisation et réactivité.....	157
VI. Cinétique et Mécanismes de dégradation de l'HCB.....	205
Conclusion générale.....	231
Références bibliographiques.....	235
Glossaire.....	252
Symboles.....	254
Annexe I.....	i
Annexe II.....	iv
Annexe III.....	viii
Annexe IV.....	xx
Annexe V.....	xxvii
Annexe VI.....	xxxii
Annexe VII.....	xxxvii
Annexe VIII.....	xlvi
Annexe IX.....	xlvi

CHAPITRE I

Introduction

Généralités sur les déchets spéciaux chlorés

I.1 INTRODUCTION	3
I.2 OBJECTIFS DE CE TRAVAIL	4
I.3 GENERALITES SUR LES DECHETS SPECIAUX CHLORES.....	5
I.3.1 Origine du problème	5
I.4 COMPOSES AROMATIQUES A RISQUES	7
I.4.1 Le rôle de l'hexachlorobenzène	7
I.4.1.1 Ordre de grandeur des quantités d'HCB gérées	7
I.4.1.2 L'HCB - un polluant omniprésent	10
I.4.2 Autres produits aromatiques problématiques	11
I.4.3 Précurseurs pour la formation des PCDDs/PCDFs	12
I.4.3.1 Dioxines et furanes	12
I.4.3.2 Toxicité des PCDDs/PCDFs	12
I.5 TRAITEMENT THERMIQUE DE DECHETS SPECIAUX	15
I.5.1 Bases et Définitions	15
I.5.2 Types d'installations de dégradation thermique	19
I.5.2.1 Classement général des procédés	19
I.5.2.2 Critères de choix	20
I.5.2.3 Revue des réalisations techniques	20
I.5.2.3.1 Four rotatif (incinération et pyrolyse)	20
I.5.2.3.2 Four rotatif de cimenterie (incinération).....	23
I.5.2.3.3 Fours à lit fluidisé (incinération et pyrolyse).....	25
I.5.2.3.4 Four à moufle (incinération)	28
I.5.2.3.5 Four à étages (incinération)	29
I.5.2.3.6 Four à grille (incinération)	30
I.5.2.3.7 Fours à arc électrique et à plasma (pyrolyse).....	31
I.5.2.3.8 Systèmes combinés	34
I.5.2.3.9 Photolyse - oxydation froide.....	36
I.5.2.3.10 Dégradation par catalyse hétérogène	36
I.5.2.3.11 Traitement de déchets dans des bains de fusion....	37
I.5.2.4 Conclusion	37
I.6 CADRE LEGISLATIF FRANCAIS, ALLEMAND ET EUROPEEN	40
I.6.1 Traitement thermique - comparaison des exigences principales (F, D, CEE).....	40
I.6.1.1 Cadre législatif en France.....	40
I.6.1.2 Cadre législatif en Allemagne.....	41
I.6.1.3 Cadre législatif au niveau de la CEE	45
I.6.2 Conclusion.....	48

I.1 INTRODUCTION

Suite à la production industrielle de substances organiques chlorées pour des utilisations multiples (solvants, huiles de transformateur, pesticides, monomères etc.), le problème du traitement des déchets chlorés se pose. Ceux-ci peuvent être

- * des substances secondaires formées lors des synthèses industrielles,
- * des matériaux usagés et
- * des impuretés dans les produits finaux (concentration de l'ordre de 0,1%).

Parmi les déchets chlorés trois familles de substances aromatiques jouent un rôle important. Ce sont les chlorophénols (CPs), les chlorobenzènes (CBs) et les polychlorobiphényles (PCBs). Leurs caractéristiques spécifiques sont présentées dans la figure suivante:

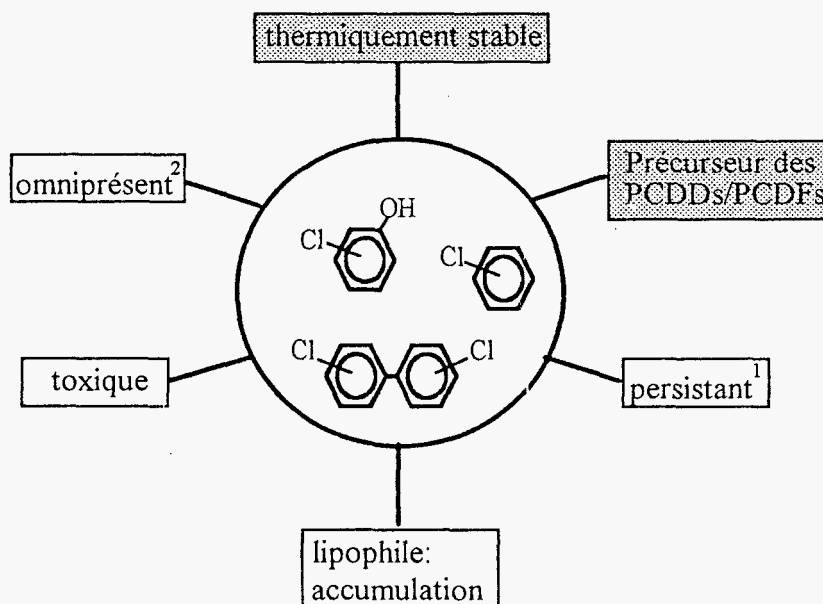


Figure I.1: Caractéristiques des principales familles de produits chlorés aromatiques¹²

Les pays industrialisés doivent faire face à l'élimination de quantités importantes de ces produits chaque année. Une simple mise en décharge comme elle était encore pratiquée il y a quinze ans n'est pas une solution appropriée, car, à part le remplissage quasi général des sites existants, la mobilité de ces substances toxiques persistantes menaceraient gravement

¹ **persistant** = difficilement dégradable dans l'environnement, très peu métabolisé par des organismes

² **omniprésent** = peu être détecté quasiment partout dans l'environnement dû aux nombreuses sources et à la persistance des substances

l'environnement. Les producteurs essaient de plus en plus de minimiser les quantités de ces déchets par les solutions suivantes:

- le remplacement des substances à risques par de moins dangereuses,
- la modification des processus de production afin de les rendre plus "propres" et
- l'utilisation des déchets comme matières entrant dans la fabrication d'autres produits.

Malgré l'effort fait sur le plan de la "protection de l'environnement intégrée dans la production" (*éviter, diminuer et récupérer* les déchets), il reste une certaine quantité de matières que l'on appelle "déchets industriels spéciaux", noté DIS. Pour des raisons de sécurité publique, leurs caractéristiques et/ou leur quantité ne permettent pas un traitement avec les ordures ménagères; elles nécessitent donc un contrôle et un traitement spécial (Définition d'après la recommandation 3460 du VDI [1]).

Parmi les différentes méthodes de traitements physico-chimiques des DIS, les responsables s'orientent surtout vers une solution permettant à la fois de détruire les substances dangereuses et, si possible, d'obtenir une revalorisation énergétique: *la dégradation thermique sous forme d'incinération ou de pyrolyse*. La conséquence directe aboutit à une diminution considérable du volume du déchet mis en décharge.

I.2 OBJECTIFS DE CE TRAVAIL

Dans le cadre d'un programme d'étude initialisé par l'association française "Réseau de Coopération dans la Recherche sur les Déchets" (Re.Co.R.D.), trois travaux ont été lancés dans différents laboratoires sur la dégradation thermique de molécules modèles chlorées:

- Cas d'un gaz: Acide Chlorhydrique, Chloro- et Dichlorométhane dans une flamme de méthane prémélangée; Laboratoire de Combustion et de Systèmes Réactifs du CNRS à Orléans.
- Cas d'un liquide: Hexachlorobutadiène, Dichlorométhane; Laboratoire de Cinétique Chimie de la Combustion à l'Université de Lille.
- Cas d'un solide: Hexachlorobenzène; Laboratoire G.R.E., Mulhouse.

L'objectif principal de notre travail, ainsi que des deux autres, est de contribuer à une meilleure connaissance des processus physico-chimiques de dégradation thermique des composés organochlorés en vue, à long terme, d'une optimisation de ce dernier.

Pour ce faire, nous avons été conduits à réaliser un travail qui comporte six parties principales:

Etant donné qu'il s'agit du premier travail effectué sur le traitement thermique de produits organochlorés dans notre laboratoire, nous avons attribué les deux chapitres complets I et II (généralités et étude bibliographique) à la familiarisation avec ce sujet, tout en essayant de donner une vue d'ensemble des divers aspects jouant un rôle important dans le contexte (quantités de déchets, techniques de traitement, législation, résumé des travaux principaux de recherche etc.).

Lors du troisième chapitre nous exposons les résultats expérimentaux concernant le comportement du composé modèle HCB porté à haute température dans différents réacteurs métalliques. Les travaux présentés dans le quatrième chapitre portent sur l'influence d'une variation des paramètres température, temps de séjour et taux d'oxygène sur la dégradation quantitative et qualitative de la molécule modèle. Toute la cinquième partie est consacrée à la caractérisation d'un type de produit spécifique pour la dégradation en défaut d'oxygène: les résidus carbonés. Finalement, le travail est complété par une étude de la cinétique de dégradation de l'HCB en réacteur statique et dynamique, et par sa modélisation; nous terminons par la présentation de mécanismes réactionnels pouvant expliquer la formation des produits de décomposition incomplète préalablement mis en évidence dans le chapitre quatre.

I.3 GENERALITES SUR LES DECHETS SPECIAUX CHLORES

I.3.1 ORIGINE DU PROBLEME

C'est grâce aux caractéristiques spécifiques qu'il donne aux substances, que l'on trouve le chlore dans un grand nombre de matières chimiques. Sa production à l'échelle industrielle étant relativement simple par décomposition électrolytique du chlorure de sodium, le chlore permet d'augmenter la stabilité, la liposolubilité et l'effet antibactériologique. De plus, il diminue l'inflammabilité. Ceci mène à une portée d'application très vaste dans le domaine des solvants, des pesticides, des polymères, de la pâte de cellulose, des textiles, des produits pharmaceutiques, des colorants et vernis, des produits de nettoyage, des fluides frigorigènes et des applications en électronique etc. .

Malheureusement ce qui donne un avantage lors d'une certaine utilisation, peut causer des graves problèmes dans un contexte différent:

- La plupart des produits chlorés sont toxiques et/ou cancérogènes,
- leur stabilité et leur solubilité faible dans l'eau les rendent très peu dégradables dans la nature et dans les organismes,

- les radicaux provenant de la dégradation par rayons UV des hydrocarbures fluorochlorés attaquent la couche d'ozone et
- la décomposition thermique propre des déchets chlorés demande des moyens techniques importants.

Depuis quelques années la discussion permanente dans les médias sur les risques liés à l'utilisation de quantités importantes de produits chlorés a eu pour conséquence la réduction ou l'arrêt de la fabrication ou de l'utilisation de certaines substances (par exemple en Allemagne: pentachlorophénol, hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, PCBs, divers produits phytosanitaires, hydrocarbures fluorochlorés). Ceci est dû à une législation plus rigoureuse et à des restrictions que l'industrie s'impose elle-même volontairement pour des raisons diverses.

La tendance globale d'une diminution des taux de produits chlorés utilisés peut être relevée dans les deux figures suivantes:

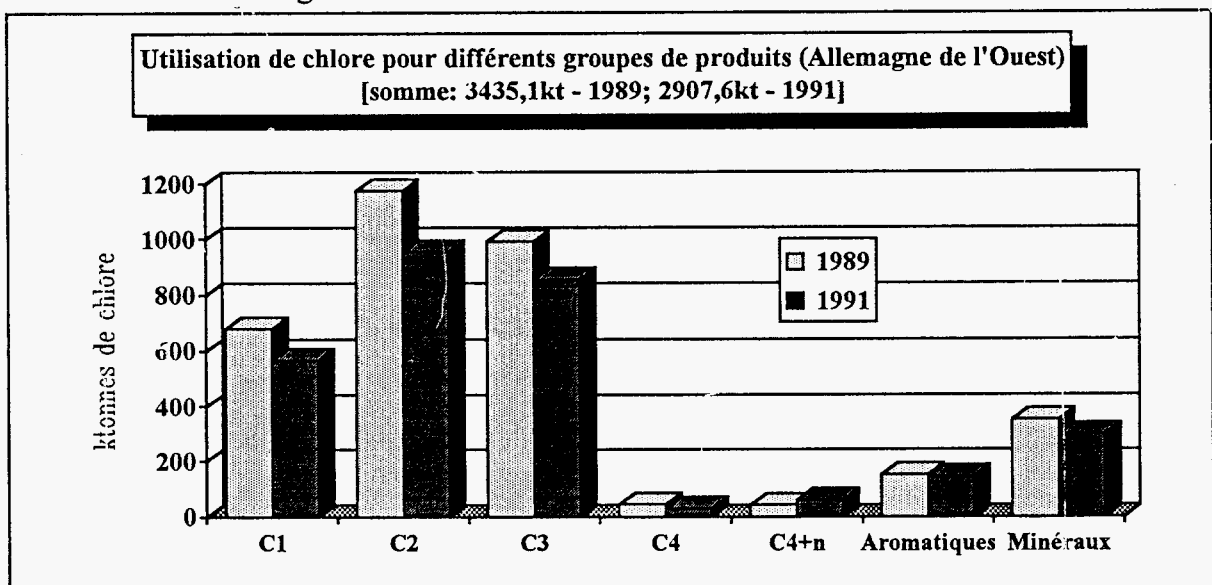


Figure I.2: Bilan du chlore pour l'Allemagne de l'Ouest (NADER, 1993, [2]);
groupes représentés entre autres par: C₁ - Tétrachloro de méthane, Phosgène; C₂ - Chlorure de vinyle, Tétrachloroéthylène; C₃ - 2-Chloropropanol; C₄ - Chlorobutane, Chlorobutène; C_{4+n} - Chloroparaffines, Polymères chlorés; Aromatiques - Chlorobenzènes, Arylchlorométhane; Minéraux - Acide chlorhydrique, Chlorures métalliques

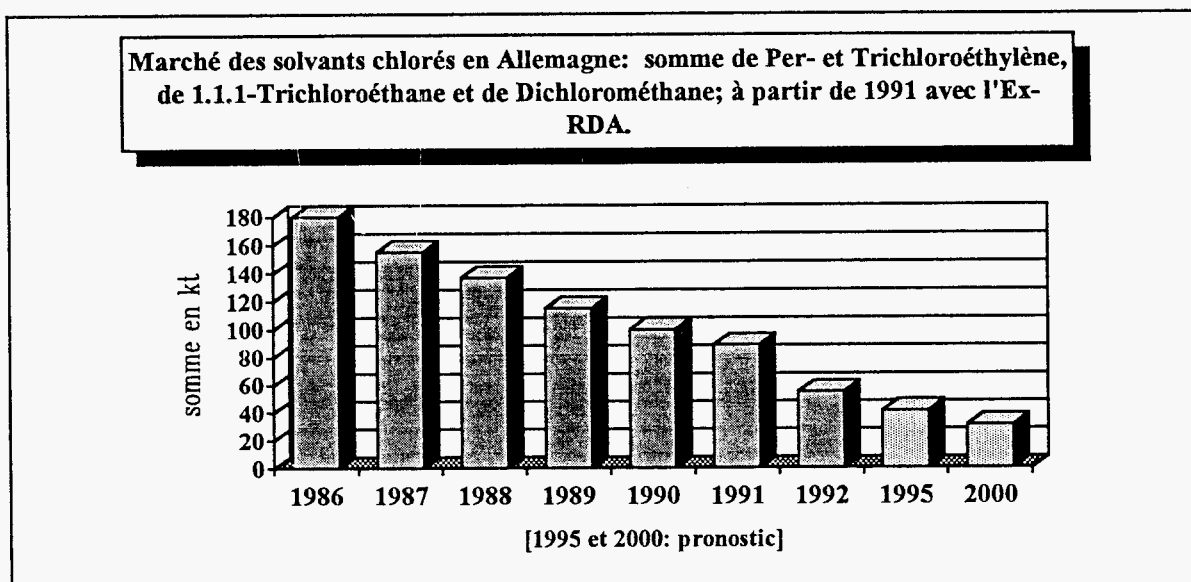


Figure I.3: Marché des solvants chlorés en Allemagne (NADER 1993,[3])

Il reste à noter que cette évolution décroissante des chiffres d'utilisation du chlore n'est pas pareille pour tous les pays industrialisés. A contrario, les besoins de produits chlorés des pays en voie de développement comme l'Inde et la Chine vont augmenter.

I.4 COMPOSES AROMATIQUES A RISQUES

I.4.1 Le rôle de l'hexachlorobenzène

I.4.1.1 Ordre de grandeur des quantités d'HCB gérées

Le groupe des chlorobenzènes (CBs) représente des substances essentiellement utilisées comme produits intermédiaires lors de synthèses de produits organiques. En mélange avec les PCBs elles servent également comme diélectrique dans des transformateurs.

L'hexachlorobenzène (HCB) technique contient la perchlorodioxirine et le perchlorofurane comme impuretés. Au niveau de la CEE la production d'HCB en 1980 était de l'ordre de 7.000 à 9.000 t (BACHER, 1992,[4]). En ce qui concerne l'Allemagne, l'entreprise BAYER est le seul producteur d'HCB (produit intermédiaire pour la fabrication de pentachlorothiophénol, environ 1500 t/an); elle a annoncé arrêter la fabrication en 1993 (VDI-Nachrichten, 1993,[5]). En 1989/1990, la formation d'HCB comme produit secondaire était de l'ordre de 5000 t/an.

Aux Etats-Unis la production totale d'HCB dans les années 70 était de l'ordre de 4300 t/an. Il s'agissait essentiellement d'un déchet lors de la synthèse de solvants chlorés (~2650

t/an) et de substances phytosanitaires (~1655 t/an). La distillation lors de la production du pesticide pentachloronitrobenzène par exemple menait à la formation de blocs entiers d'HCB d'une tonne. Environ 210 t ou 8% de la totalité avaient été récupérées pour la fabrication du styrène et d'additifs pour le caoutchouc de pneus et comme produit de traitement des semences. A cette époque, trois quarts de l'HCB étaient mis en décharge, où une partie du produit trouvait un emploi équivoque: elle était dispersée sur les décharges afin de chasser des mouches. -Le reste était incinéré (QUINLIVAN et al.,1975/77,[6]).

Des chiffres plus récents de JACOFF et al. (1985, [7]) indiquent que la quantité d'HCB produite aux Etats-Unis chaque année reste à peu près constante entre 1975 et 1985, à savoir 4300 t/an et 4130 t/an. La législation interdisant l'utilisation de tous les fongicides contenant de l'HCB comme ingrédient actif, sa fabrication commerciale a été arrêtée depuis 1976. Les taux d'HCB figurant dans les deux tableaux suivants ne résultent donc que de la chloration thermique, de l'oxychloration et de la pyrolyse d'autres matières chlorées.

Tableau I.1: Déchets contenant de l'HCB (product. d'organochlorés sans pesticides; USA 1980-1983)

	Σ estimée de déchets contenant de l'HCB (t/an)	Σ estimée d'HCB contenu (t/an)	traitement des déchets (% massique)
résidus de distillation lors de la production de $\text{CCl}_4, \text{C}_2\text{HCl}_3, \text{C}_2\text{Cl}_4, \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$	18490	3178	incinération: 98 décharge: 2
résidus de distillation lors de la production de chlorobenzènes	128	0,0065	incinération: 89 décharge: 11
eaux usées lors de la production d'organochlorés	41980	2,88	épuration/ décharge: 100
déchets solides (catalyseurs usés etc.)	16670	2,60	incinération: 99,5 décharge: <0,5

Tableau I.2: Déchets contenant de l'HCB (product. de pesticides chlorés; USA 1980-1983)

	Σ estimée de déchets contenant de l'HCB (t/an)	Σ estimée d'HCB contenu (t/an)	traitement des déchets (% massique)
résidus de distillation, de centrifugation et d'évaporation lors de la production de pesticides	8050	927	décharge: 100
eaux usées lors de la production de pesticides	65000	20	épuration: >99,5 décharge/incinération des boues: <0,5

On s'aperçoit qu'une grande partie (~77%) de l'HCB est formé lors de la production de quelques solvants chlorés. La fourchette des concentrations rencontrées dans les différents flux de déchets est très large; elle varie entre <1ppm pour quelques eaux usées jusqu'à 85% pour les résidus de distillation provenant de la production de certains pesticides. Grâce à sa solubilité faible dans l'eau, l'HCB s'accumule dans les boues d'épuration lors du traitement des eaux usées. Les boues et les résidus de distillation sont essentiellement brûlés, de sorte que les proportions entre les deux méthodes de traitement (incinération et mise en décharge) des années 1975/77 se sont pratiquement inversées en 1980/83:

de ~25% incinération et ~75% mise en décharge
à ~81% incinération et ~19% mise en décharge.

Méthode d'extrapolation des données

Afin d'estimer les taux d'HCB formés lors de la production dans l'industrie chimique, l'étude américaine de 1985 utilise les informations contenues dans plusieurs bases de données disponibles à l'EPA (Environmental Protection Agency). Pour la production du tetrachloroéthylène par exemple les auteurs déterminent la quantité d'HCB en se basant sur un processus type qui montre un facteur dit de résidus de distillation de 0,04 et une concentration d'HCB dans celles-ci de 25%:

$$\frac{0,04 \text{ t de résidus de dist.}}{\text{t C}_2\text{Cl}_4} \cdot 1000 \text{ t C}_2\text{Cl}_4 \cdot \frac{0,25 \text{ t d'HCB}}{\text{t de résidus de dist.}} = 10 \text{ t d'HCB}$$

Malheureusement il serait trop osé d'appliquer cette méthode de calcul aux chiffres de production des matières chlorées publiés dernièrement par le "Verband der Chemischen

Industrie", VCI, (NADER,[2]). Les conditions de fabrication étant très différentes d'un pays à l'autre ou même d'un producteur à l'autre, les paramètres comme le facteur de résidus de distillation ou la concentration en HCB peuvent varier beaucoup ce qui rend l'extrapolation impossible.

I.4.1.2 L'HCB - un polluant omniprésent

Afin d'estimer l'importance du rôle joué par un polluant, il est intéressant de connaître sa mobilité dans l'environnement. En fonction de ses caractéristiques physico-chimiques d'une part, d'autre part du type de son émission, la substance en question suivra différents chemins de dispersion. Trois exemples décrits dans la littérature peuvent donner une idée sur l'ubiquité de l'HCB.

Quant au transport atmosphérique de l'HCB (provenant par exemple d'un incinérateur en mauvais fonctionnement), une étude à long terme réalisée aux Etats Unis a montré que la moyenne annuelle d'HCB (73 pg/m^3) mesurée près d'un lac en Ontario était essentiellement répartie dans la phase gazeuse. La fraction adsorbée à la surface des particules solides ainsi que celle diluée dans des aérosols était relativement petit (LANE *et al.*, 1992,[8]).

Des enquêtes réalisées aux Etats Unis sur la pollution de décharges par de l'HCB (DAVIS et MORGAN, 1985, [9]) relevaient des fortes concentrations de ce produit essentiellement dans les fractions huileuses et dans les sédiments, avec des valeurs atteignant l'ordre du pour-cent. L'entraînement permanent de l'HCB dans un étang situé à la proximité d'une décharge avait pour conséquence des concentrations de 50 ppb dans certains poissons. Ces quantités dépassent largement la valeur limite estimée de 0,00072 ppb (U.S. EPA Water Quality Criterion de 1980) résultant en un cas de cancer sur un million de personnes lors d'une ingestion d'eau et de poisson à long terme.

D'autres sources responsables pour la contamination de l'eau avec de l'HCB ont été trouvées. Afin d'expliquer des concentrations élevées d'HCB mesurées dans des poissons du Neckar/Allemagne il a fallu remonter à l'origine de la pollution: les effluents liquides d'un constructeur de piston. Lors du dégazage de la fonte d'aluminium par injection de chlore, l'HCB s'est formé à cause d'une réaction du chlore avec le graphite des moules (VOGLESANG *et al.*, 1985, [10]; 1986, [11]).

VANZOEST et VANECK (1993, [12]) ont étudié l'accumulation et le comportement de l'HCB et d'autres composés aromatiques chlorés dans des sédiments provenant de l'escaut.

I.4.2 Autres produits aromatiques problématiques

Parmi les substances organiques chlorées le groupe des **chlorophénols** (CPs; Di - jusqu'à Pentachlorophénol) joue un rôle important comme

- fongicide, herbicide et insecticide,
- additif dans l'huile minérale,
- produit intermédiaire lors des synthèses d'autres substances et
- conservateur de bois, de cuir et de textiles.

Ils sont fabriqués depuis plus que 50 ans à l'échelle industrielle soit par hydrolyse alcaline des chlorobenzènes, soit par chloration directe du phénol. Lors de l'incident connu de Seveso en 1976 des réactions incontrôlées pendant la production de 2,4,5-trichlorophénol menaient à l'émission d'environ 2kg du 2,3,7,8-Dibenzo-para-dioxine, le congénère le plus toxique des PCDDs/PCDFs.

BACHER (1992, [4]) cite des publications, d'après lesquelles la production mondiale des CPs pendant les années 70 était de l'ordre de 150.000 t/an. La législation allemande interdisait la fabrication du pentachlorophénol en 1985, tandis que des entreprises françaises en produisaient encore 40.000 t en 1990. Cet exemple met en évidence les différences entre les points de vue sur l'estimation des risques liés à l'utilisation d'un produit.

Grâce à leur stabilité thermique et chimique, ainsi que d'autres caractéristiques spécifiques (diélectrique etc.) les **polychlorobiphényles** (PCBs) jouissent d'applications industrielles multiples. Rien qu'en Allemagne de l'Ouest, à peu près 72.000 t en avaient été utilisées jusqu'au début des années 80 comme plastifiant, lubrifiant et diélectrique dans des transformateurs. Les PCBs même étant persistants et écotoxiques, beaucoup d'efforts ont été investis dans la recherche sur leur comportement lors d'une incinération ou d'un feu de transformateur: ils ont une forte tendance à former des PCDFs (Bacher, 1992, [4]).

Lors de la production à l'échelle industrielle des fongicides **ortho-** et **para-chloranil** (tetrachloro-1,2- et -1,4-benzoquinone) ainsi que de l'herbicide **lindane** (γ -hexachlorocyclohexane; production mondiale ~200.000 t/an), des déchets chlorés se présentent sous forme de produits secondaires ou d'impuretés, entre autres: l'hexachlorobenzène et les PCDDs/PCDFs.

I.4.3 Précurseurs pour la formation des PCDDs/PCDFs

I.4.3.1 Dioxines et Furanes

Au plus tard depuis l'accident de Seveso en 1976, la classe des éthers aromatiques tricycliques chlorés est connue dans le public sous les noms "dioxines" et "furanes". Suivant le nombre et la position des atomes de chlore on distingue 75 congénères de dioxines et 135 congénères de furanes, dont la structure quasi-planaire est la suivante:

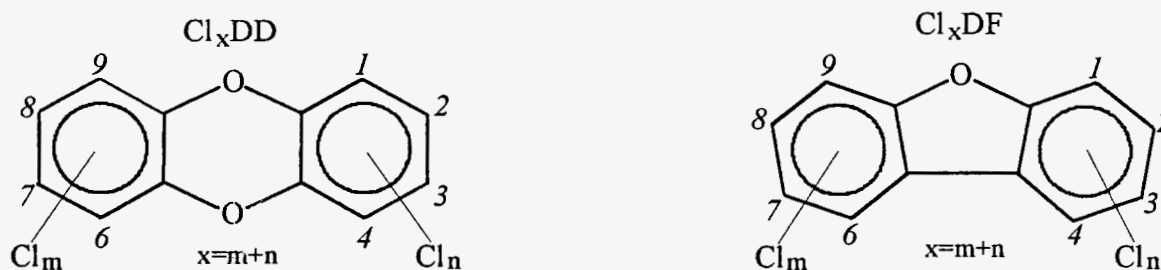


Figure I.4: Structures des PCDDs et PCDFs avec numérotation des substituants

Ces substances n'ont aucune application industrielle, mais à cause de leur toxicité aiguë et chronique élevée en combinaison avec une stabilité chimique et thermique extrême et une forte liposolubilité favorisant l'accumulation dans des organismes, on leur a prêté beaucoup d'attention sur le plan scientifique.

Les résultats expérimentaux obtenus concernant les mécanismes de formation des PCDDs/PCDFs mettent en évidence le rôle important joué par les deux précurseurs principaux, les chlorobenzènes et les chlorophénols. Nous détaillons les mécanismes de leur formation dans le chapitre II.

Remarquons encore qu'ÖBERG et BERGSTÖM (1985, [15]) ont trouvé une corrélation statistiquement significative entre la formation d'HCB et celle des PCDDs/PCDFs dans différents incinérateurs en Scandinavie³. Les auteurs en déduisent la possibilité d'indiquer indirectement la présence de ces composés généralement difficiles à analyser par le dosage de l'hexachlorobenzène.

I.4.3.2 Toxicité des PCDDs/PCDFs

D'après les résultats de nombreuses expériences faites sur des animaux, le groupe des PCDDs/PCDFs peut être considéré comme classe de substances très toxiques. En particulier les congénères substitués en position "2,3,7,8" montrent des effets très nocifs sur les

³Les quantités d'HCB corrélaient, eux, avec les taux de chlore contenus dans les combustibles de départ pour les neuf installations testées.

organismes des mammifères. Le 2,3,7,8-TCDD est regardé comme la molécule la plus toxique qui n'ai jamais été synthétisée (CIKRYT,1991,[16]), la toxicité des autres congénères étant exprimée en équivalent de toxicité (TE) par rapport à ce dernier. Plusieurs systèmes de facteurs de TE d'origines différentes sont montrés dans le tableau I.3:

*Tableau I.3: Systèmes différents de facteurs d'équivalence de toxicité (TE)
(BALLSCHMITER,1991,[14])*

Structure	Eadon (USA)	Système nordique	Bundesgesundheitsamt (D)	Système Internat.
2378-Cl ₄ DD	1	1	1	1
12378-Cl ₅ DD	1	0,5	0,1	0,5
123478-Cl ₆ DD	0,033	0,1	0,1	0,1
123678-Cl ₆ DD	0,033	0,1	0,1	0,1
123789-Cl ₆ DD	0,033	0,1	0,1	0,1
1234678-Cl ₇ DD	0	0,01	0,01	0,01
OCDD/Cl ₈ DD	0	0,001	0,001	0,001
2378-Cl ₄ DF	0,33	0,1	0,1	0,1
12378-Cl ₅ DF	0,33	0,01	0,01	0,05
23478-Cl ₅ DF	0,33	0,5	0,1	0,5
123478-Cl ₆ DF	0,011	0,01	0,1	0,1
123678-Cl ₆ DF	0,011	0,01	0,1	0,1
123789-Cl ₆ DF	0,011	0,01	0,1	0,1
234678-Cl ₆ DF	0,011	0,01	0,1	0,1
1234678-Cl ₇ DF	0	0,01	0,01	0,01
1234789-Cl ₇ DF	0	0,01	0,01	0,01
OCDF/Cl ₈ DF	0	0,001	0,001	0,001

Dans le tableau suivant figurent les doses létales (DL₅₀) du 2,3,7,8-TCDD pour quelques animaux mettant en évidence les différences entre les sensibilités observées:

Tableau I.4: Toxicité aiguë⁴ du 2,3,7,8-TCDD chez différents animaux (CIKRYT, 1991, [16])

espèce	genre	DL ₅₀ [µg/kg poids du corps]
cobaye	mâle	1
rat	femelle	22
rat	mâle	45
souris	mâle	114
caniche	mâle / femelle	115
hamster	mâle	5000
grenouille	mâle / femelle	>500
rhésus	femelle	<70

On peut constater une différence énorme d'un facteur 5000 entre les doses létales du hamster et du cobaye, un phénomène pour lequel il n'existe pas encore l'explication satisfaisante. Chez plusieurs espèces les animaux femelles s'avèrent plus sensibles que les mâles ce qui semble indiquer la participation de mécanismes hormonaux.

La toxicité extrême des PCDDs/PCDFs, notamment des congénères substitués en position 2,3,7,8, démontrée par les expériences faites sur les animaux n'a jusqu'à présent pas été observée chez l'homme, ni lors de l'accident de Seveso ni lors de celui chez la BASF en 1953, où 247 ouvriers étaient en contact avec des dioxines/furanes.

A court terme, une incorporation supérieure à 1µg/kg de TCDD peut résulter en une chloracnée chez des individus sensibles. Des irritations, une perte de poids, une envie de vomir, une affectation du foie, des troubles du métabolisme et des troubles neurologiques sont également des signes aigus d'une intoxication.

A long terme, on constate une chloracnée comme symptôme chronique. Le système d'immunisation est atteint, des effets tératogènes ainsi qu'une induction de la production d'enzymes par attachement au récepteur Ah (Ah = Aromatic hydrocarbon) sont observés. On peut partir du fait que les PCDDs/PCDFs soient cancérigènes, mais cette cancérogénicité est significativement plus faible chez l'homme que sur les animaux. Etant donné que jusqu'à présent aucune modification génétique par les PCDDs/PCDFs (par liaison covalente) n'a été découverte, ce résultat favorise le classement de ces substances comme promoteurs très forts plutôt que comme initiateurs de tumeurs⁵. Les études faites sur l'accident à la BASF mettent en évidence un temps de latence minimale du cancer de 20 ans.

Dans les pays industrialisés l'homme incorpore en moyenne 1-2pg TE par jour et par kilogramme de poids de corps, dont la plus grande partie par la nourriture (~90% par du lait,

⁴ La toxicité **aiguë** d'une substance se traduit par la dose dont l'ingestion unique provoque des symptômes graves ou la mort de l'organisme à court terme (immédiatement jusqu'à quelques jours), contrairement à la toxicité **chronique** qui est représentée par les doses dont l'ingestion régulière à long terme a pour conséquence des symptômes graves ou la mort de l'organisme.

⁵ Les **initiateurs** entament la cancérogenèse par liaison directe au matériel génétique, les **promoteurs** favorisent la transformation de cellules déjà atteintes en cellules cancéreuses.

du poisson etc.). Les valeurs limites admissibles d'incorporation (ADI = Acceptable Daily Intake) diffèrent beaucoup d'un pays à l'autre suivant la manière d'extrapoler les résultats d'expérience faites sur les animaux. Les ADIs échelonnent de 0.006 pg/jour/kg aux Etats Unis et 1 pg en Allemagne jusqu'à 10 pg au Canada. Ces valeurs sont très faibles à cause de la tendance très forte des dioxines/furanes substitués en position 2,3,7,8 à s'accumuler dans le corps et à n'être métabolisé que très lentement. Pour métaboliser la moitié d'une certaine quantité initiale de 2,3,7,8-TCDD l'organisme humain met environ huit ans, période à peu près 100 fois plus longues que celle observée chez les rats.

I.5 TRAITEMENT THERMIQUE DE DECHETS SPECIAUX

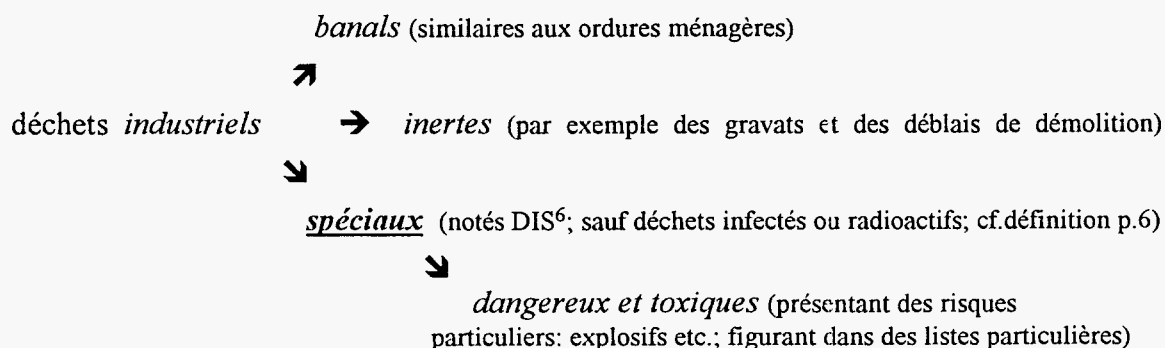
Le nombre de différents types de déchets produits dans une société industrielle étant très grand, les diverses méthodes et les modes de leur traitement sont aussi nombreux. A part la simple mise en décharge classée ou en stock à mine, des traitements mécaniques, biologiques, chimiques, physico-chimiques et thermiques permettent de séparer, extraire, conditionner, stabiliser, inerte, concentrer et transformer les déchets.

Nous présentons ici un paragraphe consacré aux techniques de traitement de déchets opérant à des températures élevées.

Il convient, avant d'aborder les procédés thermiques de décomposition, de définir les termes techniques concernant la dégradation d'un déchet ultérieurement utilisés dans ce mémoire.

I.5.1 Bases et Définitions

Il convient de distinguer plusieurs catégories de déchets d'origine industrielle qui ne présentent pas les mêmes risques:



⁶Leur production annuelle est estimée pour la France à 18 millions de tonnes, dont 2 millions sont en outre qualifiés de toxiques (d'après LAROCHE, 1991,[30])

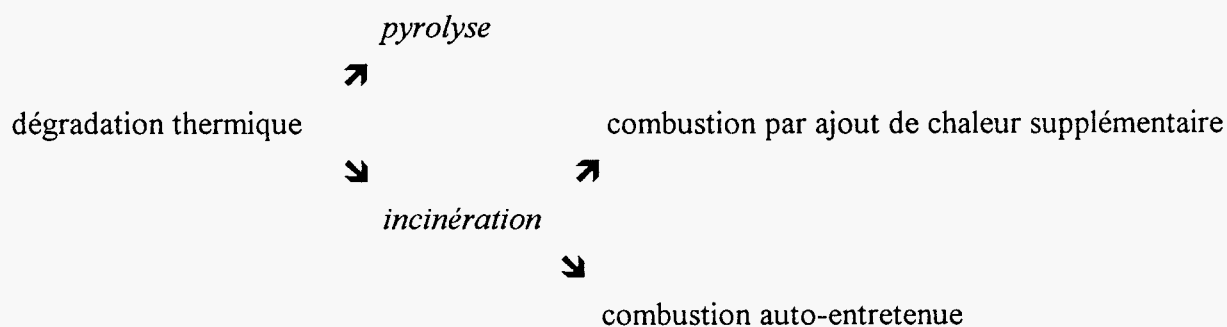
Dans ce mémoire nous parlons du troisième groupe sans différencier expressément les déchets dangereux ou toxiques.

D'une façon simplifiée on peut distinguer entre deux types de dégradations thermiques.

On appelle *pyrolyse* la décomposition d'un produit par la simple action de la chaleur en absence d'oxygène atmosphérique (processus endothermique). En fonction de la température (en général comprise entre 400 et 800°C) et du temps de séjour dans le réacteur, des produits de décomposition volatils (CO, CH₄) peuvent se former ainsi que des composés plus lourds que la substance de départ (goudrons, suies). Ces produits sont ensuite récupérés (huiles) ou valorisés énergétiquement (par postcombustion). A cause du taux trop élevé de carbone restant, les résidus solides doivent subir un post-traitement thermique.

On appelle *incinération* la dégradation technique d'un produit par l'action de la chaleur et, en même temps, par l'attaque de l'oxygène atmosphérique (réactions exothermiques). Les réactions radicalaires d'oxydation complète aboutissent à la formation du dioxyde de carbone et de l'eau, si les substances brûlées sont purement organiques. Par rapport à l'utilisation de l'oxygène pur, l'incinération dans l'air a pour conséquence un volume de fumées assez élevé à cause de la présence de l'azote.

De plus, comme le schéma suivant le met en évidence, nous pouvons distinguer entre des déchets qui, après avoir pris feu, brûlent indépendamment (sans ajout d'énergie supplémentaire; par exemple des ordures ménagères sèches), et les déchets qui ne sont pas inflammables ou qui ne restent pas enflammés (déchets fortement halogénés; par exemple l'HCB).



En général, une combustion est auto-entretenu à partir d'un pouvoir calorifique des composés supérieure à 7000-11600 kJ/kg suivant leurs structures (CHEREMISINOFF, 1989, [17]). Le *pouvoir calorifique* d'une substance représente la chaleur dégagée par la combustion complète et rapide de l'unité de masse du combustible dans de l'oxygène, les produits réagissant et les produits formés étant à la même température à volume ou pression constant. Si l'eau éventuellement formée reste à l'état gazeux, on parle du *pouvoir calorifique inférieur*

(PCI), si elle passe à l'état liquide on parle du *pouvoir calorifique supérieur*, noté PCS. Dans ce deuxième cas, la chaleur de condensation de l'eau est donc à prendre en compte.

L'intérêt principal d'une dégradation thermique d'un déchet à risque est de le détruire au maximum. Il convient de définir l'*efficacité* reflétant la performance d'un procédé de destruction. Deux approches de définition nous semblent être utiles:

La définition de la DRE (Destruction and Removal Efficiency), particulièrement utilisée aux Etats Unis dans la littérature technique et les textes législatifs relatifs à la destruction de déchets spéciaux, est simplement donnée par la relation suivante pour chacun des polluants introduits dans l'installation:

$$DRE = \left[1 - \frac{\text{flux ou masse d'entrée de l'installation}}{\text{flux ou masse de sortie de l'installation}} \right] \cdot 100 \quad \text{en \%}$$

Cette définition peut s'appliquer à chaque type de procédé de dégradation. Mais elle ne rend pas compte du fait qu'une dégradation efficace d'un produit peut bien être incomplète dans le sens d'une transformation en composés intermédiaires éventuellement plus problématiques que le produit de départ. Autrement dit, une dégradation peut être efficace par rapport à la substance initiale sans être complète par rapport à d'autres.

Il convient donc de définir, pour des procédés d'incinération (présence d'oxygène), une deuxième efficacité plus globale respectant ce dernier aspect. Nous l'appelons efficacité globale, notée EG:

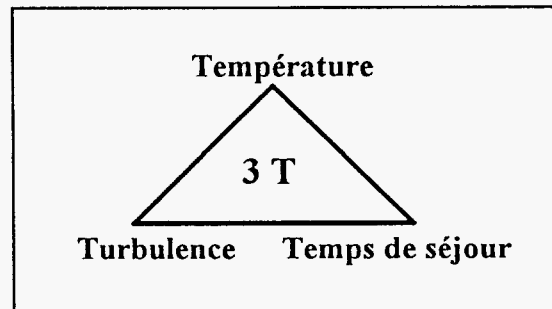
$$EG = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{réel}}}{[\text{CO}_2]_{\text{théorique}}} \cdot 100 \quad \text{en \%}$$

EG se détermine par le rapport entre la concentration réelle de dioxyde de carbone mesurée dans les fumées et sa concentration théorique calculée à partir du taux de carbone présent dans le déchet de départ en supposant son oxydation complète en CO₂.

Si EG peut être choisie pour exprimer l'efficacité d'une dégradation, il faut aussi que la concentration théorique en CO₂ soit calculable. Pour y arriver il est quasiment indispensable d'introduire le composé à détruire dans l'incinérateur en un flux continu bien connu.

La règle des 3 T

L'efficacité EG d'une incinération d'un composé dépend essentiellement de trois facteurs présentés dans le graphe suivant:



Le rendement d'une dégradation est une fonction du temps de séjour, pendant lequel les réactions de décomposition peuvent agir, et de la température, à laquelle elles ont lieu. En général, d'après la loi d'Arrhénius, les constantes de vitesse des réactions chimiques augmentent avec la température. Ceci est aussi juste pour des nombreux phénomènes physiques jouant un rôle dans un four de dégradation thermique, comme

- la fusion ou la sublimation d'un déchet solide,
- l'évaporation d'un liquide (par exemple des gouttes d'un jet de liquide) et
- le transfert de masse au sein d'un solide (dévolatilisation, diffusion d'oxygène) ou en phase gazeuse (diffusion de gaz).

La turbulence dans un milieu gazeux permet d'obtenir un bon mélange entre les diverses espèces réactives évitant, par exemple, des "poches" de gaz pauvre en oxygène. Elle augmente la probabilité totale de collisions entre les espèces participant aux réactions. Par ailleurs, la turbulence garantit également un transfert de chaleur convectif efficace empêchant des traînées froides de se former.

Généralement, dans un four industriel, le temps de séjour et la turbulence sont des grandeurs dépendant de la construction de l'installation et ils ne peuvent être modifiés que dans une fourchette assez limitée. Un processus industriel de dégradation thermique est donc essentiellement contrôlé à l'aide de la température, paramètre limité par la température maximale à laquelle les matériaux réfractaires dans le four peuvent résister à long terme.

La température, qui dépend également de la réalisation constructive du four, peut directement être modifiée par

- le débit de déchet introduit,
- le pouvoir calorifique du mélange des déchets,

- la quantité et le pouvoir calorifique du fuel d'appoint,
- les débits d'air primaire et secondaire (si disponible).

A titre d'exemple, pour compenser un temps de séjour trop court par une augmentation de la température, le "Toxic Substances Control Act" (TSCA) américain prévoit les conditions suivantes pour arriver à un DRE de 99,9999% des déchets contenant des polychlorobiphényles:

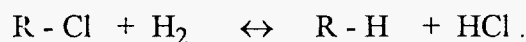
soit combustion à	1200°C	ou à	1600°C
	2s		1,5s
	3% excès d'O ₂		2% excès d'O ₂ .

I.5.2 Types d'installations de dégradation thermique

I.5.2.1 Classement général des procédés

Vu le grand nombre de procédés de traitement de déchets et combinaisons possibles de ceux-ci, il convient de faire un classement grossier des principales méthodes thermiques, à savoir:

- incinération** (cf. définition du paragraphe précédent),
pyrolyse (cf. définition du paragraphe précédent),
gazéification par l'action de l'air ou de vapeur d'eau à haute température le carbone contenu dans le déchet est essentiellement transformé en mélange d'oxydes de carbone,
hydrogénation une pyrolyse de composés halogénés dans une atmosphère très riche en hydrogène à des températures comprises entre 400 et 1000°C suivant la réaction.



L'hydrogène peut être fourni par la dégazéification de charbon.

Les techniques de dégradation présentées dans le paragraphe suivant porteront avant tout sur l'incinération et la pyrolyse. Mais il est à remarquer qu'il existe des procédés combinant plusieurs de ces méthodes. Par ailleurs, la fusion et la **vitriification** de matières minérales jouent un rôle de plus en plus important pour inerte des déchets (par exemple des poussières de filtre).

I.5.2.2 Critères de choix

Avant d'aboutir à une décision sur le procédé le plus apte pour un cas précis il est indispensable de juger les diverses alternatives d'après les critères suivants:

- efficacité par rapport à l'objectif principal (réduction du volume, inertage, destruction de composés à risque, valorisation énergétique ou récupération de matières utilisables),
- incidence sur l'environnement (sol, air , eau),
- fiabilité et flexibilité du procédé,
- élimination garantie des résidus sortant de l'installation et
- rentabilité (nécessite un bilan global économique et écologique).

L'application de ces critères, dans un cas précis, mène souvent à des solutions individuelles. Le grand nombre de procédés différents, dont nous allons présenter quelques-uns, en est le reflet.

I.5.2.3 Revue des réalisations techniques

I.5.2.3.1 Four rotatif (incinération et pyrolyse)

A nos jours, ces systèmes consistent en général d'une combinaison d'un four rotatif et une chambre de postcombustion (cf. figure I.5).

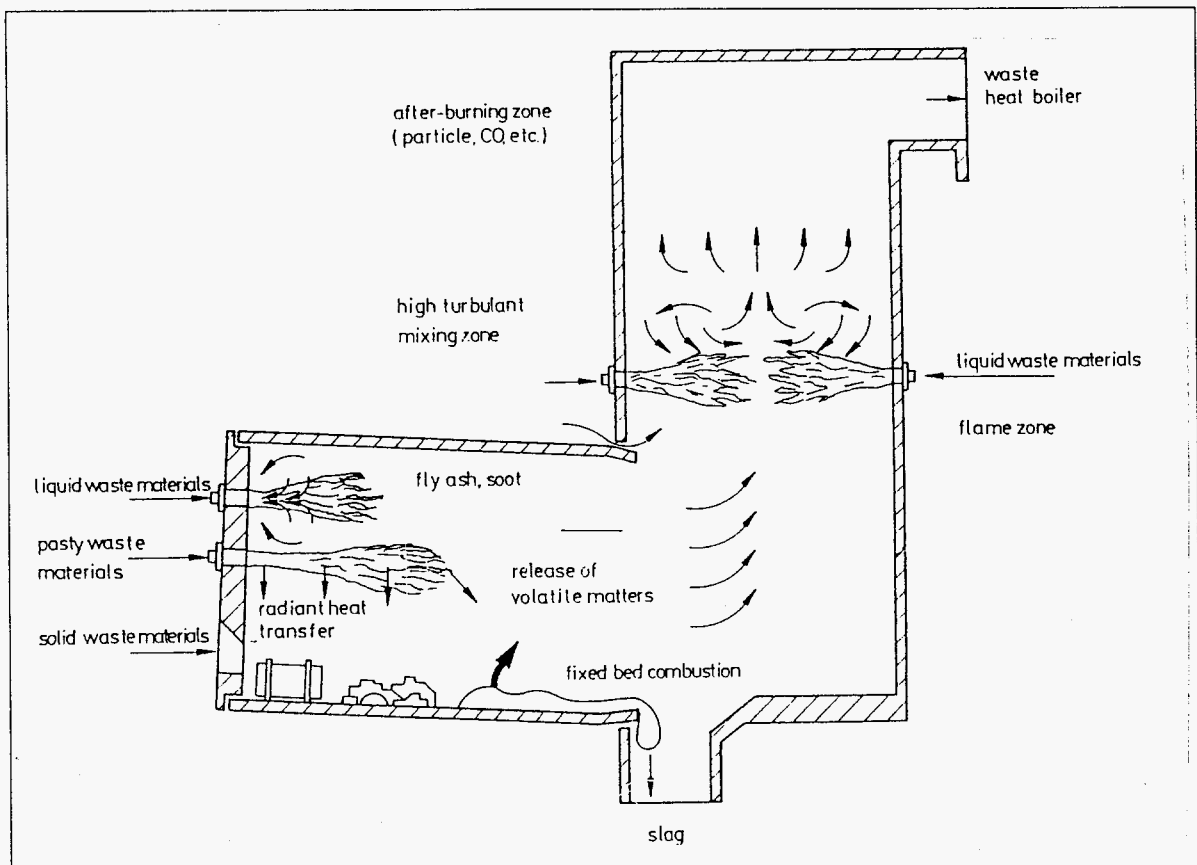


Figure I.5: Schéma type d'un four rotatif couplé à une chambre de postcombustion [18]

De par la rotation du four, qui possède typiquement un diamètre intérieur d'environ 4m et une longueur de 10m [système de la BASF], les déchets solides sont en permanence en mouvement, facilitant, d'une part, le contact avec l'oxygène et d'autre par un meilleur transfert de chaleur et une homogénéisation de la température. En fonction du nombre de tours par minute (0,06-0,26 tours/min d'après DORN,1993,[19]), de l'inclinaison et de la longueur du four, le temps de séjour des solides atteint l'ordre d'une heure. Les températures sont normalement comprises entre 950 et 1150°C. Concernant la destruction des PCBs, 1200°C doivent être atteints d'après les textes législatifs. Suivant le type de déchet incinéré, les paramètres peuvent être choisis en faveur d'une formation de cendres⁷ ou bien de scories⁸, qui tombent, à la sortie de la partie tournante, dans un bac d'eau.

Afin de garantir une combustion complète des matières organiques sortant du four rotatif sous forme de suie, de cendres volantes et de composés organiques gazeux, une chambre de postcombustion est généralement installée entre le four rotatif et le générateur de vapeur. La répartition et le positionnement des brûleurs au long de cette chambre permettent, en injectant des déchets organiques liquides et/ou des combustibles, de maintenir la température des gaz à

⁷Def. **cendres**: résidus de combustion qui proviennent des impuretés minérales contenus dans le combustible; elle peuvent également contenir du combustible non brûlé.

⁸Def. **scories**: résidus de combustion, consistant de minerais métalliques, qui ont d'abord été liquéfiés lorsque la température de fusion des cendres a été dépassée, et qui se sont ensuite resolidifiés par refroidissement.

haut niveau et uniforme sur toute la section. La partie inférieure de la chambre, équipée des brûleurs, peut être considérée comme un réacteur agité ouvert, assurant un bon mélange des polluants avec l'air secondaire (zone de mélange; coefficient de dispersion très élevé grâce aux jets libre d'injection). La partie supérieure fonctionne comme un réacteur piston évitant des traînées froides et garantissant un temps de passage presque uniforme sur toute la section (zone de postcombustion). Le temps de séjour des gaz dans la chambre de postcombustion est de l'ordre de 2s.

De l'introduction de fûts contenant des déchets spéciaux peut résulter des phénomènes de déflagration. Ceci a pour conséquence des compositions locales des gaz très variables se traduisant par des pointes de la courbe du monoxyde de carbone mesuré en sortie du four. Ces discontinuités sont partiellement compensées dans la chambre de postcombustion. Afin d'y pouvoir réagir d'une façon encore plus efficace, SEIFERT *et al.* (1989, [20]) proposent l'installation de lances à oxygène pour compenser des manques locaux de ce comburant.

Avantages et Désavantages du système

Etant donné que le four rotatif couplé à une chambre de postcombustion est un des systèmes le plus fréquemment utilisé dans le monde pour détruire des déchets spéciaux (LEE *et al.*, 1986, [52]; SCHOLZ *et al.*, 1989,[21]), nous avons résumé les points positifs et négatifs inhérents à cette technique. Les avantages sont:

- des températures élevées (1200°C) et un temps de séjour suffisant (min. 2s),
- une grande flexibilité par rapport au type de déchets (solide, liquide, très visqueux),
- un traitement de déchets contenant beaucoup de chlore et de soufre,
- un traitement possible de composés traversant la phase de fusion,
- le choix des conditions favorisant la formation de cendres ou de scorie,
- un fonctionnement en continu ou en impulsif (capacité de l'ordre de 4 t/h),
- un mélange homogène due au brassage (contact avec l'oxygène; température),
- une régulation du temps de passage des non-volatils par la vitesse de rotation,
- la grande fiabilité du système.

Mais il impose aussi quelques désavantages:

- un investissement important,
- des contraintes mécaniques et thermiques de certaines parties du four,
- un faible rendement thermique (~60%),
- un excès d'air primaire indispensable (gradation de la richesse d'air impossible),
- une entrée d'air incontrôlée,

- une charge élevée des gaz en particules à la sortie four rotatif,
- un effet de collage incontrôlé possible à l'intérieur du four rotatif.

I.5.2.3.2 Four rotatif de cimenterie (incinération)

Afin d'augmenter la capacité de destruction thermique de déchets industriels des tests ont été réalisés en fours rotatifs de cimenterie (BERTRAND et FLAMENT, 1989,[22]). L'idée consiste à remplacer une partie des thermies apportées par les combustibles fossiles. L'énergie chimique des déchets serait ainsi récupérée pour la cuisson du clinker à 1450°C.

Les conditions à l'intérieur du four favorisent la destruction efficace des déchets grâce à des températures et temps de séjour élevés. L'air de refroidissement soufflé à travers le clinker constitue l'air secondaire de combustion des déchets, ainsi préchauffé jusqu'aux environs de 900°C. A la différence d'un four rotatif normal, la flamme d'un four de cimenterie se trouve à la paroi d'about inférieure en contreflux avec le clinker. Grâce aux dimensions énormes du four (longueur >60m) et de la flamme (diamètre compris entre 3 et 5m, longueur entre 15 et 30m), les gaz sont portés à une température supérieure à 1500°C pendant environ 3s et supérieure à 1000°C pendant 7s pour une vitesse des gaz de 10m/s. La stabilité des hautes températures peut être atteinte grâce:

- à l'inertie thermique importante à cause des grandes masses des parois du four et du clinker réduisant le risque d'extinction intempestive de la flamme et
- au confinement de la flamme opaque de charbon ou de coke pulvérisé, qui empêche les effets de refroidissement et de dilution par recirculation des gaz brûlés.

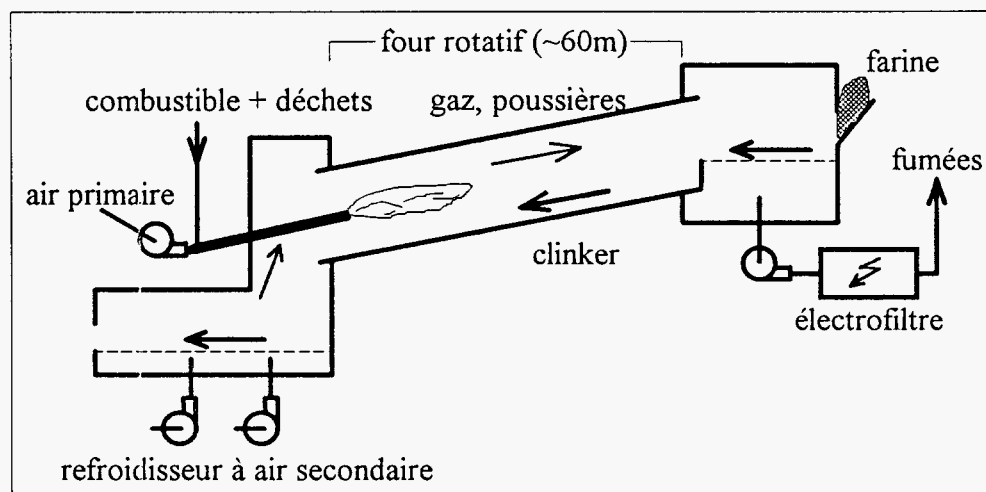


Figure I.6: Exemple d'un four rotatif de cimenterie

Types de déchets utilisés

Les déchets, généralement liquides, peuvent être injectés à la tuyère en même temps que les combustibles fossiles constituant une fraction des thermies brûlées de 10-60%. Parmi les déchets actuellement incinérés en four de cimenterie on peut distinguer:

- des produits liquides à PCI élevé (PCI \approx 25000 kJ/kg; par exemple l'huile de vidange),
- des déchets solides ou très visqueux (PCI \approx 25000 - 30000 kJ/kg; par exemple des pneus) et
- des déchets industriels aqueux à teneur en eau élevée (>80% massiques).

Le débit injecté de produits à forte teneur en eau est limité à cause des effets pénalisant sur le fonctionnement du four:

- la consommation calorifique est altérée par suite de la vaporisation de l'eau,
- le volume total des fumées de combustion est sensiblement augmenté par les vapeurs d'eau formées et
- la stabilité de la flamme peut être affectée.

Influence du chlore présent dans des déchets organochlorés

En ce qui concerne les produits de combustion, la charge basique portée à haute température peut en absorber quelques-uns d'une manière quantitative comme, à titre d'exemple, le chlore sous la forme d'acide chlorhydrique. Le chlore se combine avec les alcalins pour former des chlorures, qui, après avoir été recondensés et solidifiés, forment des poussières piégées dans les dépoussiéreurs finaux. Suivant le type de procédé, un flux plus élevé que les possibilités de sortie avec le clinker peut rapidement créer des problèmes d'exploitation. Un autre problème, celui des collages sulfatiques, est amplifié par la présence du chlore.

Si la teneur massique en chlore dans les déchets injectés dépasse la gamme de 2 à 4%, son effet inhibiteur de processus de combustion par l'action sur les radicaux propagateurs de chaîne devient trop important. La diminution de concentration des radicaux baisse la vitesse de propagation au niveau de la flamme primaire (au nez de la tuyère) ce qui peut résulter en une déstabilisation de la flamme.

Perspectives de la filière cimenterie

Compte tenu, d'une part, des températures très élevées dans le four et, d'autre part du temps de séjour des gaz assez long, ces conditions sont favorables à une destruction efficace de déchets. En fonction du type et de la quantité de polluant formé la charge basique peut servir comme piège efficace.

En raison du double gain considérable de combustible pour le cimentier et d'investissement pour le producteur de déchets ou la collectivité publique, l'utilisation des fours de cimenterie peut représenter une alternative pour se débarrasser des déchets industriels, à condition que:

- la composition des déchets soit connue et ne varie que dans des fourchettes données,
- l'installation soit étanche et maintenue sous une légère dépression du côté de la cheminée,
- les moyens de stockage et d'introduction des déchets soient adaptés aux types de ceux-ci,
- les installations nécessaires de traitement des gaz soient prévus pour garantir une réduction suffisante des polluants éventuellement formés par des réactions secondaires lors du refroidissement des gaz (absence d'une trempe (quençh⁹); les électrofiltres sont considérés comme surgénérateurs de PCDD/PCDFs!¹⁰)

1.5.2.3.3 Fours à lit fluidisé (incinération et pyrolyse)

Le principe du lit fluidisé est fondé sur une utilisation particulière de l'air et du sable, qui joue un rôle de caloporteur. L'air, injectée du bas, entraîne le sable et les déchets en un mouvement généralement de rotation (sauf lit fixe). Ceci brasse intensément et uniformément le mélange. La surface chaude de la totalité du sable (diamètre du grain environ un millimètre) étant très grande, elle garantit un échange intense de chaleur avec le déchet grâce aux propriétés conductrices du sable.

Lorsque le sable est traversé par de l'air primaire à faible vitesse, la phase solide reste à sa position initiale (lit fixe ou stationnaire; cf. figure I.7). A vitesse plus forte, elle est soulevée et maintenue en suspension dans le fluide (fluidisation laminaire homogène). Le débit d'air étant encore plus fort, le sable se comporte comme de l'eau bouillonnante, ce que l'on appelle fluidisation en lit dense. Finalement, le sable est entraîné par les gaz, ce qui caractérise le lit fluidisé circulant. La partie inférieure de la figure I.7 montre la perte de charge en fonction de la vitesse du fluide caractérisant les différents régimes de fluidisation.

⁹Déf. **quençh**: refroidissement abrupt des gaz sortant d'un milieu de traitement thermique.

¹⁰D'après des recherches de VEHLW et VOGG,1991,[23].

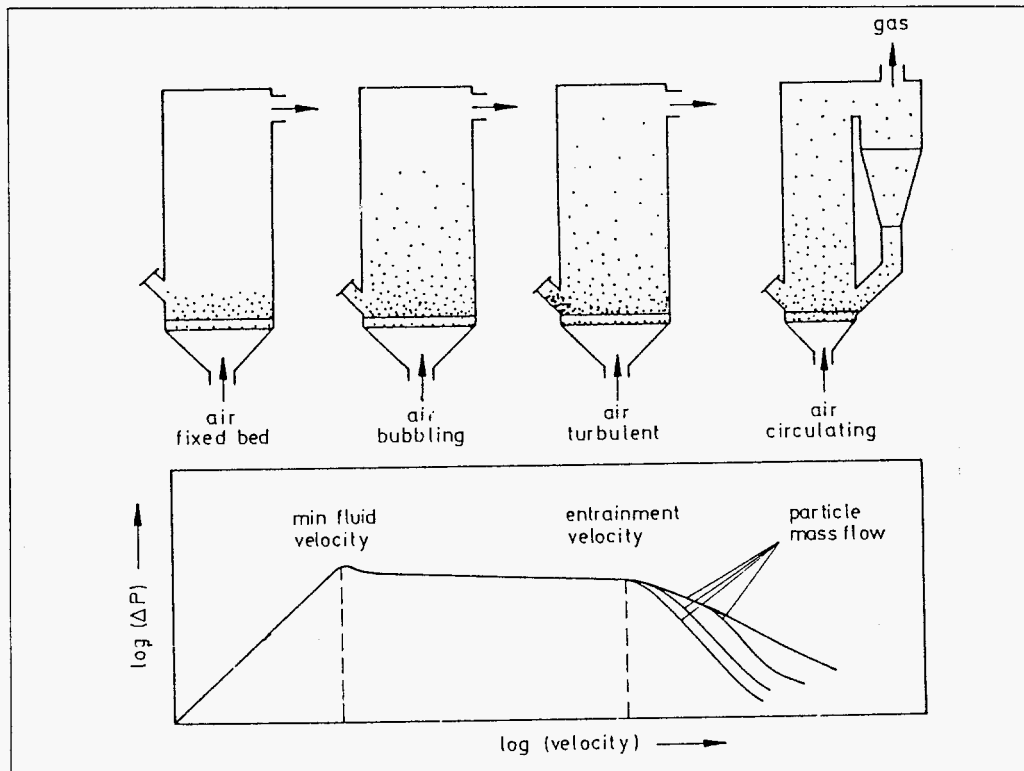


Figure I.7: Principe de fonctionnement d'un four à lit fluidisé¹¹ [24]

Après préchauffage du sable (ou de l'alumine) à l'aide d'un brûleur de démarrage jusqu'à une température d'environ 700°C, le lit est alimenté en déchets broyés. La chaleur dégagée par la combustion rapide et uniforme maintient le sable à une température comprise entre 700 et 800°C. Ceci évite l'emploi d'un combustible d'appoint. La température dans la chambre de postcombustion dépasse 850°C grâce à l'oxydation des matières volatiles par l'air secondaire injecté provoquant une turbulence. Le temps de séjour des gaz dans la chambre de postcombustion est de l'ordre de 5s. Dans la figure suivante nous donnons un exemple pour une réalisation industrielle d'un four à lit fluidisé.

¹¹Il est à noter qu'il existe également, à la différence du lit fluidisé circulant, des versions d'un lit fluidisé rotatif. La rotation du lit est réalisée par la forme du grille et la manière d'injection de l'air.

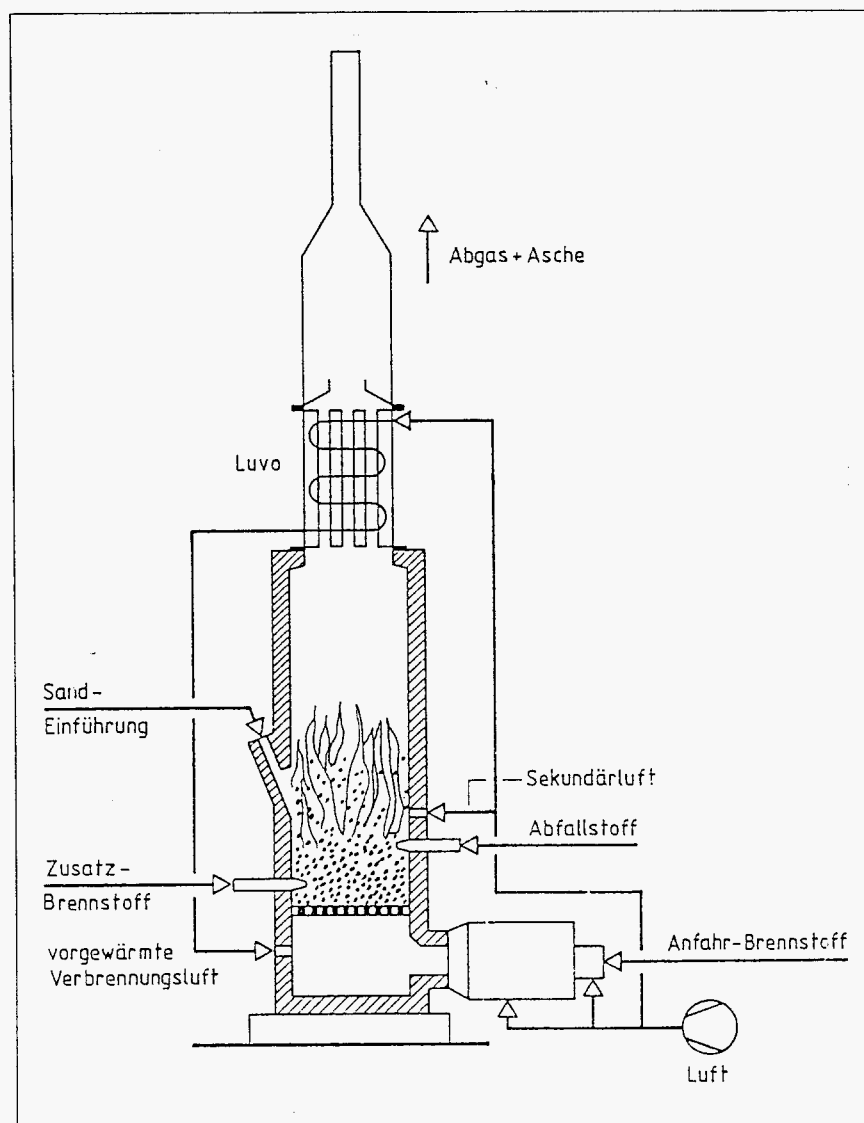


Figure I.8: Exemple d'une réalisation d'un four à lit fluidisé [25]

Cette technique est essentiellement utilisée pour brûler des déchets qui risquent de donner lieu à des collages et colmatages dans d'autres systèmes (BERGHOF, 1993,[26]). Il s'agit de

- boues,
- déchets très visqueux et de
- caoutchouc et de matières plastiques,

pouvant posséder un PCI assez faible.

Par l'utilisation de ce système le paramètre 'turbulence' (cf. la règle des trois T) permet d'améliorer considérablement l'efficacité de la combustion à cause du contact intense du déchet avec l'oxygène et de l'échange thermique entre la phase fluide et la phase solide. Ceci a pour conséquence un excès d'air nécessaire, faible ainsi que des températures maximales

relativement modestes (inférieures à 900°C) et stables minimisant la formation d'oxydes d'azote.

L'ajout en continu de matériaux minéraux telle que la chaux (base faible) permet de supprimer la formation de gaz acides tels que l'acide chlorhydrique et le dioxyde de soufre.

Un des inconvénients du système consiste en ce que les déchets doivent satisfaire aux exigences granulométriques nécessaires pour une bonne fluidisation. Un broyage des déchets solides est donc souvent obligatoire. Par ailleurs, la tranche des particules les plus petites ou légères peut être entraînée par le flux gazeux avant d'être complètement oxydée. Dans ce cas il convient d'utiliser un lit fluidisé circulant équipé d'un cyclone, moyen permettant le piégeage et la réinjection des poussières (particules imbrûlées et sable pulvérisé) dans le lit.

Dans un incinérateur à lit fluidisé les scories ne peuvent pas être évacuées en fusion.

Reste à mentionner que le contact permanent de certaines parties de l'installation avec les particules abrasives en mouvement peut créer des problèmes d'érosion nécessitant une maintenance régulière.

I.5.2.3.4 Four à moufle (incinération)

Combustion de solides

L'incinération de déchets hospitaliers est souvent faite à petite échelle dans des fours à moufle à fonctionnement en charges. Il s'agit d'une chambre de combustion stationnaire chargée à l'aide d'une petite porte. A l'aide d'un brûleur à combustible auxiliaire des températures supérieures à 1000°C peuvent être atteintes. Mais en raison de l'absence d'une agitation, les conditions de combustion du déchet au niveau de la température et du contact avec l'oxygène sont assez inhomogènes.

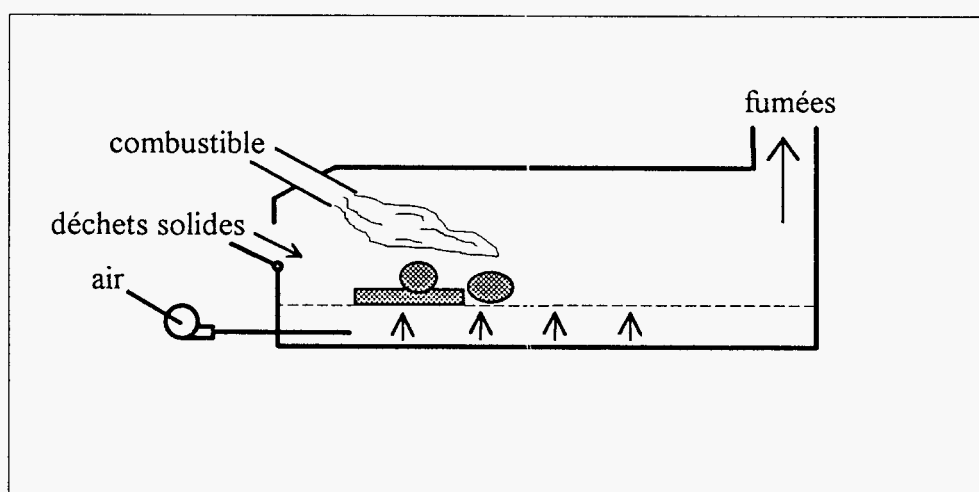


Figure I.9: Schéma d'un incinérateur de solides

Combustion de liquides

Ce type d'incinérateur, comme le montre la figure I.10, est assez simple dans sa conception. Suivant les caractéristiques chimiques des liquides à incinérer, le brûleur est alimenté uniquement par le déchet ou par un mélange de celui-ci avec un combustible fossile auxiliaire.

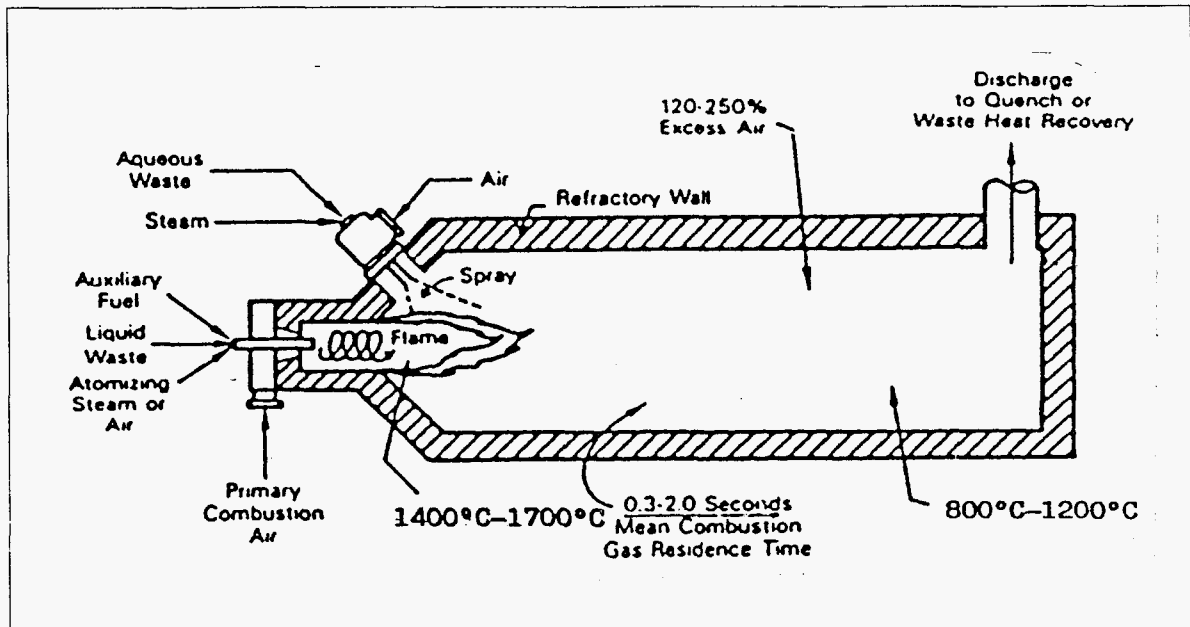


Figure I.10: Schéma d'un incinérateur à injection de liquides (OPPELT, 1987, [27])

Lors de son injection dans la flamme le déchet liquide doit obligatoirement être nébulisé de façon à ce que les diamètres des gouttelettes soient suffisamment petits pour qu'elles puissent s'évaporer entièrement et réagir dans la zone à haute température. Autrement, l'efficacité de la destruction diminue significativement. A une température et une pression données le temps nécessaire à l'évaporation d'une gouttelette est proportionnel au carré de son diamètre. D'après OPPELT (1987, [27]) les nébuliseurs actuels peuvent fournir des micro-gouttelettes de diamètre $1\mu\text{m}$.

1.5.2.3.5 Four à étages (incinération)

Grâce à sa construction spécifique ce type de four, dont la figure I.11 montre un schéma, est particulièrement apte à la combustion de boues. Les déchets, en traversant les différents plateaux du four du haut vers le bas à l'aide de la rotation d'agitateurs, sont successivement séchés, préchauffés, enflammés, tandis que les cendres sont refroidies par l'action de l'air entrant en contre-courant venant du bas. Ce fonctionnement permet de brûler des déchets à faible PCI, car le séchage et le préchauffage en contre-courant, ainsi que le contact intense du

déchets avec l'oxygène favorisent une bonne combustion et l'obtention d'un rendement énergétique élevé (THOMAS et BARTON, 1986, [28]).

Afin de réduire les émissions de polluants, les gaz et les vapeurs sortant du four à étages doivent subir une postcombustion.

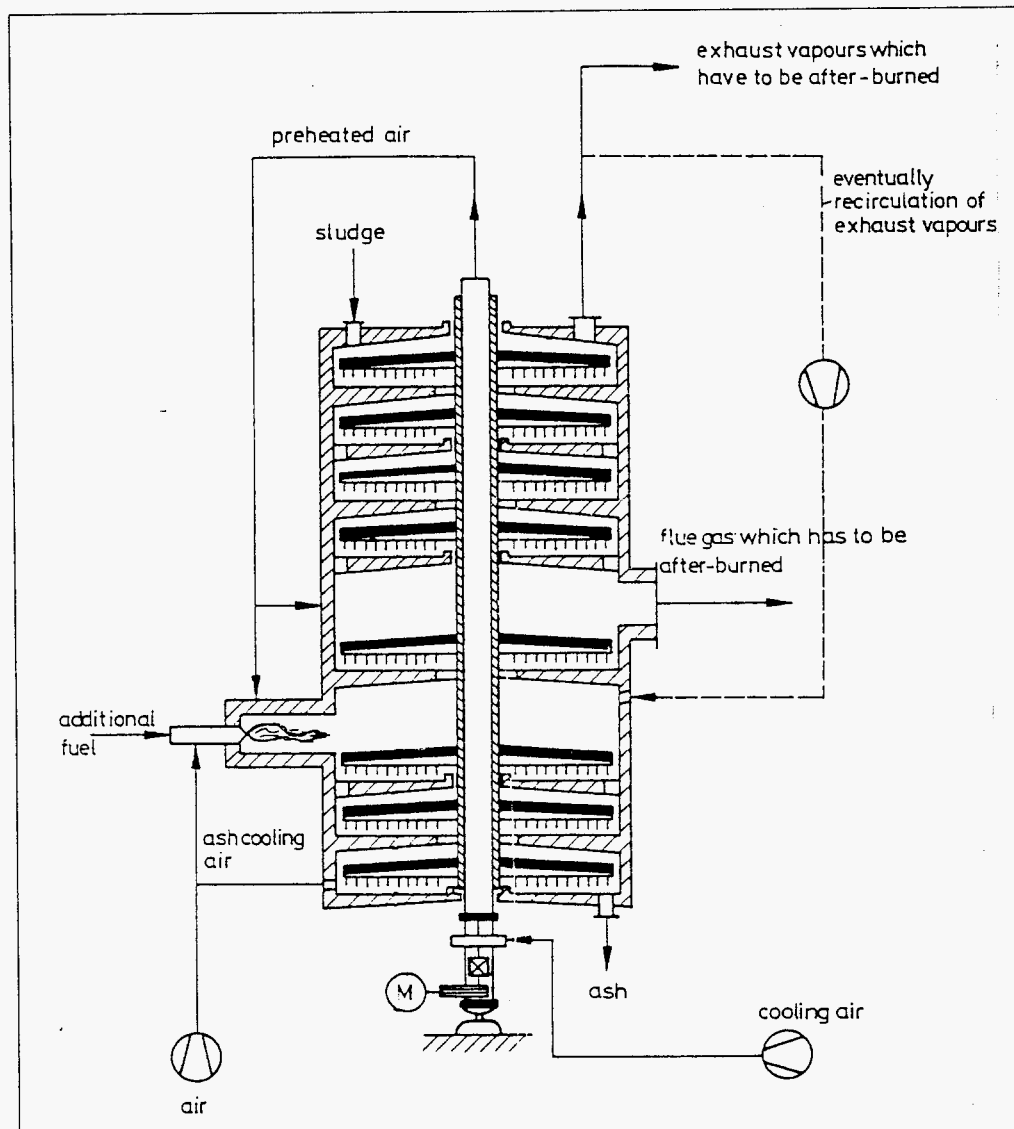


Figure I.11: Schéma d'un four à étages (REHER, 1989, [25])

I.5.2.3.6 Four à grille (incinération)

En matière d'incinération de déchets industriels ce type de four est rarement utilisé, mais il sert souvent à la destruction et la valorisation thermique des ordures ménagères. La figure I.12 schématise le principe du fonctionnement de ce four.

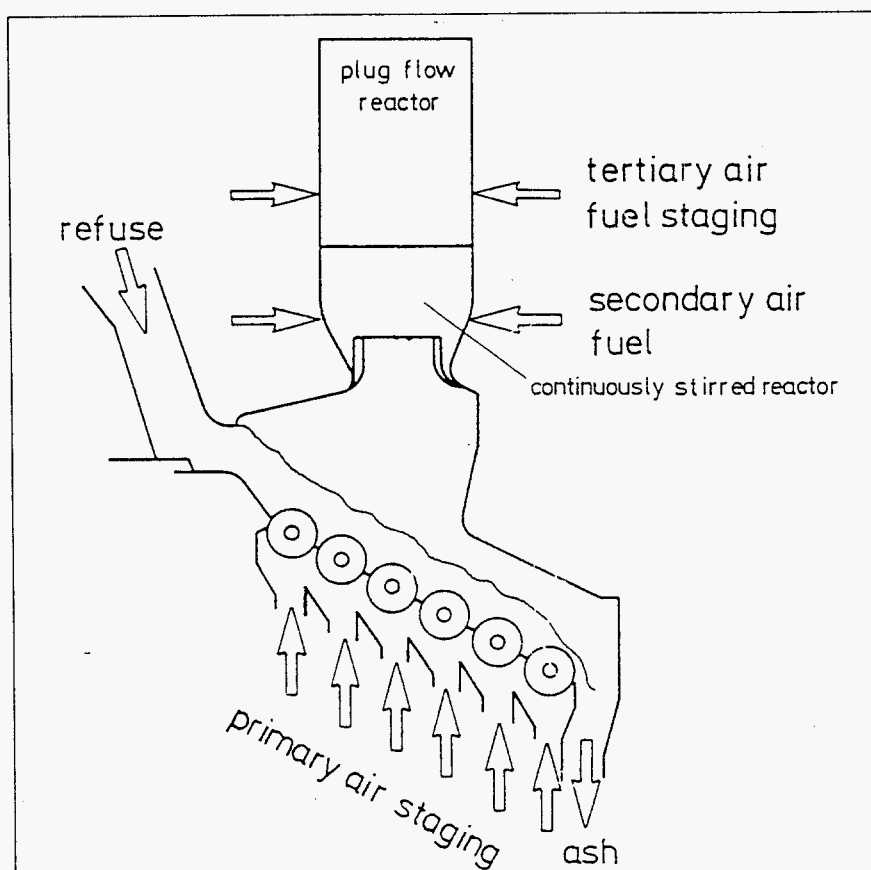


Figure I.12: Principe du four à grille avec gradation de la richesse d'air et postcombustion

Du fait de l'absence d'un brûleur au niveau de la grille les déchets introduits doivent obligatoirement brûler avec une flamme auto-entretenu. Pourtant, des PCI plus élevés que ceux rencontrés généralement avec les ordures ménagères, ainsi que des taux de chlore et de soufre importants présents dans les déchets spéciaux résultent en des contraintes thermiques et chimiques de la grille. De plus, l'introduction de quantités importantes de déchets plastiques ainsi que de composés passant par une phase de fusion peut se traduire par un colmatage de la grille ou bien par des liquides la traversant en s'inflammant en dessous de celle-ci.

1.5.2.3.7 Fours à arc électrique et à plasma (pyrolyse)

Des variantes très spécifiques d'appareils de dégradation de déchets industriels sont les fours à arc électrique et des torches à plasma. Grâce à leur taille limitée il s'agit parfois de systèmes mobiles montés sur des camions de transport.

JOSEPH et BARTON (1986, [29]) décrivent un système mobile conçu pour la destruction de déchets organiques liquides par une torche à plasma. La pyrolyse ayant lieu à une température très élevée d'environ 10000°C, l'efficacité de dégradation DRE est de l'ordre de 99,9999%.

Torche à plasma

A l'aide d'un arc électrique traversant un courant gazeux confiné (air, oxygène, gaz inertes, vapeur d'eau) les atomes et molécules d'un gaz sont ionisés d'une manière régulière par la dissipation d'énergie électrique. Il en résulte un mélange très chaud et réactif, appelé plasma, constitué en particules positives et négatives ainsi qu'en particules neutres, dissociées ou non, et de photons. Ce "quatrième état de la matière" est marqué par des processus permanents entre les espèces comme l'excitation - l'ionisation - l'émission de rayonnement - la dissociation - la recombinaison.

Le plasma s'extrait à grande vitesse de la torche sous la forme d'un dard pointu à très haute température (cf. figure I.13). La pression du gaz et l'intensité électrique peuvent être réglées de manière à obtenir une puissance allant de quelques kilowatts à plusieurs mégawatts si nécessaire, sans autre limitation que technologique. L'intérêt de ce procédé est d'offrir une énergie très élevée et extrêmement concentrée pour détruire des composés stables. L'inertie thermique étant faible, la souplesse d'utilisation d'une torche à plasma est plus grande que celle des équipements faisant appel à des techniques plus classiques.

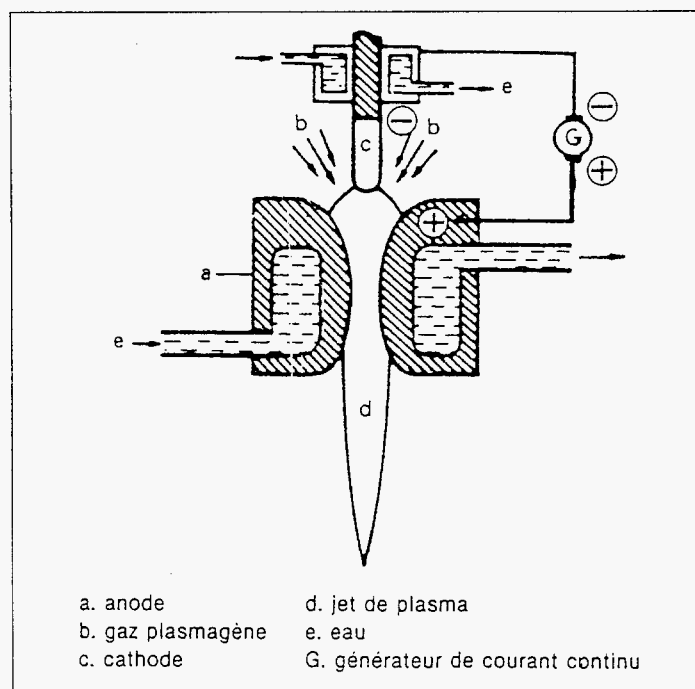


Figure I.13: Schéma de principe d'un générateur de plasma à arc soufflé (d'après LAROCHE, 1991,[30])

HEBECKER et WINTER (1992, [31]) ont mesuré une température moyenne comprise entre 3000 et 5000 K au niveau du jet de gaz sortant du générateur; cette température dépend du débit et du type du fluide plasmagène ainsi que de l'énergie dissipée par l'arc électrique. Ces chercheurs injectent les déchets liquides ou gazeux directement dans le fluide plasmagène. Lors

de la dégradation de composés chlorés dans de l'air, des hydrocarbures seront ajoutés comme donneur d'hydrogène pour transformer le chlore libéré en acide chlorhydrique. Ceci n'est pas nécessaire dans le cas où la vapeur d'eau est prise comme fluide plasmagène.

Des déchets solides introduits dans le four de torche à plasma sont dégradés grâce à l'action du rayonnement très intense qui augmente à la puissance quatre avec la température suivant la loi de STEFAN-BOLTZMANN. Du fait de la température plus élevée d'un plasma chaud par rapport à une flamme classique, la puissance thermique transmise par radiation est significativement améliorée (LEE, 1989, [32]).

Généralement, les produits de dégradation (en particulier du CO, de H₂O et autres) sortant du four de torche à plasma subissent un deuxième traitement thermique dans une chambre de postcombustion.

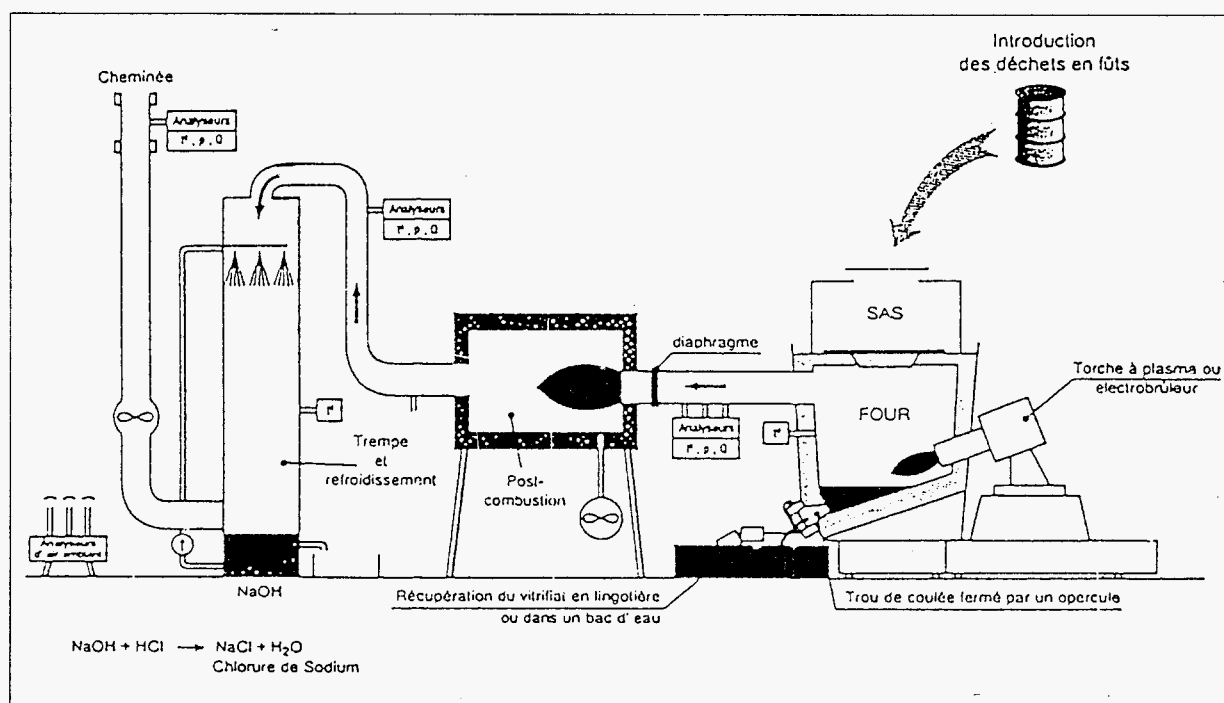


Figure I.14: Exemple d'une installation de torche à plasma avec postcombustion (document EDF)

En raison des coûts d'investissement importants, des coûts élevés pour l'énergie électrique et la capacité limitée, la torche à plasma trouve des applications spéciales chaque fois qu'une très haute température est requise pour la destruction de composés problématiques stables comme par exemple des PCBs.

Electrobrûleur

Ce type spécifique de brûleur travaille avec deux sources de chaleur différentes en parallèle. Il s'agit d'un brûleur à gaz naturel classique dopé par un arc électrique alimenté en courant continu. L'énergie fournie par l'arc électrique est donc superposée à celle de la flamme à gaz, permettant de régler la température dans un plage de 1500 jusqu'à 2800°C en fonction de la puissance électrique dissipée.

A la différence de la torche à plasma, l'électrobrûleur atteint des températures moins élevées et forme ainsi moins d'oxydes d'azote. Autrement, les deux systèmes de destruction de déchets sont sensiblement identiques.

I.5.2.3.8 Systèmes combinés

THERMOSELECT

A titre d'exemple nous allons présenter un procédé récemment réalisé à l'échelle pilote qui combine la dégazéification et la gazéification des déchets dans le but de les transformer en énergie et en matières primaires.

Le schéma suivant montre les étapes principales du système conçu en particulier pour le traitement de déchets solides.

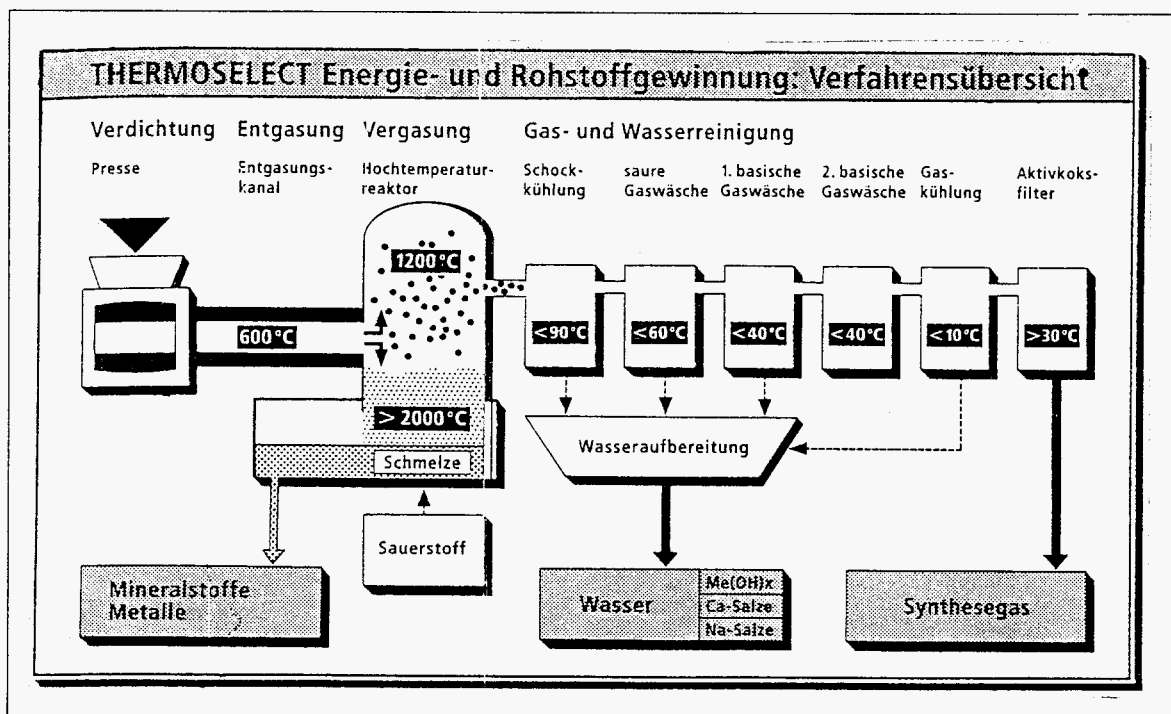


Figure I.15: Structure du procédé combiné THERMOSELECT (1993,[33])

Après un compactage au dixième du volume initial dans une presse située à l'entrée du système, le bloc de déchets est poussé dans un canal de dégazéification chauffé à environ 600°C du côté extérieur. En quasi-absence d'air les déchets sont séchés et les fractions organiques subissent un processus de carbonisation lors duquel se forme un gaz synthétique constitué d'oxydes de carbone, d'hydrogène et d'hydrocarbures légers. Le reste des déchets tombe ensuite dans un réacteur à haute température où le carbone solide est gazéifié à une température supérieure à 2000°C à l'aide d'oxygène injecté au bas du lit fixe. En traversant le lit vers le haut, le dioxyde de carbone formé est réduit en monoxyde de carbone selon l'équilibre de BOUDOUARD¹².

A l'aide de lance à oxygène, une partie du gaz synthétique est brûlée pour maintenir la température des gaz au dessus du lit fixe à une température de l'ordre de 1200°C permettant de détruire des composés organiques imbrûlés.

La partie inférieure du réacteur à haute température est liée au réacteur d'homogénéisation dans lequel les fractions métalliques et minérales fondues se trouvent. Elles y sont séparées et purifiées avant d'être récupérées.

Les gaz sortant de la zone de combustion subissent un traitement de purification, comprenant une trempe, des lavages et des filtrations. Le gaz de synthèse est finalement vendu. Il peut aussi servir de combustible pour le chauffage du canal de dégazéification et pour la génération d'électricité à l'aide de moteurs à gaz.

Le procédé THERMOSELECT a initialement été conçu pour la valorisation d'ordures ménagères. Mais d'après le constructeur, le système est capable de traiter toute sorte de déchets (1992, [34]).

Il reste à voir si, dans la pratique, tous les avantages attribués au système (comme par exemple la "zéro-émission") peuvent se vérifier.

"Thermal Waste Recycling Process"

Ce deuxième exemple d'un procédé combiné, noté TWRP, a été développé récemment par l'entreprise 'Kraftwerksunion Umwelttechnik' (BAUMGÄRTEL, 1992, [35]), notamment pour le traitement d'ordures ménagères.

Les déchets broyés sont d'abord pyrolysés à 450°C dans un four rotatif. Les gaz ainsi que les résidus solides à diamètre inférieur à 5mm sont ensuite introduits dans un réacteur de postcombustion travaillant à une température élevée de l'ordre de 1300°C. Ceci permet d'évacuer les cendres sous forme de scorie contenant un taux de carbone résiduel inférieur à 0,2%.

L'énergie thermique est récupérée d'une façon traditionnelle par la production de vapeur.

¹²Equilibre $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$

En aval du générateur de vapeur se trouvent les installations de traitement de gaz classiques en combinaison avec un catalyseur de conversion d'oxydes d'azote (DENOX).

I.5.2.3.9 Photolyse - oxydation froide

Afin de compléter la liste des procédés de destruction de déchets organiques, il convient de mentionner un système utilisant le rayonnement UV émis d'une lampe à vapeur de mercure. A l'heure actuelle il n'existe qu'un appareil à l'échelle du laboratoire. KLEINERMANN (1991, [36]) utilise les rayons UV (250 nm) pour dégrader les hydrocarbures chlorés ou non-chlorés formés lors de la combustion du PVC ou de la dépollution de sols. L'absorption d'énergie par les molécules induit leur dissociation et, avec un temps de séjour de 1 à 2 secondes, leur transformation oxydante en dioxyde de carbone, en eau et en acides. Vu la basse température, à laquelle les réactions radicalaires ont lieu, on parle d'une oxydation froide.

Certains composés (par exemple le benzène) nécessitent la présence d'un promoteur de réaction comme l'ozone qui, transformé en radicaux, attaque les hydrocarbures stables.

Plusieurs problèmes rendent encore difficile l'utilisation de cette technique à l'échelle industrielle:

- Les débits de fumées sortant d'un four industriel sont souvent très élevés. Pour garantir un temps de séjour suffisamment long (1-2 s), des installations et des lampes énormes seraient nécessaires.
- L'adaptation du procédé à des compositions variables des fumées s'avère problématique.
- La consommation en énergie électrique est très importante.

I.5.2.3.10 Dégradation par catalyse hétérogène

Il y a, a priori, deux façons d'accélérer une réaction:

- augmenter l'énergie cinétique des molécules en élevant la température ou
- abaisser l'énergie d'activation.

En principe il est donc possible d'abaisser la température nécessaire pour la dégradation d'un composé en utilisant un catalyseur apte dans le milieu de réaction sans perdre en efficacité de décomposition. Ceci permet de réduire le coût énergétique par rapport aux procédés travaillant à des températures plus élevées.

Il existe des petites unités conçues pour la purification de courant d'air chargé de vapeur de solvants. Des installations importantes de catalyseurs sont actuellement réalisées en ligne avec des incinérateurs classiques de déchets permettant de réduire les oxydes d'azote et, en même temps, de dégrader des PCDDs/PCDFs contenus dans les fumées (JANOSITZ, 1992, [37]).

Le plus grand problème lié à l'utilisation de catalyseurs dans des conditions industrielles consiste en leur désactivation. Elle peut être dûe

- à l'empoisonnement des sites actifs par certains "poisons de catalyseur" comme le chlore,
- à une surchauffe induisant un changement d'état,
- au vieillissement en raison de phénomènes de recristallisation et
- à la déposition d'aérosols à la surface du catalyseur.

La durée de vie et le coût de remplacement d'un catalyseur sont donc les critères principaux entrant dans les calculs de rentabilité d'un tel système.

I.5.2.3.11 Traitement de déchets dans des bains de fusion

Grâce au transfert de chaleur rapide et uniforme vers les déchets injectés dans des bains très chauds de fusions de métaux, de sels ou de verre, une dégradation efficace peut être obtenue. L'air barbotant à travers le bain induit la gazéification des composés à traiter. La composition des fusions permet de piéger in situ une partie des polluants émis.

I.5.2.4 Conclusion

Malgré le nombre important de méthodes de dégradation thermique de déchets présenté ici, la liste pourrait encore être prolongée. Chaque procédé a ses avantages et ses inconvénients spécifiques, l'ample variété des réalisations techniques différentes en est le reflet. L'application des critères de choix résumés au début de ce paragraphe, les impératifs écologiques, économiques, législatifs et techniques, peuvent, dans deux cas, mener à des solutions techniques très différentes.

En général, le paramètre le plus important à respecter est la nature des déchets à traiter. L'incinérateur à lit fluidisé, par exemple, n'est pas apte à la destruction d'organo-chlorés toxiques, car sa température de fonctionnement est trop basse et les déchets doivent être broyés.

Quant à la diversité des types de déchets gérable, le système le plus universel semble être le four rotatif en combinaison avec des installations de postcombustion, de récupération d'énergie thermique et de minimisation de transfert de pollution.

Il reste à noter que, généralement, toute incinération utilisant l'air comme comburant peut aussi être effectuée sous atmosphère enrichie en oxygène ("oxy-incinération"; 21 - 100% volumique en oxygène). Cet enrichissement permet d'augmenter la température et la vitesse de la combustion en raison de la simple "absence" de l'azote, gaz diluant, chauffé mais ne pas produisant de chaleur.

I.6 CADRE LEGISLATIF FRANCAIS, ALLEMAND ET EUROPEEN

Depuis le début des années soixante-dix, les problèmes de la pollution de l'environnement et son impact possible sur la santé humaine et la qualité de vie ont de plus en plus attiré l'attention du public dans les pays industrialisés. Des travaux de recherche intensifs dans le domaine de l'environnement permettant de mieux comprendre certaines relations entre 'causes et effets' d'un côté, ainsi que les publications sur des incidents et des phénomènes représentés par "Smog", "Seveso", "Waldsterben", "Trou dans la couche d'ozone", "Effet de serre" etc. de l'autre côté, ont sensibilisé l'opinion publique et ont obligé la politique à réagir.

Pour des raisons multiples, il est très difficile pour le législateur d'établir des textes ayant pour but la protection la plus efficace de l'environnement et de la santé de l'homme sans paralyser toute l'activité industrielle, ou même sans mettre en cause la façon "moderne" de vivre:

- A ce jour le 12.000.000ème composé chimique a été découvert; vu ce nombre important la législation doit donc se limiter à regrouper les substances par familles et à s'occuper des composés les plus dangereux du fait de leurs caractéristiques ou de leurs quantités rencontrées.
- Avant de fixer des limites autorisables de rejets, les composés font l'objet d'études écotoxicologiques; dans ce contexte, à part le travail énorme que ces essais demandent, il se pose le problème de la transférabilité des résultats obtenus lors des tests faits sur des animaux ou des bactéries (cf. paragraphe sur la toxicité des PCDDs/PCDFs). Par ailleurs, des effets nuisants synergiques entre plusieurs polluants présents dans des organismes ne sont souvent pas connus.

- En raison de la complexité du problème, les experts trouvent parfois des jugements très différents ou même contradictoires (cf. l'exemple récent de l'analyse des effets nuisants des suies issues des moteurs diesel ou l'interprétation de phénomènes climatiques observés dans le contexte de l'effet de serre).
- Lorsque la toxicité aiguë d'un composé est normalement simple à estimer, des effets à très long terme sont plus difficiles à déterminer et à quantifier. Ceci rend délicat l'établissement de valeurs limites fiables qui en tiennent compte (comme par exemple pour l'amiante, un produit cancérogène).
- Afin de pouvoir déterminer et contrôler les quantités rejetées de polluants d'une façon représentative, il est indispensable de disposer de modes de prélèvement et de méthodes analytiques fiables et normées permettant de comparer les résultats entre eux. Au niveau international il y reste encore des standardisations à faire, notamment pour la recherche de composés à l'état de traces (PCDDs/PCDFs).
- Les moyens économiques et technologiques disponibles pour réduire au maximum les émissions de polluants étant très différents, les exigences légales concernant les rejets dans l'environnement peuvent varier beaucoup d'un pays à l'autre. Car, en pratique, les autorités fixant les valeurs limites s'orientent généralement aux niveaux qu'il est possible d'atteindre à l'état actuel des techniques économiquement viables.

Malgré ces problèmes et incertitudes précédemment décrits, il reste quand même important d'établir des réglementations permettant d'atteindre un niveau général très bas de pollution. A cet effet, il est nécessaire de fixer et de maintenir des conditions d'exploitations et des valeurs limites d'émission appropriées pour les installations de traitement thermique de déchets dangereux dans un nombre maximal de pays, sachant qu'il s'agit d'un problème transfrontalier.

Dans la mesure du possible, les réglementations devraient être adaptables (non seulement dans le sens d'un renforcement, mais aussi d'une atténuation si cela s'avère raisonnable!):

- à l'évolution de l'état de la technologie,
- aux expériences concernant l'exploitation des installations,
- aux découvertes scientifiques récentes et
- aux exigences en matière de protection de l'environnement.

En cas de doute sur les risques liés au traitement thermique d'un composé, il serait indiqué d'appliquer les exigences les plus sévères raisonnables pour travailler avec une marge

de sécurité maximale. Les responsables ne devraient pourtant pas perdre de vue l'aspect de l'utilité marginale des moyens dépensés. Car souvent, à un standard très élevé, les coûts d'investissement nécessaires pour atteindre une certaine diminution d'émission augmentent exponentiellement.

I.6.1 Traitement thermique - comparaison des exigences principales **(F, D, CEE)**

I.6.1.1 Cadre législatif en France

Le cadre législatif général de l'élimination de tous les déchets industriels ainsi que de leur valorisation est fixé dans la *loi du 15 Juillet 1975* (complétée par la loi du 30 Décembre 1988). Elle concerne l'ensemble des activités qui se rapportent à ces déchets "du berceau jusqu'à la tombe".

Les installations utilisées pour le traitement thermique des déchets industriels spéciaux font, d'après la *loi du 19 Juillet 1976*, partie des installations classées soumises à une autorisation. Il y a été décrété aussi que le Ministre de l'environnement détient le pouvoir de réglementation. Le document "*circulaire et instruction du 21 Mars 1983 relatives à l'incinération des déchets industriels*¹³" adressé aux préfets en est le reflet. Cette instruction servant de base à l'élaboration des arrêtés préfectoraux réunit l'ensemble des prescriptions d'ordre technique à imposer aux installations d'incinération de déchets industriels, que l'activité soit exercée à titre principal dans des centres spécialisés, ou à titre annexe comme dans les cimenteries, les centrales thermiques, les unités d'incinération de plates-formes chimiques et les installations importantes d'incinération d'ordures ménagères (>4 t/h).

Les points principaux du document peuvent être résumés de la façon suivante:

- Les règles fixées sont immédiatement applicables à toute installation nouvelle et doivent être progressivement imposées aux unités existantes selon un calendrier à définir par le préfet avec un nécessaire réalisme technique et économique, toute en respectant l'exigence d'un rattrapage rapide des situations les moins satisfaisantes.
- Si l'installation est équipée pour traiter des déchets chlorés, leur tonnage journalier pouvant être incinéré est précisé.
- Les conditions physicochimiques d'incinération auxquelles les déchets doivent être soumis pour garantir l'efficacité de leur destruction, mesurée par le taux d'imbrûlés¹⁴, sont:

¹³Journal officiel du 7 juillet 1983, [38]

¹⁴Les *imbrûlés* représentent les corps organiques non complètement dissociés et les organochlorés non décomposés.

temps de séjour des gaz $\geq 2s$,
température $\geq 800^{\circ}\text{C}$ (déchets industriels),
température $\geq 900^{\circ}\text{C}$ (déchets industriels chlorés (>2% de chlore organique)),
température $\geq 1200^{\circ}\text{C}$ (déchets contenant des chlorés très stables (PCBs)).

- Les gaz rejetés à l'atmosphère (aux conditions normales de 0°C et 101,3 kPa et rapportés à 7% de CO_2) ne doivent entre autres pas contenir plus de:

150 mg/Nm³ de poussières et
100 mg/Nm³ d'élément chlore.

Les périodes ininterrompues pendant lesquelles ces deux valeurs sont dépassées doivent être d'une durée inférieure à 16 h et, leur durée cumulée sur une année inférieure à 100 h. En cas de dépassement, l'exploitant est obligé de déclencher la procédure d'arrêt d'urgence. Les teneurs en poussières et en élément chlore des rejets ne doivent en aucun cas dépasser respectivement 600 mg/Nm³ et 300 mg/Nm³.

Les teneurs en poussières et en élément de chlore, ainsi que la température mesurée en un point représentatif sont à enregistrer; le dépouillement de ces valeurs est mensuellement adressé à l'inspecteur des installations classées.

- La teneur en imbrûlés des cendres et des poussières d'épuration ne doit pas dépasser 3% de leur poids sec.
- L'utilisation de déchets spéciaux comme combustible d'appoint n'est acceptable que si elle n'engendre pas de nuisance. Les équipements antipollution des installations concernées doivent donc être conçus pour épurer les polluants susceptibles d'être libérés par la combustion des déchets acceptés. Tenant compte de l'importante dilution générée par la faible proportion des déchets par rapport aux combustibles marchands, les normes en concentration sont réduites en proportion.

Notons qu'une nouvelle réglementation est en cours de préparation en France. Le projet d'arrêté "relatif à la pollution de l'air et des odeurs provenant des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation" de Mai 1991 propose des limites d'émissions plus strictes (LEYGONIE, 1991, [39]).

1.6.1.2 Cadre législatif en Allemagne

En Allemagne, le cadre législatif général concernant les déchets spéciaux (en allemand: "besonders überwachungsbedürftige Abfälle") et leur traitement sont fixés dans le

"Abfallgesetz"¹⁵ (la loi sur les déchets du 27 Août 1986). De plus, les règles du "Bundesimmissionsschutzgesetz" (la loi fédérale sur la protection contre les immissions du 15.03.1974, notée BImSchG) restent cependant applicables.

Il y a donc une situation de diversification des exigences concernant le traitement thermique des déchets spéciaux.

"Abfallgesetz"

L'ancienne loi "Abfallbeseitigungsgesetz" (la loi de l'élimination des déchets de l'année 1972) se basait uniquement sur les principes suivants:

- les déchets étaient à éliminer sans mettre en danger le bien public et que
- le traitement des déchets ne devait être fait que dans des installations autorisées,

Quant au "Abfallgesetz", il place en tête les principes suivants:

- il faut **éviter** la production des déchets,
- il faut **diminuer** leur quantité et
- il faut favoriser leur **valorisation**.

En raison du fait que ce texte ne prévoit pas de préférence entre la valorisation *matérielle* et par rapport à la valorisation *thermique* des déchets, il provoque la critique de la part des groupes opposés à l'incinération comme méthode apte au traitement. Pourtant, les objectifs principaux du traitement thermique figurant dans la circulaire "TA Abfall"¹⁶, un circulaire adressée aux autorités et dépendant du "Abfallgesetz", visent tout d'abord

- une diminution maximale du potentiel de nuisance représenté par les déchets,
- une réduction de la quantité et du volume des déchets,
- une transformation des résidus en matière valorisable ou stockable,

avant de parler

- d'une valorisation thermique des déchets.

¹⁵SCHMITT-GLESER, 1992, [40]; 1986/1993 [41];

¹⁶Prescription administrative du 1 Octobre 1990 ([42]) réglementant la planification, la construction et l'exploitation d'une installation classée de traitement de déchets. Ce type de texte législatif s'avère flexible et ouvert par rapport à une adaptation à l'évolution de l'état des techniques.

Les résidus formés lors de ce traitement ne doivent pas contenir un taux d'imbrûlés supérieur à 3%, et leur inertage doit être réalisé d'une manière à ce qu'une valorisation ou une mise en décharge soit possible.

A l'aide d'un catalogue de critères dressé en annexe de la circulaire "*TA Abfall*", une attribution des différents types de déchets aux méthodes de traitement les plus aptes peut être faite. Suivant ces critères un déchet est de préférence à éliminer thermiquement

- s'il contient des composés organo-halogénés ou organo-phosphorés ou des phénols,
- si la perte par calcination à l'état sec est supérieure à 10% ou
- si son pouvoir calorifique est supérieur à 7000 KJ/kg¹⁷.

La procédure d'autorisation fixée pour la construction d'une installation de traitement thermique a récemment été facilitée par la mise en place de la loi "*Investitionserleichterungs- und Wohnbaulandgesetz*¹⁸" du 1 Mai 1993. Les modalités d'autorisation préalablement définies dans la cadre du "*Abfallgesetz*" ont ainsi été transférées dans le "*Bundesimmissionsschutzgesetz*¹⁹". Depuis, il n'y a plus d'obligation de faire participer les associations reconnues pour la protection de la nature aux procédures d'autorisation comme c'était le cas avant.

"Bundesimmissionsschutzgesetz - BImSchG"

Dans le cadre de cette loi les prescriptions concernant le traitement thermique des déchets spéciaux sont essentiellement résumées dans le décret "*17. Bundesimmissionsschutzverordnung*²⁰", ayant pour but

- la prévention contre des immissions nuisantes provenant de la pollution de l'air,
- le traitement des résidus formés et
- la valorisation énergétique.

D'une part, ce textes fixe les valeurs limites citées ci-après qui ne doivent pas être dépassées:

¹⁷Cf. limite inférieure donnée par CHEREMISINOFF, page 16 de ce mémoire.

¹⁸1993, [43].

¹⁹1974, [44].

²⁰Noté 17.BImSchV, mise en place le 23.11.1990, [45].

Tableau I.5: Valeurs limites fixées entre autres dans la 17.BImSchV; (valeurs en mg/m³ rapportées à 11% d'O₂ à sec aux conditions normales)

	moyenne journalière	moyenne sur une demi-heure
poussière	10	30
matière organique	10	20
HCl	10	60
CO	50	100*
TE PCDDs/PCDFs	0,1•10 ⁻⁶ ng/m ³ * *	

(* sur une heure)

(** sur 6 - 16 heures)

D'autre part, les conditions de combustion à respecter y sont définies comme suit (un mélange parfait des gaz supposé):

Tableau I.6: Conditions de combustions minimales à respecter d'après la 17.BImSchV

Type de déchets	T en °C	% d'O ₂	temps de séjour en s
ordures ménagères, déchets banales, boues d'épuration	850	6	2
déchets spéciaux	1200	6	2
déchets spéciaux liquides	1200	3	2

Il est à noter que les valeurs figurant dans le tableau précédent sont des données à cibler. Des valeurs moins strictes peuvent être fixées par l'autorité locale responsable au cas où l'efficacité d'une installation concernant la destruction de certains composés aromatiques stables a été préalablement prouvée par des mesures.

Par ailleurs, ce décret réunit l'ensemble des prescriptions d'ordre technique à imposer aux installations d'incinération de déchets industriels, dans lesquelles l'activité est exercée à titre d'annexe comme dans les cimenteries et les centrales thermiques.

"Störfall-Verordnung"

Du fait de la gestion de certains composés dangereux à des quantités dépassant des limites fixes, les installations de traitement thermique de déchets spéciaux sont soumises au

décret appelé "*Störfall-Verordnung*²¹". La réalisation d'analyses de sécurité peut donc leur être imposée par les autorités.

"Recommandation VDI 3460"

Bien qu'il ne s'agit pas d'un texte législatif au propre sens du mot, cette recommandation est généralement reconnue comme document fixant l'état des techniques dans le domaine de l'incinération (et non pas de la pyrolyse) des déchets spéciaux en Allemagne. Elle contient des informations détaillées d'ordre technique (combustion, réduction des émissions, méthodes de mesure des polluants etc.). De plus, elle fait des propositions concernant l'organisation de l'exploitation des installations (comme par exemple pour la documentation des protocoles de mesure) [1].

I.6.1.3 Cadre législatif au niveau de la CEE

Nous pouvons constater qu'en raison d'une consolidation progressive de l'Union Européenne, les législations nationales doivent de plus en plus reprendre la future législation de la communauté actuellement en préparation. Par ailleurs, il existe déjà des directives européennes depuis un certain temps comme par exemple:

- la directive européenne N°78-319 du 19 Mars 1978 dressant une liste de composés considérés comme toxiques ou dangereux (directive abrogée à compter du 12 décembre 1993 par la directive N°91-689 du 12 décembre 1991) [47],
- la directive du conseil européen du 28 Juin 1984 imposant l'obtention d'une autorisation préalable de l'administration pour toute installation d'incinération de déchets [48] et
- la directive du conseil européen du 27 Juin 1985 demandant une étude de l'impact d'une installation soumise à autorisation sur l'environnement lors de la phase de planification [49].

L'article 4 de la directive 75/442/CEE du Conseil, du 15 juillet 1975, relative aux déchets, modifiée par la directive 91/156/CEE du Conseil [50], du 18 mars 1991, exige des Etats membres qu'ils prennent les mesures nécessaires pour assurer que les déchets seront valorisés ou éliminés sans mettre en danger la santé de l'homme et sans porter préjudice à l'environnement. A cette fin, comme c'est déjà fixé dans la législation française et allemande, l'article 9 prévoit que toute installation ou entreprise traitant les déchets doit obtenir une

²¹ décret concernant des événement anormaux; 12. BImSchV du 28.08.1991, [46].

autorisation²² des autorités compétentes comprenant, entre autres, l'indication des précautions à prendre ainsi que des types et des quantités de déchets à traiter.

La plus grande influence sur la législation concernant les installations de traitement thermique résultera de la "*Directive du Conseil concernant l'incinération de déchets dangereux*" [51]. Nous avons essayé de regrouper les idées principales et les exigences les plus importantes de ce texte:

- L'objectif global est de mener une action préventive à l'échelle communautaire afin de protéger l'environnement contre les émissions dangereuses résultant de l'incinération des déchets dangereux, sachant, que la pollution représente souvent un problème transfrontalier.

- Le traité vise à prévenir et corriger la pollution en agissant en priorité à la source et à appliquer le principe pollueur-payeur.

- L'adoption de la présente directive ne fait pas obstacle au maintien et à l'établissement, par chaque Etat membre, de mesures de protection renforcées de l'environnement, compatibles avec le traité. La directive s'applique sans préjudice des actes législatifs communautaires pertinents.

- L'objectif des installations d'incinération est de réduire, par un processus d'oxydation ou de pyrolyse en combinaison avec une postcombustion, les risques de pollution liés aux déchets dangereux, de réduire leur volume et leur quantité et de produire des résidus qui puissent être réutilisés ou éliminés en toute sécurité. (Une valorisation thermique n'est pas mentionnée!)

- La directive prévoit aussi l'utilisation de déchets comme combustible d'appoint pour des procédés industriels. Le dégagement de chaleur suite à la combustion des déchets ne doit pas dépasser 40% de la chaleur totale produite par l'installation à tout moment de son fonctionnement. Par ailleurs, il est indispensable que les brûleurs de déchets soient réglables. D'autres exigences y sont formulées pour les déchets, notamment les teneurs maximales admissibles en certains composés polluants comme les PCBs.

- Les conditions de combustion sont fixées comme suit (mélange contrôlé et homogène admis):

Tableau I.7: Conditions de combustion minimales à respecter

Type de déchets	T en °C	% d'O ₂	temps de séjour des gaz en s
déchets spéciaux dangereux	850	6	2
déchets spéciaux dangereux, teneur en substances organiques chlorées, exprimée en chlore, supérieure à 1%	1100	6	2

²² A ce propos cf. déjà la directive du conseil européen du 28 Juin 1984

Des conditions différentes peuvent être autorisées si l'efficacité de l'installation a été prouvée par des mesures.

- Il est nécessaire de prévoir des dispositions spéciales pour les émissions de PCDDs/PCDFs qu'il est essentiel de réduire en recourant aux techniques les plus avancées. A partir du 1^{er} janvier 1997 au plus tard, aucune des valeurs moyennes mesurées pendant la période de prélèvement (6 à 8 heures) ne dépasse la valeur limite figurant dans le tableau suivant, sauf si, au moins 6 mois avant cette date, l'existence de méthodes de mesures harmonisées n'a pas été assurée au niveau communautaire.

- Les valeurs limites d'émissions concernant l'incinération des déchets organochlorés sont:

Tableau I.8: Valeurs limites d'émissions (valeurs en mg/m³ rapportées à 11% d'O₂ à sec aux conditions normales)

	moyenne journalière	moyenne sur une demi-heure
poussières	10	30 (10)
matière organique	5	20 (10)
HCl	10	60 (10)
CO	50	150*
TE PCDDs/PCDFs	0,1·10 ⁻⁶ ng/m ³ * *	

(* dans au moins 95% de toutes les mesures correspondant à des valeurs moyennes calculées sur 10 min ou 100 mg/m³ de toutes les mesures correspondant à des valeurs moyennes calculées sur une demi-heure au cours d'une période de 24 heures)

(** sur 6 - 8 heures; valeur guide jusqu'au 31.12.1996; système des "Toxicity Equivalents": cf. p.13)
(valeurs entre parenthèse: si 97% des moyennes sur une demi-heure établies sur l'année ne dépassent pas ces limites les exigences sont respectées)

Au cas où les déchets sont brûlés comme combustible d'appoint, les valeurs limites s'appliquent à la fraction du volume de gaz qui résulte de l'incinération de ces déchets.

- Dans l'article 9 paragraphe 3, finalement, il est prévu que toute chaleur de combustion récupérée devrait être utilisée dans la mesure du possible.

- Les spécifications de mesure des émissions et des paramètres d'exploitation en vue de la surveillance sont fixées dans le permis délivré par les autorités compétentes. L'installation et le fonctionnement de l'équipement de surveillance automatisé sont soumis à un contrôle et à un essai annuel de vérification.

- Dans le cas où les mesures effectuées font apparaître un dépassement des valeurs limites, l'autorité en est informée immédiatement et l'installation ne continue pas à être alimentée en déchets dangereux.

La durée maximale admissible des arrêts, dérèglements ou défaillances techniquement inévitables des systèmes d'épuration ou des systèmes de mesure pendant lesquels les concentrations des substances réglementées peuvent dépasser les valeurs limites, est à fixer. L'installation ne doit en aucun cas continuer à incinérer des déchets dangereux plus de quatre heures sans interruption; de plus, sa durée cumulée de fonctionnement sur une année dans de telles conditions doit être inférieure à 60 heures.

- Les états membres mettent en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer à la directive au plus tard deux ans après la date de notification. Les dispositions sont appliquées aux installations existantes dans un délai de trois ans et demi à compter de cette date.

Avant le 31 décembre 2000 une révision de la directive tiendra compte de l'évolution prévue de l'état de la technologie, de l'expérience concernant l'exploitation des installations et des exigences en matière de protection de l'environnement.

I.6.2 Conclusion

Le traitement "propre" des déchets est une matière très complexe. Il en est de même pour la législation la concernant, fixant les conditions du traitement et les valeurs limites à respecter; nous avons évoqué les problèmes principaux dans l'introduction du §I.6.

Quelques exigences que devraient rencontrer les textes législatifs ont également été mentionnées

Les textes actuels les plus importants réglant le traitement thermique des déchets spéciaux en France, en Allemagne et au niveau de la Communauté Européenne ont été résumés, essayant de mettre l'accent sur les philosophies derrière ces textes, qui, bien sûr, sont adaptés ou remplacés au fil du temps.

A l'égard du grand nombre de directives à respecter, il n'est pas étonnant que les procédures d'obtention d'une autorisation préalable sont très complexe, demandant l'intervention de spécialistes souvent pendant plusieurs années.

Le système des réglementations fixant des valeurs limites des rejets repose sur le principe de la minimisation des risques (point de départ préventif). En vue d'un développement des activités humaines tenant en compte les conséquences à long terme (en anglais: "sustainable development"), VON WEIZSÄCKER²³ propose d'introduire au fur et à mesure le principe pollueur payeur. L'application de ce principe type d'une économie libérale motiverait donc, contrairement au système préventif, le pollueur de réduire les émissions au maximum. Ceci permettrait d'"internaliser" toutes les frais résultant par exemple de la production d'un bien, autrement dit il en résulterait l'attribution du *vrai* prix (écologique) d'un produit.

²³E.U.VON WEIZSÄCKER

"Erdpolitik - Ökologische Realpolitik an der Schwelle zum Jahrhundert der Umwelt", Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt, 3. Auflage 1992.

CHAPITRE II

Etude bibliographique sur la dégradation de composés
organochlorés

II.1 INTRODUCTION.....	51
II.2 DEGRADATION THERMIQUE D'ORGANOCHLORES.....	51
II.2.1 Techniques et méthodes utilisées pour la dégradation d'organo- chlorés à l'échelle du laboratoire et du pilote.....	52
II.2.2 Techniques d'analyses généralement utilisées.....	54
II.2.2.1 Analyse par GC/MS et par GC.....	54
II.2.2.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	55
II.2.2.3 Techniques spectroscopiques.....	55
II.2.2.4 Dosage de l'acide chlorhydrique.....	56
II.2.2.5 Dosage du chlore libre.....	57
II.2.3 Piégeage et préparation des échantillons à analyser.....	57
II.2.3.1 Analyse en ligne et "in situ".....	58
II.2.3.2 Echantillonnage en discontinu ("batch").....	60
II.2.3.3 Préparation des échantillons pour l'analyse.....	62
II.2.4 Produits généralement détectés lors de la dégradation de dérivés chlorés.....	63
II.2.4.1 Dégradation du PVC.....	63
II.2.4.2 Dégradation de mélanges de produits.....	65
II.2.4.3 Dégradation d'alcanes et d'alcènes chlorés.....	65
II.2.4.4 Dégradation de chlorobenzènes (sauf HCB) et de chlorophénols.....	66
II.2.4.5 Dégradation de pesticides et de biphényles chlorés.....	67
II.2.4.6 Effets catalytiques.....	69
II.3 MECANISMES DE DEGRADATION ET DE FORMATION.....	70
III.3.1 L'effet inhibiteur des halogènes.....	71
III.3.2 Equilibre de DEACON.....	72
III.3.3 Dégradation / formation d'organochlorés - mécanismes.....	74
II.4 DEGRADATION DE L'HCB.....	79
II.5 CONCLUSION SUR LA BIBLIOGRAPHIE.....	84

II.1 INTRODUCTION

Dans le but d'obtenir une vue d'ensemble sur le comportement à la chaleur des produits organiques chlorés, une recherche bibliographique sur les travaux scientifiques réalisés à ce sujet a été faite par informatique dans plusieurs banques de données en France et en Allemagne¹.

Il en résulte que les principaux travaux ont porté sur le PVC et les dioxines et furanes. Il apparaît relativement peu d'études sur l'hexachlorobenzène même. Pourtant, il est à noter que souvent les articles touchent à plusieurs sujets en même temps. Par exemple, dans le contexte de la formation des PCDDs/PCDFs, on parle du rôle de l'HCB comme précurseur (nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre I).

La grande majorité des articles date des vingt dernières années, ce qui est un reflet de la plus grande attention attribuée aux problèmes d'environnement créés par les polluants organiques halogénés (Nous pensons dans ce contexte à l'accident de Seveso, à l'incinération ou à des incendies de quantités importantes de matières plastiques (PVC etc.) ou de PCBs (huile de transformateurs)).

Notre étude comprend deux parties principales:

- La première présente les techniques de dégradation et d'analyse, y compris un bref résumé des techniques de préparation d'échantillons. Elle fait aussi le point sur les produits principaux formés à partir de composés chlorés.
- La deuxième partie porte sur les mécanismes de réaction rencontrés lors de la dégradation d'organochlorés et, plus en détail, sur les travaux réalisés sur l'hexachlorobenzène.

II.2 DEGRADATION THERMIQUE D'ORGANO-CHLORES

Ces travaux à caractère fondamental ou appliqué ont été orientés dans deux directions principales. Il s'agit:

- de l'étude des *appareillages* et moyens pour réaliser l'incinération, et les *méthodes d'analyses* utilisées,

¹Interrogations en France: CAS, QUESTEL; consultations régulières des *Current Contents* disponible sur PC. Interrogations en Allemagne: CAS, STN, CIN, DECHEMA, ULIDAT, VTB, BAU-Lit. DOK

Mots clés utilisés (en anglais): *incineration, pyrolysis, degradation, decomposition, combustion, organochlorine, chlorobenzene, hazardous waste, chlorine.*

- de l'étude des *produits formés* au cours de la combustion avec une emphase particulière sur les polluants les plus sensibles (Dibenzodioxines chlorées, Dibenzofuranes chlorés etc.).

II.2.1 Techniques et méthodes utilisées pour la dégradation d'organo-chlorés à l'échelle du laboratoire et du pilote

Les installations décrites sont généralement conçues pour atteindre trois objectifs principaux:

- réaliser une destruction complète avec un temps de séjour très court (de l'ordre de la seconde),
- obtenir une montée rapide en température et
- piéger au mieux les produits de réaction à des fins d'analyse (appareils de laboratoire).

De telles descriptions se trouvent par exemple dans les références de [53] à [59] et comportent fréquemment un *réacteur en quartz* placé dans un four tubulaire et suivi de divers absorbeurs/pièges. DUMLER *et al.* (1989, [56]) utilisent un réacteur horizontal et vertical; il s'agit respectivement du four à la norm DIN² (déplacement horizontal du four) et du four VCI³ (introduction de l'échantillon dans la zone préchauffée). Nous pouvons citer aussi l'étude réalisée en 1992 par MULHOLLAND *et al.* ([88]) qui utilisent un four à chute afin de pyrolyser un mélange de o-Dichlorobenzène et de Toluène. Cette technique, applicable pour des particules ainsi que pour des gouttes, permet d'atteindre des vitesses de chauffe très importantes de l'ordre de 10⁴ °C/s.

Des montées en température encore plus importantes sont atteintes par STOUT et HALL (1991, [92]) lors d'une pyrolyse de polymères à l'aide d'un *faisceau LASER* (Nd:YAG, 5 W, 1064 nm). Les températures finales de pyrolyse ne dépassent pourtant guère 600°C.

D'autres techniques consistent à utiliser la *thermogravimétrie* ou l'*analyse thermique différentielle* (BOETTNER *et al.*, 1969, [60]). Ces techniques sont d'ailleurs les mieux adaptées aux produits solides comme les polymères par exemple.

Dans le but de suivre le devenir du chlore présent dans des ordures ménagères, DOMALSKI *et al.* (1986, [89]) ont effectués des tests de combustion sur des échantillons pesant plusieurs kilogrammes à l'aide d'un *grand calorimètre* (diamètre environ 1 m).

²DIN = Deutsche Industrie Norm; masse d'échantillon utilisée avec ce type: 1 - 5 g.

³VCI = Verband der Chemischen Industrie, masse d'échantillon avec ce type: 20 - 50 mg.

Signalons aussi que DELLINGER *et al.* (1984, [90]) se servent, pour mener une étude sur la dégradation de composés chlorés aromatiques, de deux appareils conçus par l'agence de protection de l'environnement (EPA). Il s'agit du *TDU* (Thermal Decomposition Unit) couplé à un chromatographe en phase gazeuse, et du *TDAS* (Thermal Decomposition Analytical System) couplé à un spectromètre de masse. Ces deux dispositifs utilisent comme réacteur un tube en quartz d'une longueur de 1 m et d'un diamètre intérieur très petit de 1 mm; le tube forme des boucles plongeant dans un four électrique. Ce système permet de travailler sur des très faibles quantités (μl) de composés liquides injectés dans un courant de gaz vecteur (air) purgeant le réacteur. Le petit diamètre de celui-ci résulte en une distribution étroite des temps de séjour des gaz (écoulement piston).

Un cas particulièrement intéressant consiste à utiliser directement une flamme soit d'hydrogène ou soit d'hydrocarbure comme milieu réactionnel. Le chloroforme par exemple, liquide volatil, a été envoyé de manière continue dans la *flamme d'hydrogène d'un FID* (DéTECTEUR à ionisation de flamme) et les gaz de combustion obtenus sont récupérés et analysés (IMAGAWA et MIYAZAKI, 1987, [61]).

Un cas plutôt simple consiste à imprégner un papier de solution du polluant, à le faire sécher et le soumettre ensuite à la *flamme d'un bec Bunsen*. Les fumées sont ensuite collectées et analysées. Cette méthode a été appliquée en Finlande par PAASIVIRTA (1985, [62]).

A titre d'exemple pour l'utilisation d'un *réacteur métallique*, nous citons FISHER et ses collègues (1990, [91]) qui se sont penchés sur l'étude de la dégradation du chloroéthane injecté dans une flamme turbulente propane/air à l'aide d'un brûleur en acier d'une longueur de 3 m. Il est à noter qu'il s'agit d'un composé *légèrement* chloré; la corrosion est donc limitée.

Enfin, la technique la plus prometteuse semble être l'emploi de la *torche à plasma* (JOSEPH et BARTON, 1986, [29]). Cette dernière, déjà décrite dans le premier chapitre, permet d'atteindre des températures de l'ordre de 10000°C . Il en résulte une atomisation complète des molécules soumises à ce plasma. Les atomes obtenus réagissent ensuite dans une chambre de recombinaison où suivant le principe de minimisation de l'énergie libre ils se recombinent pour donner des espèces finales stables généralement non toxiques comme le CO_2 et l' H_2O . Etant donné que le processus de dégradation par contact avec le plasma à température très élevée est purement pyrolytique⁴, l'efficacité du système ne dépend en aucune manière des températures de la chambre de réaction et du temps du séjour des gaz.

Cependant, dans tous les autres cas, le temps de séjour apparaît être un paramètre de première importance. Il est fréquent de fixer ce temps à quelques secondes et pour un ordre de

⁴Le processus n'engage donc pas de réactions en chaîne sensibles au temps de séjour et à la température. A la température du plasma, il y a quasiment une atomisation immédiate des composés de départ.

réaction donné, de calculer la température à atteindre afin d'obtenir un taux de destruction fixé, par exemple 99,99%. Nous allons approfondir cet aspect dans le paragraphe sur l'HCB à la fin de ce chapitre.

Etant donné que le temps de séjour des gaz dans la zone chaude des réacteurs à flux continu ne peut généralement pas excéder quelques secondes, l'emploi des *tubes scellés* en Pyrex ou en quartz peut résoudre ce problème. Lors des travaux réalisés par BUSER (1979, [63]) sur la dégradation de chlorobenzènes, ce type de réacteur statique a été utilisé à une température de 620°C sous air durant des laps de temps atteignant des heures. THOMA *et al.* (1987, [87]) se sont également servi de cette méthode.

II.2.2 Techniques d'analyses généralement utilisées

Les techniques d'analyses généralement utilisées pour l'identification et la quantification de composés organo-halogénés peuvent être regroupées comme suit:

1) les méthodes de séparation chromatographique:

- la chromatographie en phase gazeuse (GC) avec des détecteurs divers pour les composés volatils,
- la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour les composés lourds (HAP etc.),
- la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS), et

2) les méthodes spectroscopiques:

- la spectroscopie infrarouge (souvent à transformée de FOURIER, IRTF)
- et la spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet/visible (UV/Visible).

Les détecteurs utilisés en HPLC se basent souvent sur des principes spectroscopiques.

II.2.2.1 Analyse par GC/MS et par GC

Sur le plan bibliographique, la méthode la plus couramment rencontrée est le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (GC/MS). Cette méthode d'analyse est très sélective et très sensible. Tous les travaux d'identification et de quantification (par ajout de standards isotopiques) de polluants à l'état de traces (PCDDs, PCDFs etc.) sont réalisés par GC/MS à haute résolution (HR-GC/MS). Les limites de détection les plus basses de l'ordre du femtogramme (10^{-15} g) peuvent être atteintes en mode "Selective Ion Monitoring", noté SIM. Dans ce cas on n'enregistre pas le spectre de masse complet d'une

molécule, mais seulement quelques ions caractéristiques⁵, permettant d'augmenter la sensibilité d'analyse de deux ordres de grandeur.

Nombreuses sont les publications décrivant l'analyse de composés organo-halogénés par GC/MS: publications à caractère général ([93 - 96]), publications sur la dégradation de polymères ([56], [57], [97 - 99]), sur la dégradation de PCBs ou de chlorobenzènes ([63], [100 - 102]) ou des publications sur des rejets chlorés gazeux des UIOM⁶ ([86], [103 - 106]).

En ce qui concerne les analyses fines de composés organiques par chromatographie en phase gazeuse, elles se font le plus souvent sur colonne capillaire⁷ et avec des appareils munis de détecteurs à ionisation de flamme (FID). S'il s'agit d'analyses de produits halogénés, la chromatographie avec détecteur à capture d'électrons (ECD) est employée souvent à cause de sa grande sensibilité ([8], [61], [62]).

II.2.2.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Si de nombreux travaux font appel à l'analyse des produits chlorés par GC et GC/MS, il n'en est pas de même pour l'analyse par chromatographie liquide à haute performance. Citons les études de HAWLEY-FEDDER *et al.* (1987, [55]) et de KARASEK et TONG (1985, [107]), qui se sont servi de cette technique afin de pré-séparer des condensats complexes contenant des hydrocarbures, des PAH, des dioxines, des nitro- et oxy-PAH ainsi que des phtalates. Les fractions (classes ou familles de composés) ainsi obtenues sont ensuite, une fois de plus, soumises à des analyses détaillées par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et par le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse à haute résolution, maintenant plus sélective et d'une meilleure reproductibilité.

II.2.2.3 Techniques spectroscopiques

Enfin, les techniques de spectroscopie infrarouge sont parfois utilisées, soit de manière classique comme l'a décrite O'MARA (1976, [69]), soit au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER (IRTF), choisie par BOETTNER *et al.* (1969, [60]) ainsi que par LIEBMANN *et al.* (1976, [108]) pour l'analyse de produits volatils (CO, CO₂, benzène, HCl etc.) formés lors de la combustion de polymères. En 1992, KOSHLAND et ses collègues ([109]) s'intéressent à l'analyse qualitative et quantitative de produits chlorés de combustion par IRTF. Ils brûlent du chloroéthane et du 1,1,1-trichloroéthane dans une flamme

⁵En général, les spectres de masse obtenus pour les produits aromatiques polymérisés sont caractérisés par des pics forts des ions mère, donc par une fragmentation faible.

⁶UIOM = Usine d'incinération d'Ordures Ménagères

⁷Généralement utilisée pour l'analyse des organo-chlorés: WCOT colonnes capillaires en silice fondue; longueur comprise entre 12 et 50m, diamètre intérieur: 0,05-0,53 mm; phase stationnaire: greffée, peu polaire, thermiquement stable jusqu'à environ ~320°C (polysiloxane, par exemple DB-5 de J&W: 5%phényle, 95% méthyle; d'autres: OV-1, SP2100, SE-54 et SE-30 (chrompack)); épaisseur du film: 0,1-5µm.

méthane/air et suivent *in situ* les concentrations des espèces suivantes: CO, CO₂, COCl₂, HCl, C₂H₃Cl etc., à l'aide d'une cellule à long trajet optique (20 m), baissant la limite de détection jusqu'à 50 ppm.

Citons aussi les travaux de BUDZINSKI *et al.* (1992, [119]) qui, dans le but de mieux distinguer des isomères, analysent des composés organochlorés non seulement par GC/MS, mais aussi par GC/IRTF, technique moins sensible mais parfois plus sélective que la première.

Quant à l'absorption dans l'UV/Visible, cette méthode spectroscopique est parfois utilisée pour confirmer l'identification de composés organiques précédemment détectés par GC, GC/MS ou IRTF. Dernièrement, MULHOLLAND *et al.* (1992, [110]) ont présentés les spectres UV de quelques composés aromatiques chlorés, dont l'identité reste néanmoins hypothétique.

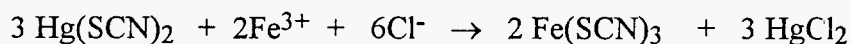
Citons aussi les travaux de synthèse de produits aromatiques perchlorés menés par BALLESTER *et al.* (1980, [111]). Ces auteurs donnent des spectres de référence obtenus par IRTF et UV/Visible des composés synthétisés.

II.2.2.4 Dosage de l'acide chlorhydrique

Le cas de l'acide chlorhydrique, produit majoritaire lors de la dégradation de produits chlorés comme nous le verrons, mérite un examen spécial. Malgré les apparences, cet acide est malheureusement difficile à doser dans un environnement complexe. Il est très volatil et à tendance à s'échapper dans les fumées. Il se dissout très facilement dans l'eau et il réagit avec de nombreux métaux et matières minérales pour former des chlorures.

Cependant, HCl est généralement piégé dans des absorbeurs et dosé soit par acidimétrie ou soit par potentiométrie (LISY et LARGA, 1960, [70]).

Une autre technique, appliquée par RUZICKA *et al.* (1981, [71]) consiste à utiliser une méthode colorimétrique qui permet de doser une solution très diluée de chlorures. La réaction utilisée est:



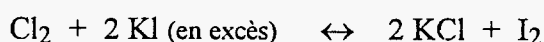
Les chlorures en présence de thiocyanate mercurique forment du chlorure mercurique qui est soluble mais non ionisé. Les ions thiocyanates ainsi libérés en présence d'ions ferriques forment un complexe coloré rouge, le sulfocyanure ferrique, susceptible d'être dosé par colorimétrie à flux continu (s'appliquant aux réactions rapides) par la mesure de l'absorbance à 460 nm.

Une autre technique pouvait être de faire réagir HCl sur des carbonates tels que CaCO₃, K₂CO₃ et Li₂CO₃ ou mieux sur LiOH comme pratiqué in situ dans le PVC par O'MARA (1971, [72]). Le PVC chargé est donc carbonisé en présence d'un excès de nitrate d'argent. On dose en retour Ag⁺ en excès par absorption atomique ou par fluorescence X.

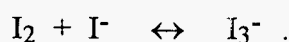
Le chlore total présent dans un échantillon peut être apprécié par analyse élémentaire. Signalons un procédé intéressant basé sur l'activation neutronique d'un échantillon d'organochlorés solubles dans le n-hexane; la radioactivité induite est mesurée immédiatement et l'isotope instable ³⁸Cl d'une durée de demi-vie de 37,2 min est suivi permettant de déterminer le taux total de chlore présent dans l'échantillon, méthode détaillée chez AHLING *et al.* (1978, [73]).

II.2.2.5 Dosage du chlore libre

Notons, pour terminer ce paragraphe, la méthode de dosage du chlore élémentaire décrite par exemple par FISHER *et al.* (1987, [112]). Le principe de l'iodométrie se base sur la réduction de l'iode par le chlore gazeux barbotant dans une solution de KI (2%) suivant la réaction:



L'iode libéré ne reste pas sous forme I₂ car il n'est que très peu soluble dans l'eau. La présence d'ions I⁻ provenant de l'excès de KI permet de complexer la molécule I₂. Il se forme I₃⁻ qui donne une couleur rouge à la solution; en présence de I⁻ on étudie le couple I₃⁻/I⁻ au lieu de I₂ / I⁻ selon



Il existe deux possibilités pour mesurer le taux d'iode qui permettra de déterminer le taux de chlore:

- 1) la colorimétrie par mesure de l'absorbance à 288 nm et/ou
- 2) la titration directe par le thiosulfate de sodium.

II.2.3 Piégeage et préparation des échantillons à analyser

Dans le but de pouvoir analyser les produits formés lors d'un processus de dégradation, il est nécessaire de transférer une partie représentative bien définie ou la totalité de ces produits dans l'analyseur. Lors de cette action, il faut travailler de façon à ce que le transfert n'ai qu'une influence minimale sur la qualité ou la quantité des composés à analyser.

Nous distinguons deux méthodes principales d'échantillonnage:

- 1) l'analyse en ligne ou même "in situ" et
- 2) l'échantillonnage que nous appelons "batch".

II.2.3.1 Analyse en ligne et "in situ"

La première des deux méthodes qui permet d'obtenir des résultats assez rapidement s'applique le plus souvent aux effluents gazeux étudiés à l'aide d'analyseurs spécifiques faisant appel à diverses techniques de détection (IR, UV/Visible, effets paramagnétiques, ionisation de flamme etc.). Les gaz normalement recherchés de cette manière⁸ sont: CO, CO₂, SO₂, NO_x, O₂, O₃ et les hydrocarbures totaux (FID). Les rejets gazeux sortant des usines d'incinération sont en général surveillés par de tels analyseurs. Quant aux particules solides, il y a moyen de suivre la teneur totale en poussières et, dans certains cas bien spécifiques, la granulométrie de particules par diffraction LASER⁹.

YILDIRIM et SENKAN (1992, [113]) utilisaient un montage intéressant schématisé ci-dessous:

⁸Remarquons que plusieurs problèmes peuvent se poser quant à l'utilisation d'analyseurs:

- l'entraînement de produits condensables et/ou agressifs dans la cellule de détection,
- l'interférence avec d'autres espèces (sélectivité de la mesure),
- la variation rapide des signaux d'entrée (inertie du système, temps de réponse de l'analyseur, déconvolution du signal: l'intégration des courbes de signaux transitoires peut mener à des bilans faux).

⁹Cette technique est aussi applicable pour des analyses "in situ", notamment pour suivre la formation de particules de suies au sein de flammes.

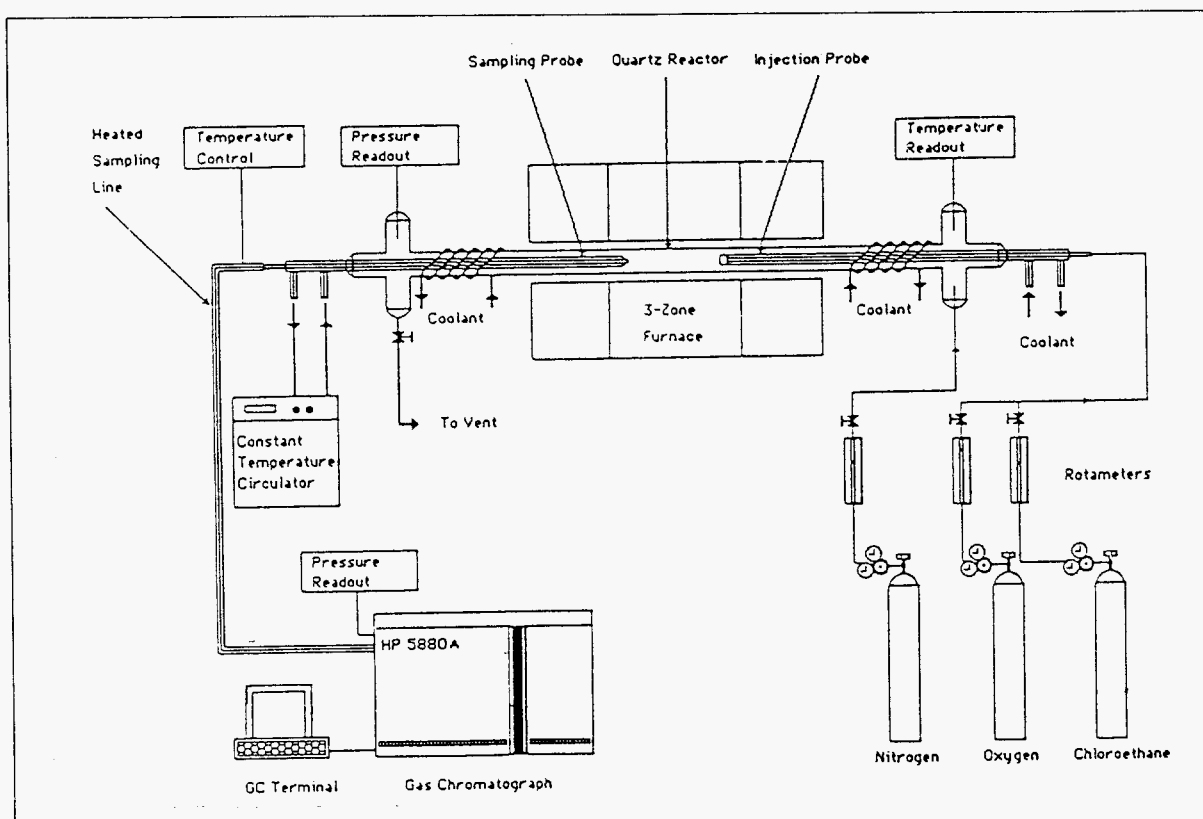


Figure II.1: Système expérimental utilisé par YILDRIM et SENKAN (1992, [113])

Le prélèvement des gaz s'effectue à travers une canne thermostatée installée en aval de la zone de réaction. Les gaz sont ensuite transportés, à l'aide d'une ligne également thermostatée, vers un chromatographe à phase gazeuse où l'injection est contrôlée par une électrovanne pilotée par ordinateur. Il ne s'agit donc pas d'une véritable analyse en continu.

D'autres combinaisons de dispositifs de traitement thermique avec des appareils d'analyse sont possibles. Notons dans ce contexte les couplages analyse thermogravimétrique (ATG) - GC/MS ou - IRTF (muni d'une cellule à gaz). Mis à part l'avantage principal d'une économie considérable de temps, ces types d'installations nécessitent un grand savoir faire à cause des problèmes de contrôle de température des gaz lors de leur transfert (condensation de produits lourds etc.) et du contrôle précis des débits et des pressions en vue d'une analyse quantitative.

A titre d'exemple pour une analyse "in situ" rappelons qu'en 1992, KOSHLAND et ses collègues ([109]) analysaient des produits de combustion de produits chlorés légers par spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER à l'aide d'une cellule à long trajet optique. Cette méthode permet d'étudier les gaz sans délai, parce qu'ils sont analysés toute suite en aval de la zone de réaction.

Pour terminer n'oublions pas de mentionner la technique ESR (Electron Spin Resonance) permettant d'analyser des radicaux dans une zone de réaction. En raison de leurs caractéristiques paramagnétiques, les radicaux entrent en interaction avec un fort champ magnétique extérieur couplé à un champ électromagnétique de haute fréquence ce qui se

traduit par l'apparition de différents niveaux énergétiques. En irradiant les espèces par du rayonnement proche des micro-ondes, des spectres caractéristiques d'absorbance par résonance des spins électroniques sont obtenus permettant de mener des analyses qualitatives et quantitatives après calibration du système.

II.2.3.2 Echantillonnage en discontinu ("batch")

Dans la plupart des cas, une introduction directe des produits de décomposition dans l'appareil d'analyse n'est pas possible. Ceci peut être dû aux concentrations de composé inadéquates, aux impuretés et matrices gênantes, aux pressions/débits trop élevés etc. Il est donc indispensable de d'abord piéger les composantes en question d'une manière efficace, avant de les récupérer et de les préparer pour l'analyse. Le schéma suivant résume les principaux pièges utilisés dans un laboratoire:

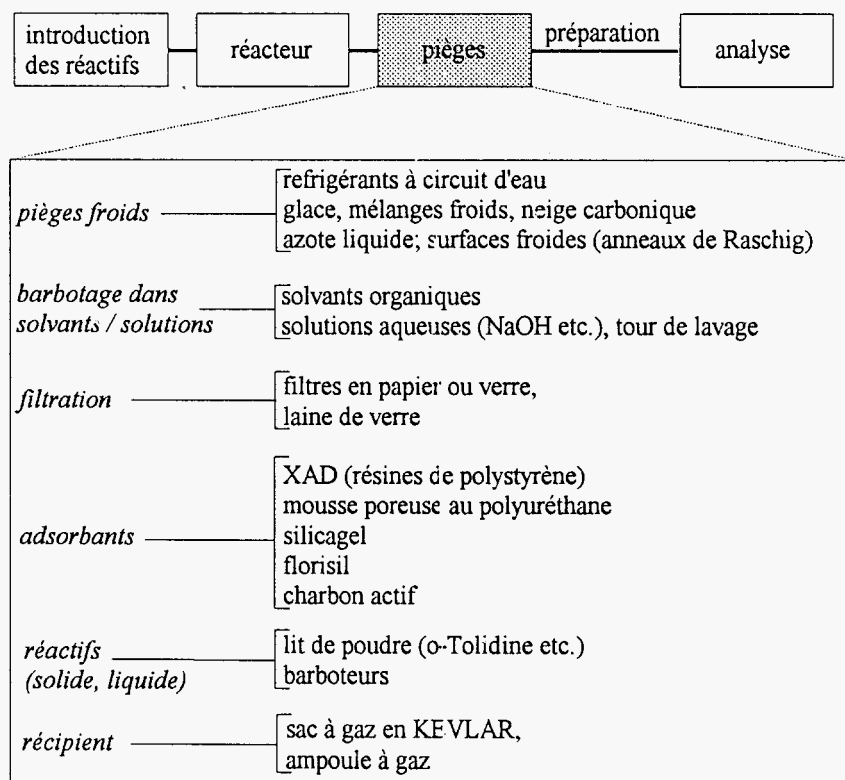


Figure II.2: Techniques de piégeages souvent utilisées dans un laboratoire

Ces techniques se basent sur des phénomènes physico-chimiques différents: la condensation, la mise en solution, le tamisage mécanique, l'adsorption et la réactivité chimique. Remarquons que le piégeage d'aérosols à l'échelle pilote est souvent fait en utilisant des forces électrostatiques (électrofiltre) et mécaniques (cyclone, venturi).

Le choix de la technique adéquate dépend, dans un cas précis, essentiellement de la nature des composés ou des particules à piéger, mais aussi de leur quantité absolue¹⁰.

A l'échelle du laboratoire, les chercheurs utilisant des pièges d'adsorbants pour récupérer des produits sémi-lourds (PCBs, PCDDs/PCDFs etc.) ou de légers sont assez nombreux (par exemple: la résine du type XAD: [56], [57], [62], [89], [114]; le charbon actif: [100]; les deux en série (avec refroidissement supplémentaire du XAD): [115], et le florasil: [54], [8]).

Avant leur utilisation, les adsorbants sont en général libérés d'impuretés à l'aide d'un appareil d'extraction de type soxhlet. Des pièges remplis d'adsorbants sont aussi commercialisés en tubes scellés à l'origine (extraction gaz/solide sur tube DRÄGER etc.).

Des séries de barboteurs remplis de solutions aqueuses dotées de réactifs ont par exemple été choisis par des auteurs japonais¹¹ (1975, [116]) (NaOH pour les chlorures plus, à la fin, un barboteur témoin de AgNO₃), et par GULLETT *et al.* (1990, [117]) (KI pour le chlore libre).

Travaillant avec des débits élevés de l'ordre de 300 l/h, LAHANIATIS *et al.* (1981, [59]) ont installé une série de pièges composée d'un réfrigérant vertical à circuit d'eau, de deux barboteurs remplis d'eau, de deux barboteurs remplis d'un mélange de n-hexane et de benzène suivis, finalement, de trois pièges froids à l'azote liquide. Plus tard, le même auteur utilisait des barboteurs remplis d'un mélange de n-hexane et de dichlorométhane pour piéger des composés organochlorés sémi-lourds (LAHANIATIS *et al.*, 1989, [123]). YASUHARA et MORITA (1990, [127]) se contentent d'un seul barboteur rempli de dichlorométhane (20 ml; débit vecteur: 3 l/h) pour piéger quantitativement une gamme de produits chlorés allant du CCl₄ jusqu'à l'HCB; selon ces auteurs même l'HCl et le Cl₂ sont dissous dans le solvant.

L'emploi du méthanol comme solvant dans un barboteur permet de piéger à la fois des composés organiques et de l'eau (YOUNG et VOORHEES, 1989, [53]).

Une technique particulièrement intéressante de piège froid est réalisée au laboratoire du Prof. HUTZINGER¹², consistant en une trempe par injection à cocourant de neige carbonique dans le flux gazeux contenant les composés condensables.

¹⁰Quant aux quantités importantes de produits, pensons à l'effet de colmatage ou au phénomène noté "break through" quand la capacité d'un piège est dépassée.

¹¹Noms marqués en japonais

¹²Geochemie, Université de Bayreuth en Allemagne

II.2.3.3 Préparation des échantillons pour l'analyse

La mise en condition d'un échantillon en vue de son analyse fait suite à l'échantillonnage proprement dit. Appliquer une méthode d'analyse est toujours plus aisé dès lors que les espèces concernées n'interfèrent pas avec la matrice qui compose l'échantillon. Dans beaucoup de cas, il est nécessaire de commencer l'analyse en séparant le composé à identifier ou à doser, de la matrice. BACHER (1992, [4]), par exemple, décrit d'une façon très détaillée le prélèvement et la préparation à l'analyse des PCDDs/PCDFs dans des milieux aussi divers que l'air, les boues d'épuration, les poussières et les cendres.

L'injection des extraits sans traitement préalable dans un chromatographe peut, mis à part les problèmes d'interférences chromatographiques possibles, résulter en une détérioration de la phase stationnaire de la colonne capillaire. GONNORD et FRAISSE (1992, [93]) proposent le schéma type d'une procédure de préparation suivant pour la recherche de composés à l'état de traces (procédure surnommée sous l'expression anglaise "clean-up"):

- prise d'essai
- ajout d'étalons internes (marqués au ^{13}C)
- *extraction*
- traitement chimique (saponification, sulfonation, attaque acide, digestion ...)
- filtration
- purification sélective, *fractionnement* chimique (sur colonne, micro-colonne, HPLC...)
- concentration
- ajout de marqueurs de récupération
- analyse
- vérification des critères de validation.

L'*extraction* solide/liquide de matrices comme les cendres se fait en général dans un appareil Soxhlet pendant des dizaine d'heures avec, comme solvant, du toluène, du benzène, du dichlorométhane en fonction de la solubilité des composés à récupérer. Les mêmes solvants servent aussi à faire des simples éluions (par rinçage ou dans un bac à ultra-son) souvent appliquées dans le but d'extraire des adsorbants. Afin d'isoler et de concentrer (enrichir) des espèces recherchés, on se sert de plus en plus de l'extraction sur cartouche¹³ remplie de phases stationnaires spécifiques à base de gel de silice greffée ou de copolymères. Lorsque l'échantillon en solution traverse la colonne activée, l'analyte est le seul composé à être retenu. Après élimination des autres produits par rinçage, le composé recherché est ensuite extrait par

¹³Méthode sélective, rapide et reproductible. De plus, il n'y a pas dilution dans de grosses quantités de solvant évitant de concentrer également les impuretés contenues dans ces derniers.

un solvant approprié. La technique inverse encore moins consommatrice en temps existe aussi: dans ce cas, l'analyte est la seule espèce à *ne pas* être retenue.

Notons aussi qu'il existe des systèmes de désorption thermique pour récupérer les produits légers adsorbés sur des résines.

Le principe du *fractionnement* chimique consiste en une séparation des divers composés en classes de polarité croissante à l'aide de phases stationnaires variables¹⁴. Les phases mobiles utilisées pour cette procédure sont souvent des mélanges de solvants (n-hexane, nonane, dichlorométhane etc.).

Si, lors des expériences de décomposition réalisés dans un laboratoire, les produits de départ sont bien définis et peu nombreux, et qu'il ne se forme pas différents composés qui gênent les analyses, la mise en condition laborieuse des échantillons n'est pas utile (cf. par exemple BUSER, 1979, [63], DICKSON *et al.*, 1989, [105]).

II.2.4 Produits généralement détectés lors de la dégradation de dérivés chlorés

II.2.4.1 Dégradation du PVC

Quand on s'intéresse particulièrement au devenir du chlore au cours des processus de combustion et d'incinération, il devient rapidement évident que la majeure partie de la littérature existante concerne le PVC¹⁵. Il ressort de l'analyse, que l'unanimité est faite pour affirmer que le chlorure d'hydrogène est le composé largement majoritaire observé, que ce soit en pyrolyse pure, en pyrolyse oxydante ou en combustion. Le départ de HCl commence vers les 200°C pour devenir brutal à plus haute température. Son élimination est pratiquement quantitative à 300°C (HUGGET et LEVIN, 1987, [74]). Cependant, CHAN *et al.* signalent que la quantité éliminée passe par un maximum vers 340°C (1974, [75]). C'est le seul travail allant dans ce sens. Les auteurs ne donnent d'ailleurs ensuite aucune explication sur le devenir du chlore à température plus élevée.

Le départ de HCl laisse une structure polyacétylénique qui a tendance à se cycliser pour former du benzène et des polyaromatiques. Les mécanismes de formation possibles du benzène sont évoqués par O'MARA *et al.* (1977, [76]) et RAZUVAEV (1966, [77]). Il y aurait soit cyclisation directe des chaînes polyacétyléniques soit condensation de Diels-Alder entre chaînes voisines suivie d'élimination de benzène. RAZUVAEV a montré en utilisant un mélange de

¹⁴Par exemple: la silice (SiO₂) ou l'alumine (Al₂O₃) acidifié par de l'acide sulfurique.

¹⁵Ceci est dû aux éventuels problèmes de formation de polluants liés au traitement thermique de quantités importantes de polymères contenant du chlore ainsi qu'aux incendies accidentels du PVC en tant que matière amplement utilisée dans la construction de bâtiments.

PVC ordinaire et de PVC deutéré, que la voie Diels-Alder était peu active. Ce résultat est aussi confirmé par LATTIMER et KROENKE (1980, [78]).

La cinétique de déhydrochloration a été abondamment étudiée. Nous ne citerons qu'un article pour mémoire de WOOLEY (1977, [79]) choisi à cause des températures explorées (jusqu'à 600°C). L'un des résultats les plus intéressants concerne, dans cet article, l'action de l'oxygène. Il accélère la deshydrochloration aux températures inférieures à 260°C, au dessus on constate plutôt un léger ralentissement.

Le chlore non retrouvé sous forme d'acide chlorhydrique, se répartit entre le résidu solide et les condensables liquides. Tous les auteurs s'accordent pour affirmer que les chlorures organiques de toute nature ne constituent qu'une part mineure des produits condensables. De plus certains d'entre eux pensent qu'ils proviennent pour une bonne part des post-réactions de HCl avec les produits organiques déjà formés (LATTIMER et KROENKE, 1980, [78]).

BOETTNER et BALL (1981, [58]) étudiant la pyrolyse oxydante du PVC dans l'air entre 280 et 580°C identifient 75 produits dont HCl majoritaire, suivi en seconde position par le benzène présent à 50mg/g à 600°C. Il se formerait d'ailleurs pendant la montée en température de l'échantillon, et avant d'atteindre 300°C.

Parmi les produits chlorés, le *chlorure de vinyle* et le *phosgène* ont été les plus recherchés. BOETTNER trouve peu de chlorure de vinyle et du chlorure de méthyle. Il en est de même de LE MOAN et CHAIGNEAU (1969; [80]) et de HUGGET et LEVIN (1987, [74]). Pour LATTIMER et KROENKE (1980, [78]), il n'est d'ailleurs pas évident que le chlorure de vinyle provienne d'un reste de monomère contenu dans le polymère ou, s'il se forme effectivement au moment de la combustion.

Le *phosgène*, très recherché à cause de sa toxicité a parfois été signalé à l'état de traces. Il est cité par WOOLEY (1971, [81]) dans des conditions très particulières (sous arc électrique dans l'air on obtiendrait jusqu'à 1,6 mg/g de phosgène). D'autres auteurs par contre signalent son absence totale (RAZUVAEV, 1966, [77], et plus tard encore WOOLEY, 1977, [79]).

Quant aux autres espèces chlorées, dont la toxicité est moins "médiatique" on les trouve avec plus ou moins de constance dans divers travaux. Il s'agit en général de polyaromatiques chlorés (PAH), de chlorobenzènes (McGUIRE et BRYDEN, 1988, [83]) mais aussi d'alcanes et d'alcènes chlorés ou polychlorés (HUGGET et LEVIN, 1987, [74]). AHLING *et al.* (1978, [73]) ont publié l'un des rares travaux fondamentaux directement orienté dans le sens de l'incinération. Lors de leurs essais de combustion du PVC en mélange avec des copeaux de bois à l'échelle pilote, ils mettent en évidence du chlorure de vinyle, tous les polychlorobenzènes et de l'octachlorostyrène tout en constatant une fois encore les faibles rendements (le taux de chlore organique total trouvé varie entre 2,2 et 60 mg/kg de PVC).

D'après les auteurs, les quantités émises semblent augmenter si la concentration d'oxygène diminue (16,5 - 0,5% d'O₂ en sortie), si la température augmente (570 - 1130°C) et si le temps de contact diminue (9,9 - 0,6 s). A l'égard des valeurs expérimentales ci-dessous nous avons quelques doutes sur la validité de la conclusion tirée sur l'influence de la température:

masse de PVC engagée en kg:	1,7	1,8	5,0
temps de séjour des gaz en s:	2,4	2,3	0,6
pourcent d'oxygène en sortie en %:	4,5	1,6	7,0
température en °C:	1090	1125	1130
taux d'hexachlorobenzène trouvé en mg/kg PVC:	1,3	14,4	2,8

Nous attribuons la forte concentration en HCB, mesurée à la température assez élevée de 1125°C, plutôt à la concentration en oxygène plus faible que celle utilisée à 1090°C; malheureusement, on a toujours fait varier plusieurs paramètres en même temps.

II.2.4.2 Dégradation de mélanges de produits

Peu d'articles font état d'expériences effectuées sur des mélanges de déchets. Cependant, HAWLEY-FEDDER et ses collègues (1987, [55]) ont étudié l'incinération de déchets municipaux. Leur mélange comportait principalement du cuir, du papier, divers caoutchoucs, des textiles, du bois, de la nourriture etc.. L'analyse a été effectuée par couplage GC/MS et après fractionnement par HPLC. Les températures explorées s'étalent entre 800 et 950°C. Parmi la grande variété de produits identifiés, ils n'ont pas trouvé de chlorodioxines. Ils ont cependant identifié des dioxines. Les produits identifiés sont des PAH, le chloropropylbenzène, le chlorononane, le chloroindane.

Enfin, McGUIRE et BRYDEN (1988, [83]) se sont intéressés à d'autres polymères chlorés tels que la poly(épichlorhydrine), le polychloroprène et le PVC co-acétate de vinyle. L'identification des produits en spectrométrie de masse se fait sans séparation préalable. Elle est basée uniquement sur l'étude des pics parents et ne semble donc pas très fiable. Il met néanmoins en évidence surtout HCl et un peu de chlorure de méthyle.

II.2.4.3 Dégradation d'alcane et d'alcènes chlorés

L'étude déjà citée d'IMAGAWA et MYAZAKI (1987, [61]) montre que la combustion du chloroforme dans la flamme d'un FID produit de l'hexachlorobenzène avec un rendement qui dépend fortement des conditions paramétriques. L'hexachlorobenzène tend à disparaître quand on augmente le débit d'hydrogène, quand on diminue la taille de l'échantillon injecté et lorsqu'on diminue le débit d'air dans le détecteur. Les autres produits formés sont l'hexachloro- et le pentachloroéthane ainsi que d'autres hydrocarbures chlorés légers.

La tendance des composés légers fortement chlorés à former, lors de leur dégradation, des produits aromatiques beaucoup plus lourds que la molécule de départ a aussi été démontrée par les travaux de TIREY du groupe réputé de DELLINGER (1990, [125]) et de TAYLOR *et al.* (1989, [134]) du même groupe. Ces chercheurs ont entre autres étudié la pyrolyse du tétrachloréthylène (< 1050°C, 2 s) et ils ont trouvé, à part le chlore élémentaire et des suies: CCl₄, C₃Cl₆, C₄Cl₆; C₈Cl₈, C₁₀Cl₈ et surtout HCB et C₁₂Cl₈ (perchloroacénaphthylène). Comparant ces résultats avec ceux obtenus par YASUHARA et MORITA (1990, [127]) sur la dégradation du trichloroéthylène sous air, on constate que le spectre des produits principaux formés est plus accentué sur les perchlorés légers (CCl₄, C₂Cl₄, C₂Cl₆, C₄Cl₆, HCB), avec un taux maximal à environ 400°C. Au dessus de 500°C et un temps de séjour de 32 s, le produit de départ est quasiment totalement détruit.

II.2.4.4 Dégradation de chlorobenzènes (sauf HCB) et de chlorophénols

En dehors des matières plastiques contenant du chlore, un certain nombre d'articles traitent de la combustion ou de la destruction thermique de certains autres produits organiques chlorés ou halogénés en général. On peut dire à la lecture de ces travaux que la nature et le nombre des produits trouvés dépendent fortement de la température et de la concentration en oxygène du comburant utilisé. Une température modérée (700°C) alliée à une richesse supérieure à 1 provoque l'apparition de beaucoup de composés de combustion incomplète. YOUNG et VOORHEES (1989, [53]) ont étudié la décomposition thermique du 1-2 dichlorobenzène à 750°C. Ils mettent en évidence divers hydrocarbures chlorés insaturés, du chlorocyclopentadiène et de l'acide benzoïque chloré.

Dix ans plus tôt, BUSER (1979, [63]) analysait les produits de la dégradation des tri-, tétra- et pentachlorobenzènes sous air dans des ampoules scellées à 620°C (temps de séjour non précisé, mais probablement de l'ordre d'une minute (cf. [101])). Il constatait que le taux de dégradation diminuait avec le degré de chloration (tri: 95%, tétra: 90% et penta: 50%). De plus, les espèces étudiées avaient toujours tendance à former des congénères plus chlorés (tri → tétra et penta, tétra → penta et hexa, penta → hexa). Des quantités significatives de PCDDs/PCDFs¹⁶, mais aussi de PCPs, PCBs, de polychloronaphthalènes (PCNs) et de polychlorostyrènes (PCSs) fortement chlorés étaient également mises en évidence. Les mêmes groupes d'organochlorés ont été documentés comme produits majeurs de dégradation thermique à 600 et 800°C sous air (temps de séjour inconnu) de divers chlorophénols, de PCBs et du γ -hexachlorocyclohexane (Lindane) par LAHANIATIS *et al.* (1989, [123]); ces auteurs notent une forte tendance du 2,4,5-trichlorophénol à former du 2,3,7,8-TCDD (de l'ordre de 4900 ppm à 600°C, 40 ppm à 800°C). De plus, ils soulignent la formation de

¹⁶... de l'ordre de 2,1 μ g de PCDFs et de 0,05 μ g de PCDDs / 200 μ g de trichlorobenzènes engagés...

l'octachlorostyrène, de l'HCB et de l'hexachlorobutadiène dans une gamme de concentrations de la ppm ($\mu\text{g/g}$) entre autres à partir des chlorométhanés (di-, tri-, tétra-), du trichloroéthylène, du pentachlorobenzène et -phénol et du pentachloronitrobenzène.

Lors de la combustion du pentachlorobenzène sous air (à 600, 800 et 1000°C pendant quelques secondes), KLUSMEIER *et al.* (1988, [115]) ont trouvé des taux importants d'HCB atteignant un maximum de 22% à la température moyenne.

II.2.4.5 Dégradation de pesticides et de biphényles chlorés

Enfin, quelques articles concernent la destruction des composés tels que les insecticides (Chlordane), ainsi que des PCBs en relation avec la formation de polychlorodibenzodioxines (PCDDs) et de polychlorodibenzofuranes (PCDFs).

Lors de la dégradation du chlordane en excès d'oxygène, IMAGAWA *et al.* (1989, [54]) constatent la formation de certains isomères de composés aromatiques chlorés (CBs, PCNs et PCBs), mettant en évidence la forte tendance du cycle hexagonal à former un cycle benzénique sans ouverture préalable. A peu près les mêmes types de composés avaient déjà été détectés comme produits de décomposition d'autres pesticides chlorés ("Kepone", "Mirex", DDT) (cf. CARNES *et al.*, 1977, [126]).

SWANSON *et al.* (1986, [68]) étudient la combustion de l'octachlorodibenzodioxine (OCDD) en solution dans une huile minérale à 675°C avec un temps de contact de 0,8 s dans l'air. Dans ces conditions, 8% de l'OCDD reste inattaquée. Les polychlorodibenzofuranes formés sont expliqués par une possible chloration séquentielle du benzofuranne suivie éventuellement de déchloration partielle. Dans le cas de l'OCDD on trouve majoritairement les hexa- et heptachlorodibenzofuranes.

Les PCBs font partie des composés chlorés les plus souvent étudiés. Ceci est une conséquence de leur forte tendance à former des espèces encore plus toxiques (PCDFs/PCDDs) et du fait de leur ample présence comme additifs ou comme impuretés dans des huiles de transformateurs et de condensateurs. Depuis l'incendie d'un transformateur dans un bâtiment à Binghampton/New York en 1981 menant à une pollution grave de dioxines et furanes chlorés, l'industrie et les autorités américaines sont sensibilisés à ce problème. De nombreuses publications sur ce sujet en sont le reflet mettant en évidence qu'à partir d'un seuil d'environ 500 ppm de PCBs dans les huiles, les risques élevés rendent nécessaires des mesures spécifiques de sécurité (cf. par exemple: EADON *et al.*, 1986-1988, [120-122]).

WEISS (1983, [84]) résume dans sa publication entre autres les travaux de MORITA *et al.*, qui ont étudié une huile contenant des PCBs, à une température de 300°C sous atmosphère oxydante en tubes scellés. Le produit a été maintenu dans ces conditions pendant deux semaines. L'analyse met en évidence une bonne quantité (valeur précise de la quantité non citée) de PCDFs déjà à cette température assez basse. D'après BUSER *et al.* (1978, [101]),

entre 550 et 650°C, on en obtient même quelques pourcents. Dans cette fourchette de température, une isomérisation ou une déchloration des hexachlorobiphényles de départ n'a pas été observée. Pour réaliser leur étude, ces chercheurs utilisaient des mini-ampoules scellées (0,3 ml); après introduction de 10 ou 100 µg de PCBs en solution le solvant était évaporé. Les rapports molaires entre l'oxygène (21% de 0,3 ml) et les PCBs à dégrader était donc 1:75 et 1:7,5 respectivement. A l'aide d'un four à moufle préchauffé aux températures de consigne, les tubes étaient exposés à la chaleur pendant seulement une minute, dont environ 55 secondes étaient nécessaires pour atteindre la température finale. Dans ces conditions, la dégradation des PCBs était complète (>99,99%) à partir de 700°C, température à laquelle les PCDFs n'étaient également plus détectés (<0,01%). L'influence des deux richesses différentes en oxygène sur les produits formés ou sur le taux de dégradation n'a pas été précisée par les auteurs.

Lors de l'incinération de papiers filtres imprégnés de mélanges de PCBs dans une flamme de bec Bunsen, PAASIVIRTA *et al.* (1985, [62]) ont détecté comme classes de produits principales des polychlorophénols, des polychlorobenzènes (y compris surtout l'HCB), des PCBs-OH (polychlorobiphénylols) et des PCDFs/PCDDs. Malheureusement, ces auteurs décrivent les conditions expérimentales de dégradation d'une manière peu précise: ils parlent par exemple d'une *pyrolyse* dans une *flamme*. La tendance des PCBs à former ces groupes de composés aromatiques a aussi été confirmée à l'échelle de pilote (210 kg/h):

TSUJI *et al.* (1987, [85]) étudiaient l'incinération de PCBs liquides à une température très élevée de 1400°C pendant 2 s en excès d'oxygène avec récupération des produits sur du charbon actif (fraction gazeuse et fraction aqueuse provenant du lavage). Sans utilisation d'une chambre de post-combustion, des taux de dégradation des PCBs de 99,99999% ont été atteints. Les répartitions des produits principaux détectés figurent sur le graphe suivant:

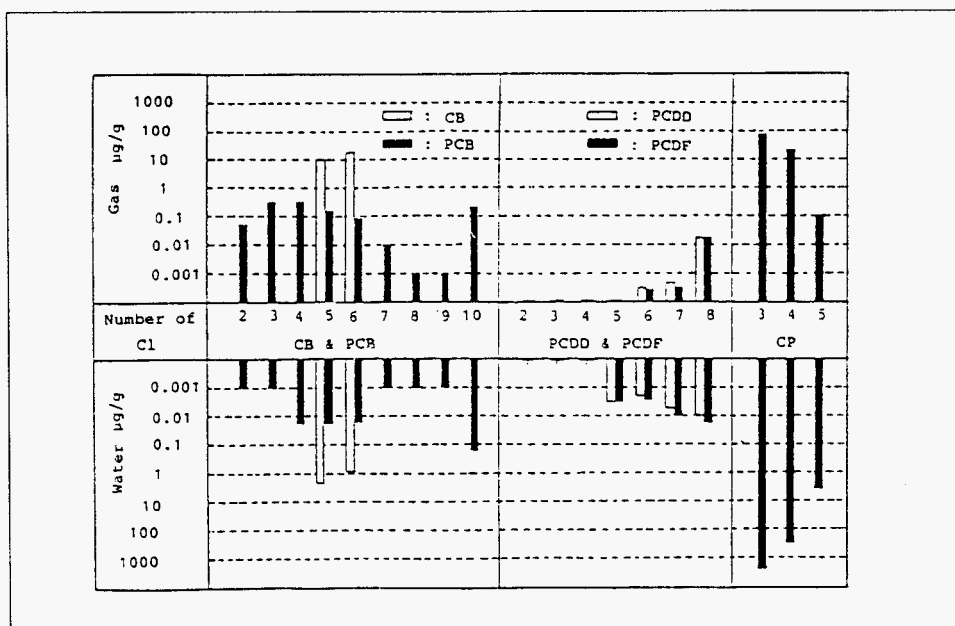


Figure II.3: Niveaux des produits de combustion trouvés adsorbés sur le charbon actif

Il apparaît que la quantité massique de PCBs résiduels peut être dépassée d'un facteur 100.000 par les produits de dégradation (par exemple les polychlorophénols). L'HCB est également un des composés les plus représentés.

DOMALSKI *et al.* (1986, [89]) qui n'ont pas trouvé de PCDDs et PCDFs lors de la combustion d'ordures ménagères, partent du principe que la quantité formée de ces deux groupes de composés est en général d'un facteur 1000 inférieure à celle des PCBs. Cette constatation n'est pas en accord avec les mesures de TSUJI *et al.* (1987, [85]) préalablement citées, indiquant plutôt un facteur 10.

II.2.4.6 Effets catalytiques

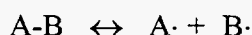
La *catalyse* est aussi un phénomène qui doit être prise en compte. KARASEK et DICKSON (1987, [86]) montrent lors d'une étude modèle sur l'incinération d'ordures ménagères que les PCDDs peuvent se former catalytiquement sur les cendres volantes¹⁷ à partir de dérivés phénoliques précurseurs, chimiquement assez dissemblables des dioxines. Ils vérifient cette assertion en observant la réaction du pentachlorophénol marqué au ¹³C sur divers cendres volantes dont l'aire spécifique était de 2,3 à 3,6 m²/g avec des pores compris entre 760 et 1450 nm. La fourchette optimale de température alors favorable à la formation des PCDDs est de 250 à 350°C. Ceci a été confirmé par NAIKWADI *et al.* (1989, [137]).

¹⁷Notons qu'actuellement des travaux de recherche sont en route sur ce sujet à l'université de Bayreuth/D dans le laboratoire du Prof. Hutzinger dans le cadre de la thèse de doctorat de Ken FROESE.

Une source potentiellement dangereuse est constituée par les déchets de matières plastiques ignifugées par les dérivés halogénés. Lors d'un incendie ou d'une opération d'incinération des polybromodibenzodioxines (PBDDs) et polybromodibenzofuranes (PBDFs) sont susceptibles de se former. C'est ce que montrent THOMA *et al.* (1987, [87]). En chauffant le pentabromodiphényle ether, ignifugeant fréquemment employé, en ampoules de quartz entre 700 et 900°C ils mettent en évidence des composés allant du mono au penta BDF et du mono au tétra BDD avec un rendement pouvant atteindre 90%. La température optimale de formation s'étalerait entre 700 et 800°C. L'expérience a été répétée en présence de polystyrène et de polypropylène sans changement notable.

II.3 MECANISMES DE DEGRADATION ET DE FORMATION

Les processus de dégradation (combustion ou pyrolyse à haute température) sont essentiellement caractérisés par des réactions radicalaires. Les radicaux fortement réactifs sont généralement formés par la rupture homolytique d'une molécule composée des atomes A et B exposée à la chaleur ou la lumière. Le schéma de cette décomposition monomoléculaire est¹⁸:



Cette homolyse se fait d'autant plus facilement que l'énergie de liaison entre les atomes/molécules A et B est faible. Les radicaux A· et B· ont une très forte tendance à se stabiliser, c'est à dire à se recombiner avec d'autres espèces pour former des liaisons. Dépendant du combustible de départ, les radicaux les plus souvent rencontrés en combustion sont OH·, H·, ·O·, HO₂·, Cl·, Br· (groupe 1) et, dans un deuxième groupe, des radicaux organiques comme les alcyles (méthyle etc.), les alcényles (éthényle, butadiényle etc.), les alcinyles (éthynyle etc.) et les aryles (phényle, benzyle). Ils existent dans les flammes ainsi que dans des milieux gazeux de dégradation à haute température¹⁹.

Alors que le premier groupe d'espèces réactives est en général responsable de l'attaque et de la dégradation de molécules plus complexes, les radicaux du deuxième groupe ont tendance à se réunir entre eux pour former des molécules plus lourdes, thermodynamiquement stables, contenant souvent des systèmes conjugués stabilisés par résonance (délocalisation des électrons π). La formation de polluants, à l'état de traces comme les PCDDs/PCDFs ou en quantité importante comme les suies (cf. chapitre V), en est le reflet.

¹⁸ Le point indique un électron non apparié.

¹⁹ Les énergies nécessaires pour dissocier des molécules (dans la gamme de 200-500 kJ/mol) peuvent aussi être apportées par rayonnement électromagnétique (rayons-X, lumière etc.).

Aux températures régnant dans un incinérateur ($>800^{\circ}\text{C}$), les quatre principaux mécanismes rencontrés sont les suivants:

- 1) la décomposition monomoléculaire, rupture d'atomes (pyrolyse pure),
- 2) les réactions en chaînes des espèces provenant de la décomposition (pyrolyse pure),
- 3) en présence d'hydrogène et d'oxygène (combustion) il y a en supplément attaque par les radicaux et
- 4) des réactions en chaînes avec ces radicaux.

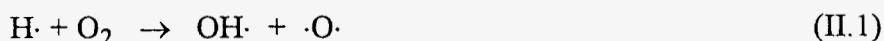
Il est à noter qu'il peut y avoir compétition entre elles.

La pyrolyse d'une molécule est contrôlée par les énergies de liaison entre les divers atomes tandis que l'oxydation dépend surtout de la concentration en oxygène. Si l'oxydation est totale, elle mène à la formation des produits finaux thermodynamiquement stables: le dioxyde de carbone et l'eau.

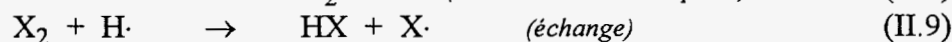
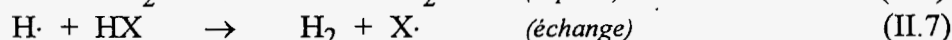
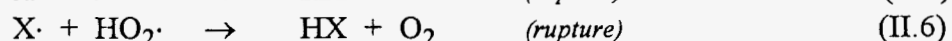
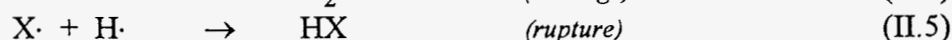
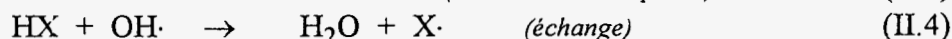
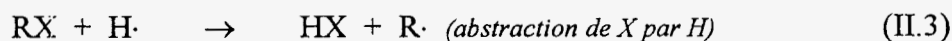
Les effets spécifiques des radicaux des halogènes sont décrits dans les deux paragraphes suivants.

III.3.1 L'effet inhibiteur des halogènes

Il est connu que les radicaux $\text{Cl}\cdot$ et le $\text{Br}\cdot$ sont des inhibiteurs du processus de combustion par leur action sur les radicaux propagateurs de chaîne, à partir d'une concentration de l'ordre 2-4 %vol (BERTRAND, 1989, [22]). Ils entrent surtout en compétition avec les réactions de ramification multipliant le nombre de radicaux²⁰:



Les réactions compétitives principales d'inhibition des halogènes X peuvent être résumées comme suit:

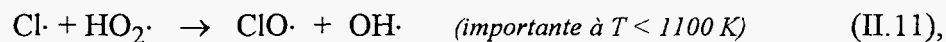
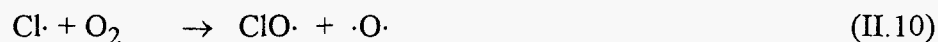


²⁰Nous indiquons les directions principales des réactions par une seule flèche sachant qu'il s'agit toujours d'équilibres dans l'acception thermodynamique.

En étudiant l'influence des halogènes sur des flammes laminaires d'hydrocarbures (C_1 , C_2), WESTBROOK (1983, [129]) a proposé la série des trois dernières réactions (II.7)-(II.9) comme séquence principale²¹. Il remarque aussi que l'abstraction de $-Cl$ par $H\cdot$ (II.3) était beaucoup plus rapide que celle de $-H$ par $H\cdot$ à cause des différences importantes des deux énergies de dissociation respectives montrées ci-dessous pour quelques molécules:

CH_3-Cl :	349,1 kJ/mol	CH_3-H :	434,7 kJ/mol
C_2H_5-Cl :	340,6 kJ/mol	C_2H_5-H :	409,6 kJ/mol
C_6H_5-Cl :	397,1 kJ/mol	C_6H_5-H :	461,9 kJ/mol

Outre le rôle *actif* des inhibiteurs, il y a aussi le rôle *passif* dû à la simple présence des halogènes à la place de l'hydrogène plus réactif. Prenons par exemple les deux réactions



qui sont toutes les deux défavorisées thermodynamiquement par rapport aux réactions correspondantes (II.1) et (II.2) de l'hydrogène; la réaction (II.10) est de 159,2 kJ/mol plus endothermique que (II.1). Elle contribue donc beaucoup moins aux processus des réactions en chaînes que la réaction (II.1) (cf. MCKINNON et HOWARD, 1990, [155]). D'après ces deux auteurs, une concentration suffisamment élevée en hydrogène (rapport faible de Cl/H , sans préciser un seuil) peut supprimer l'effet inhibiteur du chlore sur les processus d'oxydation à des températures régnant dans une flamme ($>1000^\circ C$), par la formation d' HCl suivant:

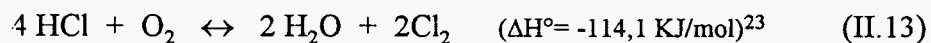
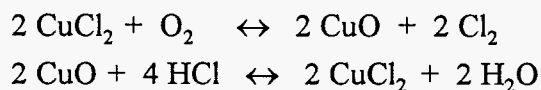


III.3.2 Equilibre de DEACON

Au cours du traitement thermique des déchets chlorés, une réaction importante est l'action de l'oxygène sur l'acide chlorhydrique. Elle est régie par l'équilibre de DEACON. A des températures relativement basses, elle se fait en présence d'un catalyseur. Par exemple à $450^\circ C$, la réaction a lieu sous l'influence du chlorure de cuivre agissant comme catalyseur²²:

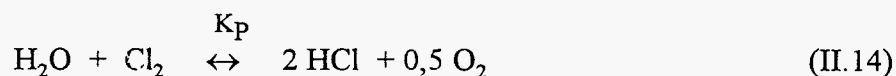
²¹CHANG et SENKAN (1985, [133]) expliquent la prédominance des réactions (II.7) et (II.9) par leurs énergies d'activation plus faibles (14,2 et 4,89 kJ/mol) par rapport à celle de la réaction (II.1), qui est de 70,18 kJ/mol.

²²Le chlorure de cuivre se trouve, en incinération, souvent dans les cendres volantes (GULLETT *et al.*, 1990, [128]). VEHLow et VOGG soulignent l'importance de cet équilibre pour l'oxychloration hétérogène et donc la formation de PCDDs/PCDFs derrière la chambre de post-combustion d'un incinérateur (1991, [23]).



Le dichlore ainsi formé se dissocie homolytiquement en deux radicaux entrant en des réactions de chloration avec des espèces hydrogénées (GULLETT *et al.*, 1990, [117] et [128]).

L'expression thermodynamique de l'équilibre (II.13) amène à l'introduction d'une constante définie par le quotient des pressions partielles des espèces participant à la réaction:



avec

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{Cl}_2}} \quad [\text{Pa}^{0,5}]$$

où les P_i sont les pressions partielles des composants. K_p augmente avec la température de la manière suivante (figure II.4):

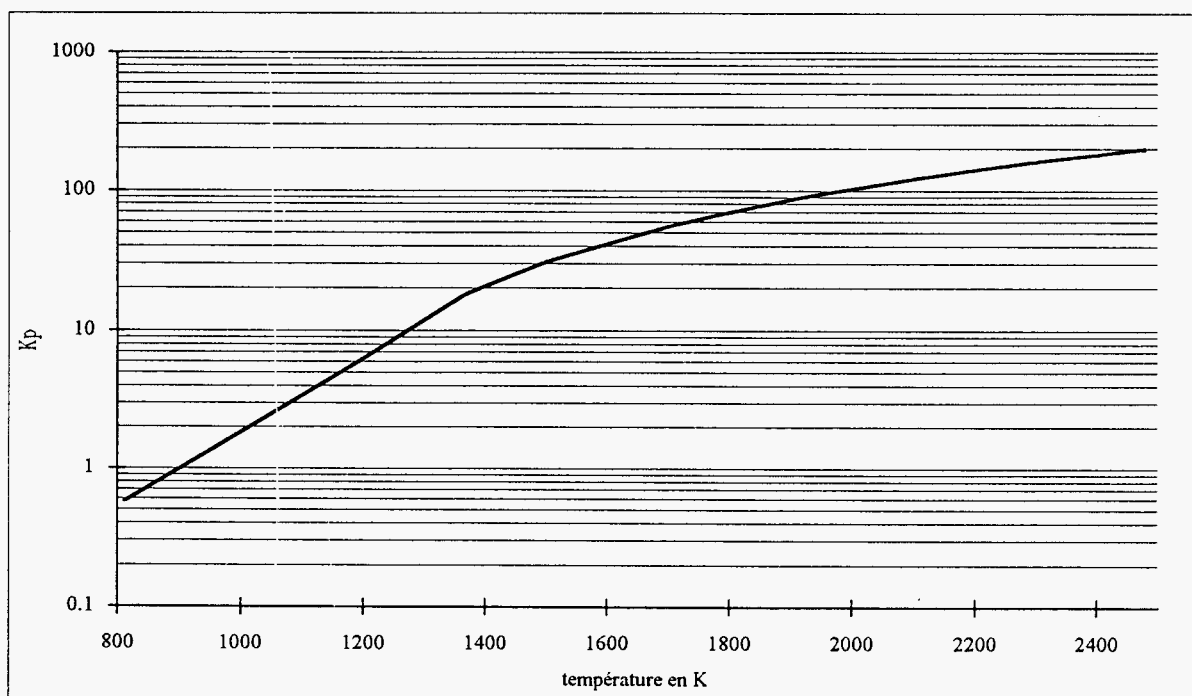


Figure II.4: Constante d'équilibre K_p pour le système $\text{HCl}, \text{Cl}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$ ²⁴

²³Calculé avec le logiciel 'HSC Chemistry', A.ROINE *et al.*, Outokumpu Research, Finland, 1/1993.

La réaction d'équilibre montre que l'on se déplace à pression constante dans le sens de la formation du chlore par abaissement de la température. Cependant, aux basses températures, la réaction de formation du chlore est très lente, même à 400°C, activée par certaines substances catalysantes.

Théoriquement, afin de minimiser le taux de chlore libre lors de la combustion, il faudra alors atteindre une température élevée, un taux d'oxygène libre minimal et une concentration maximale d'eau. Pourtant, plus la température est élevée, plus la décomposition de l'HCl devient importante d'après le mécanisme:



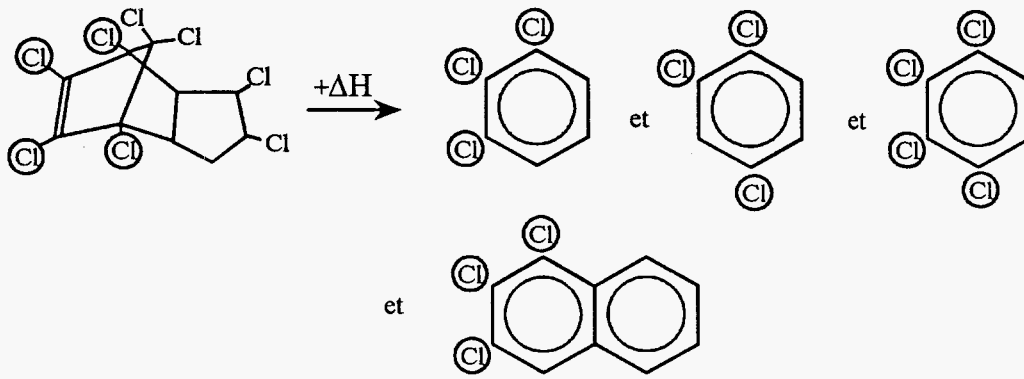
III.3.3 Dégradation / formation d'organochlorés - mécanismes

Peu de travaux s'attachent à élaborer un véritable mécanisme ou une cinétique chimique de formation ou de destruction des polluants chlorés ce qui montre que les travaux effectués jusqu'à présent sont surtout de caractère appliqué et ont largement précédé la recherche fondamentale.

Notons cependant les travaux de FISHER *et al.* ([91]), réalisés en 1990 sur la destruction thermique du chloroéthane dans la zone de post-flamme à des températures de l'ordre de 1000°C. Confirmé par des calculs théoriques, l'élimination d'HCl et l'abstraction d'hydrogène par des radicaux de chlore ont pu être identifiées comme réactions principales de dégradation du produit de départ.

A titre d'exemple, citons aussi l'approche d'IMAGAWA *et al.* (1989, [54]) concernant la décomposition thermique d'un composé plus lourd, du chlordane à 700°C, pour donner certains congénères des polychlorobenzènes (CBs) et des polychloronaphtalènes (PCNs) selon le schéma suivant:

²⁴Données de "Hazardous Waste Processing Technology", Y.Kiang, A.Metry; Ann Arbor Science Publishers 1982. P.193



Le cycle hexagonal du chlordane se transformerait donc, à 700°C, en CBs et PCNs sans cassure complète.

Quant aux mécanismes de formation des PCDDs/PCCDFs, auxquels beaucoup d'attention a été consacrée par la communauté scientifique, nous pouvons citer les travaux de HUTZINGER *et al.* et de BALLSCHMITER *et al.*, soulignant le rôle important des précurseurs (chlorobenzènes et chlorophénols). Ceci devient évident en regardant les chemins de réactions résumés sur les deux graphes suivants obtenus par les auteurs à partir de l'exploitation de nombreuses publications:

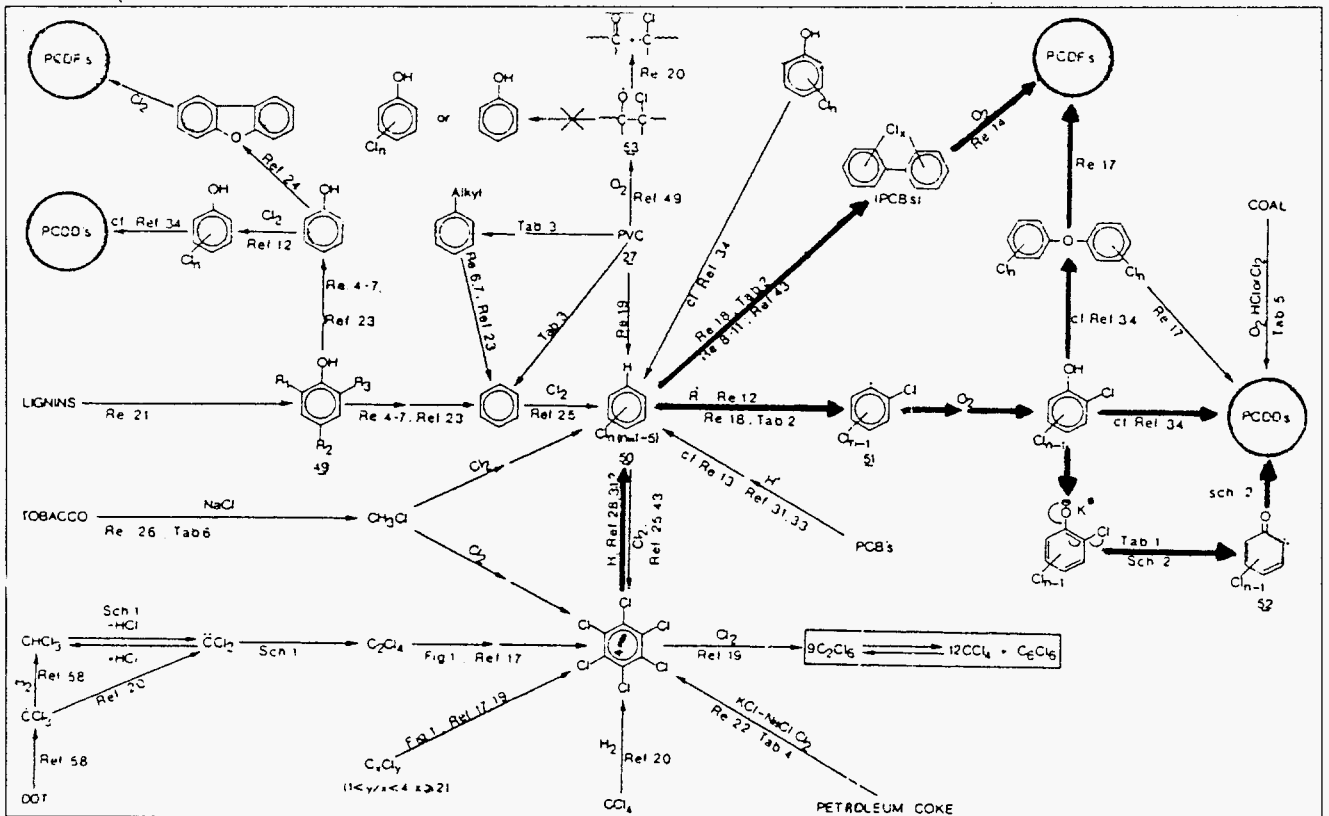


Figure II.5: Mécanismes de formation de PCDDs/PCDFs résumés par HUTZINGER (1982, [13]; Re = réaction, Ref = référence, Sch = schéma, Tab = tableau)

En passant par l'intermédiaire du biphenyle et en présence d'oxygène il est possible de former directement du perchlorofuranne à partir de l'HCB. S'il y a présence de traces d'hydrogène des PCDDs peuvent être formées par l'intermédiaire des chlorophénols (cf. flèches grasses sur la figure II.5).

Le schéma modifié d'après BALLSCHMITER souligne également le rôle de l'HCB formant du biphenyle via le styrène (1) ou directement (2). En présence d'oxygène des furanes peuvent donc être formés (3), ainsi que des dioxines (4). Une réaction entre un chlorobenzène et un chlorophénol peut également aboutir à la formation de furanes en passant par l'intermédiaire des phenylephénols (5).

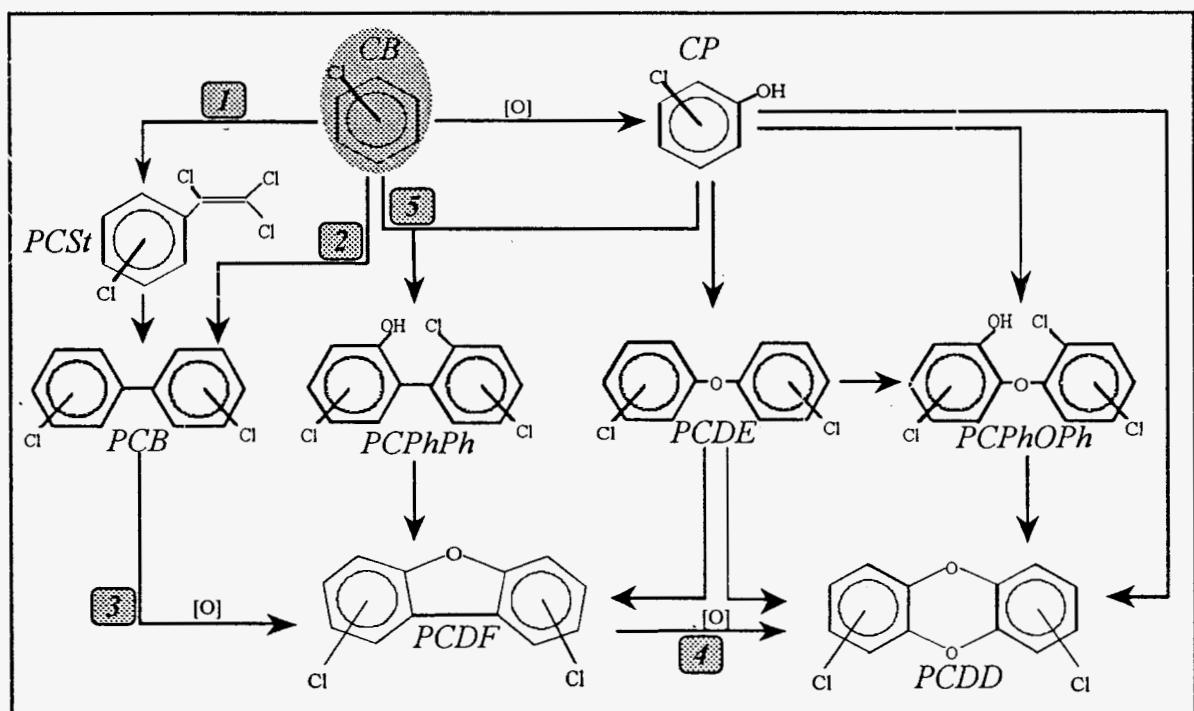
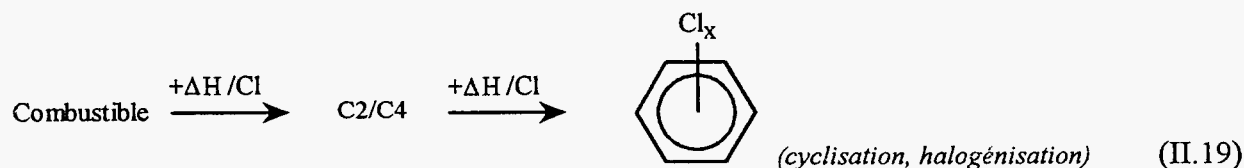


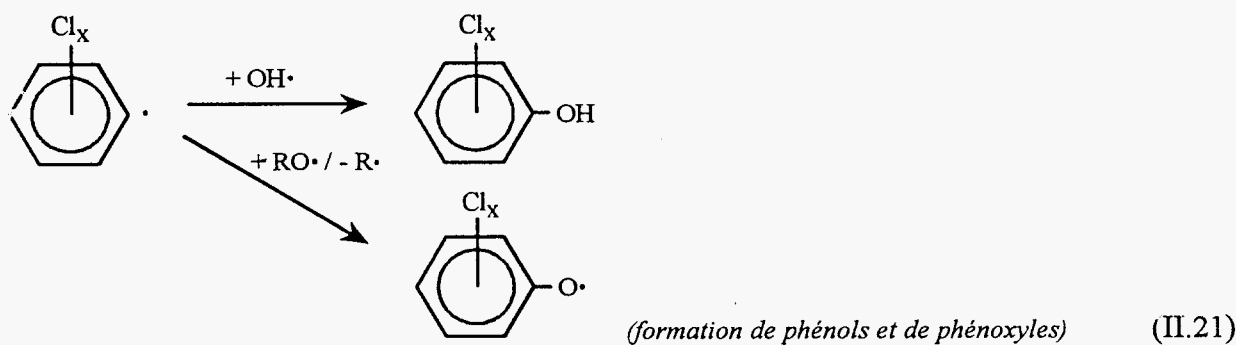
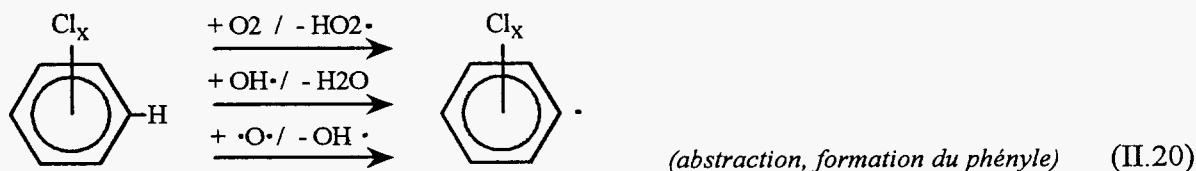
Figure II.6: Mécanismes résumés de formation de PCDDs/PCDFs, modifiés d'après BALLSCHMITER (1988, [136] et 1991, [14])

La corrélation forte entre la formation d'HCB et celle des PCDDs/PCDFs dans un incinérateur a été utilisée pour indiquer la formation de ces derniers en quantifiant l'HCB (cf. aussi chapitre I; ÖBERG, 1985, [15]).

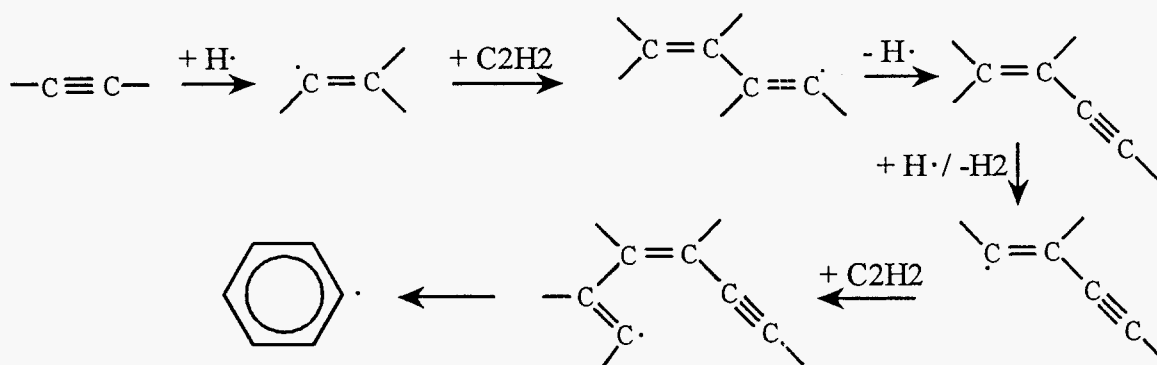
Des cycles benzéniques existent déjà dans les produits de départ ou bien ils sont formés à partir d'hydrocarbures insaturés (acétylène, butadiène):



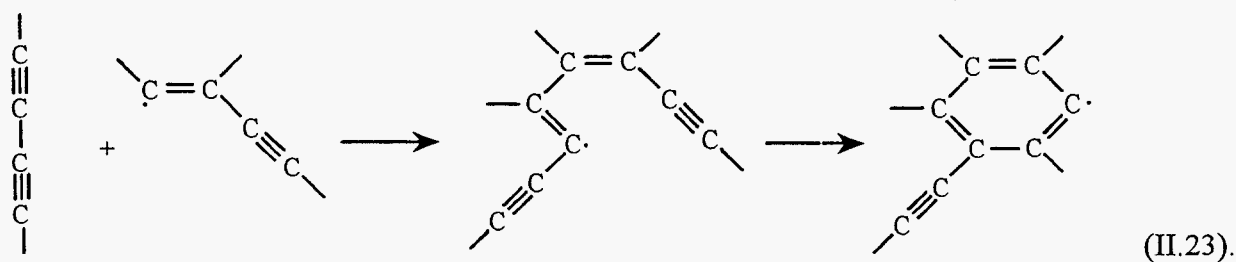
Partant du cycle benzénique, des radicaux du type aryle sont formés:



Parmi les réactions de cyclisation possibles (radicalaires et non-radicalaires), FRENKLACH *et al.* (1984, [152]) considèrent celle basée sur l'acétylène comme dominante (II.22):



La recombinaison du 1,3-butadiène avec le 1-butène-3-yne est également à prendre en compte comme moyen de cyclisation (FRENKLACH *et al.*, 1984, [152]):

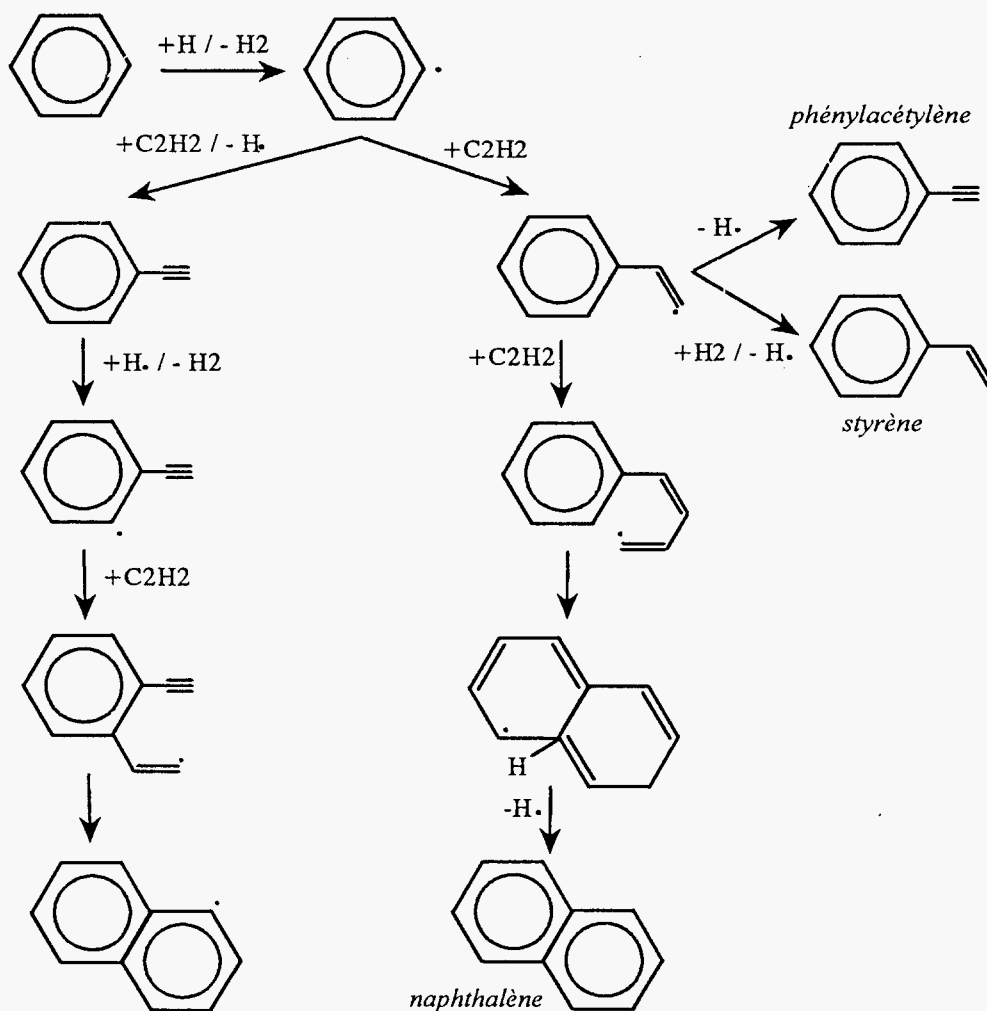


Quant à la formation de produits polyaromatiques (et de suies), deux mécanismes ont été proposés par divers chercheurs: BITTNER et HOWARD (1981, [130]) (coté droit du schéma suivant), et FRENKLACH *et al.* (1984, [152]) (coté gauche), la deuxième version étant considérée comme mécanisme prédominant. Elles commencent toutes les deux par la formation d'un radical phényle qui, ensuite, réagit avec un radical éthynyle. Pour cette étape montrée ci-dessous, FAHR et STEIN (1989, [131]) ont mesuré, dans un réacteur à basse pression, la constante de vitesse d'ARRHENIUS:



$$k = 4,0 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{42,22}{R \cdot T}} \quad (\text{A en cm}^3/\text{mol/s}; E_a \text{ en kJ/mol}).$$

Nous admettons que les mécanismes cités ci-dessus peuvent - en principe - se dérouler aussi quand les hydrogènes sont substitués par des atomes d'halogènes:



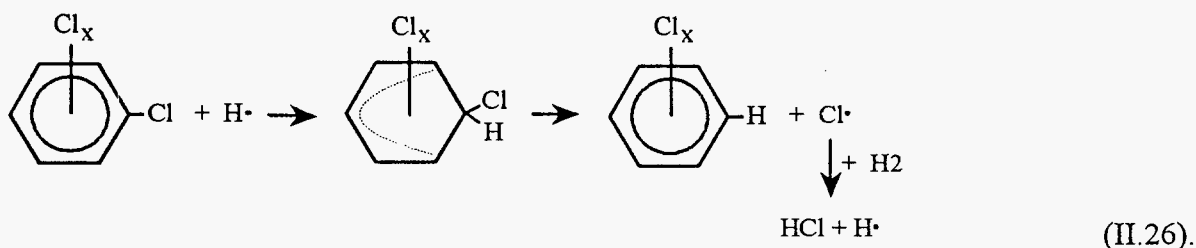
(II.25).

A partir du naphthalène ainsi obtenu, ces réactions de polymérisation d'espèces C_2/C_4 peuvent continuer pour former des HAPs encore plus lourds, à savoir du phénanthrène ($C_{14}C_{10}$), du pyrène ($C_{16}C_{10}$), du benzo(a)pyrène ($C_{20}C_{12}$) etc. . Signalons dans ce contexte aussi les travaux récents de MULHOLLAND *et al.* (1992, [88]; 1993, [157]) détaillant les mécanismes de polymérisation en HAP et en suies sous l'influence du chlore.

II.4 DEGRADATION DE L'HCB

Relativement peu de travaux scientifiques ont eu pour sujet la dégradation de l'HCB dans des conditions d'une incinération.

LOUW et ses collègues (1988, [132]) s'intéressent à la déchloration quantitative de produits perchlorés par hydrogénation. Cette technique, proposée comme alternative à l'oxydation, consiste à exposer la molécule chlorée à la chaleur sous une atmosphère très riche en hydrogène (>2 mol d' H_2 par atome de Cl). La déchloration se fait par le mécanisme suivant qui indique que l'abstraction des atomes de chlore consiste en fait en deux étapes successives: l'addition de l'hydrogène menant à un complexe "sigma" et l'élimination de l'HCl:



Ainsi, avec un temps de séjour des gaz de l'ordre de 8s dans la zone chaude, un taux de déchloration $> 99\%$ est atteint à des températures supérieures à 500°C dans le cas du tétrachlorométhane et à 900°C dans le cas des arènes (HCB, PCBs). Ces températures peuvent être plus basses lorsque les réactions s'effectuent en présence d'un catalyseur comme le charbon actif. Malgré la forte concentration en radicaux $H\cdot$ dans le milieu gazeux, la formation de suies et de goudrons a été observée pour certaines substances (par exemple l'hexachlorobutadiène).

AHONKHAI *et al.* (1988, [135]) ont également converti l'HCB en benzène entre 745 et 906°C pendant 5 s sous atmosphère très riche en hydrogène ($H_2/Cl = 5$), atteignant des taux de conversion de 57 à 99,6%. Le benzène ainsi formé était assez pur ($>90\%$), contenant quelques pourcents de biphényle, de monochlorobenzène, de naphthalène et de PAH. Le méthane a aussi été utilisé comme donneur d'hydrogène, résultant en une déchloration beaucoup moins efficace: 65% à 912°C . Différents chlorobenzènes ont été mis en évidence, ainsi que des PAH chlorés contenant des groupes méthyles. La formation de beaucoup de suies a aussi été constatée.

En pyrolyse (sous azote) ces mêmes auteurs notent la grande stabilité du produit en trouvant l'HCB pratiquement non-dégradé à 930°C (5 s dans le réacteur dynamique). BUSER *et al.* (1978, [101]) n'en trouvent déjà plus à des températures supérieures à 850°C, après avoir été formé au taux de 0,5-1% à partir de PCBs décomposés en large défaut d'oxygène dans des mini-tubes scellés, mais en utilisant un temps de séjour d'une minute.

Dans une fourchette de température assez basse (200-550°C) KLOSTER et REISINGER (1990, [118]) ont mené une étude sur la pyrolyse oxydante (sous air) et la pyrolyse sous vide²⁵ du 1,3,5-tri-, du 1,2,3,4-tétra- et de l'hexachlorobenzène en réacteur statique (tube en Pyrex scellé, vol.: 10 ml). Il en résulte qu'à 450°C sous air (mais en défaut d'oxygène),

- 82,2% de l'HCB,
- 81,5% du trichlorobenzène et
- 24,2% du tétrachlorobenzène restent intacts au bout de 24 h.

Le classement des stabilités relatives ainsi trouvé entre ces trois benzènes chlorés est d'ailleurs en contradiction avec celui établi par DELLINGER *et al.* (1984, [66]; 1990, [138]) comparant les températures nécessaires pour obtenir un taux de dégradation de 99,99% en réacteur dynamique sous air, mais en défaut d'oxygène (richesse 3). Les produits ont été dégradés en mélanges, maintenant le pourcentage massique du chlore constant à environ 50% par rapport au carbone et l'hydrogène. Dans la liste des 320 composés étudiés, l'hexachlorobenzène figure en position 31-33 avec le pentachlorobenzène. Les congénères moins chlorés se trouvent sur les places 28-30 (tétra-CBs), 26 et 27 (tri-CBs), 21-25 (di-CBs), 19 (mono-CB). Le benzène quant à lui apparaît en troisième position dans cette liste. D'après cette étude, la stabilité des chlorobenzènes diminuerait donc avec le degré de leur chloration.²⁶

Entre 500 et 550°C (24 h) la dégradation de mélanges entre le tri- et l'hexachlorobenzène et entre le tétra- et l'hexachlorobenzène était complète; la présence d'un produit moins stable que l'HCB dans le milieu réactif semble accélérer la décomposition de ce dernier. Traçant le taux de dégradation en fonction du temps de séjour entre zéro et 24 heures, les regressions représentant au mieux le comportement des trois composés testés étaient linéaires.

Les auteurs n'ont pas trouvé des différences entre les types de produits formés en présence ou en absence d'oxygène (chlorobenzènes, chlorobiphényles). Ils ne donnent pas d'information sur des différences entre les taux de dégradation obtenus sous air et sous vide.

L'hypothèse est établie que - suivant le principe de LE CHATELIER - l'augmentation de la pression à l'intérieur des tubes lors du chauffage se traduirait par la favorisation de la

²⁵Pression < 0,1 torr; quantité engagée: 30-50mg.

²⁶Le lecteur intéressé trouvera un résumé des différentes méthodes de classement dans la thèse de M.KLAEYLE, Université de Lille I (9/1993), pages 50-60.

dimérisation des chlorobenzènes en PCBs, expliquant les teneurs assez fortes de ceux-ci (de l'ordre de plusieurs pourcents).

Un aspect très intéressant reste à noter: l'influence des surfaces actives. L'oxyde d'aluminium, ajouté en excès dans les tubes, a considérablement baissé les températures de dégradation commençantes, et ceci d'autant plus que la teneur des molécules en chlore est grande. Ces températures sont pour un temps de séjour de 24 h (mélange tri-hexa-CB et tétra-hexa-CB)

200°C pour l'HCB,
250°C pour le tétrachlorobenzène et
300°C pour le trichlorobenzène.

A l'égard de ce résultat et du fait que la dimérisation en PCBs est maintenant significativement supprimée, les chercheurs pensent à des attaques nucléophiles des cycles benzéniques par le chlorure d'aluminium Al_2Cl_3 , sans préciser le mécanisme.

KLUSMEIER *et al.* (1988, [115]) ont analysé les produits de combustion de l'HCB dans l'air en utilisant un four vertical (type VCI) et un réacteur tubulaire en quartz. Les temps de séjour des gaz dans la zone chaude ainsi que les rapports $[O_2]/[HCB]$ pour les différents débits d'air choisis (6, 12, 18 et 24 l/h) ne sont pas précisés²⁷.

Les produits principaux identifiés sont les suivants²⁸:

A 600°C: tétrachloroéthène (~0,38%)
 hexachlorobutadiène (~0,2%)
 octachlorostyrène (~0,2%)
(taux de dégradation de l'HCB non précisé)

A 800°C et 1000°C: tétrachloroéthène
 hexachlorobutadiène
 octachlorostyrène
 octachloronaphtalène
 octachlorobiphényle (origine des deux hydrogènes?)
 octachloroacénaphtylène.

Ces composés correspondent grossièrement à ceux mis en évidence par TIREY (1990, [125]) lors d'une étude de la pyrolyse du tétrachloroéthylène (< 1050°C, 2 s) et à ceux trouvés par YASUHARA et MORITA (1990, [127]) lors la dégradation du trichloroéthylène sous air (cf. ce chapitre, p.66).

²⁷Nous admettons des temps de séjour compris entre 1 et 5 s pour ce type d'appareil.

²⁸Les pourcentages représentent, suivant les auteurs, les "concentrations des produits de dégradations".

Les quantités des principaux produits identifiés par KLUSMEIER sont les suivantes:

Tableau II.1: Essais à 800°C

débit d'air	6 l/h	12 l/h	18 l/h	24 l/h
tétrachloroéthène (en %)	6,80	0,26	1,32	0,76
hexachlorobutadiène (en %)	0,52	0,24	0,12	0,08
HCB (en %)	>40	>50	>60	>80

Tableau II.2: Essais à 1000°C

débit d'air	6 l/h	12 l/h	18 l/h	24 l/h
tétrachloroéthène (en %)	0,7	0,56	1,04	0,70
hexachlorobutadiène (en %)	0,04	0,06	0,07	0,07
HCB (en %)	>6	>5	9	5

Par manque de produits standards, les quantités de quelques composés ont été estimées (tendances). A l'égard de ces résultats on peut constater que l'HCB se dégrade relativement difficilement à 800°C et même à 1000°C sous air. La fluctuation non cohérente des taux d'HCB non décomposé à 1000°C est peut être une conséquence de la variation du temps de séjour qui a été baissé, et de la richesse en oxygène augmentée en même temps avec le débit de gaz vecteur.

L'incinération de l'hexachlorobenzène au sens propre du mot a été testée à l'échelle pilote par AHLING et LINDSKOG (1978, [67]). Le produit était injecté dans l'incinérateur après avoir été mis en solution dans l'acétone. Le seul paramètre que ces auteurs ont fait varier de façon cohérente était la température (entre 620 et 1125°C), le temps de séjour des gaz dans la zone chaude et la concentration d'oxygène en sortie de l'incinérateur alternant aléatoirement entre 0,7 et 3,3 s respectivement entre 0,6 et 11,8%. Dans ces conditions, la quantité d'HCB restante est déjà assez faible même à 620°C:

Tableau II.3: Résultats expérim. obtenus par AHLING et LINDSKOG (1978, [67]).

	T en °C	t _{séjour} en s	[O ₂] en %	DRE en %
expérience	620	2,2	11,8	97,56
	1125	1,6	6,0	99,996
estimation (regr.)	800	2,0	> 0	99,88
	950	2,0	> 0	99,990

Six ans plus tard, ROSS *et al.* (1984, [65]) testent la performance d'un incinérateur pilote en déterminant le taux de dégradation de l'HCB en tant que substance très stable. Dissous dans le toluène (35,1 mg/l), l'HCB est injecté à contrecourant vers une flamme de propane chauffant la partie rotative du four, le flux massique étant réglé à 100 g/h. Contrairement au dispositif utilisé par AHLING, ce pilote dispose d'une chambre de post-combustion. Le temps de séjour théorique précisé ci-dessous représente celui des gaz dans cette chambre. Comme le montre les valeurs expérimentales suivantes, le taux de dégradation de l'HCB ne dépend que peu de la température, de l'excès d'air et du temps de séjour dans la chambre de post-combustion (dans l'intervalle des valeurs paramétriques étudiées):

Tableau II.4: Résultats expérimentaux obtenus par ROSS *et al.* (1984, [65]).

	T _{four} en °C	T _{post-c.} en °C	excès _d 'air (%)	t _{séjour} en s	DE en %
expérience	871	1093	109	1,38	99,9995
	871	1093	109	1,38	99,9980
	760	982	66	1,40	99,9960
	760	982	64	1,40	99,9970
	704	871	77	2,10	99,9980
	704	871	77	2,65	99,9980
estimation	-	866	-	2,0	99,990

La température théoriquement nécessaire lors de la post-combustion pour atteindre une dégradation de 99,99% pendant 2 s en excès d'oxygène est proche des 880°C établis par DELLINGER *et al.* (1984, [66]) par des tests d'oxydation à l'échelle de laboratoire²⁹.

²⁹T_{99,99/2} du benzène: 760°C; Température de dégradation commençante de l'HCB: 615°C.

Cependant, elle est nettement moins élevée que la valeur trouvée par AHLING et LINDSKOG (cf. plus haut): 950°C. Il reste à noter qu'un comportement très différent peut caractériser une substance suivant le milieu dans lequel elle est décomposée (cf. GRAHAM *et al.*, 1986, [139]). Le fait d'avoir incinéré l'HCB dissous dans des solvants organiques (acétone chez AHLING et toluène chez ROSS) avait donc certainement une influence sur les températures $T_{99,99/2}$ trouvées, à notre avis plutôt favorisant la dégradation à cause de l'augmentation locale de la température (enthalpie de combustion du solvant), de la concentration en radicaux et l'effet donneur d'hydrogène.

II.5 CONCLUSION SUR LA BIBLIOGRAPHIE

Cette étude bibliographique sur la dégradation d'espèces organo-chlorées nous a permis d'obtenir des renseignements utiles sur plusieurs aspects importants en vue de notre recherche sur l'hexachlorobenzène. Il apparaît qu'on ne peut tirer aucune loi générale quant à la dégradation des composés organochlorés car les conditions paramétriques utilisées sont beaucoup trop variables. Néanmoins, certains points importants peuvent être résumés comme suit:

- Techniques et paramètres de dégradation

Pour la plupart des travaux de recherche, les composés chlorés sont dégradés dans des réacteurs dynamiques balayés par un courant de gaz oxydant ou inerte; l'utilisation de réacteurs statiques ou de flammes est beaucoup plus rare.

L'étude de la littérature montre qu'un grand nombre de paramètres sont à prendre en compte pour contrôler efficacement la dégradation de composés halogénés. Ces paramètres sont avant tout, la température, la nature du matériau et notamment sa composition chimique complète, car des interactions sont inévitables. La teneur en oxygène est une variable importante bien qu'il ne soit pas toujours évident qu'une forte concentration conduise à une diminution des molécules dangereuses. Une température élevée semble par contre toujours souhaitable; elle devrait être supérieure à environ 550°C pour aboutir à l'ouverture des cycles benzéniques.

En réacteur dynamique, les temps de séjour des gaz sont en général de l'ordre de quelques secondes; pour obtenir des taux de dégradation significatifs en réacteur statique, les temps s'échelonnent de quelques minutes jusqu'à des semaines à des températures modestes (< 600°C).

- Techniques d'analyses

Les moyens analytiques les plus souvent rencontrés pour identifier et pour quantifier les composés chlorés sont la chromatographie en phase gazeuse seule et couplée à la spectrométrie de masse. Notre laboratoire dispose de ces deux types d'appareil.

Car nous travaillons sur un matériau de départ propre, l'application d'une procédure complexe de préparation d'échantillon ne semble à priori pas utile.

- Mécanismes de réactions

Sur le plan fondamental, un gros effort analytique semble avoir été fait. Il n'en est pas de même pour la compréhension des mécanismes de dégradation et de formation de produits (poly)aromatiques chlorés. Quant aux données cinétiques et thermodynamiques, il n'existe pratiquement pas d'information sur les composés plus lourds que C₂; un important effort de compréhension des mécanismes reste donc à faire dans ce domaine.

Malgré le fait que la plage de température la plus favorable pour la formation de PCDDs/PCDFs se situe entre des valeurs assez faibles d'environ 280 et 400°C, la manipulation des produits émis lors de la décomposition de l'HCB doit être faite très soigneusement.

Lors de la dégradation de chlorobenzènes et de chlorobiphényles le taux de chloration des produits formés augmente en général avec le temps de réaction. Les alcènes et les alcynes sont considérés comme instables à des températures supérieures à 900°C.

- Renseignements sur l'hexachlorobenzène

Une étude bibliographique portant sur la dégradation de l'HCB même nous a confirmé qu'il s'agit d'une espèce très stable parfois utilisée comme référence pour tester la performance d'une installation de traitement thermique. Les quelques travaux donnent des indications sur le comportement thermique de l'HCB en absence et en présence d'oxygène ainsi qu'en présence d'un donneur d'hydrogène. Il en suit que l'efficacité de la dégradation augmente en présence d'O₂ et d'un donneur d'atomes d'hydrogène.

Quelques produits de décomposition ont également été identifiés; il s'agit globalement de composés organiques perchlorés.

Toutefois peu d'études poussées ont été réalisées sur l'utilisation de différents types de réacteurs, sur le taux de décomposition lors de la pyrolyse et de la pyrolyse oxydante de l'HCB, sur les caractéristiques physico-chimiques des résidus carbonés formés dans certaines conditions, ainsi que sur des aspects cinétiques et mécanistiques de la dégradation de ce produit. Il reste toujours beaucoup à faire pour avoir une bonne connaissance de tous les aspects fondamentaux du traitement thermique des déchets organochlorés. Nous allons essayer - dans les chapitres suivants - de contribuer à l'augmentation de ces connaissances.

CHAPITRE III

Phénoménologie

III.1 INTRODUCTION	89
III.2 SOLUBILITE DE L'HCB DANS DIFFERENTS SOLVANTS.....	89
III.2.1 Protocole des tests et résultats obtenus.....	89
III.2.2 Conclusion.....	91
III.3 TEST PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	91
III.3.1 Principe de l'appareil	91
III.3.2 Mode opératoire	93
III.3.3 Essais et résultats.....	93
III.3.3.1 Expérience en présence d'oxygène.....	93
III.3.3.2 Expérience en quasi-absence d'oxygène.....	95
III.3.4 Conclusion.....	98
III.4 DEGRADATION THERMIQUE EN MINI-AUTOCLAVE.....	98
III.4.1 Principe du montage.....	98
III.4.2 Mode opératoire	100
III.4.3 Résultats	100
III.5 COMBUSTION DE L'HCB EN BOMBE CALORIMETRIQUE	101
III.5.1 Principe de l'appareil	101
III.5.2 Mode opératoire	101
III.5.3 Résultats	102
III.5.3.1 Influence de la formation d'acide chlorhydrique.....	104
III.5.3.2 Vérification du type de réaction de combustion	105
III.5.4 Conclusion.....	106
III.5.5 Aspects théoriques du pouvoir calorifique de l'HCB	106
III.5.5.1 Calcul de l'énergie libre	107
III.5.5.2 Comparaison avec la littérature	108
III.5.6 Conclusion.....	109
III.6 CONCLUSION DU CHAPITRE	110

III.1 INTRODUCTION

Le présent chapitre porte sur des essais préliminaires permettant de répondre à des questions importantes en vue de l'orientation d'une étude plus approfondie. L'attention est particulièrement attirée sur les problèmes suivants:

- Choix du solvant le plus apte pour l'HCB.
- Estimation du seuil de température d'une dégradation commençante de l'HCB.
- Test de corrosivité des produits de dégradation - choix du matériel de réacteur.
- Valeur du pouvoir calorifique.

Nous essayons de trouver des réponses en faisant des tests de solubilité de l'HCB dans divers solvants et en dégradant le produit à l'aide de trois techniques différentes, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage, la mini-autoclave et la calorimétrie en bombe statique.

III.2 SOLUBILITE DE L'HCB DANS DIFFERENTS SOLVANTS

Par des essais réalisés à température ambiante (23°C), nous avons testé la solubilité de l'HCB dans différents solvants normapurs, afin de prendre une décision sur le solvant le plus apte à nos besoins. Le choix dépend des critères suivants:

- la solubilité de l'HCB,
- la toxicité du solvant,
- la stabilité du solvant et
- les contraintes analytiques.

III.2.1 Protocole des tests et résultats obtenus

Une masse d'environ 0,5g d'HCB est mise dans un erlenmeyer. A l'aide d'une burette nous y ajoutons lentement le solvant organique à tester tout en agitant l'erlenmeyer à la main jusqu'à ce que les cristaux d'HCB soient complètement dissous. La quantité de solvant nécessaire mesurée à l'aide de la burette permet ensuite de calculer la solubilité de l'HCB pour divers solvants.

La figure suivante présente les résultats obtenus lors de ces essais:

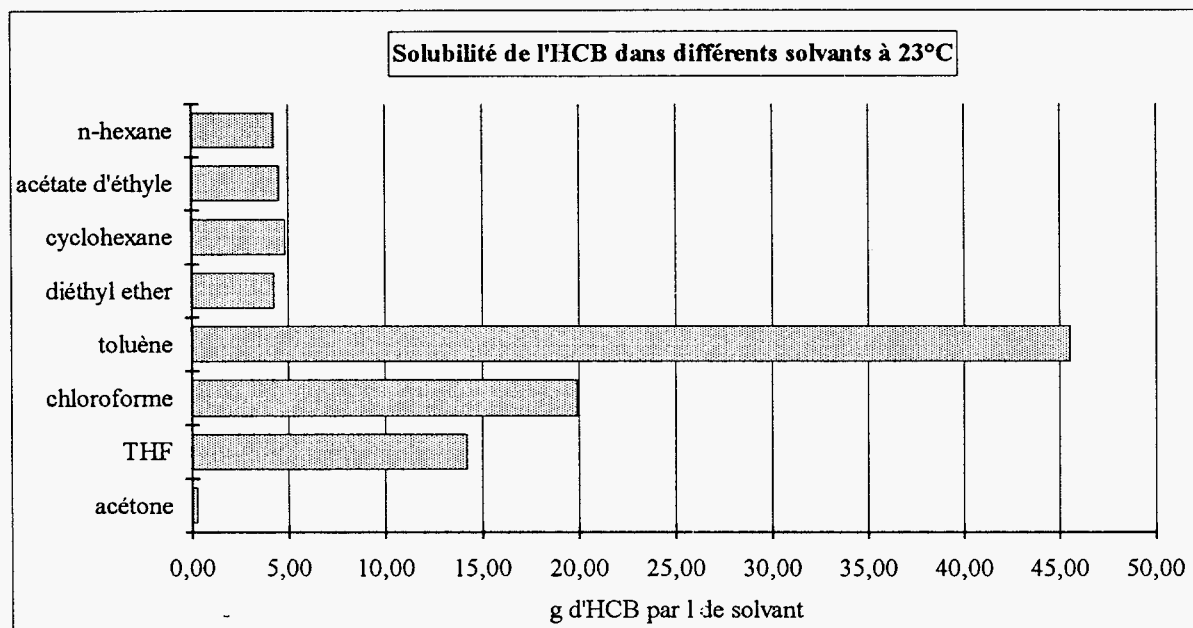


Figure III.1

La littérature propose le benzène comme meilleure solvant pour l'HCB ([140]; [141]). A cause de sa toxicité très élevée, il est fortement conseillé de le remplacer par le toluène qui montre la meilleure solubilité parmi les substances que nous avons testées.

A cause de son point d'ébullition élevé (110°C) et sa tendance à former des suies lors de son contact avec des surfaces chaudes (dans l'injecteur par exemple), il n'est malheureusement pas très apte aux analyses par chromatographie en phase gazeuse ou en spectrométrie de masse.

L'emploi du chloroforme, ou d'un autre solvant chloré empêche par la suite de rechercher cette espèce dans les produits de réaction de l'HCB. De plus, il n'est pas certain que des produits spécifiques à ce solvant chloré puissent se former intempestivement.

Par ailleurs, l'utilisation d'un tel solvant pour l'analyse des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons (noté ECD) n'est pas envisageable. Ce détecteur est spécifique des molécules possédant une forte affinité électronique, et plus particulièrement des composés possédant des atomes de chlore. La conséquence de l'utilisation de solvants chlorés est la saturation du signal du détecteur entraînant, par la suite, des problèmes de compensation électronique et de ligne de base.

Comme nous l'avons remarqué lors des analyses effectuées par spectrométrie de masse, les solutions d'échantillons dans du THF étaient assez instables menant, au bout de quelques jours, à la formation de produits secondaires qui dérangent l'exploitation des résultats analytiques.

III.2.2 Conclusion

Malgré les problèmes analytiques précédemment décrits, rencontrés en chromatographie lors de l'utilisation du toluène, nous avons opté pour ce produit comme solvant principal pour les raisons suivantes:

- a forte solubilité de l'HCB dans ce solvant,
- l'absence d'hétéroantomes et
- un potentiel nuisant plus faible que le benzène.

Pourtant, l'utilisation d'autres solvants pour des applications spécifiques a été nécessaire dans la suite de ce travail.

III.3 TEST PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE

Après une brève description de la technique calorimétrique utilisée et du mode opératoire des essais, nous étudierons d'abord le comportement de l'HCB pendant une montée en température sous gaz oxydant. Nous nous intéresserons ensuite à l'oxydation en mode isotherme ainsi qu'à la pyrolyse du produit sous gaz inerte (azote).

III.3.1 Principe de l'appareil

Le calorimètre employé est du type DSC 111 de chez SETARAM. Le but des systèmes thermiques différentiels est d'enregistrer la différence entre les changements enthalpiques que subissent l'échantillon et une référence lorsqu'ils sont chauffés en même temps. Le coeur du calorimètre est un petit bloc thermostatique de température programmable ((1), figure III.2) disposé dans une enceinte extérieure (2) maintenue à la température ambiante à l'aide d'une circulation d'eau. Deux tubes réfractaires minces (3) traversent de part en part l'enceinte et le bloc: leur partie médiane sert de chambre expérimentale où doivent être placés les creusets. Cette zone médiane est largement entourée par un fluxmètre calorimétrique composé de plusieurs dizaines de micro-thermocouples (4) par tube qui la relie thermiquement au bloc thermostatique. La chaleur échangée d'une part entre le creuset contenant l'échantillon et le bloc qui impose la température, d'autre part entre le creuset témoin et le bloc est mesurée indépendamment par les fluxmètres. Le signal utile ne comporte que la composante

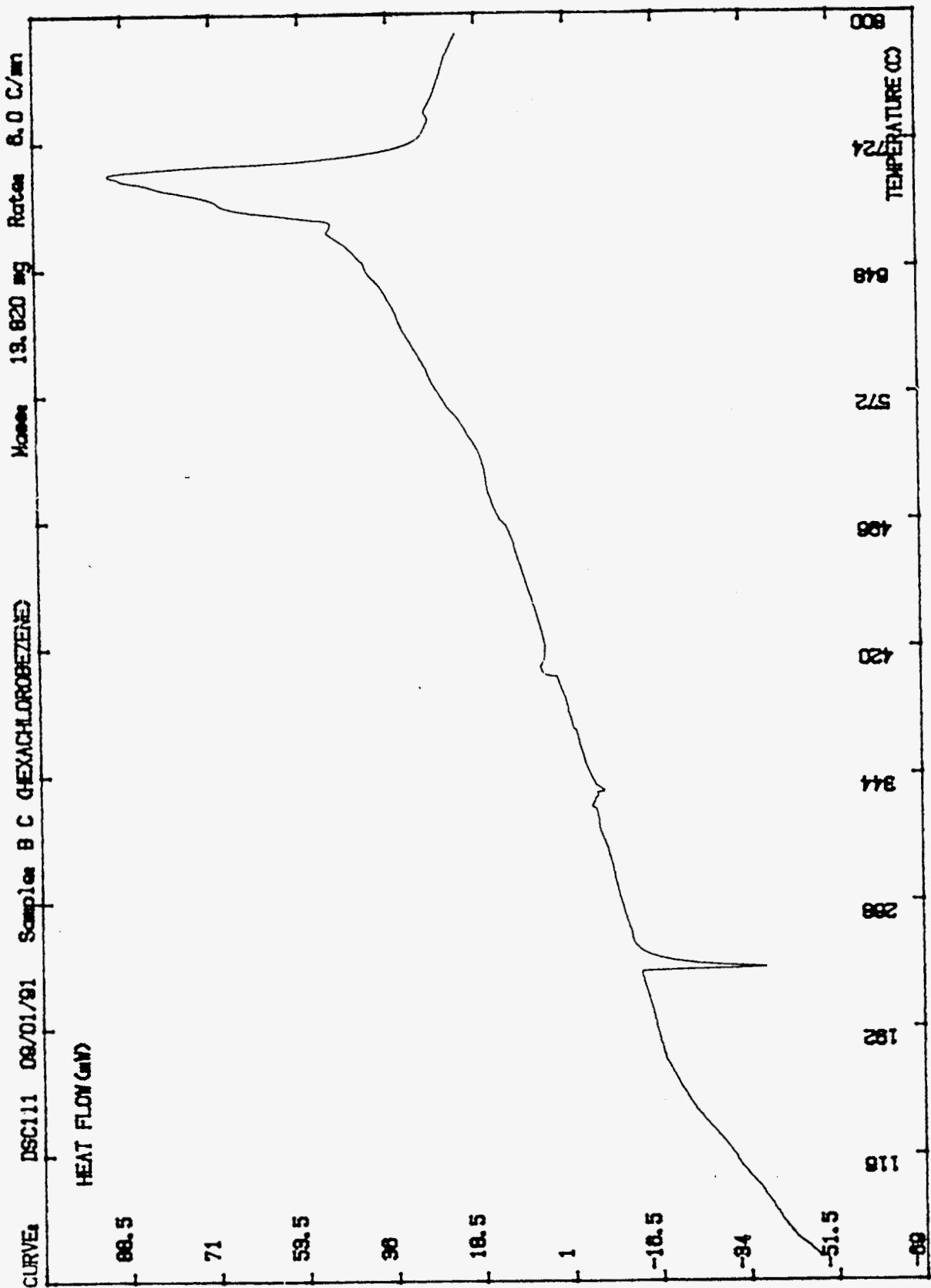


Figure III.3: Thermogramme de l'HCB en montée en température (6°C/min sous air)

On y remarque une première endotherme nette centrée à $\sim 228^\circ\text{C}$ qui correspond à la fusion du produit, ce qui est en bon accord avec les tables ($228,55^\circ\text{C}$). On repère ensuite un massif globalement exothermique situé entre 537 et 737°C . Ce massif est légèrement mieux résolu sous oxygène (figure A.1 en annexe II, p.v) et se déplace globalement vers les basses températures (intervalle $484 - 727^\circ\text{C}$; même vitesse de chauffe: 6 K/min).

En réalité il s'agit là de la résultante de processus assez vifs à la fois endo- et exothermiques comme le montre l'essai suivant:

Un échantillon a été placé sous air en *isotherme* à 570°C pendant $8 \text{ h } 20 \text{ min}$. Il a été ensuite refroidi et un programme de DSC classique à 6°C/min lui a été ensuite appliqué. La figure A.2 en annexe II, p.vi représente le thermogramme obtenu. Il met en évidence un processus fortement endothermique centré à 678°C . Le processus exothermique centré à 692°C a disparu. Quant à celui qui était détectable déjà sous oxygène sans traitement préalable en isotherme, centré à 743°C , il s'est accentué.

La réaction entre l'HCB et l'oxygène est loin d'être complète, car la masse d'HCB calculée pour la réaction stoechiométrique à partir du nombre de moles d'oxygène présentes dans le creuset (volume: $0,15 \text{ ml}$) devrait être de l'ordre de $0,06 \text{ mg}$ dans l'air et de $0,3 \text{ mg}$ dans l'oxygène pur. Ces quantités d'échantillon sont largement dépassées lors des essais réalisés avec la DSC111. Nous travaillons donc toujours en défaut d'oxygène.

Cette exploration permet donc de conclure que l'hexachlorobenzène subit des transformations complexes en atmosphère oxydante (bienqu'en large défaut d'oxygène¹) dans la zone de température comprise entre 490 et 750°C .

III.3.3.2 Expérience en quasi-absence d'oxygène

Pour compléter la série des essais sur la calorimétrie à balayage, on trouvera ci-joint (figure III.4, p. suivante) les quatre thermogrammes obtenus avec une masse d'environ 4 mg d'HCB soumise à une atmosphère non-oxydante (azote) avec une montée en température de 4°C/min (courbe A) et 2°C/min (courbes B,C,D) de 200 à 700°C .

Les petites capsules en INOX ont été purgées à l'azote en utilisant un sac à gants.

Comme dans toutes les courbes précédentes, le premier pic endothermique à 228°C représente le point de fusion; la forme du petit pic vers 325°C (une température proche du point d'ébullition de l'HCB) dépend apparemment de l'état du creuset: les creusets B et C étaient tout neufs tandis que ceux de A et D avaient déjà été utilisés et nettoyés.

¹Pour 1 mg d'HCB dans un volume de $150 \mu\text{l}$ d' O_2 on obtient, en supposant une combustion complète, un défaut minimal en oxygène d'un facteur 3.

Une explication hypothétique de l'exothermie des pics des courbes B et C pourrait résider dans la superposition d'une réaction fortement exothermique des gaz avec le creuset d'une part et de l'ébullition endothermique d'autre part.

A partir de 500°C, les phénomènes sont moins bien résolus. On constate une vague étalée menant à un massif exothermique situé entre 610 et 650°C. Celui-ci apparaît plus accentué sur la courbe A car la vitesse de chauffe était de 4°C/min alors qu'elle n'est que de 2°C/min dans les autres cas. Ce massif est suivi d'un pic endothermique étroit à 679°C. Il correspond parfaitement au même pic observé aussi à 679°C (figure A.2, annexe II, p.!!) et obtenu sous atmosphère oxydante.



Figure III.4: Thermogrammes DSC de l'HCB chauffé entre 200 et 700°C sous azote

III.3.4 Conclusion

Ces essais sous des atmosphères plus ou moins enrichies d'oxygène et en quasi-absence d'oxygène ont permis de retrouver le point de fusion de l'HCB cité dans la littérature.

En résumé, que l'on soit en présence d'oxygène ou non, la forme principale des courbes est représentée par un pic exothermique suivi d'un pic endothermique (plus développé sous azote) entre environ 575 et 730°C.

Après avoir ouvert plusieurs capsules en perçant deux petits trous, ou en coupant le bouchon à l'aide d'un tour, l'analyse par "*fluorescence X*"² des dépôts gris-noirs dissous dans le THF indique toujours la présence de fortes concentrations des éléments Cl, Cr, Fe, Ni et Mo. Ceci constitue la preuve indéniable de réactions du produit avec l'alliage métallique du creuset. L'attaque des métaux par le chlore étant généralement exothermique, ces réactions pourraient expliquer le massif exothermique observé entre 575 et 730°C.

En outre, par l'analyse des solides soumis à la "*diffraction des rayons X*"³, on a pu identifier des cristaux comme étant constitués de FeCl₂ (comparez le tableau A.3 avec le tableau A.4, en annexe VI, p. xxxv), soulignant la formation de chlorures lors de l'attaque du matériel des creusets par les gaz chauds.

III.4 DEGRADATION THERMIQUE EN MINI-AUTOCLAVE

Dans l'objectif de pouvoir travailler avec des masses d'HCB plus importantes qu'en DSC (de l'ordre de 50 mg) grâce au volume effectif plus grand (5,6 ml), nous avons fait des tests en mini-autoclave. Du fait de sa construction utilisant un bouchon à visser, ce type de réacteur permet de récupérer les produits de réaction. L'équipement d'accessoires en verre à l'intérieur du réacteur devrait limiter l'attaque des parois métalliques de la chambre.

III.4.1 Principe du montage

Les mini-autoclaves CIBA-GEIGY sont des petits réacteurs en acier inoxydable BN2 (Baseler Norm 2) schématisés dans la figure III.5. Ils sont démontables en trois parties: le couvercle, le corps et l'écrou de liaison. Le couvercle est muni d'un appendice cylindrique plongeant dans le creux du corps lorsque l'autoclave est fermée. Cet appendice est creux et

²Méthode brièvement présentée en annexe VI. Le liquide coloré est versé goutte à goutte au centre d'un filtre en papier sans cendre; après son séchage le filtre est soumis à l'analyse. L'appareil employé est un PV 900 de chez Philips.

³Méthode brièvement présentée en annexe VI.

permet le logement d'un thermocouple chargé de la mesure de la température à l'intérieur de la chambre de réaction.

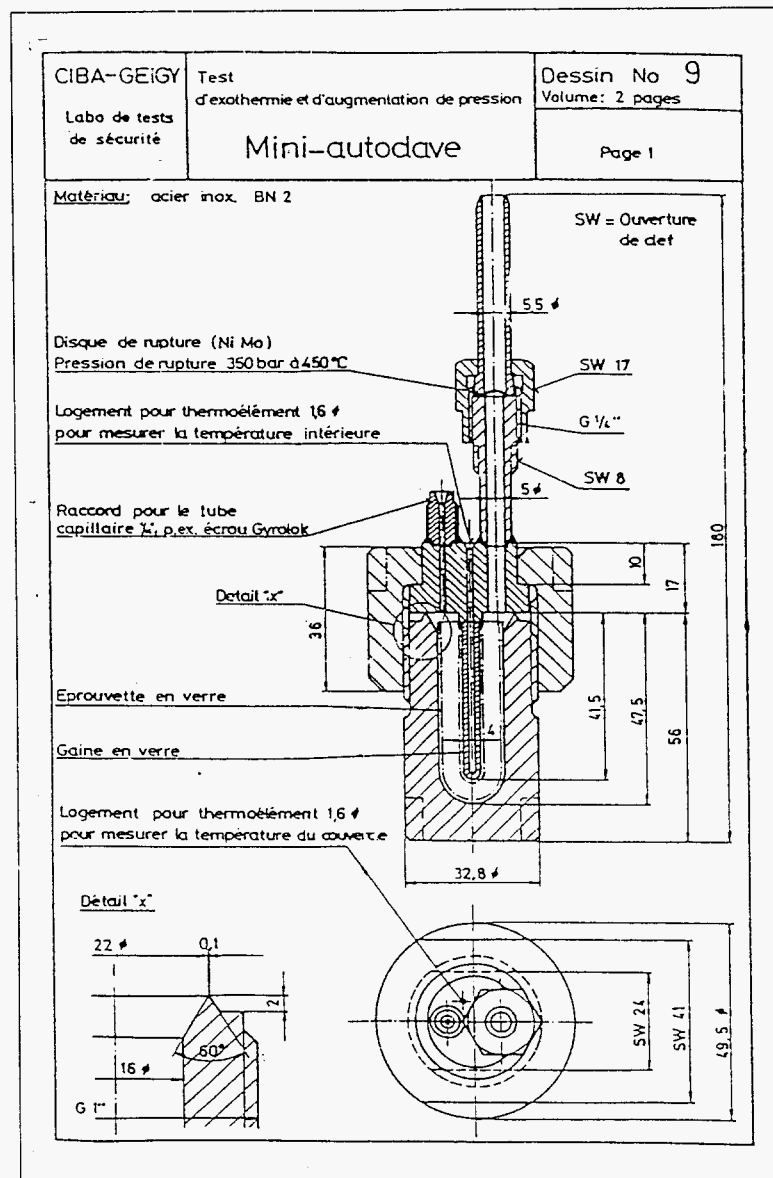


Figure III.5: Schéma de la mini-autoclave

Une ouverture d'un diamètre de 2,5 mm traversant le couvercle est surmontée d'une cheminée logeant un disque de rupture en alliage Nickel-Molybdène. Ce disque est taré pour céder à environ 35 MPa à 450°C, protégeant ainsi le mini-autoclave d'une surpression éventuelle.

Enfin un dernier orifice traversant également le couvercle permet normalement la mesure en continu de la pression interne du corps. Nous avons utilisé cette sortie, après l'avoir équipée d'une vanne, pour évacuer les gaz formés lors de la décomposition de l'HCB.

Le schéma de l'autoclave montre également l'éprouvette et la gaine en verre protégeant le corps et l'appendice métallique.

III.4.2 Mode opératoire

Les essais ont été effectués de la manière suivante:

50 mg d'HCB sont pesés dans l'éprouvette épousant le corps de l'autoclave. L'écrou est vissé très fermement après avoir enduit le pas de vis de pâte anti-grippante⁴. Le réacteur est ensuite placé horizontalement dans la zone isotherme d'un four électrique tubulaire préchauffé à une température de consigne de 695°C. Ceci mène à une température de 570°C à l'intérieur de la chambre de réaction mesurée à l'aide d'un thermocouple type K logé dans le tube appendice. En raison de la masse assez importante de la mini-autoclave, la montée en température est en moyenne 16 K/min. Le réacteur est exposé à la température de 570°C durant un laps de temps de 3 heures et 20 minutes (12000 s).

La sortie de gaz est fermée par la vanne jusqu'à la fin de la manipulation où les gaz sont relâchés dans un cylindre rempli d'eau à la fin de la manipulation.

III.4.3 Résultats

Nous avons effectué trois essais en mode isotherme sous air pour tester la faisabilité de dégradations de l'HCB dans une zone de température préalablement identifiée par DSC comme borne de température de dégradation commençante.

Bien que les parois de la chambre et du tube contenant le thermocouple étaient couverts par les accessoires en verre, les réactions des produits avec le métal de l'autoclave étaient inévitables comme les analyses des dépôts à l'intérieur par "fluorescence X" l'indiquent. On trouve le Fe, Mo, Cr, Ni et Cu.

Malgré l'utilisation de la graisse anti-grippante l'écrou n'a pu être ouvert qu'avec des efforts énormes à cause de la corrosion des surfaces métalliques même au niveau du pas de vis. Pendant cette action les accessoires en verre risquent d'être cassés.

Du fait de la quantité de gaz récupéré assez faible (environ 6 ml) et des réactions indésirables entre les produits de dégradation et l'autoclave, les gaz n'ont pas été soumis à une analyse détaillée.

⁴COPASLIP de Sofralep-Molyslip-France, résistant jusqu'à 1100°C.

III.5 COMBUSTION DE L'HCB EN BOMBE CALORIMETRIQUE

III.5.1 Principe de l'appareil

Le pouvoir calorifique, noté PC, d'un combustible est mesuré en le brûlant complètement et rapidement dans un milieu contrôlé.

La chaleur dégagée par cette combustion de l'unité de masse correspond à l'énergie de réaction et est proportionnelle au pouvoir calorifique⁵.

L'appareil AC-300 de LECO dont nous disposons, utilise une bombe stationnaire à haute pression (3,04 MPa (30 bar), V=0,303 l), remplie d'oxygène pur. Cette bombe contenant l'échantillon dans un petit creuset est environnée d'eau. La combustion déclenchée à l'aide d'un fil électrique (longueur 100 mm; alliage Chrome-Nickel) chauffe l'eau et le changement en température est mesuré par un thermomètre électronique avec une grande précision. Le microprocesseur intégré tient compte des flux de chaleur provenant éventuellement de l'extérieur de l'appareil. Considérant l'humidité, la teneur en azote et en soufre d'un échantillon préalablement introduites par l'opérateur, l'appareil calcule normalement le pouvoir calorifique *inférieur* (PCI; cf. note de bas de page).

III.5.2 Mode opératoire

Après la calibration de l'appareil à l'aide de pastilles étalon d'acide benzoïque suivant la procédure conseillée pour l'appareil, une quantité d'HCB comprise entre 0,1 et 0,7 g est pesée dans un petit creuset métallique rond d'un volume de quelques millilitres. L'intérieur du corps de la bombe est rincé avec de l'eau permutée; il en reste 1 ml au fond. Le fil électrique est fixé entre deux contacts métalliques de façon à ce qu'il touche la surface de l'échantillon contenu dans le creuset. Le couvercle de la bombe avec le porte échantillon et le fil est ensuite monté sur le corps et maintenu en position à l'aide de l'écrou de liaison.

A travers d'une soupape montée dans le couvercle, la bombe est remplie d'oxygène à 3,04 MPa. La bombe positionnée dans la chambre du calorimètre, un programme de mesure multi-étapes piloté par un microprocesseur est déclenché. A la fin du programme, le résultat de la mesure est imprimé. Avant de pouvoir rouvrir la bombe, les gaz à l'intérieur sont relâchés travers de la soupape.

⁵Il n'y a pas lieu de distinguer ici PCI et PCS puisque l'HCB ne contient pas d'hydrogène. Donc, nous parlons de PC simplement.

Pouvoir calorifique *inférieur* (PCI): l'eau formée est à l'état gazeux

Pouvoir calorifique *supérieur* (PCS): l'eau formée est à l'état liquide (chaleur de condensation prise en compte)

III.5.3 Résultats

Deux séries de six (série A) et de cinq (série B) échantillons d'HCB ont été passés dans l'appareil. Les résultats de la **série (A)** sont présentés dans le tableau suivant:

Tableau III.1: Résultats obtenus en calorimétrie (série A)

Essai	Masse d'HCB en g	pH (1ml) (papier pH)	PC en KJ/g
1	0,1180	2	10,467
2	0,2487	1,5	9,445
3	0,1568	1,5	11,023
4	0,3731	1	8,315
5	0,1986	1,5	9,006
6	0,3657	0,5	9,420

La moyenne des PCs est 9,613 kJ/g, l'écart type est 0,979kJ/g \cong 10%.

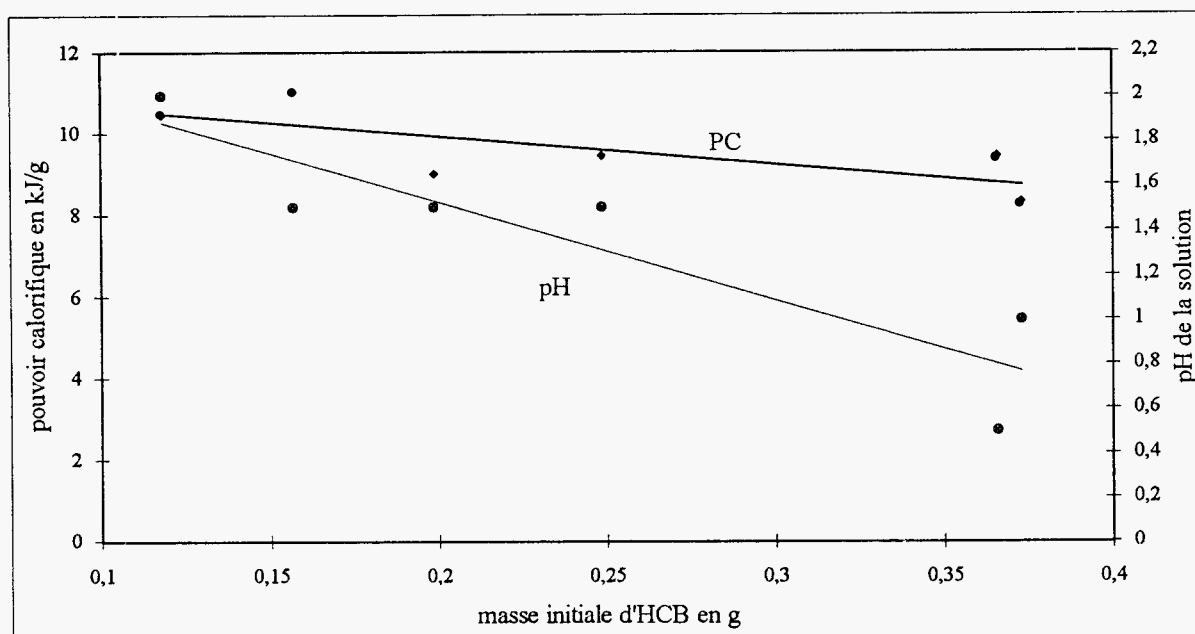


Figure III.6: PC et pH en fonction de la masse initiale d'HCB (série A)

Au vu de ces résultats deux constatations peuvent être faites :

- Une augmentation de la masse d'HCB diminue la valeur du pH.
- Selon ces valeurs expérimentales, une augmentation de la masse brûlée a tendance à diminuer légèrement le PC (le PC devrait être indépendant de la masse engagée!).

Une augmentation de la masse mène à une concentration plus élevée en chlore à l'intérieur de la bombe; la première constatation paraît alors logique, car avec la même quantité d'eau au fond de la bombe (1 ml), une quantité élevée en chlore déplace l'équilibre de dissolution du Cl_2 vers plus d'HCl.

En ce qui concerne la deuxième constatation, nous pensons pouvoir l'expliquer de la manière suivante:

Une attaque des surfaces métalliques à l'intérieur de la bombe par des produits agressifs formés, a pu être vérifiée par une analyse élémentaire en fluorescence X. L'eau colorée en vert après un essai contient principalement les éléments suivants:

Tableau III.2: Analyse de l'eau dans la bombe (valeurs en unité d'intensité; essai N°1)

Cl	228
Cr	75
Fe	150
Ni	109
Cu	24

Les métaux détectés correspondent aux quatre métaux les plus représentés dans l'alliage de la bombe:

Tableau III.3: Composition de l'alliage de la bombe (en %)

<i>Cr</i>	<i>19,35</i>	Mn	0,47
<i>Fe</i>	<i>41,25</i>	Mo	2,08
<i>Ni</i>	<i>33,26</i>	Si	0,34
<i>Cu</i>	<i>3,2</i>	P	0,022
C	0,02	S	0,001

La présence de chlorures a aussi été vérifiée par précipitation de AgCl en ajoutant aux solutions du nitrate d'argent.

Etant donné que la surface effective métallique de la bombe disponible pour une réaction avec les produits gazeux agressifs reste la même pour chaque masse initiale d'HCB, nous pouvons penser que, dans la gamme des masses d'HCB utilisées (entre 0,1 et 0,65 g), l'énergie dégagée attribuée à l'attaque du métal est à peu près constante. Il ne nous est pas possible de quantifier l'énergie apportée par ces réactions parasites. Mais en utilisant des masses initiales d'échantillon plus élevées, l'erreur relative commise par rapport à la valeur réelle du PC devrait être plus faible. Il convient donc de faire une deuxième série d'essais (*série B*):

Tableau III.4: Résultats obtenus en calorimétrie (série B)

Essai n°	masse d'HCB (g)	pH (31 ml)	quantité de H ₃ O ⁺ correspond. (mol)	PC en KJ/kg
1	0,35	2,57	8,3 · 10 ⁻⁵	8,6202
2	0,631	1,99	3,1 · 10 ⁻⁴	9,141
3	0,408	2,22	1,8 · 10 ⁻⁴	9,8783
4	0,428	2,24	1,7 · 10 ⁻⁴	9,1946
5	0,413	2,30	1,5 · 10 ⁻⁴	8,9225

Après chaque essai la bombe a été rincée avec 30 ml d'eau permutée ce qui mène à un volume de 31 ml ensemble avec l'eau mise dans la bombe au départ. Les valeurs du pH ont été mesurées à l'aide d'un pH-mètre METROHM 691 utilisant une électrode en verre.

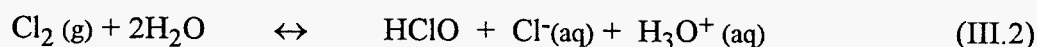
La valeur moyenne du PC et l'écart-type sont pour cette série:

moyenne : 9,1513 kJ/g = 2606,19 kJ/mol écart-type : 0,4159 kJ/g (≅ 4,5 %)
--

III.5.3.1 Influence de la formation d'acide chlorhydrique

En dégradant un produit chloré dans la bombe en présence d'eau, un équilibre s'établit entre le chlore libre et l'acide chlorhydrique.

Il s'agit de l'équilibre de dismutation du chlore en solution:



La présence de l'acide chlorhydrique explique la diminution du pH de 7 à environ 2 de l'eau récupérée. Pour la valeur la plus basse de pH (tableau III.4, essai 2) le nombre de moles de chlore sous forme de Cl^- ne représente que 2,3 % du nombre d'atomes de chlore présents dans l'HCB initial. De plus, pour cet essai ($3,1 \cdot 10^{-4}$ moles d' H^+), l'énergie dégagée par la dismutation suivant la réaction précédente est de l'ordre de $5,72 \cdot 10^{-4}$ kJ/mol⁶, valeur très faible et donc négligeable devant la valeur du PC mesurée. Dans nos conditions de travail la formation d'acide chlorhydrique n'a donc pas d'influence sur la mesure du PC de l'HCB.

III.5.3.2 Vérification du type de réaction de combustion

Le type de réaction ayant lieu dans le calorimètre a pu être vérifié grâce à une analyse des gaz à l'aide de tubes DRÄGER⁷.

Suite à un essai de combustion d'HCB dans la bombe du calorimètre, une partie (3 l) des gaz a été détendue dans un sac en Kevlar (cf. figure III.7) d'où ils ont été poussés à un débit modéré à travers un tube DRÄGER spécifique du Cl_2 ou du phosgène.

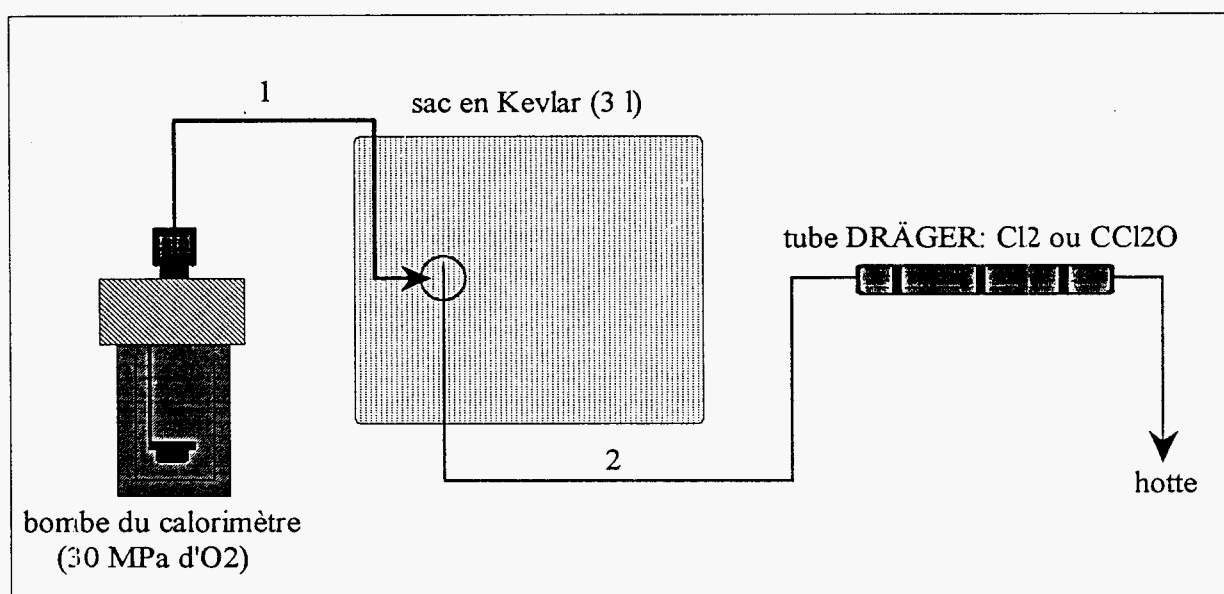


Figure III.7: Analyse des gaz dans la bombe calorifique par tube DRÄGER

La limite inférieure de concentration en phosgène détectable était 0,25 ppm dans un volume de 500 cm^3 , et 50 ppm en chlore dans 100 cm^3 . En faisant deux essais pour chacune des deux espèces, on n'a pas mis en évidence la présence de COCl_2 dans les gaz de combustion, mais une concentration importante en chlore qui se manifestait par une coloration immédiate du réactif à l'intérieur du tube.

⁶Calcul fait à l'aide du logiciel "HSC Chemistry" dont nous disposons au laboratoire.

⁷Tube "Phosgen 0,25/b" et "Chlor 50/a"

En ce qui concerne la détection du chlore, il faut tenir compte du fait que le réactif dans le tube utilisé est plus sensible au ClO_2 qu'au Cl_2 . Pour confirmer la présence du chlore élémentaire dans les gaz de combustion, nous avons fait un calcul basé sur la minimisation de l'enthalpie libre à l'équilibre thermodynamique en respectant les conditions dans la bombe.

En remplissant la bombe (0,3 l) avec 2,93 MPa d'oxygène pur en supplément à la pression atmosphérique (21 %, O_2 , 79 %, N_2), on obtient 11,6g d' O_2 et 0,27g de N_2 . La masse d'HCB était fixé à 0,4g. En faisant la simulation à une température de 300K on a trouvé les fractions molaires suivantes :

$$\text{CO}_2 : 2,22 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Cl}_2 : 1,11 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{N}_2 : 2,59 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{O}_2 : 9,40 \cdot 10^{-1}$$

Les fractions molaires du ClO_2 et du COCl_2 sont inférieures à la limite de 10^{-9} . Ces résultats de calcul nous indiquent que, thermodynamiquement, la formation du dioxyde de chlore et du phosgène est défavorisée par rapport à la formation du chlore libre dans les conditions de travail du calorimètre. D'autre part, les résultats expérimentaux sont bien en accord avec les résultats théoriques.

III.5.4 Conclusion

La mesure expérimentale du pouvoir calorifique de l'HCB a mené à une valeur moyenne de 2506,19 kJ/mol (9,151 kJ/g). La répétabilité de ces mesures est caractérisée par un écart-type de 4,5 %.

Il faut tenir compte de l'existence de réactions parasites de l'atmosphère corrosive avec le matériel de la bombe. Pour éviter ces phénomènes il faudrait utiliser une bombe disposant d'une couche protectrice en platine ou en tantale.

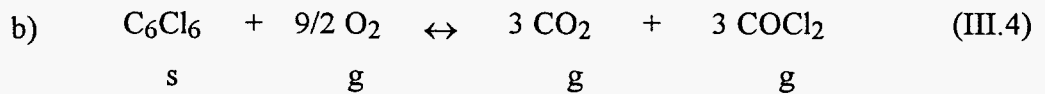
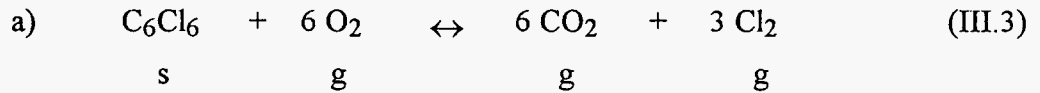
Un autre problème au niveau des corrections consiste en l'incertitude sur l'état des produits formés. Par exemple la partie du CO_2 soluble dans l'eau n'est pas connue.

III.5.5 Aspects théoriques du pouvoir calorifique de l'HCB

La question traitée est de connaître quels sont en théorie les produits thermodynamiquement stables à 25°C après une réaction complète de l'HCB dans la bombe de l'appareil sous environ 3,04 MPa d'oxygène.

III.5.5.1 Calcul de l'énergie libre

Lors de la combustion de l'HCB dans la bombe, deux réactions sont probables:



Pour savoir laquelle des deux réactions est la plus probable, nous calculons l'enthalpie libre de GIBBS des réactions en utilisant un programme en BASIC appelé "ENTHALPIE1".

Ce programme nous permet de calculer l'enthalpie libre en fonction de la température. Il utilise les formules thermodynamiques consignées ci-dessous pour calculer la chaleur spécifique, l'enthalpie et l'entropie d'une espèce en fonction de la température à partir des coefficients "a" donnés dans les tables de JANAF [142] (III.5 - III.7):

$$\frac{C_P^0}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4$$

$$\frac{H_T^0}{R \cdot T} = a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_6}{T}$$

$$\frac{S_T^0}{R} = a_1 \cdot \ln T + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{2} \cdot T^2 + \frac{a_4}{3} \cdot T^3 + \frac{a_5}{4} \cdot T^4 + a_7$$

Ensuite, l'enthalpie libre est donnée par l'équation de GIBBS-HELMHOLTZ à une certaine température:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{(III.8)}$$

A 25°C (P= 3,04 MPa), nous obtenons pour les valeurs thermodynamiques corrigés de l'HCB:

$$\text{réaction a)} \quad \Delta G = -2411,30 \text{ kJ/mol,}$$

$$\text{réaction b)} \quad \Delta G = -1845,79 \text{ kJ/mol.}$$

Le signe négatif des deux valeurs indique qu'il s'agit de réactions spontanées. La réaction a) est plus probable que la b) parce que son enthalpie libre est plus négative (minimisation de l'enthalpie libre).

Dans nos calculs il faut tenir compte de l'augmentation en pression à cause de la formation de gaz. Pour être plus précis il faudra alors calculer l'énergie libre à température et volume constant selon:

$$\Delta F = \Delta G - V \cdot \Delta P \quad (\text{III.9})$$

Le volume de la bombe étant 0,3l, les valeurs de l'énergie libre deviennent à 25°C pour une mole d'HCB (les gaz pris comme gaz parfaits):

$$\text{a) } \Delta F = \Delta G - V \cdot \Delta P = -2411,30 - 7,32 = -2416,32 \text{ kJ/mol,}$$

$$\text{b) } \Delta F = \Delta G - V \cdot \Delta P = -1845,79 - 3,72 = -1849,51 \text{ kJ/mol.}$$

Ces calculs démontrent que, thermodynamiquement, la réaction a) (formation de chlore libre au lieu de phosgène) est favorisée.

III.5.5.2 Comparaison avec la littérature

Dans la littérature nous trouvons différentes valeurs pour la chaleur de combustion⁸ de l'HCB (20°C):

$$-2361,09 \pm 0,7 \text{ kJ/mol [145],}$$

$$-2373,96 \pm 5,15 \text{ kJ/mol (CRC-Handbook) et}$$

$$-2131,18 \text{ kJ/mol (Ullmann, vol. A6, 1986).}$$

Nous pensons, qu'en raison de la méthode sophistiquée appliquée par PLATONOV et SIMULIN (1983, [145]), la première des trois valeurs est la plus correcte.

Ces auteurs ont utilisé un calorimètre à bombe rotative permettant de réduire plus facilement le chlore libre en acide à l'aide de la présence d'un réactif réducteur (As_2O_3) à l'intérieur de la bombe. Grâce au mouvement de la bombe, l'équilibre entre la solution et les produits gazeux est également atteint plus rapidement et la solution est homogène. Une couche protectrice en Platine empêche l'attaque du métal par les produits agressifs. Des nombreuses corrections sont faites tenant en compte les réactions secondaires comme l'oxydation du As_2O_3 etc...

⁸Le pouvoir calorifique d'un composé porte normalement le signe positif; la chaleur dégagée d'une combustion porte, par convention, le signe négatif.

A titre d'explication, nous avons tracé le PC des benzènes en fonction du degré de leur chloration. Le graphe met bien en évidence l'effet de diminution de la chaleur dégagée lors de la combustion d'un hydrocarbure suite à la présence d'halogènes.

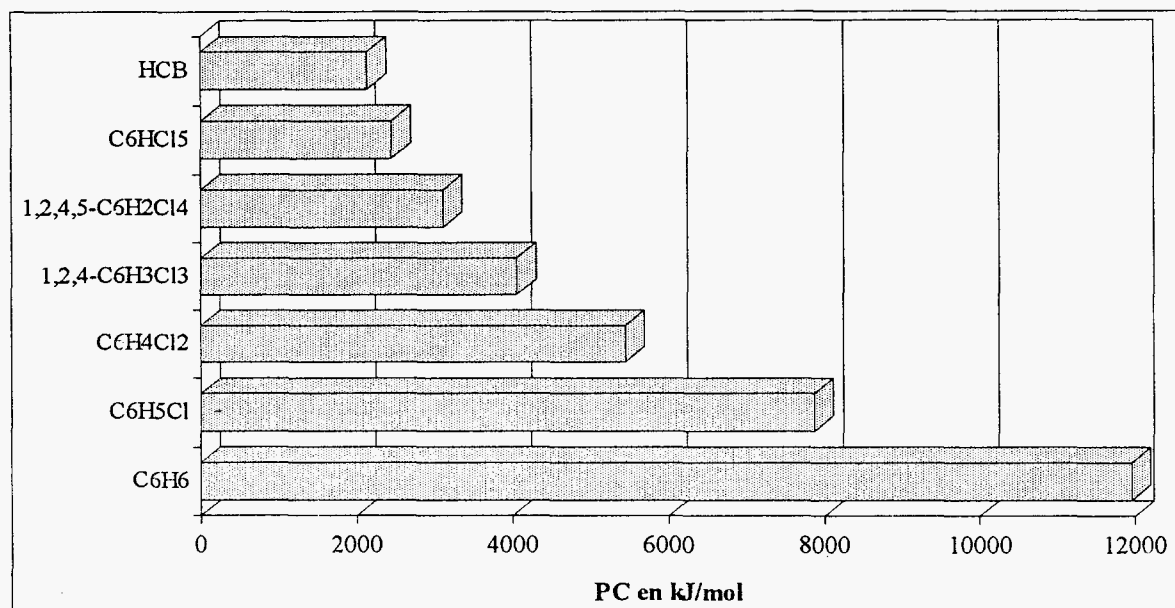


Figure III.8: Influence du taux de chlore sur le pouvoir calorifique des benzènes (valeurs de BRUNNER, 1989, [II.12])

III.5.6 Conclusion

Concernant le pouvoir calorifique de l'HCB, les valeurs expérimentales ont été comparées avec les valeurs théoriques. Nous notons un écart de 7,8% entre la moyenne des expériences (série B) et la valeur théorique calculée:

Expérience:	-2606,19 kJ/mol (moyenne série B)
calcul théorique:	-2416,32 kJ/mol,
[145]:	-2361,09 kJ/mol.

Par rapport à une valeur considérée comme fiable trouvée par PLATONOV et SIMULIN, l'écart du PC expérimental est encore plus élevé: 10,3%. Nous attribuons ces différences au fait qu'avec notre calorimètre, contrairement à l'appareil des auteurs préalablement cités, il est impossible de supprimer les réactions des produit de décomposition avec la matériel de la bombe. Ces réactions parasites sont exothermiques, de sorte que la chaleur dégagée par elles s'ajoutent au PC réel de l'HCB. Par ailleurs, une deuxième raison consiste peut être en la pureté disponible plus élevée du produit utilisé par ces auteurs (99,9% par rapport à 99%).

consiste peut être en la pureté disponible plus élevée du produit utilisé par ces auteurs (99,9% par rapport à 99%).

Non seulement les essais sur la détection du chlore et du phosgène à l'aide des tubes DRÄGER, mais aussi les calculs théoriques à l'équilibre thermodynamique ont montré que la combustion de l'HCB forme du dioxyde de carbone et du chlore au lieu de donner du dioxyde de carbone et du phosgène. Le dioxyde de chlore n'est également pas stable.

III.6 CONCLUSION DU CHAPITRE

Les tests réalisés sur les trois types différents de réacteurs métalliques ont permis d'en tirer plusieurs renseignements importants pour notre étude sur la dégradation de l'HCB :

- Nous avons constaté, lors des essais par DSC, l'apparition des premières réactions de l'HCB dans une plage de température comprise entre 500°C et 600°C environ.

- L'inconvénient majeur des trois techniques présentées consiste en la présence de réactions parasites du produit avec les parois métalliques des réacteurs. Ce phénomène a été vérifié par des analyses en fluorescence X et en rayons X. Les alliages INOX ne sont donc pas suffisamment résistants aux produits agressifs de décomposition de l'HCB. Il convient de travailler dans des réacteurs en quartz.

- De plus, il est fort possible que le contact entre l'HCB et les métaux se traduise par des effets catalytiques. Un abaissement de la température de décomposition commençante peut en être le reflet.

- On pourra aussi reprocher à la DSC111 et à l'autoclave leur limitation en volume (se traduisant par un défaut d'oxygène), en température maximale autorisée et en montée en température dû à l'inertie thermique des capsules métalliques.

L'étude réalisée en calorimétrie à bombe stationnaire a montré la faisabilité de la combustion complète de l'HCB sous forte pression d'oxygène. Comme nous l'avons démontré expérimentalement et théoriquement, cette combustion résulte en la formation de dioxyde de carbone et de chlore libre. Le calorimètre, dont nous disposons au laboratoire, ne permet pas de tenir en compte ou de supprimer tout les effets secondaires influençant la mesure du PC. Il en résulte un écart d'environ 10% entre notre valeur et celle présentée dans une source de référence [145].

Dans la suite de ce travail, en égard aux nombreux problèmes expérimentaux posés, ces techniques ont été abandonnées. Nous utilisons donc, comme décrit dans le chapitre suivant,

CHAPITRE IV

Dégradation de l'HCB en réacteur dynamique

IV.1 INTRODUCTION

D'après les expériences décrites dans le chapitre précédent, nous pouvons en déduire les exigences suivantes pour l'appareillage expérimental à concevoir en vue d'une étude plus approfondie de la décomposition de l'HCB:

- Lorsque des temps de séjour des gaz de l'ordre quelques secondes sont envisagés, les températures de réaction doivent être largement supérieures à 800°C.
- Les réacteurs doivent être composés de matériaux réfractaires résistants d'une part aux températures élevées (>800°C) et d'autre part aux produits corrosifs de décomposition.
- Le montage doit permettre d'influencer et de contrôler le temps de séjour des gaz (dans une gamme de plusieurs secondes) et la composition de l'atmosphère de réaction.
- Finalement les produits de réaction doivent être facilement récupérables d'une façon quantitative.

Afin de correspondre au mieux aux exigences précédemment décrites, nous avons opté pour l'utilisation d'un réacteur tubulaire en quartz chauffé à l'aide d'un four électrique¹.

IV.2 DESCRIPTION DE L'ENSEMBLE EXPERIMENTAL

L'équipement schématisé à titre d'exemple dans la figure IV.1² consiste en un tube en quartz. Ce tube faisant office de réacteur traverse deux³ fours tubulaires chauffés par des résistances électriques. Les deux fours sont pilotés par des régulateurs couplés à une unité de puissance. La mesure de température est assurée par des thermocouples de type Chromel-Alumel: dans le cas du premier four, le thermocouple est positionné à 16 cm à l'intérieur du four dans la cavité entre le réacteur et le tube en alumine. Quant au deuxième four, le

¹Nous avons également pensé à la destruction de l'HCB à l'aide d'un réacteur LASER disponible au laboratoire; étant donné que l'absorption du composé à la longueur d'onde des LASER CO₂ (10,6 μm = 943 cm⁻¹) est très faible, nous avons abandonné cette technique. De plus, les produits corrosifs de décomposition risquent d'attaquer le réacteur.

²Le schéma décrit le montage qui a été utilisé pour les mesures des oxydes de carbone lors de essais de pyrolyse oxydante de l'HCB. Ce montage a été légèrement modifié lors des autres types d'expériences, comme nous le précisons dans le texte.

³Signalons ici que des tests réalisés en utilisant un seul four ont révélé les problèmes suivants:

a) Si l'HCB est chauffé à des températures supérieures à environ 600°C, des attaques considérables de la nacelle en Nickel utilisée pour l'introduction de l'échantillon se manifestent.

b) Même à haute température (>1000°C) les taux maximaux de dégradation de l'HCB sont trop faibles à cause de la zone de réaction trop courte disponible dans un seul four (<10cm).

Nous avons donc opté pour une solution permettant de découpler la phase de volatilisation (à environ 340°C dans un premier four) de celle de la dégradation dans une zone de réaction plus longue (~20cm).

thermocouple gainé est intégré dans une position fixe au milieu du four à l'extérieur du tube en alumine.

Des cônes rodés mâles et femelles permettent d'adapter aux deux bouts des pièces en Pyrex (entrée et sortie du réacteur).

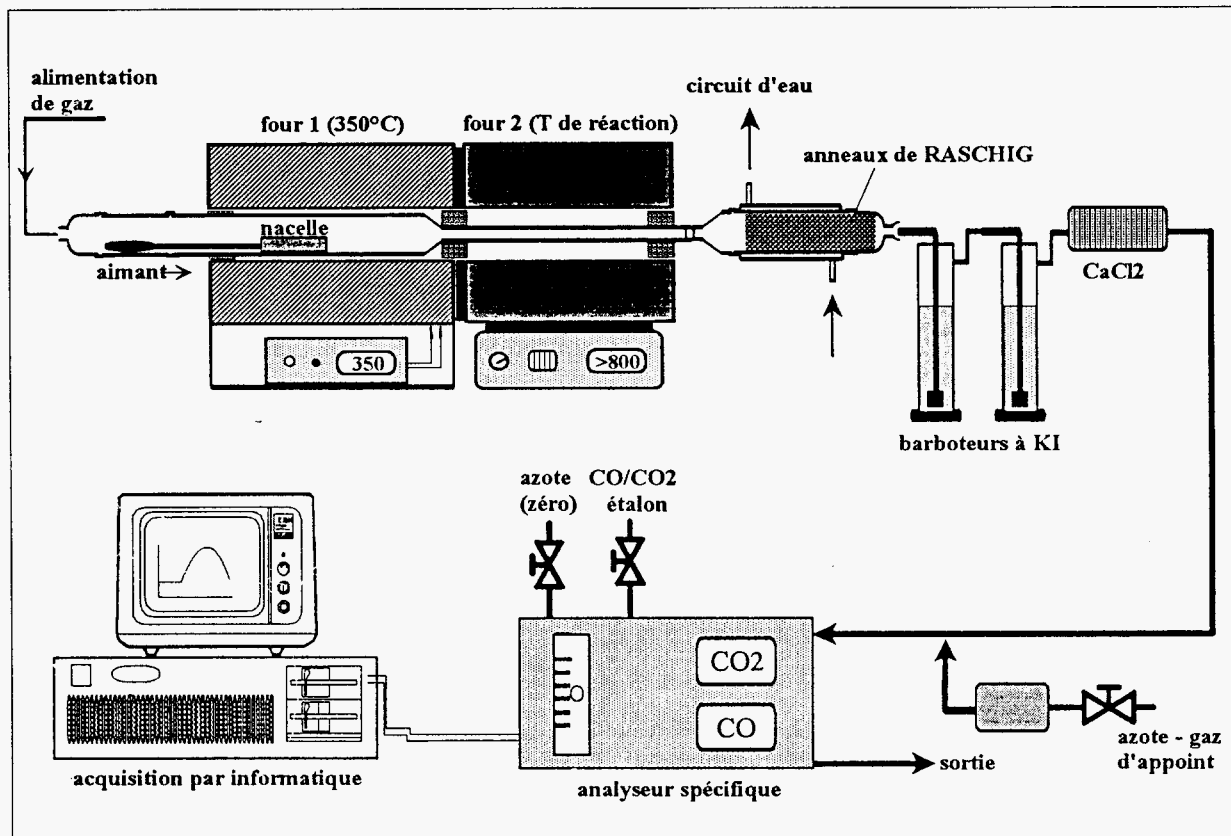


Figure IV.1: Montage expérimental type comme il est utilisé pour les expériences de pyrolyse et de pyrolyse oxydante de l'HCB

Pour introduire l'échantillon d'HCB dans la zone chaude du réacteur, plusieurs méthodes ont été essayées:

La technique qui consistait à amener le four préchauffé à la température choisie au dessus de l'échantillon demandait plusieurs minutes comme nous l'avons vérifié, pour que la nacelle et son contenu aient atteint la bonne température. Ceci est essentiellement dû à la grande capacité calorifique du réacteur. Nous avons donc procédé de la manière suivante: une nacelle en Nickel contenant la quantité d'HCB souhaitée est rendue solidaire d'une tige longue en Pyrex et munie d'un aimant. Elle est d'abord maintenue à l'extérieur de la zone chaude. A l'aide des deux fours électriques le réacteur est chauffé jusqu'aux points désirés. Un aimant extérieur permet alors, sans ouvrir le dispositif, d'amener la nacelle en position dans le four 1. Cette technique utilisée pour la plupart des expériences est équivalente à celle consistant à utiliser une tige prolongée (privée de l'aimant) dont l'extrémité sort de la partie entrée du réacteur. L'étanchéité est garantie par l'utilisation d'une vanne Torion permettant de déplacer la tige et donc de positionner la nacelle à l'endroit choisi.

Des expériences tests ont consisté à munir la nacelle d'un thermocouple de type K et à enregistrer la montée en température de l'échantillon; nous détaillerons ces tests dans le paragraphe sur la modélisation de l'évaporation de l'HCB.

IV.2.1 Alimentation du gaz vecteur

L'entrée du gaz vecteur fourni par des bouteilles (air, azote, oxygène) se fait de la manière suivante (cf. figure suivante): La pression en amont des débitmètres massiques⁴ de chez Rosemount, utilisés pour régler et stabiliser avec précision les débits à la valeur souhaitée, est maintenue à $2 \cdot 10^5$ Pa à l'aide d'un détendeur au niveau des bouteilles. Le courant gazeux sortant du débitmètre à pression voisine de l'ambiante traverse ensuite un clapet anti-retour et un mélangeur permettant d'homogénéiser les composants dans le cas de plusieurs gaz. En fonction des qualités des gaz utilisés, différents pièges desséchants sont installés entre le mélangeur et l'entrée du réacteur: un barboteur rempli de silicagel, de CaCl_2 ou de P_2O_5 ou un piège froid composé d'un serpentín en Inox plongeant dans un dewar rempli d'azote liquide. Le raccord de la partie d'alimentation avec le réacteur se fait par un raccord à pince (Rotulex 13/5 avec joint en Téflon).

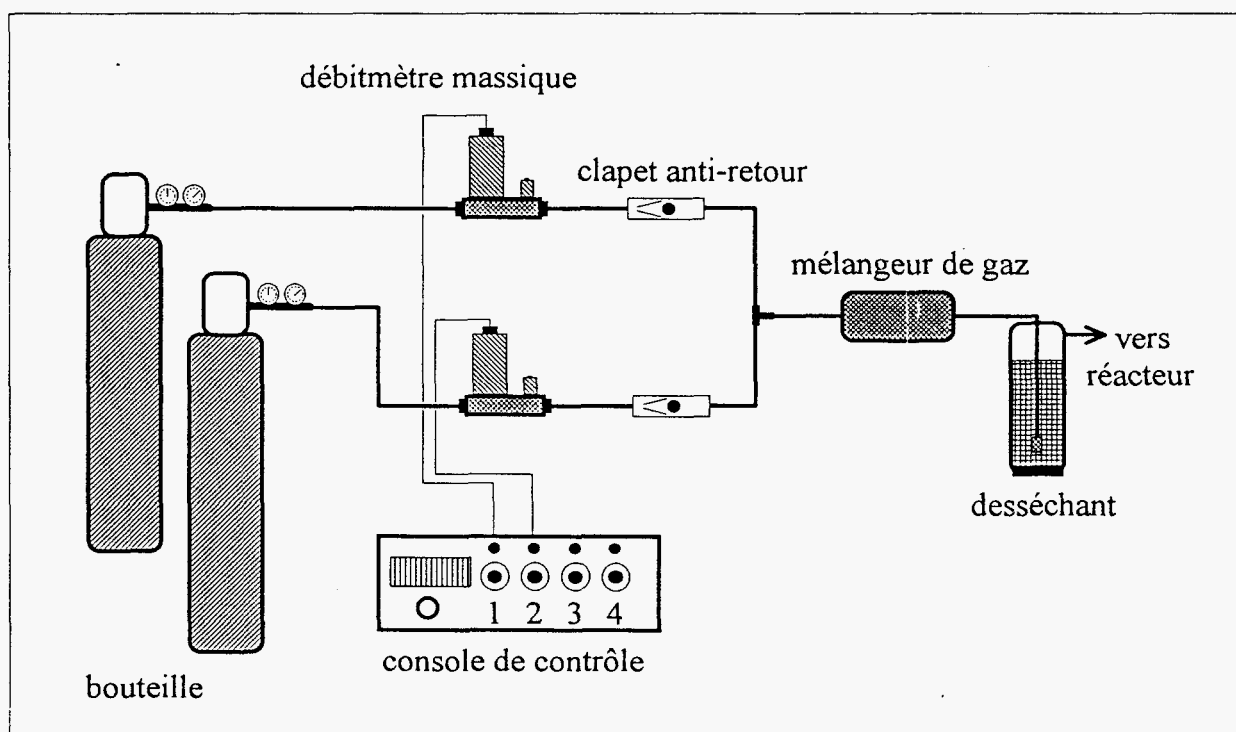


Figure IV.2: Schéma de l'alimentation de gaz en amont du réacteur

⁴La régulation des débitmètres est basée sur le refroidissement d'une résistance électrique en fonction de la capacité calorifique du gaz, pour lequel l'appareil a été étalonné. Tenant en compte la valeur de cible imposée par l'opérateur à l'aide d'une console de contrôle, la régulation agit sur la position d'une vanne électromagnétique jusqu'à ce que le débit souhaité soit trouvé.

IV.2.2 Réacteurs utilisés et profil thermique

IV.2.2.1 Choix des réacteurs

L'un des paramètres les plus importants pour l'étude de l'incinération est le temps de séjour. Le système d'entraînement de vapeurs d'HCB par un flux de gaz que nous avons choisi, rend la richesse du mélange obtenu fonction du débit de gaz vecteur. Il est donc exclu de faire varier les temps de contact en variant les débits. Pour parvenir à obtenir des temps de séjour variés nous avons donc réalisé des réacteurs de longueur variable.

Pour les essais de *pyrolyse simple* nous utilisons le réacteur droit d'un diamètre intérieur de 28 mm (cf. figure IV.3: premier réacteur). Les temps de séjour moyens des gaz chauds dans la zone de réaction (longueur: 20 cm, cf. profil thermique de l'installation) sont de l'ordre de 6 à 12 s, temps nécessaire pour obtenir des taux de dégradations d'HCB quasi totaux à 1200°C comme nous le verrons plus tard.

En présence d'oxygène, l'efficacité de décomposition est beaucoup plus élevée et les temps de séjour peuvent être plus courts. Le deuxième réacteur illustré sur la figure IV.3 consiste en deux parties: la zone d'évaporation d'HCB (diam. interne: 28 mm) et la zone de réaction possédant un diamètre interne de 6 mm. Le rétrécissement du tube abaisse le temps de passage des gaz chauds dans la zone de réaction à environ 0,5 s. A la sortie du tube, nous avons prévu un adaptateur en Pyrex pour revenir au rodage 34/35, ce qui permet d'utiliser la même verrerie en aval du réacteur comme dans le cas du réacteur de pyrolyse simple.

Pour estimer les temps de séjour convenables de deux réacteurs supplémentaires de pyrolyse oxydante, nous avons fait les calculs suivants⁵:

Le volume nécessaire d'un réacteur à écoulement piston pour obtenir un taux de conversion donné τ d'un composant i est décrit par l'expression VI.6 de la page 220. Admettons que la dégradation de l'HCB soit une réaction d'ordre un. Il en suit alors l'expression suivante:

$$v = a \cdot l = \frac{D_V}{k} \cdot \int_0^{\tau} \frac{1}{1 - \tau} d\tau = -\frac{D_V}{k} \cdot \ln(1 - \tau) \quad (\text{IV.1})$$

avec

- v = volume du réacteur en m^3 ,
- a = section du réacteur en m^2 ,
- l = longueur du réacteur en m ,
- k = constante de vitesse en s^{-1} ,
- D_V = flux volumique total en m^3/s entrant dans le réacteur.

⁵Le calcul sera présenté d'une façon plus détaillée dans le chapitre VI, page 220.

Si le taux de conversion pour une longueur l_1 d'un réacteur est connu, la longueur nécessaire l_2 d'un autre réacteur peut être calculée pour atteindre un taux de conversion imposé:

$$l_2 = l_1 \cdot \frac{\ln(1 - \tau_2)}{\ln(1 - \tau_1)} \quad (\text{IV.2.})$$

Si la vitesse de réaction de l'HCB est de l'ordre deux, le même calcul mène à la relation suivante:

$$l_2 = l_1 \cdot \frac{\tau_2 \cdot \ln(1 - \tau_1)}{\tau_1 \cdot \ln(1 - \tau_1)} \quad (\text{IV.3.})$$

Basé sur un taux de conversion réaliste estimé à $\tau = 0,6$ pour le réacteur rétréci droit, nous obtenons les valeurs suivantes des facteurs l_2/l_1 pour des réacteurs à temps de séjour élevé:

Tableau IV.1

τ_1 réacteur droit	τ_2 (imposé)	ordre 1 facteur d'après (IV.2)	ordre 2 facteur d'après (IV.3)
0,6	0,8	1,75	2,66
0,6	0,99	5,02	99

Afin d'atteindre un taux de conversion de 0,99 il faudrait donc augmenter la longueur du parcours des gaz dans la zone chaude d'un facteur 5,02, s'il s'agit d'une réaction d'ordre un.

Il nous a paru utile et réalisable de choisir des facteurs de l'ordre 3 et 10 en admettant que l'ordre réel de la réaction soit entre 1 et 2. D'après le profil thermique du four tubulaire la zone isotherme de réaction mesure à peu près 20 cm. Pour augmenter le temps de séjour d'un facteur 3, il faudra alors un réacteur de 60 cm de long dans la zone de 20 cm, respectivement 200 cm pour arriver à un facteur 10. Les deux réacteurs en quartz à 6 et à 20 spires schématisés sur la figure suivante ont donc été fabriqués.

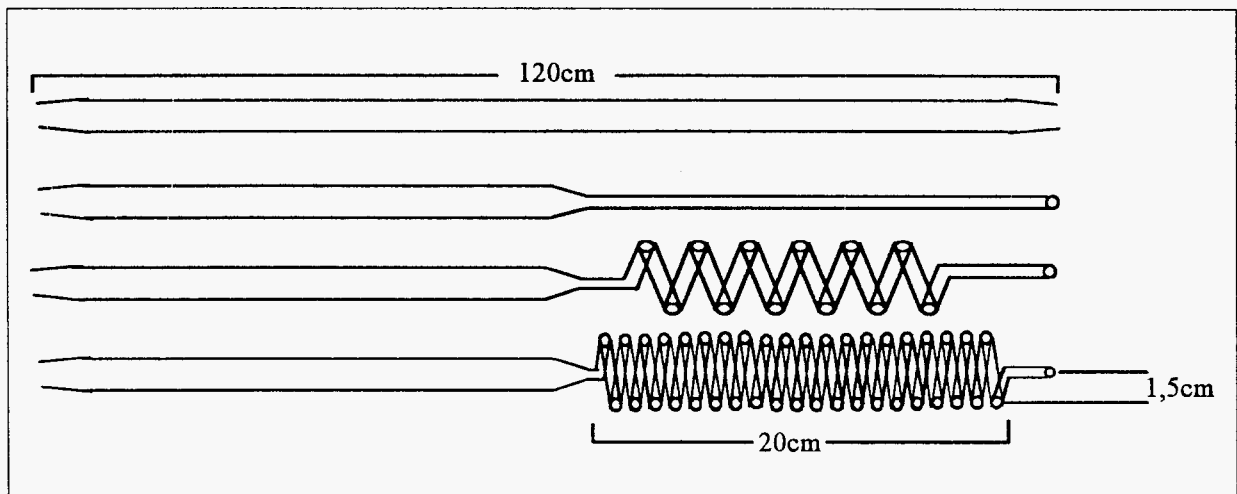


Figure IV.3: Réacteurs tubulaires en quartz⁶ (diam. int. en zone de réaction: 28 et 4 mm)

IV.2.2.1.1 Comparaison du temps de passage

La fabrication des réacteurs à spires s'avérait très difficile à cause du point de fusion élevé du quartz. En formant les spires le tube initialement rond s'est légèrement aplati de sorte que sa section a diminué. Ceci provoque une augmentation de la vitesse des gaz qui traversent le réacteur. La figure suivante permet de comparer les temps de passage de l'azote nécessaires pour passer 20 cm du réacteur droit et du réacteur à 20 spires. Les temps ont été chronométrés à l'aide de bulles de savon.

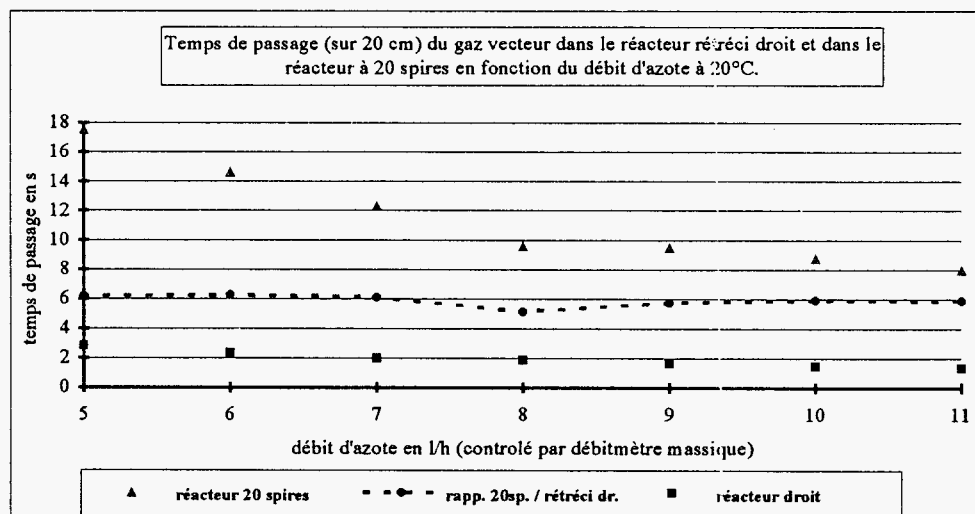


Figure IV.4

⁶Remarque sur l'effet de paroi

Lors de l'étude bibliographique sur la dégradation de composés organochlorés nous n'avons pas trouvé d'information précise sur l'effet éventuel de parois dans le contexte de l'utilisation d'un réacteur en quartz. - L'état de surface des tubes en quartz évoluant très peu au fil de nos essais, nous pensons que l'influence "apparente" de ce phénomène est suffisamment faible pour pouvoir être négligée.

(effet de paroi: phénomène d'adsorption-désorption sur la surface du réacteur favorisant l'apparition ou la disparition de composés ou de radicaux)

On peut constater que suite à une déformation du tube lors de la fabrication des spires le facteur d'augmentation du temps de séjour initialement envisagé (facteur=10) n'a pas pu être atteint. Le facteur réel est de l'ordre de 6 dans le cas du réacteur à 20 spires et 1,8 dans le cas de celui à 6 spires. Nous pouvons donc choisir des temps de séjour des gaz de quelques secondes habituellement recommandés dans les installations d'incinération. A titre d'exemple, le tableau suivant contient les temps de séjour respectifs des gaz dans les quatre réacteurs à un débit d'entrée (20°C) de 8 l/h et une température de la zone de réaction de 900 et de 1200°C:

Tableau IV.2: Comparaison des temps de séjour des différents réacteurs (calcul avec un débit d'entrée de 8 l/h à 20°C)

	réacteur droit	r. à 20 spires	r. à 6 spires	r. rétréci droit
900°C	12,72 s	3,50 s	1,05 s	0,58 s
1200°C	10,13 s	2,79 s	0,83 s	0,46 s

IV.2.2.2 Profil thermique du réacteur

La température du gaz vecteur a été mesurée et enregistrée le long de l'axe central du réacteur à l'aide d'un thermocouple type K (Chromel-Alumel; de diamètre 0,5 mm) relié à un enregistreur. Lors de chaque changement de position du thermocouple (pas de 1 ou 2 cm), la température a été prise après stabilisation. La figure suivante montre le profil de température à l'intérieur du réacteur fin (par comparaison avec la figure IV.1: l'origine de l'axe x correspond à la sortie du four 2; le débit gazeux balaye le réacteur à contresens de l'axe x; à la sortie du four 2 [0-5 cm], entre les deux fours [43-46 cm] et à l'entrée du four 1 [91-96 cm] se trouvent des isolations thermiques en laine de roche permettant d'obtenir des gradients de température plus élevés):

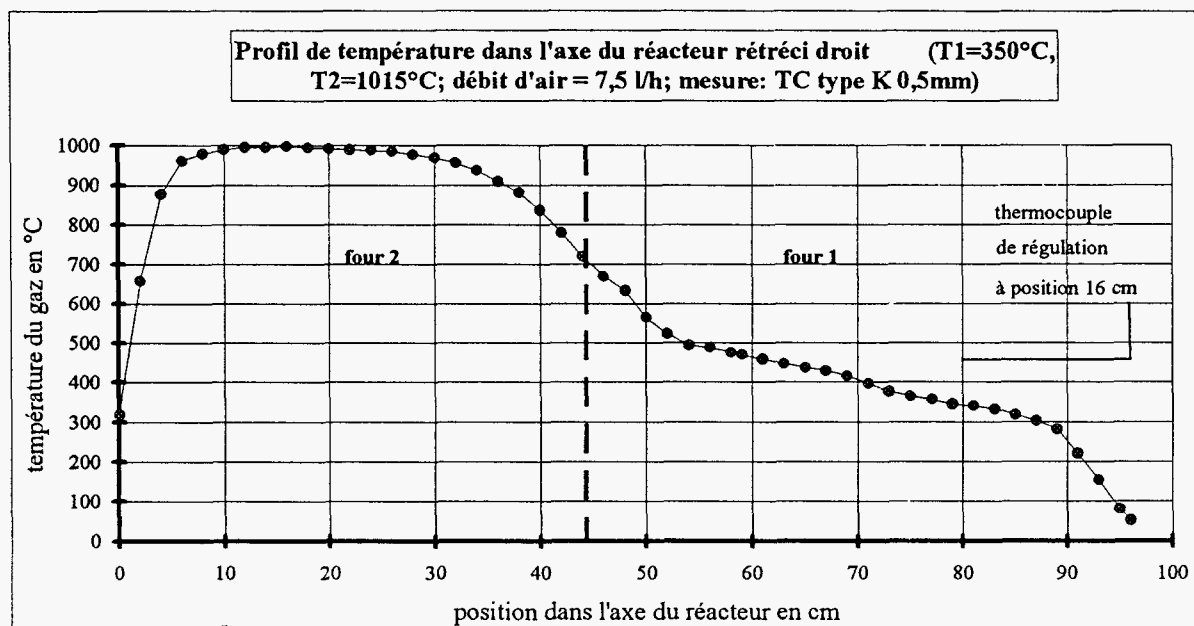


Figure IV.5: Profil type de température du montage comportant les deux fours couplés

Plusieurs constatations peuvent être faites:

- Il existe une zone de température quasi-homogène entre les positions 10 et 30 cm, que nous appellerons "zone de réaction" ou "zone chaude". Dans cette zone, l'écart par rapport à la température souhaitée est compris entre +2 et -22°C, la zone entre les positions 12 et 21 cm étant homogène à +2 jusqu'à -5°C.
- Pour atteindre la température souhaitée T à l'intérieur du réacteur, la température de consigne du four 2 doit être réglée à $T + (\sim 15^\circ\text{C})$.
- Les deux premières constatations ne dépendent guère - dans la gamme d'erreur - de la température choisie comprise entre 900 et 1200°C.
- Les gradients de température en amont et en aval de la zone de réaction sont - grâce aux isolations - relativement élevés. Les gaz quittent le four 2 à une température de l'ordre de 300°C.
- Nous n'avons pas constaté de différence significative entre les mesures de température dans le réacteur droit de pyrolyse (cf. figure IV.3: diamètre 28 mm) et le réacteur droit rétréci, pour lequel le profil est présenté. Dans les réacteurs à spires ces mesures ne peuvent pas être faites, mais nous sommes amenés à penser qu'il n'y a pas de différence significative non plus avec ces modèles.
- Ni le débit (varié entre 5 et 50 l/h à 20°C), ni le type de gaz vecteur (air, azote, argon) n'ont significativement influencé le profil de température mesuré.

IV.2.2.2.1 Remarque sur la longueur efficace et la température moyenne

Il est évident que tous les intervalles du profil thermique du réacteur n'apportent pas la même contribution à la réaction de dégradation à cause des températures différentes. L'essentiel de la décomposition se fait dans la zone quasi-isotherme (entre 10 et 30 cm, cf. profil) où la température est la plus élevée.

Nous pouvons estimer la contribution d'une certaine zone où règne la température T par rapport à la température du palier (T_{\max}) en comparant les deux constantes de vitesse respectives:

$$\frac{k_{T_{\max}}}{k_T} = e^{\frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_{\max} - T}{T_{\max} \cdot T}}$$

avec

$E_a = 171,62$ kJ/mol (donnée par DELLINGER *et al.* (1984, [65]) pour la dégradation oxydante de l'HCB, qui est d'ordre un).

Tableau IV.3: Exemple de calcul pour une différence de 200°C

T_{\max} en °C	T en °C	$k_{T_{\max}}/k_T$
900	700	37,2
1000	800	20,5
1100	900	12,9
1200	1000	9,0

k_T est assez petit devant $k_{T_{\max}}$. Quant au profil thermique, nous sommes donc amenés à penser que le fait de prendre en compte une zone de réaction de 20 cm à la température de consigne est une approximation convenable des conditions réelles.

IV.2.3 Piégeage des produits de réaction

En aval du réacteur tubulaire nous avons utilisé différents types de dispositifs de piégeage des produits de dégradation comme le montre l'exemple schématisé sur la figure IV.1. Le choix du ou des pièges présentés sur la figure IV.6 dépend du but de l'expérience. A titre d'exemple nous piégeons le chlore libre quantitativement à l'aide d'une série de barboteurs remplis d'une solution aqueuse de KI (2%), installée en aval du réfrigérant à circulation d'eau pour bloquer les suies éventuellement formées.

Des combinaisons variables de pièges ont été utilisées; à l'aide des chiffres romains nous allons les préciser pour chaque manipulation différente. Les dispositifs sont connectés l'un à l'autre en utilisant des raccords Rotulex 13/5 mâle/femelle munis de joints en Téflon, permettant de rendre l'installation étanche.

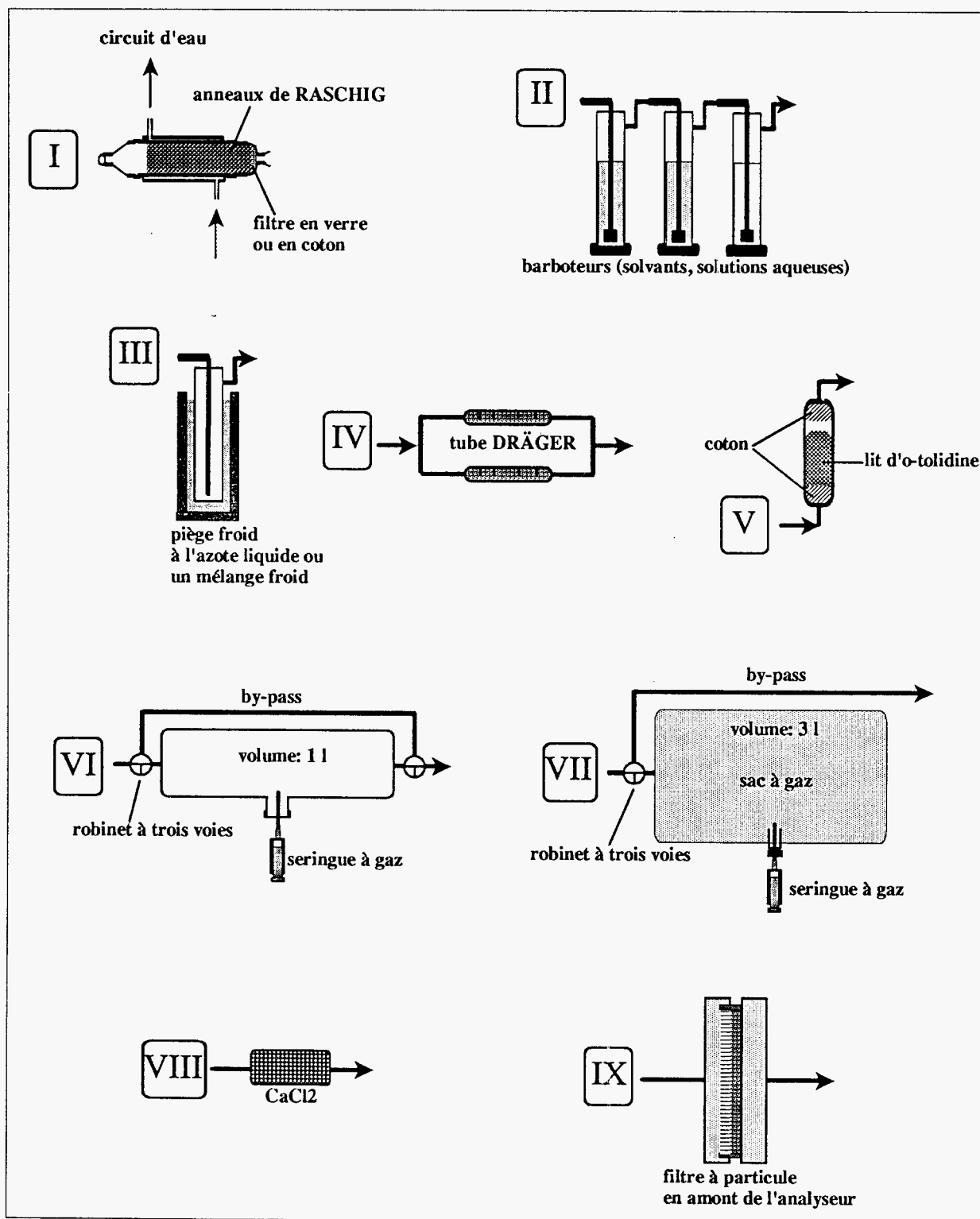


Figure IV.6: Dispositifs de piégeage des produits de décomposition

Il s'agit plus précisément des pièges suivants:

- I: un (ou deux en série) réfrigérant à circuit d'eau rempli d'anneaux de RASCHIG pour augmenter la surface de condensation, plus un bouchon en coton ou un filtre Watmann en verre,
- II: série de barboteurs remplis de solvants organiques ou de solutions aqueuses,
- III: piège froid à l'azote liquide,
- IV: deux tubes DRÄGER spécifiques (chlore, phosgène) en parallèle,
- V: piège spécifique à lit traversé d'o-tolidine (piégeage du chlore),
- VI: ampoules à gaz,
- VII: sac à gaz (KEVLAR, volume: 3 l),
- VIII: desséchant à l'entrée d'analyseurs,
- IX: filtre à particules protégeant les analyseurs.

Les débits de gaz vecteur ou de gaz d'appoints sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques. Les débits volumiques en sortie ont à chaque fois été vérifiés à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon (graduation volumique: 100 ml).

Dosage de l'HCB restant piégé

L'hexachlorobenzène résiduaire récupéré dans du toluène (100-300 ml) après rinçage de la verrerie en aval du réacteur est dosé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (HP5890) muni d'un détecteur à capture d'électron. Les deux méthodes de dosage utilisées sont détaillées en annexe IV, p.!!.

IV.2.4 Modélisation de l'évaporation de l'HCB

Le but de la modélisation de l'évaporation de l'HCB est de connaître à tout moment la concentration en HCB entrant dans la zone de réaction, car cette concentration a une influence directe sur la richesse lors des essais de pyrolyse oxydante.

IV.2.4.1 Définition du système

L'évaporation de l'HCB de la nacelle en nickel dans le flux du gaz vecteur est un problème de diffusion de matière en milieu non-poreux et non-réactif. Nous admettons que la vitesse d'évaporation ne dépend pas de la vitesse de chauffe; il s'agit donc d'un système stationnaire. Le transfert de masse est monodimensionnel selon une direction x comme le montre le schéma suivant (la couche limite affectant le transport se situe entre la surface de l'HCB ($x=0$) et le bord de la nacelle ($x=h$)):

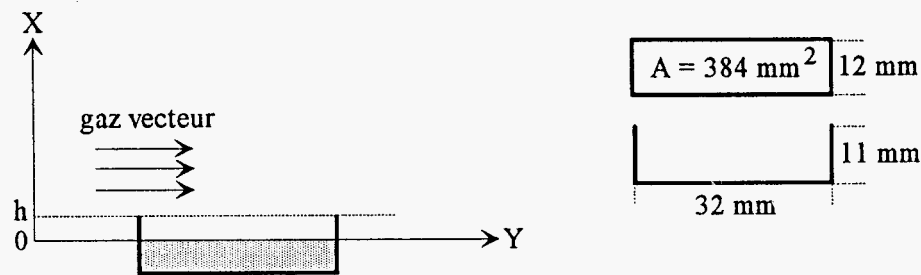


Figure IV.7: Définition du système du lit d'HCB léché par le gaz vecteur⁷; dimension de la nacelle en nickel

La température au niveau de la nacelle est quasi-uniforme sur sa longueur. L'évaporation de l'HCB est un phénomène de surface, où les vapeurs d'HCB diffusent vers le haut dans le flux du gaz vecteur qui les emmène. Le gaz vecteur ne se dissout pas dans l'HCB liquéfié, de sorte qu'un flux convectif de déplacement se forme et compense la diffusion du gaz vecteur vers le bas de la nacelle (cf. illustration suivante):

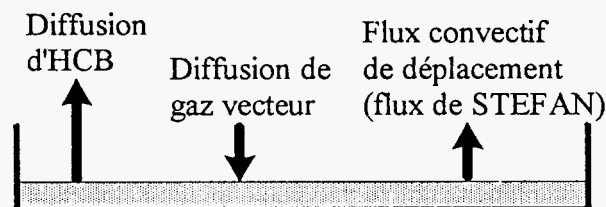


Figure IV.8: Illustration du flux de STEFAN

À $x = 0$ (à la surface de l'HCB) la concentration en HCB est imposée par l'équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase gazeuse décrit par la loi de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

IV.2.4.2 Modélisation du transfert de masse - Bilan de masse

La densité de flux totale G_t est la somme des densités de flux d'HCB G_H et de flux de gaz vecteur G_V :

$$G_t = G_H + G_V \quad (\text{IV.4})$$

$$G_H = y \cdot G_t - \rho_g \cdot D_{\text{ord},e} \cdot \frac{dy}{dx} \quad (\text{IV.5})$$

(convectif) (diffusif)

⁷Nous sommes conscients du fait que l'effet de bord au niveau de la nacelle devrait être pris en compte à cause du rapport longueur/profondeur du creuset relativement faible (3/1); mais malgré cette simplification le modèle reproduit assez bien les vitesses réelles d'évaporation.

avec

- y : fraction massique de l'HCB,
 ρ_g : masse volumique du mélange de gaz [kg/m³],
 $D_{ord,e}$: coefficient de diffusion ordinaire effectif de l'HCB [cm²/s].

G_H est constante pour une température fixe. A $x=0$, la densité de flux diffusif du gaz vecteur G_V est égale à zéro. Etant donné que G_V est constante, il s'en suit que G_V est égale à zéro sur tout x . D'après le bilan (IV.4) on obtient donc:

$$G_t = G_H \quad (IV.6)$$

Avec (IV.5) et (IV.6) on peut donc écrire:

$$G_H \cdot (1-y) = - \rho_g \cdot D_{ord,e} \cdot \frac{dy}{dx} \quad (IV.7)$$

La masse volumique du mélange de gaz s'écrit:

$$\rho_g = \frac{1}{\frac{y}{\rho_H} + \frac{1-y}{\rho_V}} \quad (IV.8)$$

d'où, avec (IV.7):

$$G_H \cdot (1-y) = - \frac{1}{\frac{y}{\rho_H} + \frac{1-y}{\rho_V}} \cdot D_{ord,e} \cdot \frac{dy}{dx} \quad (IV.9)$$

$$\int_0^h G_H \cdot dx = - D_{ord,e} \cdot \int_{y_0}^{y_h} \frac{1}{\frac{y \cdot (1-y)}{\rho_H} + \frac{(1-y)^2}{\rho_V}} \cdot dy \quad (IV.10)$$

L'intégration du coté droit peut être faite par décomposition en éléments simples. Elle conduit à:

$$G_H = \frac{D_{ord,e} \cdot \rho_H}{h} \cdot \ln \left[\frac{1-y_h}{1-y_0} \cdot \frac{y_0 \cdot (\rho_V - \rho_H) + \rho_H}{y_h \cdot (\rho_V - \rho_H) + \rho_H} \right] \quad (IV.11)$$

Etant donné que y_h est une fonction de la densité de flux G_H on peut écrire:

$$f(G_H) = G_H - g(G_H) = 0 \quad (IV.12)$$

Cette équation doit être résolue numériquement par la méthode itérative de NEWTON-RAPHSON qui est basée sur la relation suivante:

$$x_n = x_{n-1} + \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \quad (IV.13)$$

Après être revenu à une forme exponentielle, la fonction $f(G_H)$ doit être dérivée par rapport à G_H :

$$f'(G_H) = 0 = e^{G_H} \cdot \frac{D_{ord,e} \cdot \rho_H}{h} \cdot \left[\frac{\rho_V y_0 - \rho_H y_0 + \rho_H - y_h y_0 \rho_V + y_h y_0 \rho_H - y_h \rho_H}{y_h \rho_V - y_h \rho_H + \rho_H - y_h y_0 \rho_V + y_h y_0 \rho_H - y_0 \rho_H} \right]^{\frac{D_{ord,e} \cdot \rho_H}{h} - 1}$$

$$\left[\frac{\rho_V^2 y_0^2 - \rho_V^2 y_0 - \rho_V \rho_H y_0^2 + 2 \rho_V \rho_H y_0 - \rho_V \rho_H}{(y_h \rho_V - y_h \rho_H + \rho_H - y_h y_0 \rho_V + y_h y_0 \rho_H - y_0 \rho_H)^2} \right] \cdot \frac{\Phi_V \cdot A}{(G_H \cdot A + \Phi_V)^2}$$

où pour à la limite $x=h$:

$$y_h = \frac{G_H \cdot A}{G_H \cdot A + \Phi_V} \quad \text{et} \quad y'_h = \frac{\Phi_V \cdot A}{(G_H \cdot A + \Phi_V)^2}$$

Les équations développées ci-dessus permettent - intégrées dans un code en Turbo Pascal - de calculer G_H (équation (IV.13)) et donc le flux d'HCB sortant de la nacelle à chaque instant lors de son introduction dans le premier four. En annexe III figurent l'organigramme et le code du programme *HCBEVAP* réalisé pour l'utilisation sur PC.

IV.2.4.3 Paramètres utilisés dans le programme

IV.2.4.3.1 Détermination de la température d'HCB

Le paramètre clé déterminant la vitesse d'évaporation de l'HCB est la température du liquide. Nous avons donc mesuré l'évolution de la température de l'HCB et du gaz à 4 mm au dessus de la surface du liquide. Ces mesures ont été réalisées en utilisant deux thermocouples: l'un en Chromel-Alumel de diamètre de 0,5 mm et l'autre en Pt (10 %)-Rh / Pt d'un diamètre de 0,07 mm⁸.

La température imposée par la régulation du four 1 subit des petites variations de 3 à 4°C autour de la température de consigne fixée à 350°C comme le montre le schéma suivant:

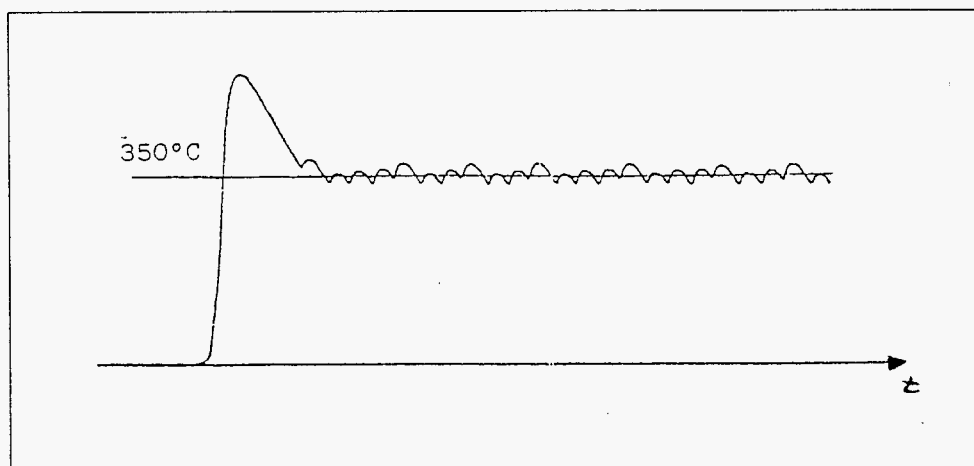


Figure IV.9: Oscillation de la température de consigne du four 1

Ces variations ne se reproduisent pas au niveau des mesures de températures de l'HCB ou du gaz. Comme le montre le graphe suivant, après une phase d'attente (1) devant le premier four, l'introduction de la nacelle dans le four 1 mène à une montée en température rapide jusqu'à ce que le point de fusion de l'HCB (229°C) soit atteint (2). La température reste stable jusqu'à la fusion complète de l'échantillon (3). Ensuite, la température indiquée par le thermocouple plongeant dans l'HCB monte d'abord brusquement, puis plus doucement à une valeur proche du point d'ébullition à environ 309°C (4). Il se présente finalement une dernière montée très faible jusqu'à ce que la température finale soit atteinte (5).

⁸Le choix du thermocouple n'a pas eu d'influence significative sur les mesures.

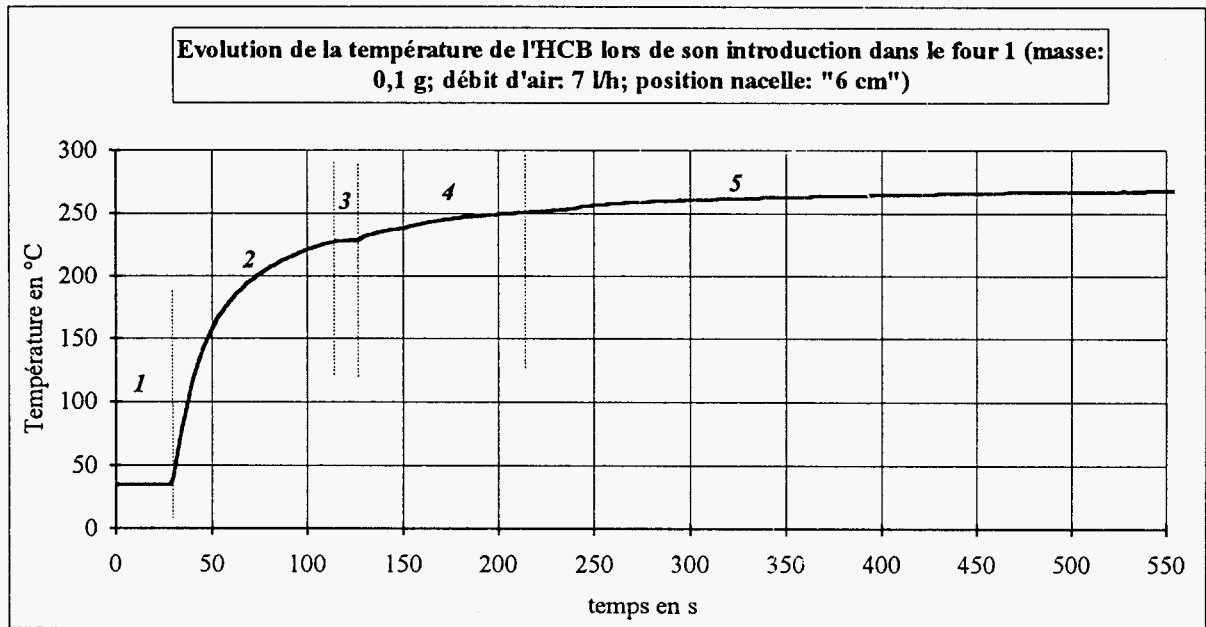


Figure IV.10

Cette courbe met bien en évidence les changements d'états (solide-liquide-gaz) subis par l'échantillon lors de la montée en température.

Sur la figure suivante sont montrés les enregistrements des deux températures (liquide et gaz) plus les régressions⁹ respectives comme nous les utilisons dans le modèle, pour la position "6 cm" de la nacelle (l'origine de l'axe x correspond au début de la phase de fusion, correspondant à la phase 3 de la figure précédente; comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la masse d'HCB sublimée durant la phase 2 est négligeable devant l'évaporation):

⁹A titre d'exemple, nous marquons ci-dessous les regressions utilisées pour

- l'évolution quasi-linéaire de la température [K] du gaz au dessus de l'HCB liquide en fonction du temps en s pendant la fusion (position 6 cm): $T_{\text{gaz}_{6\text{cm}}} = 273 + 233,0 + 0,6153 \cdot t$ et
- l'évolution de la température [K] de l'HCB liquide en fonction du temps en s après le palier de fusion (position 16 cm):

$$T_{\text{liq}_{16\text{cm}}} = 273 + 231,92 + 4,22819 \cdot t - 0,1403 \cdot t^2 + 0,25208e-2 \cdot t^3 - 0,21556e-4 \cdot t^4 + 0,6907e-7 \cdot t^5.$$

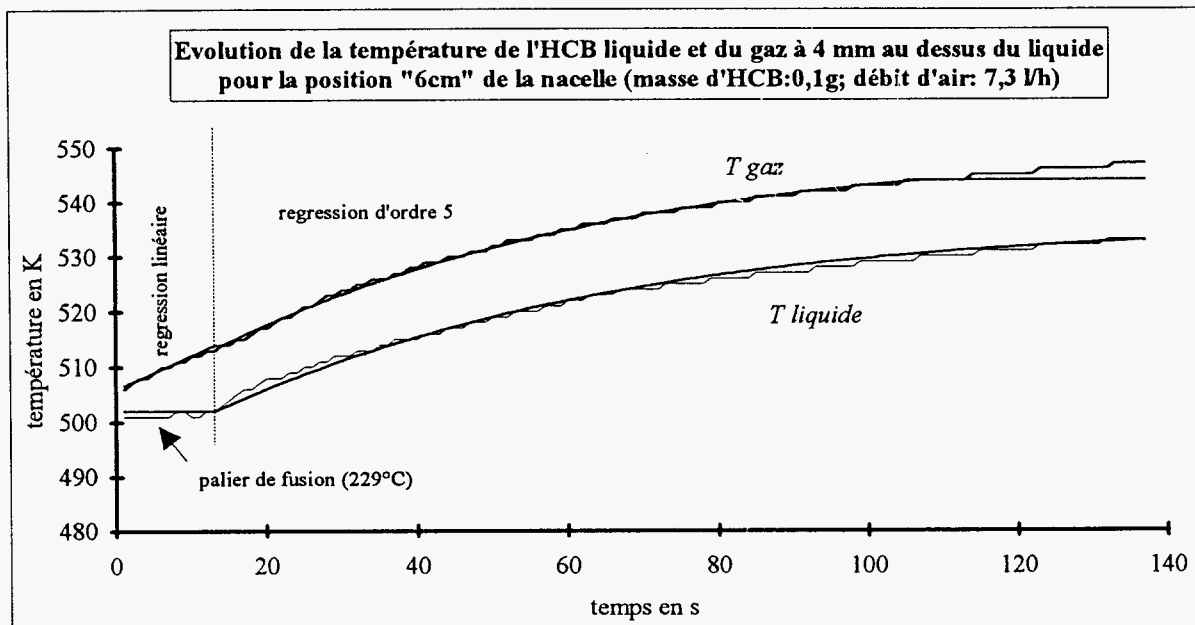


Figure IV.11

La variation du débit de gaz vecteur entre 7 et 15Nl/h n'a pas influencé significativement les résultats des mesures.

Quant à la durée de la phase de fusion, la dépendance de la masse initiale d'HCB est représentée par les courbes de régression suivantes¹⁰ obtenues à partir de mesures expérimentales:

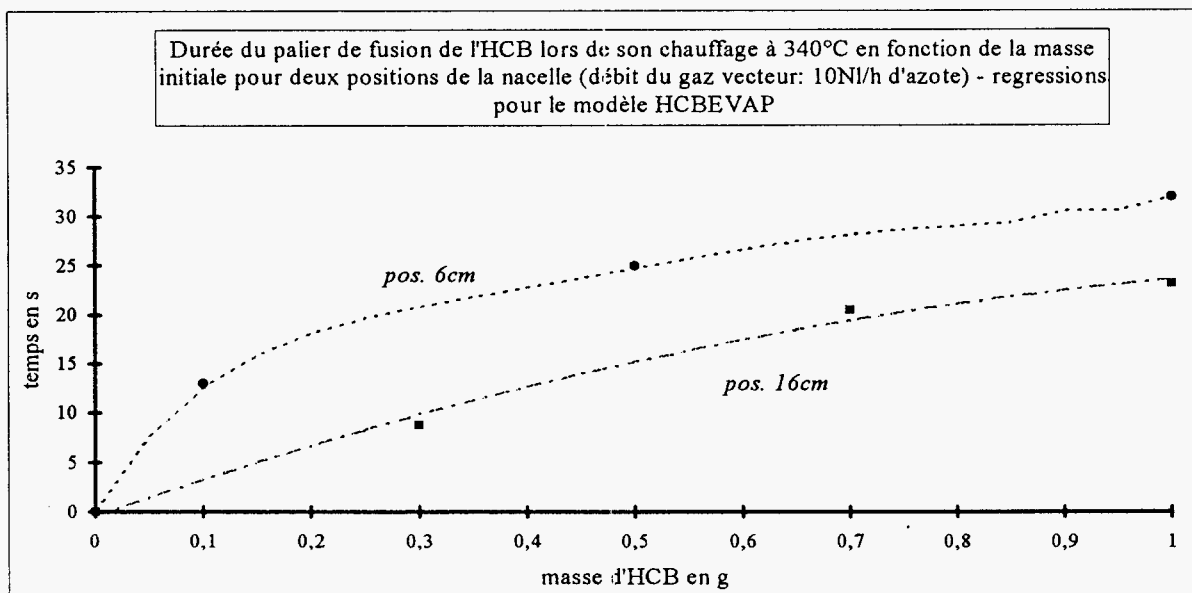


Figure IV.12

¹⁰Durée t de la fusion en fonction de la masse d'HCB engagée - régression pour la position 6 cm de la nacelle:
 $t_{6\text{cm}} [\text{s}] = 0,126 + 176,21 \cdot m - 638,35 \cdot m^2 + 1250,24 \cdot m^3 - 1169,99 \cdot m^4 + 413,78 \cdot m^5$.

IV.2.4.3.2 Test d'évaporation par thermogravimétrie

Deux essais ont été effectués à l'aide d'une thermobalance LINSEIS L81 pour étudier l'évaporation de l'HCB en fonction du temps et de la température. Afin de mieux pouvoir simuler le choc thermique subi par le produit lors de son introduction dans le four préchauffé à 350°C, il a fallu modifier la régulation de température de la thermobalance.

Normalement la régulation du four de la balance tient compte de deux températures, celle du four et celle au niveau du fléau portant l'échantillon. En changeant certains des "Set-up-parameters" dans le programme de la balance, nous avons découplé la régulation du four de la température du fléau. Ceci nous a permis de faire deux expériences à des vitesses de chauffe beaucoup plus élevées que celle que l'on peut atteindre en fonctionnement normal.

Les deux schémas suivants montrent le principe des essais¹¹ qui ont été faits (le schéma complet de la balance est représenté sur la figure A.22 en annexe VIII, p.xlvi):

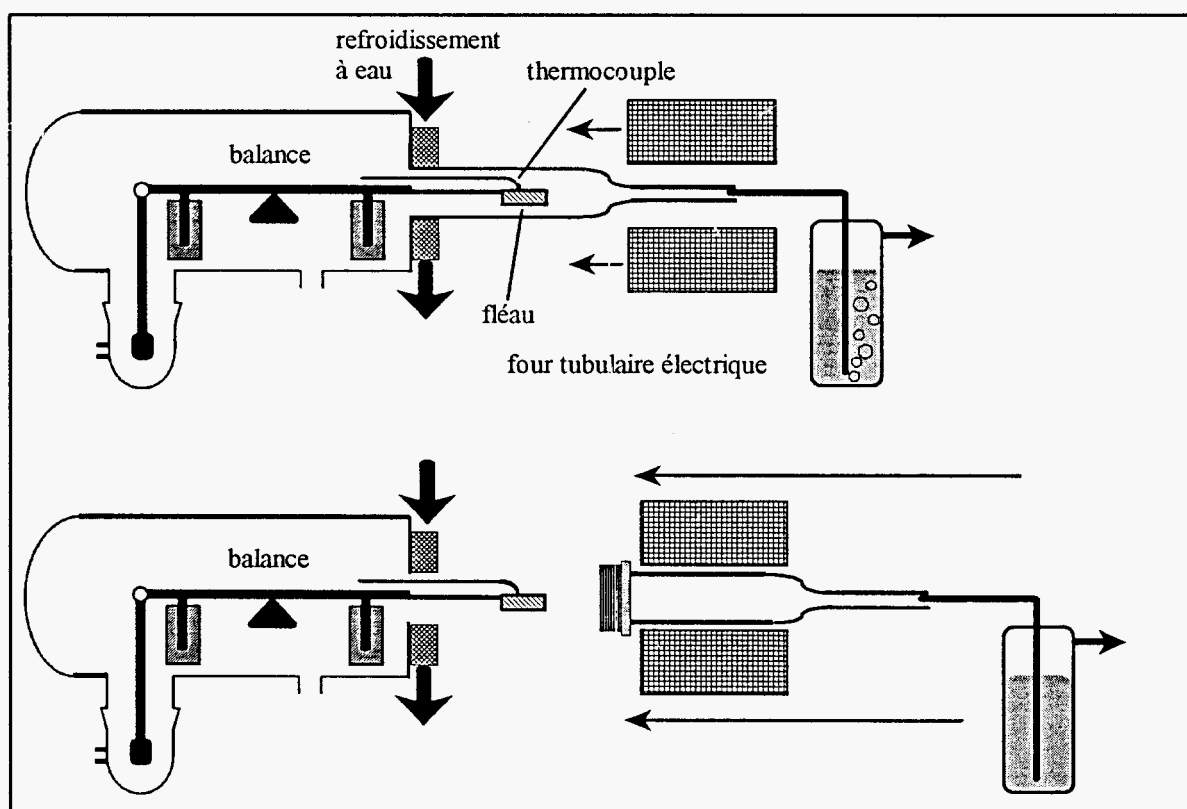


Figure IV.13: Schéma des deux essais réalisés en TG pour augmenter les vitesses de chauffe

¹¹L'interprétation des ces essais en thermogravimétrie doit être faite en tenant compte de plusieurs réserves:

- le thermogramme n'a pas pu être corrigé par un "blanc" tenant compte de la dilatation du fléau et de la poussée d'Archimède (masse volumique de l'atmosphère = $f(T)$); (effet faible vis-à-vis de la perte en masse importante),
- la masse d'HCB engagée en TG est limitée à environ 220mg d'HCB (essai de dégradation: entre 0,1 et 1g),
- les dimensions du creuset en TG sont plus petites qu'en essai réel de dégradation,
- le creuset en TG n'est pas en contact avec la paroi du réacteur (pas de conduction de chaleur),
- les dimensions des fours ainsi que leurs profils thermiques ne sont pas tout à fait pareils.

Essai 1 : A $t = 0$, le four tubulaire préchauffé à 350°C a été amené dans une position à la hauteur du fléau contenant 100 mg d'Alumine (référence) et 223 mg d'HCB (capacité maximale; débit d'azote: 10 NI/h).

Essai 2 : A $t = 0$, le four tubulaire (350°C) a été amené dans une position à la hauteur du fléau ensemble avec le réacteur préchauffé (masse d'HCB: 217 mg; débit d'azote: 10 NI/h).

Une comparaison quantitative des deux thermogrammes résultants souligne l'influence importante de l'inertie calorifique du réacteur en quartz. Dans le premier cas l'HCB met 415 s à s'évaporer, tandis que dans le deuxième il lui faut seulement 211 s. Lors de ce dernier essai, la fusion de l'HCB commence au bout de 68s. Jusqu'à ce moment là, la perte en masse par sublimation est de l'ordre de 0,05%; cette phase est donc négligeable en vue de la modélisation. Pendant la fusion du produit la perte en masse monte à environ 14,5 % de la masse initiale, la vitesse d'évaporation étant presque linéaire (42 mg/min). Le liquide restant monte en température et se met - au fur et à mesure - à bouillir. Ceci provoque une augmentation de la vitesse d'évaporation jusqu'à une valeur maximale d'environ 176 mg/min.

IV.2.4.3.3 Essais d'évaporation dans le réacteur tubulaire - Comparaison

Afin de suivre l'évaporation de l'HCB introduit dans le four 1 (préchauffé à 350°C) en fonction du temps, l'essai suivant a été fait:

Un fil métallique fin et rigide est fixé sur le porte échantillon permettant d'introduire et de retirer la nacelle rapidement. Le fil passe à travers un septum pour éviter une fuite de gaz vecteur (10 NI/h d'air). Pour minimiser l'évaporation du produit après avoir retiré la nacelle, un système de refroidissement est mis en place à l'entrée du four consistant en un réfrigérant à circuit d'eau et en un ventilateur. Au bout du temps choisi, la masse d'HCB restant est déterminée en pesant le produit recristallisé dans la nacelle et sur la paroi en quartz à l'entrée du four. Deux séries d'essais à masse initiale différente (0,3 et 1g) ainsi menées sont représentées sur le graphe suivant:

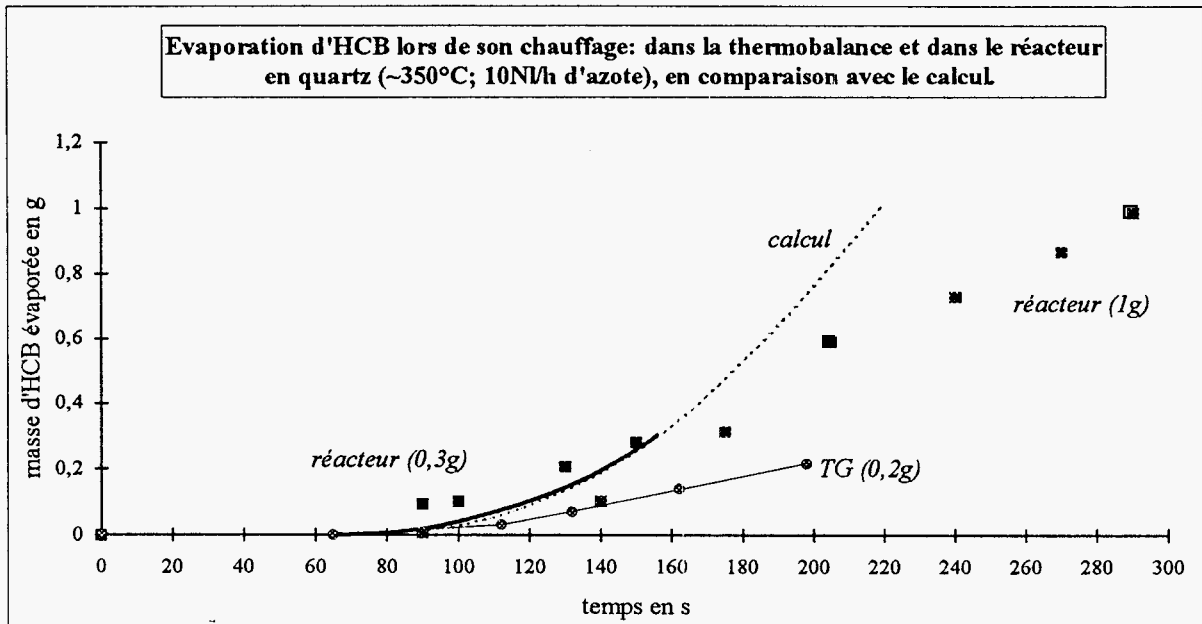


Figure IV.14 (position de la nacelle: 16 cm)

Dans tous les cas, le produit atteint son point de fusion au bout d'environ 66 s.

Exprimé en masse absolue, l'évaporation de l'HCB au sein du réacteur s'avère plus importante, la surface du creuset en TG étant moins grande que celle de la nacelle (152 par rapport à 384 mm²). De plus, la surface effective d'un liquide contenu dans le creuset diminue vers la fin parce que son fond est bombé. Apparemment, le modèle simule mieux le cas de l'évaporation d'une masse initiale plus faible (0,3 g). A partir d'un taux d'évaporation d'environ 60%, les valeurs expérimentales de la série d'une masse d'un gramme s'écartent plus de la courbe calculée. Nous attribuons ce phénomène surtout aux erreurs de mesures relatives plus importantes lorsque les masses restantes deviennent plus faibles (problème de retrodiffusion vers l'entrée du réacteur).

Globalement nous pouvons constater que le modèle développé permet assez bien de reconstituer la vitesse d'évaporation de l'HCB lors de son introduction dans le four 1 du montage expérimental.

IV.2.4.3.4 D'autres paramètres compris dans le programme

• Le calcul de la tension de vapeur en Pa de l'HCB liquide en fonction de la température est effectué en utilisant la formule suivante (origine: DAUBERT et DANNER, 1989, [146]):

$$P_{\text{sat}} = e^{\left(\frac{353,98}{T_{\text{liq}}} - 47,006 \cdot \ln(T_{\text{liq}}) + 0,16001e^{-4} \cdot T_{\text{liq}}^2 \right)} \cdot 1 \text{ Pa} \quad (\text{IV.14}).$$

L'erreur donnée par les auteurs est inférieure à 5%. Il est à souligner que la température du liquide est considérée comme uniforme, la masse d'HCB engagée étant assez faible. La vitesse de montée en température est admise comme étant suffisamment lente. L'équilibre thermodynamique liquide/gaz est atteint à tout moment.

- Le programme tient compte de la diminution de la hauteur de l'HCB liquide lors de son évaporation. On obtient le volume occupé par le liquide restant en multipliant le nombre de moles restant d'HCB avec sa masse volumique qui s'exprime de la façon suivante pour une température donnée (dérivé de l'équation de RACKETT¹², [m³/kmol]):

$$\text{masse volumique de l'HCB liquide} = \frac{0,41549}{0,219^{1+(1-T/T_{\text{critique}})^{0,28571}}} \quad (\text{IV.15}).$$

- Le programme calcule également les nombres de moles d'oxygène et d'atomes d'hydrogène (dans le cas de la présence d'un donneur d'hydrogène comme le méthane) contenus dans le gaz vecteur par rapport au nombre de moles d'HCB sortant de la nacelle en fonction du temps (paramètres introduits dans le programme: "richesse en O₂" et "richesse en CH₄"):

$$\text{Richesse en O}_2 = \frac{[\text{HCB}]/[\text{O}_2]_{\text{réel}}}{[\text{HCB}]/[\text{O}_2]_{\text{stoechiométrique}}} \quad (\text{IV.16}).$$

(rapport stoechiométrique d'une combustion complète: 1/6)

$$\text{Richesse en CH}_4 = \frac{[\text{HCB}]/[\text{CH}_4]_{\text{réel}}}{[\text{HCB}]/[\text{CH}_4]_{\text{stoechiométrique}}} \quad (\text{IV.17}).$$

(rapport stoechiom. hypothétique d'une transformation complète du chlore en HCl: 2/3).

¹²Dans: *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*, T.E.DAUBERT, R.P.DANNER; Hemisphere Publishing Co, 1989.

IV.3 CONVERSION DE L'HCB - RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.3.1 Pyrolyse simple

IV.3.1.1 Description de l'expérience

La pyrolyse de l'HCB a été conduite entre 800°C et 1200°C dans le réacteur droit permettant de travailler à des temps de séjour suffisamment longs (entre 6 et 12 s en fonction du débit vecteur et de la température) pour détruire des parties considérables d'HCB (>30%) dans la gamme de température donnée. Pour minimiser la quantité d'humidité, le gaz vecteur (azote de qualité C) a été desséché à l'aide d'un barboteur rempli de CaCl₂ broyé. Pendant 15 min avant d'introduire¹³ l'échantillon dans le four d'évaporation (four 1), le montage est purgé par le gaz vecteur afin de garantir la composition gazeuse souhaitée partout dans le réacteur. L'HCB non-dégradé a été piégé quantitativement en utilisant les dispositifs I et II (figure IV.6, p. 122) couplés en série à la sortie du réacteur. Après rinçage du réfrigérant, le toluène est mélangé avec celui provenant des barboteurs; la concentration en HCB présente dans cette solution étant ensuite dosée par GC.

IV.3.1.2 Résultats pyrolyse simple

Au vu de la courbe de conversion de l'HCB ci-dessous, on s'aperçoit que la cinétique de dégradation par la simple action de la chaleur est assez lente; lorsque le temps de séjour des gaz dans la zone de réaction est de l'ordre de quelques secondes, une température de 800°C ne suffit pas pour détruire des quantités significatives (>5%) de ce composé. Il faut travailler à une température élevée de l'ordre de 1200°C pour atteindre un taux de dégradation supérieur à 99,9%.

¹³Quant au taux de dégradation lors de la pyrolyse simple, nous n'avons pas constaté de différence significative entre les deux positions d'introduction de la nacelle (16 et 6 cm).

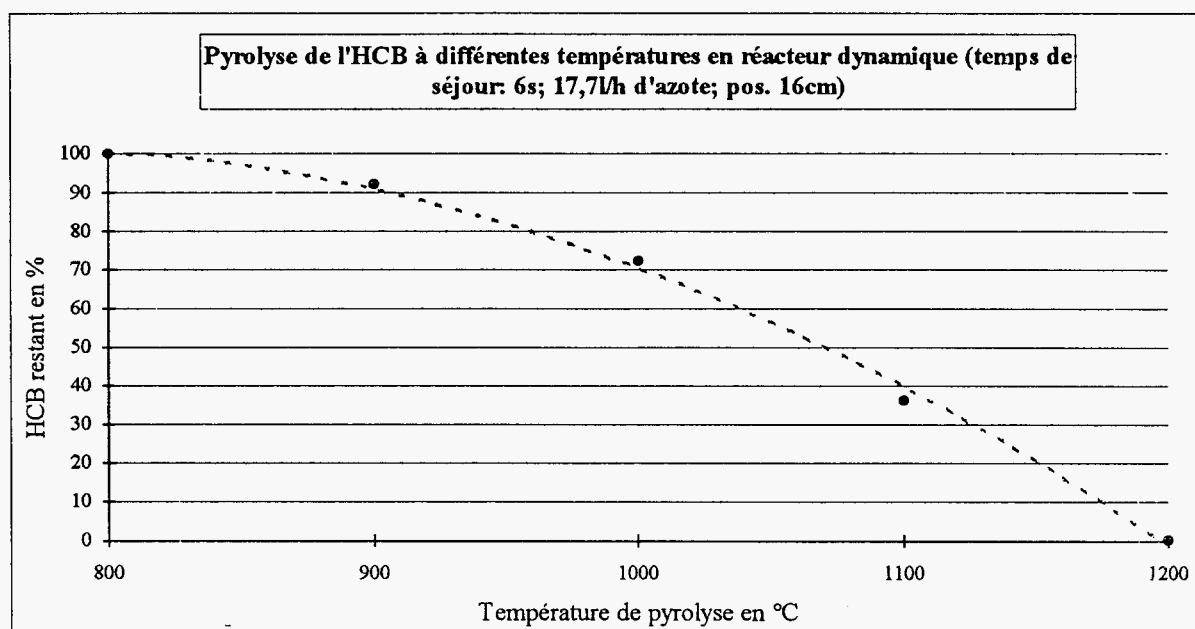


Figure IV.15

Comme nous allons le préciser dans le paragraphe sur l'identification des produits de décomposition, les diverses transformations consécutives à des ruptures de liaisons résultent entre autre en la formation de suies et du chlore gazeux. Pour des essais de pyrolyse réalisés à 1000 et à 1100°C, nous avons pu estimer la quantité de carbone sous forme de suies et de chlore sous forme de chlore gazeux¹⁴.

IV.3.1.2.1 Estimation du taux carbone présent sous forme de suies

Lors des essais de pyrolyse simple nous observons la formation de produits réactionnels dont la phase solide est constituée par des matériaux carbonés qui se présentent sous deux aspects:

- 1) une couche de carbone pyrolytique ayant un aspect brillant et
- 2) des suies sphériques résultant d'une nucléation dans la phase gazeuse.

¹⁴La théorie de la méthode utilisée pour le dosage du chlore libre formé lors de la dégradation de l'HCB a déjà été décrite dans le paragraphe II.2.2.5.

En accord avec cette méthode, la concentration de la solution de KI utilisée a été fixée à 2 %, sa valeur pH étant abaissée à environ 2 par ajout d'acide sulfurique concentrée. Les dilutions lors du dosage sont également faites avec cette solution.

Comme nous avons pu le constater, la solution KI s'avère sensible à la lumière. Pour cette raison, les solutions de KI sont préparées juste avant les manipulations et les barboteurs sont emballés de papier en aluminium pour protéger le liquide des rayons UV; le dosage est fait avec un délai le plus court possible après la fin de l'expérience. Un filtre installé en sortie du réfrigérant empêche les suies d'être entraînées dans les barboteurs.

Pour tracer la droite d'étalonnage avant chaque série de mesure, on prépare une solution mère (environ 15 mg d'iode dans 100 ml de la solution). En utilisant une micropipette, différentes solutions filles sont préparées à partir de la solution mère. Le colorimètre utilisé est un SECOMAM S1000 à mono-faisceau qui détermine la densité optique de l'échantillon continu dans une cuve en quartz (trajet optique: 10 mm) suivant la loi de Beer-Lambert. Chaque mesure a été effectuée au moins deux fois.

La figure suivante indique les endroits de l'appareillage où les deux types de suies sont trouvés. Signalons ici que tout le chapitre V a été consacré à la caractérisation et la réactivité de ces produits carbonés solides.

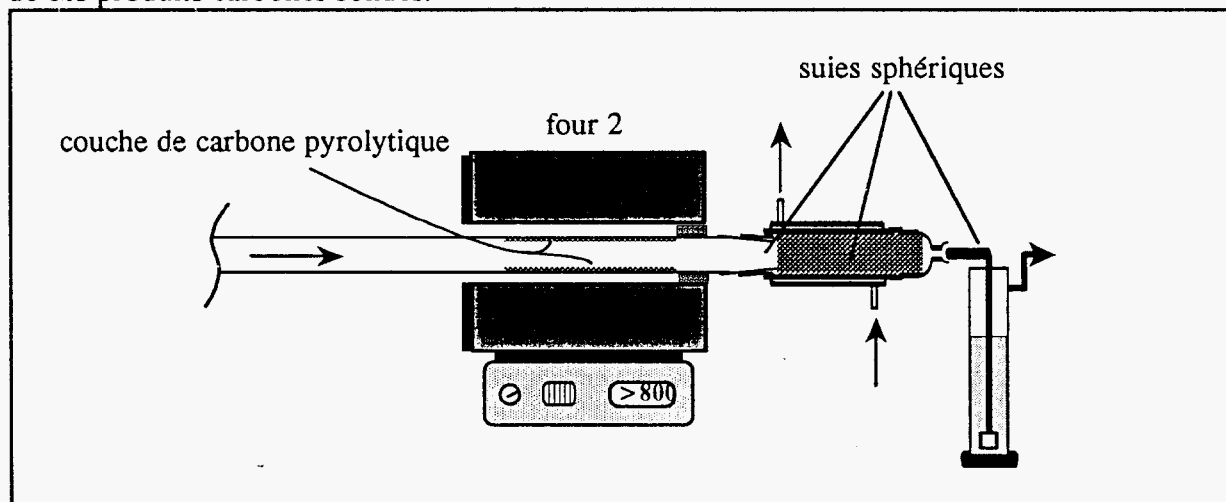


Figure IV.16: Localisation des produits carbonés formés lors des essais de pyrolyse simple.

Pour quantifier le taux de carbone présent sous forme de suies, nous procédons de la façon suivante: après l'essai de pyrolyse nous laissons refroidir le réacteur sous un flux de gaz inerte jusqu'à la température ambiante avant d'ouvrir le montage; la couche déposée sur la paroi du réacteur est rincée avec du toluène pour enlever des produits solubles mobiles éventuellement fixés sur la surface; toute la partie froide en aval du réacteur (anneaux de RASCHIG, barboteurs etc.) est également rincée, utilisant un bac à ultrason; contrairement à la couche de carbone pyrolytique, les suies sphériques peuvent ainsi être mises en suspension; elles sont ensuite séparées par centrifugation ou par filtration sur des filtres en verre avant d'être séchées pour enlever les restes de solvant.

En utilisant le montage¹⁵ représenté sur la figure IV.1, p.114 après calibration de l'analyseur d'oxydes de carbone LEYBOLD BINOS 100 (gamme: 0-10%), la couche de carbone pyrolytique est portée à environ 750°C sous un débit de gaz inerte. Les filtres en verre portant les suies sphériques sont également placés - sur du papier en aluminium - à l'intérieur du réacteur. Après stabilisation de la température, on remplace le débit de gaz inerte par un débit d'air de 60 NI/h jusqu'à l'oxydation totale des suies. Connaissant les débits, l'intégration des courbes de CO et CO₂ ainsi obtenues permet ensuite d'estimer le taux de carbone. - A cause de la fusion des filtres en verre lors de la combustion exothermique des suies empêchant éventuellement une oxydation complète, nous avons vérifié les mesures en déterminant la fraction pondérale en carbone dans les suies centrifugées par analyse élémentaire.

¹⁵Pièges utilisés entre le réacteur de pyrolyse (diam. 28 mm) et l'analyseur: I, V, IX (cf. figure IV.6, p. 122)

IV.3.1.2.2 Résultats des dosages de carbone et de chlore

Les résultats des dosages consignés dans l'histogramme suivant sont des valeurs moyennes¹⁶.

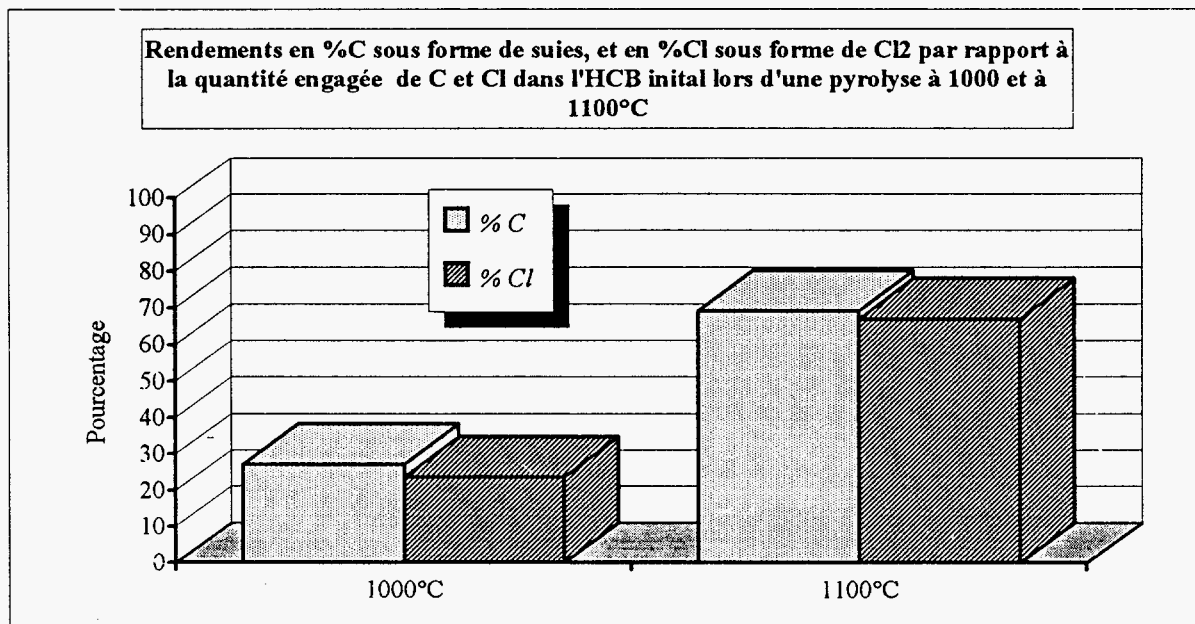


Figure IV.17

Nous constatons, que les valeurs trouvées pour le carbone sous forme de suies et pour le chlore sous forme de chlore gazeux sont assez proches l'une de l'autre. Sur les 100°C de différence en température de dégradation de l'HCB, les quantités trouvées de ces deux produits augmentent d'un facteur supérieur à 2. De plus, les pourcentages correspondent assez bien avec les taux de dégradation de l'HCB aux mêmes températures (cf. figure IV.15, p.135). On peut donc en conclure que la plus grande partie du carbone et du chlore provenant des molécules d'HCB transformées est présente respectivement sous forme de suies (matériaux carbonés) et de chlore libre. Les autres espèces formées ne représentent qu'au maximum quelques pourcents dans l'ensemble des produits de décomposition.

IV.3.2 Pyrolyse oxydante

IV.3.2.1 Description de l'expérience

Les essais de pyrolyse de l'HCB en présence d'oxygène ont été conduits entre 950¹⁷ et 1200°C dans le réacteur rétréci droit et le réacteur à 20 spires pour tester l'efficacité de la dégradation dans ces conditions. Le montage expérimental utilisé est celui représenté sur la

¹⁶Variations approximatives: à 1000°C - carbone $\pm 5\%$, chlore $\pm 3\%$; à 1100°C - carbone $\pm 10\%$, chlore $\pm 4\%$

¹⁷Température minimale choisie pour minimiser le risque de la formation de PCDFs/PCDDs lors de nos manipulations.

figure IV.1, p. 114. Les débits vecteurs (air ou mélange gazeux entre 70% d'oxygène et 30% d'azote) sont de 7 l/h (à 20°C), menant à des temps de séjour d'environ 0,5 et 3 s pour les deux types de réacteurs utilisés. La figure suivante illustre la variation de la richesse estimée pour ces conditions opératoires par simulation à l'aide du programme HCBEVAP.

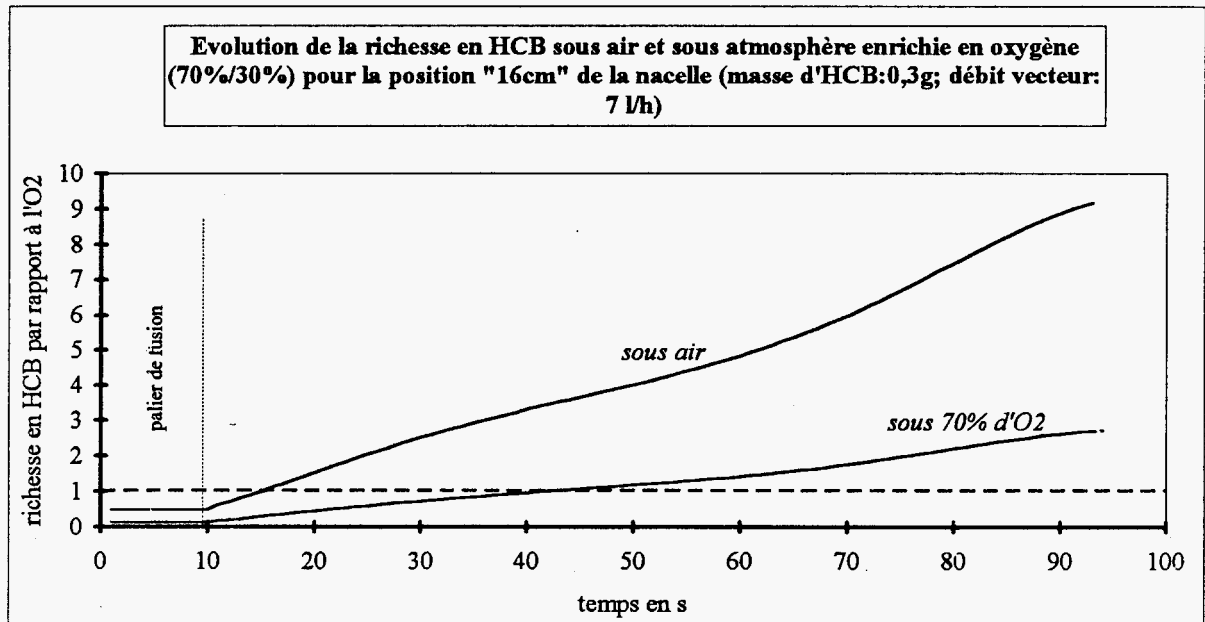


Figure IV.18

On s'aperçoit que lorsque l'HCB s'évapore sous un débit d'air de 7 l/h (à 20°C), la zone de défaut d'oxygène est déjà atteinte au bout d'environ 15 s, la valeur finale de la richesse étant de l'ordre de 9. Sous 70% d'oxygène, par contre, l'oxygène ne devient déficitaire qu'au bout de 45 s, la richesse finale montant à peu près à 2,5. Pour ce cas, on peut donc constater qu'environ 50% des vapeurs d'HCB traversent le réacteur dans une atmosphère pauvre en oxygène, tandis que dans le premier cas, ce pourcentage est encore beaucoup plus élevé (>90%), la formation de quantités faibles de résidus carbonés en est le reflet.

La quantité d'HCB restant déterminée en sortie du réacteur représente donc, en quelque sorte, une valeur "intégrale" résultant d'un processus dynamique de dégradation.

L'HCB non-dégradé a été piégé et quantifié de la même manière que lors des essais de pyrolyse simple.

IV.3.2.2 Résultats pyrolyse oxydante

Les courbes suivantes résument les observations principales:

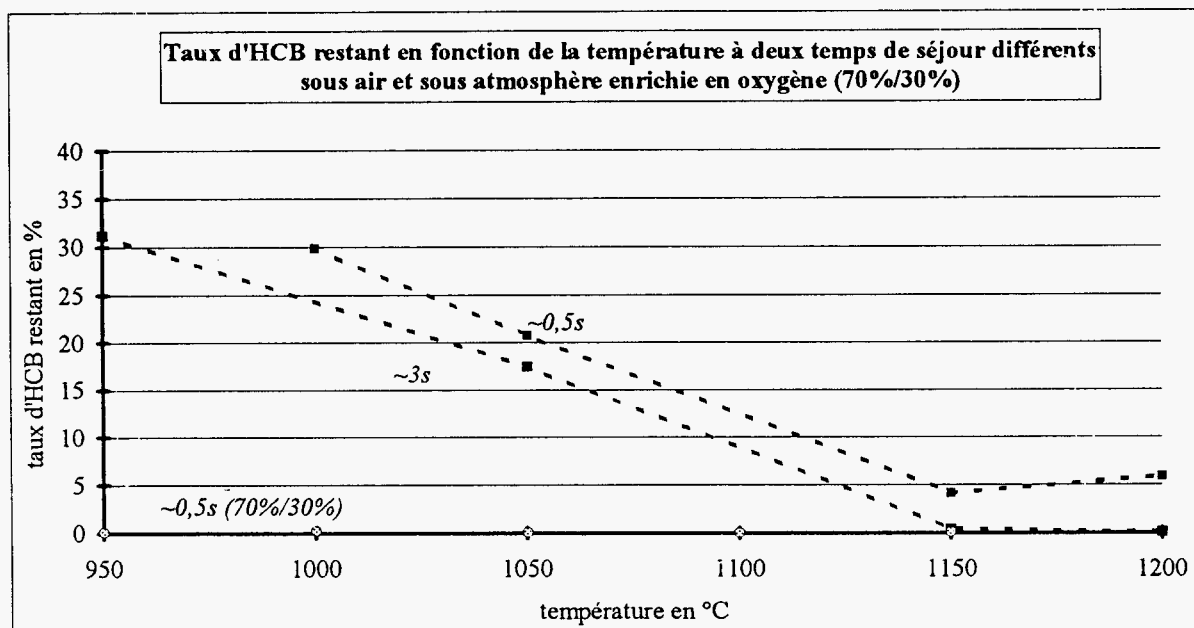


Figure IV.19

Comme en pyrolyse simple, nous pouvons constater, qu'une augmentation de la température de réaction provoque une augmentation du taux de conversion. Cependant, par rapport aux essais de décomposition en absence d'oxygène, l'efficacité est nettement plus élevée à des températures inférieures à 1150°C.

En ce qui concerne la concentration en oxygène, on s'aperçoit que pour un même temps de séjour de 0,5 s, la pyrolyse sous atmosphère enrichie en oxygène à 1000, 1050 et 1100°C mène à un taux de conversion beaucoup plus élevé que celui de la pyrolyse sous air à ces mêmes températures.

Par ailleurs la dégradation sous air pour un temps de séjour de 3 s à 1050, 1150 et 1200°C est plus efficace que celle menée pour un temps de séjour court (0,5 s). Pourtant, ce paramètre semble avoir moins d'importance que la température et le taux d'oxygène.

IV.3.2.2.1 Résultats des dosages de carbone et de chlore

Pour un certain nombre d'essais, la concentration en oxygène a également été suivie à l'aide d'un analyseur spécifique (LEYBOLD OXYNOS 100) installé en ligne en aval de l'analyseur CO/CO₂. La figure suivante donne un exemple représentatif des courbes enregistrées pour cette sorte de manipulation (masse d'HCB engagée: 0,3 g; position de la nacelle: 16 cm; piégeage du chlore libre: dispositif II (cf. figure VI.6, p. 122)):

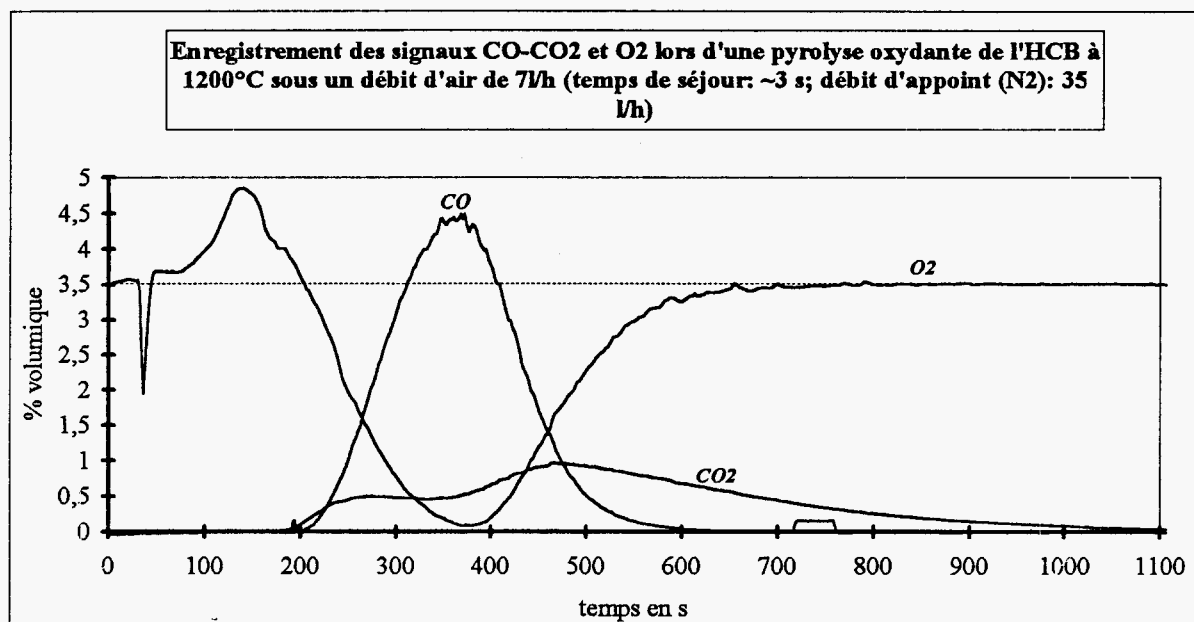


Figure IV.20

La descente abrupte du signal d'oxygène marquant le moment de l'introduction de la nacelle est due au refroidissement du gaz vecteur menant à une contraction de celui-ci. Cette contraction induit une diminution temporaire du débit de gaz contenant l'oxygène, ce qui se manifeste en une chute du signal étant donné que le gaz vecteur est dilué par de l'azote (gaz d'appoint) avant d'entrer dans l'analyseur. La montée peut s'exprimer par le phénomène inverse, puisque la formation des gaz d'HCB crée une augmentation du débit vecteur par rapport au gaz d'appoint.

Dans ces conditions expérimentales, le minimum de la courbe d'oxygène atteignant presque zéro % indique la consommation quasi totale de l'oxygène lors de la dégradation. Cette pauvreté en oxygène se manifeste par un taux de monoxyde de carbone élevé par rapport à celui du dioxyde.

Lorsque l'atmosphère est considérablement enrichie en oxygène (cf. figure IV.18, p.138), le taux de conversion du CO en CO₂ augmente beaucoup avec la température comme le souligne les courbes sur la figure suivante:

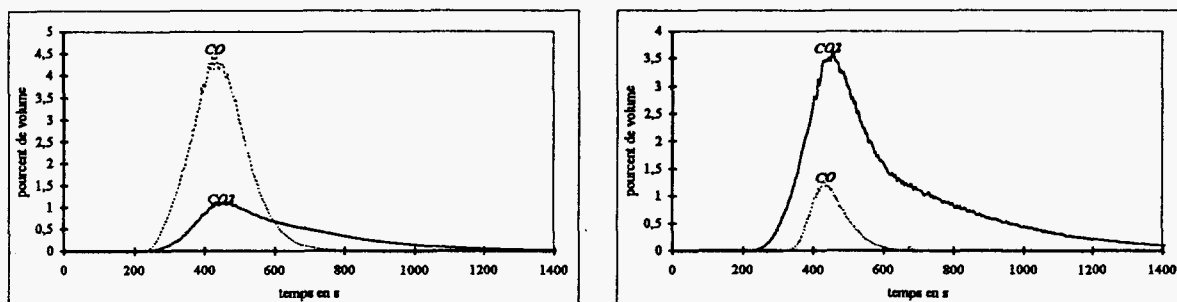


Figure IV.21: Signaux CO-CO₂ lors de la pyrolyse oxydante de 0,3 g d'HCB sous atmosphère enrichie en oxygène (70%) à 950°C [gauche] et 1200°C [droite] (débit vecteur: 7,2l/h à 20°C; temps de séjour des gaz: ~0,5 s; position nacelle: 16 cm)

Lorsque le chlore libre était bloqué à l'aide d'un piège à lit d'o-tolidine (cf. figure IV.6, p. 122: piège V) à la place des barboteurs de solution KI, le signal du CO₂ était symétrique et ne montrait pas d'effet de traîne dû à la légère solubilité du CO₂ dans la solution aqueuse du KI, comme on le voit sur la figure précédente.

Une comparaison des rapports CO sur CO₂ entre les essais de dégradation sous air et sous atmosphère enrichie en oxygène peut être faite d'après le graphe suivant résumant les résultats expérimentaux:

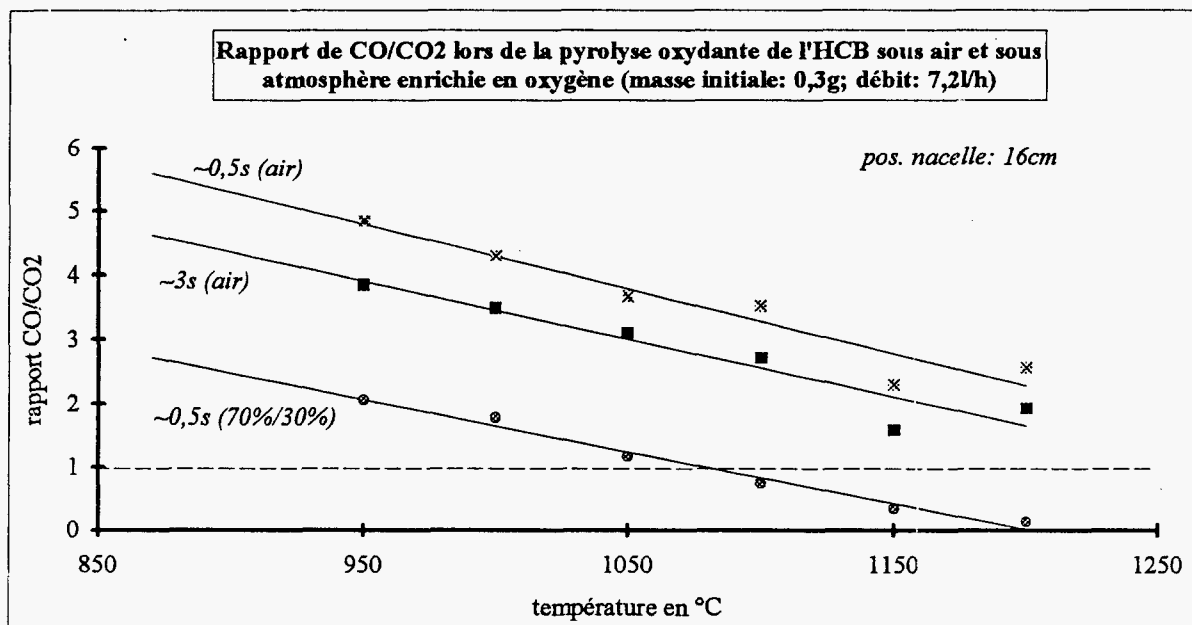


Figure IV.22

Nous constatons que trois facteurs favorisent l'oxydation du CO:

- une température élevée,
- un temps de séjour plus long et
- une augmentation de la concentration d'oxygène (diminution de la richesse).

Sous air, à 1150°C, il semble y avoir un point critique où le rapport CO/CO₂ est plus faible qu'à 1200°C d'après les points expérimentaux. Pour ce phénomène nous n'avons pas d'explication satisfaisante.

La même influence des trois paramètres température, temps de séjour et richesse s'est reproduite lors d'une série d'essais sous air comparant les deux vitesses d'évaporation correspondant aux positions 6 et 16 cm de la nacelle contenant l'HCB:

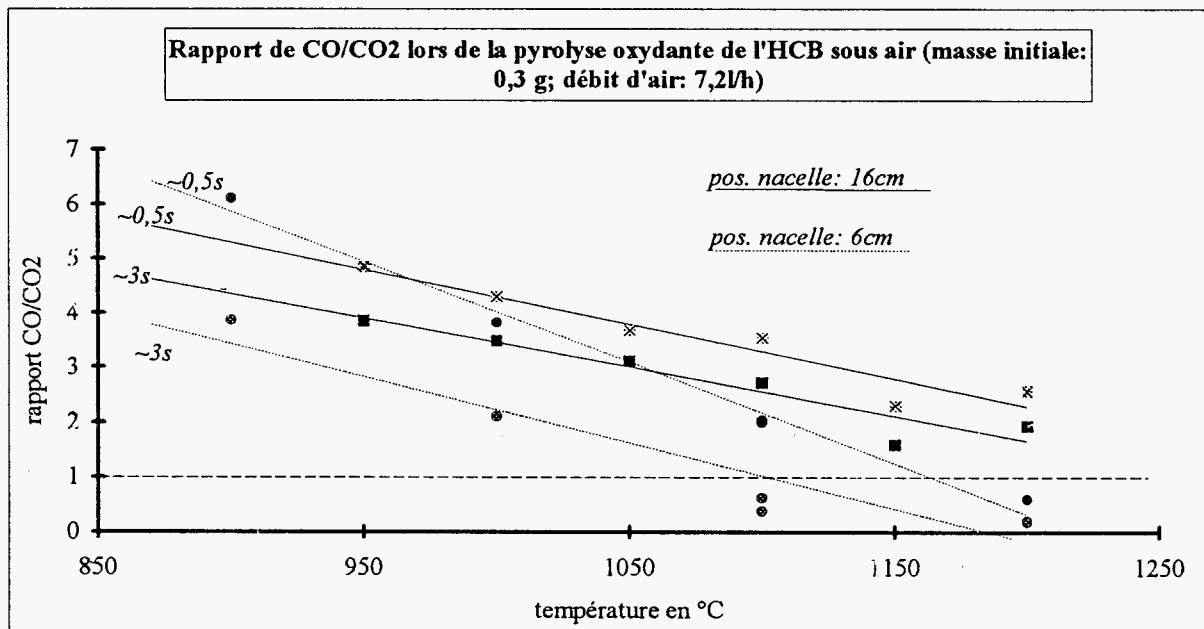


Figure IV.23

On s'aperçoit que, dans le cas de l'évaporation modeste, des températures supérieures à 1100°C (3 s) respectivement 1200°C (0,5 s) sont nécessaires pour que le taux de CO₂ dépasse celui du CO. Dans le cas de l'évaporation rapide de l'HCB (position 16 cm) résultant en une augmentation de la richesse, le monoxyde reste le produit majeur sur toute la gamme de température étudiée.

A l'égard des résultats de dosage du chlore gazeux représentés sur le graphe suivant, nous remarquons - comme en pyrolyse simple (cf. histogramme IV.17) - que les nombres de moles d'atomes de chlore sous forme de chlore libre et de carbone sous forme d'oxydes de carbone ne diffèrent que peu les uns des autres. Ceci devient encore plus évident lorsqu'on trace les rapports des deux éléments (Cl/C; cf. figure IV.25): Excepté le dernier point à 1200°C et 0,5 s, pour lequel la valeur trouvée du pourcentage de chlore semble être trop basse, ces rapports sont égaux à 1 avec un écart maximal inférieur à 10%.

Ici aussi les taux de conversion basés sur les pourcentages des deux espèces quantifiées correspondent assez bien aux dosages directs de l'HCB restant (cf. figure IV.19, p. 139). Il s'en suit que les oxydes de carbone et le chlore gazeux sont de loin les produits majeurs de l'oxydation de l'HCB.

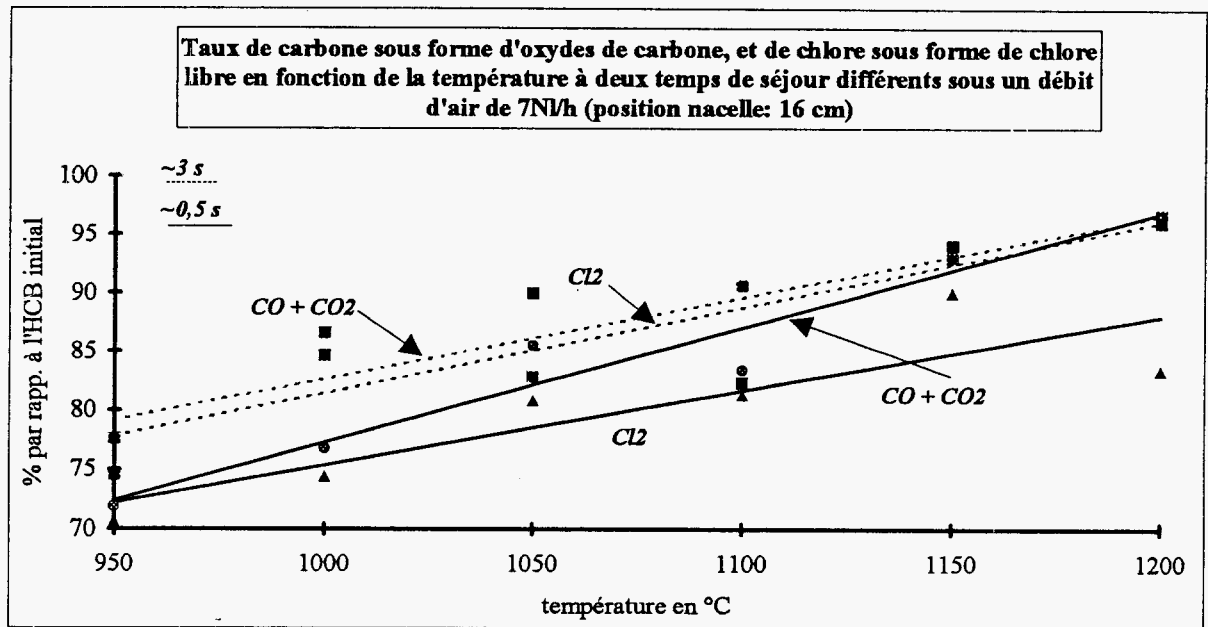


Figure IV.24

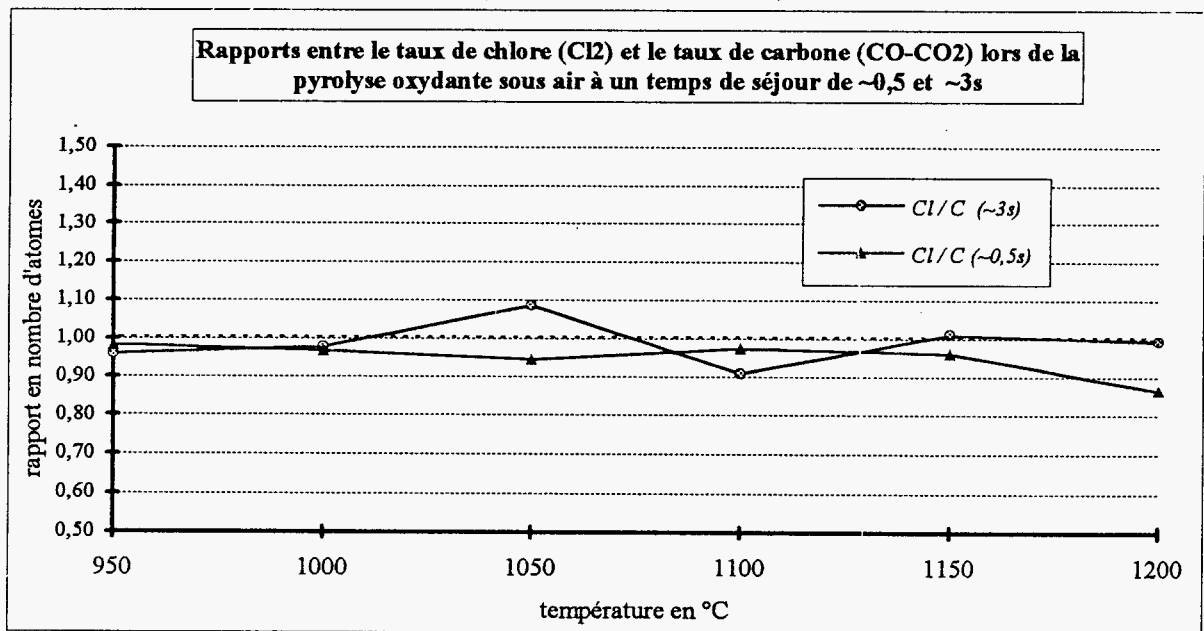


Figure IV.25

Lorsque la substance à oxyder est riche en atomes de chlore par rapport aux atomes d'hydrogène ($z > y$), le premier pas de l'oxydation peut être décrit par la réaction globale suivante:

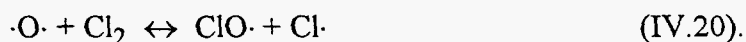


Dans le cas de l'HCB, y est nul.

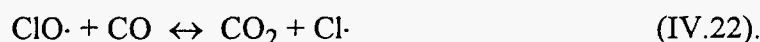
L'oxydation du CO en CO₂ (deuxième pas) se déroule lentement, en absence d'un donneur d'hydrogène, surtout par la réaction impliquant le biradical $\cdot\text{O}\cdot$:



La forte concentration en chlore lors de la dégradation de l'HCB se traduit par une inhibition de cette réaction. CHANG et SENKAN (1985, [133]) attribuent, dans leur recherche théorique à l'aide d'un modèle cinétique, l'effet inhibiteur essentiellement à la suppression des radicaux $\cdot\text{O}\cdot$ par le chlore suivant le mécanisme



Le dioxyde de carbone se forme donc plutôt par les deux réactions détaillées ci-dessous, qui sont plus lentes que la réaction (IV.19):



Ceci expliquerait les taux élevés du monoxyde de carbone que nous avons observés lors de la dégradation de l'HCB surtout à basse température (<1200°C).

IV.3.2.2.2 Le système C/O/Cl à l'équilibre thermodynamique¹⁸

Afin de pouvoir comparer nos résultats expérimentaux avec l'équilibre thermodynamique entre les trois espèces carbone, chlore et oxygène, une étude théorique a été réalisée à l'aide du logiciel HSC disponible au laboratoire, fondé sur la minimisation de l'énergie libre.

A titre d'exemple, les deux graphes suivants montrent le comportement des espèces principales à richesse 2 en fonction de la température, et à température fixe de 1000°C en fonction de la richesse.

¹⁸Notons ici que les calculs de composition à l'équilibre thermodynamique à l'aide d'un programme de minimisation de l'énergie libre, utilisant une table de données complétée suivant la méthode détaillée en annexe IX, ont mené à des résultats grossièrement comparables à ceux obtenus par le programme HSC: Dans la gamme de température étudiée dans le cadre de ce travail (900°C-1200°C), les espèces prédominantes en excès d'oxygène sont le CO₂ et le Cl₂; dès que la richesse dépasse 1, du CO et des suies se forment. Des composés chlorés comme le CCl₄, le C₂Cl₂, le C₂Cl₄, le C₂Cl₆, le C₃Cl₄ et le COCl₂ n'apparaissent que comme produits intermédiaires, notamment entre 700 et 1000°C en milieu pauvre en oxygène. L'HCB est thermodynamiquement instable à partir d'environ 800°C.

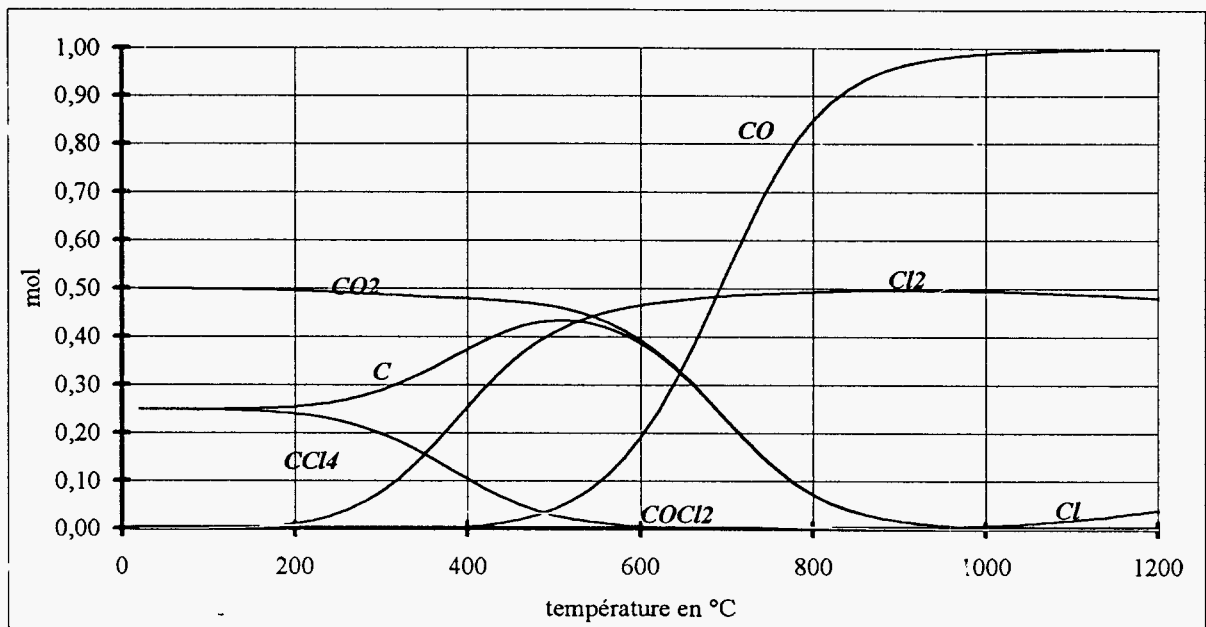


Figure IV.26: Calcul de l'équilibre thermodynamique à l'aide du logiciel HSC entre C(g, 1 mol), Cl(g, 1 mol) et O₂(g, 0,5 mol)¹⁹ en fonction de la température

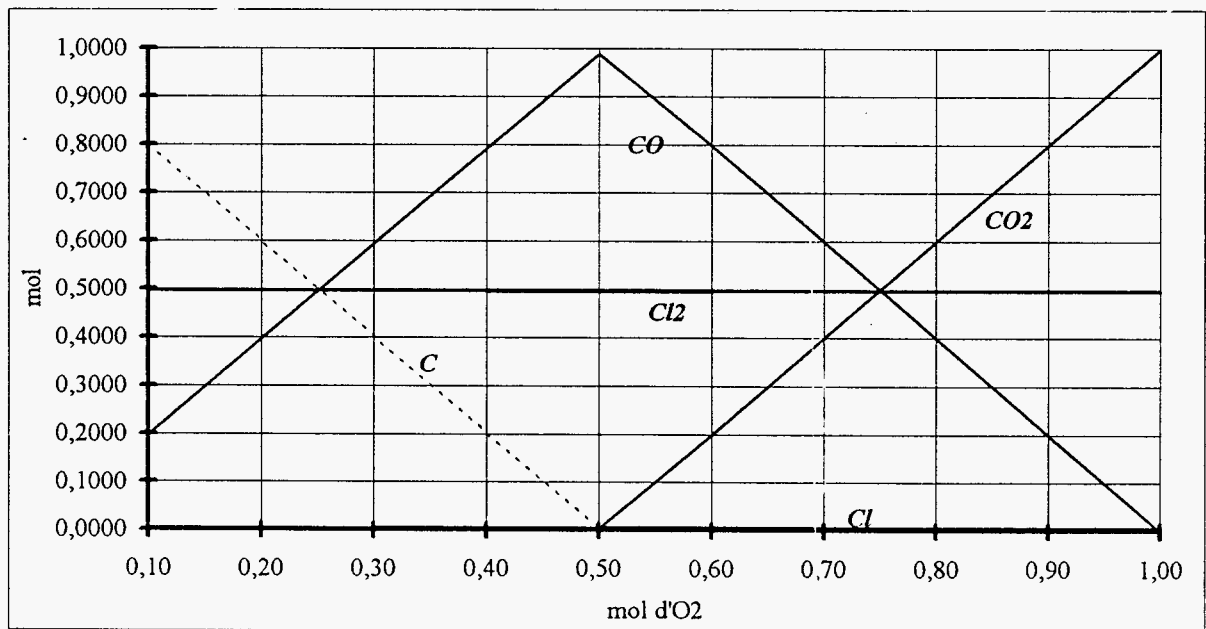


Figure IV.27: Calcul de l'équilibre thermodynamique à l'aide du logiciel HSC entre C(g, 1 mol), Cl(g, 1 mol) et O₂(g, varié de 0,1 à 1 mol) à 1000°C

Les résultats suivants peuvent être tirés de cette étude:

- thermodynamiquement la présence du chlore n'a pas d'influence significative sur l'équilibre entre C et O,

¹⁹Les espèces participant à l'équilibre sont les suivantes: (gazeux) C, CCl₄, C₂Cl₂, C₂Cl₄, C₂Cl₆, CO, C₂Cl₂, CO₂, COCl₂, Cl, Cl₂, ClO, ClO₂, O, O₂ et le solide C.

- pour une richesse ≤ 1 (sur la courbe IV.27: ≥ 1 mol d'O₂) il n'y a pratiquement que du CO₂ entre la température ambiante et 1200°C,
- pour $1 < \text{richesse} < 2$ (0,5-1 mol d'O₂), s'il manquent x molécules d'oxygène pour une oxydation complète, ils se forment respectivement 2x molécules de CO à des températures supérieures à 800°C (cf. aussi figure IV.26),
- dès que l'on dépasse une richesse de 2, surtout au dessus de 900°C, le taux de CO₂ devient très faible ($< 0,5$ mol d'O₂),
- le chlore libre commence à se dissocier significativement à partir d'environ 900°C et
- au dessus d'environ 800°C, les quantités des autres espèces chlorés (CCl₄, COCl₂, C₂Cl₂) etc. sont négligeables.

IV.3.2.2.3 Comparaison

En comparant les courbes expérimentales avec les calculs théoriques nous confirmons qu'une augmentation de la teneur en oxygène favorise la transformation du monoxyde en dioxyde de carbone, indépendamment de la présence du chlore dans le système. Cependant, nous sommes amenés à penser que l'effet inhibiteur du chlore préalablement décrit est responsable du fait que le rapport CO sur CO₂ diminue avec la température et le temps de séjour des gaz variés. Autrement dit, le système gazeux n'atteint pas, dans le montage expérimental utilisé, son équilibre thermodynamique. D'après celui-ci, dans le cas d'une richesse > 2 (qui est dépassée dans notre montage), ce rapport devrait plutôt croître.

En vue d'un traitement thermique de produits fortement chlorés dans des installations à l'échelle industrielle, il faudra tenir compte de ce phénomène.

Remarquons ici qu'une étude menée par STALEY (1938, [147]) sur la dégradation de plusieurs substances organochlorées a montré qu'il n'existe pas de corrélation entre le taux du monoxyde de carbone présent dans les effluents gazeux et l'efficacité de l'incinération de l'échantillon. Le CO est donc un indicateur pour l'efficacité de la combustion, mais pas pour l'efficacité de la destruction du produit de départ.

IV.3.3 Conclusion

Cette étude de la destruction de l'hexachlorobenzène souligne la grande stabilité des composés aromatiques chlorés déjà évoquée dans la littérature. Le fait qu'AHONKHAI et ses collègues (cf. chap. II, p. 79) ont trouvé l'HCB quasiment non-dégradé après une pyrolyse simple à 930°C pendant 5 s, correspond assez bien avec nos observations. Pour arriver à des taux de décomposition supérieurs à 99% par simple action de la chaleur pendant quelques secondes, il faudra travailler à une température minimale de 1200°C.

Même si les conditions opératoires des essais de pyrolyse oxydante sous air menés par KLUSMEIER *et al.* (cf. chap. II, p. 81: réacteur vertical, temps de séjour non précisé, richesse $\ll 1$) ne sont pas tout à fait comparables aux nôtres, les deux études montrent néanmoins toutes les deux un taux d'HCB résiduaire assez élevé allant de 80 jusqu'à 5% entre 800 et 1000°C.

Quant à l'efficacité de la dégradation de l'HCB, nos résultats ont montré que la concentration en oxygène présent dans le milieu réactif joue un rôle plus important que la température et surtout que le temps de séjour, si l'on travaille dans une gamme de température supérieure à ~800°C. Grossièrement cette conclusion est supportée par les résultats de ROSS *et al.* et de AHLING et LINDSKOG (cf. chap. II, p. 82), qui ont travaillé dans des incinérateurs en excès d'oxygène, l'HCB étant injecté en solution dans des solvants. Dans ces conditions, des taux de destruction supérieurs à 99,8% peuvent déjà être atteints à partir d'environ 800°C et un temps de séjour de 2 s.

IV.3.4 Identification des produits de dégradation de l'HCB

Lors des travaux d'identification des composés formés durant la dégradation de l'HCB, nous avons constaté un caractère analytique commun aux deux conditions paramétriques (pyrolyse en absence et en présence d'oxygène). Les seules particularités rencontrées sont respectivement:

- les résidus carbonés (suies) en pyrolyse simple et
- les oxydes de carbone et les PCDFs en pyrolyse oxydante.

Dans ce paragraphe nous exposons les résultats des travaux d'identification des produits minoritaires qui, à côté des suies, des oxydes de carbone et du chlore libre ne représentent qu'un pourcentage faible du bilan global en carbone et en chlore. Par rapport à l'HCB initial, leur quantité totale s'échelonne de quelques ppm jusqu'à quelques pourcents. Cette quantification grossière repose sur des estimations faites à partir des intensités des pics sur les chromatogrammes; étant donné que la plupart des produits identifiés n'étaient pas disponibles dans le commerce, le dosage plus précis s'avérait impossible.

IV.3.4.1 Protocole des essais

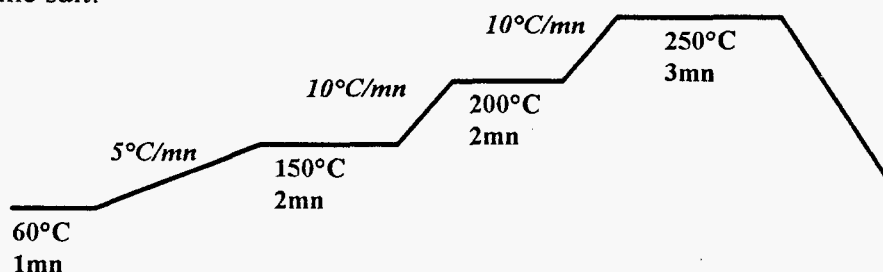
Les échantillons contenant les produits inconnus à identifier ont été obtenus lors des mêmes types d'essais de pyrolyse simple et oxydante que ceux préalablement décrits dans les paragraphes IV.3.1 et IV.3.2. Les effluents ont été piégés en utilisant les dispositifs I et II (cf. figure IV.6, p. 122). Afin de mieux bloquer les composés volatils, nous avons également testé,

à la place des barboteurs (II), des pièges froids (III), des adsorbants (charbon actif, XAD-2; IV)²⁰, ainsi qu'une ampoule et un sac à gaz (VI et VII) avec prélèvement par seringue à gaz.

Une procédure de purification des échantillons n'a pas été appliquée; les solutions ont généralement été doucement concentrées (~300 ml → 1 ml) à l'aide d'un évaporateur rotatif dans le cas des produits lourds, et sous un courant de gaz inerte dans le cas des composés <C₅.

Les analyses qualitatives des effluents ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe couplé à un spectromètre de masse DELSI-NERMAG R10-10C équipé d'un analyseur quadripolaire (pour la description de la méthode, cf. l'annexe IV). La tension d'accélération d'électron était réglée à 70 eV avec un courant ionique de 0,165 mA. La colonne capillaire utilisée pour la séparation des produits chlorés à identifier était une 12QC3/BP10 à phase greffée légèrement polaire de chez SGE. Sa longueur est de 12 m, l'épaisseur du film mesure 0,5 µm et le diamètre intérieur est de 0,33 mm.

La programmation en température du four du chromatographe est dans la plupart des analyses comme suit:



La température de l'injecteur et de l'interface est mise à 250°C, la pression en tête de colonne (gaz vecteur: He) étant fixé à 50,5 kPa (mode SPLIT au bout d'une minute [20 ml/min]).

En général, nous avons d'abord enregistré un spectre complet dans une gamme de balayage en masse comprise entre 20 et 500 uma (mode SCAN). Afin de faciliter l'identification des composés nous avons appliqué la méthode de la "recherche par fragment": on impose un certain fragment ionique d'un produit censé être présent dans le mélange injecté. Ensuite, ce fragment est recherché dans le spectre. Le programme d'exploitation propose, basé sur sa bibliothèque informatisée de 54000 spectres (NBS), une liste d'espèces qui entrent en ligne de compte et les compare avec le spectre de masse complet dont le fragment fait partie. Cette méthode permet de limiter le nombre d'espèces qui peuvent être l'origine du fragment en question.

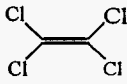
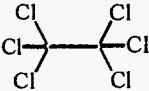
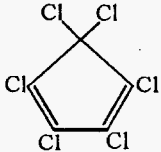
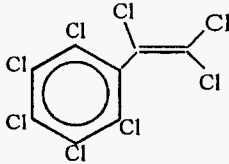
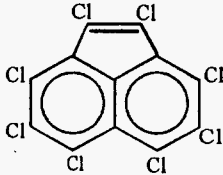
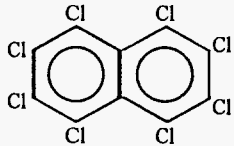
Si une augmentation de la sensibilité de détection s'est avérée nécessaire, on a travaillé en mode SIM (Selected Ion Monitoring). En ce mode, l'acquisition des courants ioniques "se

²⁰L'extraction du charbon actif a été faite en rinçant le tube DRÄGER avec 10 ml de CS₂. Le XAD-2 (~20g), purifié avant l'utilisation, a été extrait au toluène à l'aide d'un montage Soxhlet pendant 12h.

concentre" sur quelques masses ioniques caractéristiques préalablement choisies en fonction des molécules attendues.

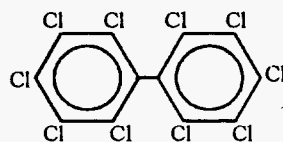
IV.3.4.2 Produits identifiés lors de la dégradation de l'HCB

Les produits identifiés sont essentiellement des molécules plus lourdes que l'HCB²¹. En annexe IV, p.xxiv nous présentons un chromatogramme et un spectre de masse typiques. Les produits détectés sont les suivants (par ordre de temps de rétention croissant):

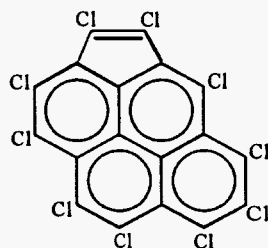
<u>temps de rétention</u>	<u>formule</u>	<u>structure</u>	<u>nom</u>
~32"	C_2Cl_4		tetrachloroéthène
~2'58"	C_2Cl_6		hexachloroéthane
~8'32"	C_5Cl_6		hexachlorocyclopentadiène
~17'20"	C_6Cl_6		HCB
~24'30"	C_8Cl_8		octachlorostyrène
~33'20"	$C_{12}Cl_8$		octachloroacénaphthylène
~34'15"	$C_{10}Cl_8$		octachloronaphthalène

²¹Une vérification préalable de la pureté du produit de départ (HCB commercial de chez ALDRICH) par GC-ECD et GC/MS n'a pas mis en évidence un des produits décrits dans la liste.

~34'30"

 $C_{12}Cl_{10}$ 

decachlorobiphényle

(Rennes)²² $C_{18}Cl_{10}$ 

decachlorocyclopenta(cd)pyrène.

IV.3.4.2.1 Produits plus légers que l'HCB

L'analyse de ces composé s'est avérée relativement difficile. Leur piégeage sur des adsorbants (charbon actif, élution à différents solvants) à la place du barbotage dans des flacons à solvants n'a pas abouti à faciliter l'analyse. Dans les deux cas, le contact des solvants avec des composés chlorés (y compris le chlore gazeux) s'est traduit par la formation de produits secondaires se superposants parfois au composés recherchés. Néanmoins, la présence du tétrachloroéthylène (C_2Cl_4) et (nettement moins) de l'hexachloroéthane (C_2Cl_6) a été vérifiée par GC/MS. Cette dernière espèce n'a pas été mise en évidence par KLUSMEIER *et al.* (1988, [115]) lors de la dégradation de l'HCB sous air.

Contrairement à ces auteurs, nous n'avons pas trouvé de l'hexachloro-1,3-butadiène (C_4Cl_6). Pourtant, sa formation au moins comme produit intermédiaire est fort probable comme nous allons le voir dans le VI. chapitre, où des mécanismes de formation seront présentés.

Le tétrachlorure de carbone (CCl_4) n'a également pas été mis en évidence. Ce résultat est en accord avec les simulations de l'équilibre thermodynamique figurant en page 145 de ce chapitre; d'après ces calculs le CCl_4 est instable²³ à des températures supérieures à 600°C.

L'hexachloropropène (C_3Cl_6) et le tétrachlorocyclopropane (C_3Cl_4) n'ont également pas été détectés; d'après TIREY *et al.* (1990, [125]), il s'agit de composés intermédiaires rencontrés dans une plage de température inférieure à la notre (700-900°C).

²²L'analyse de ce produit a été fait à l'université de Rennes qui dispose d'un système GC/MS à haute résolution. Par ailleurs, la présence d'un produit $C_{20}Cl_{10}$ est fort probable aussi; il pourrait donc s'agir du decachlorodicyclopenta(cd)pyrène possédant deux ponts (MULHOLLAND *et al.* (1993, [159]) ont trouvé son homologue hydrogéné lors de la pyrolyse d'un mélange toluène/trichloroéthylène).

²³Remarquons que la stabilité thermodynamique n'est pas un critère suffisant pour prédire la présence/absence d'un composé car sa cinétique d'apparition/disparition intervient également (équilibre thermodynamique atteint ou non?)

Quant à l'hexachlorocyclopentadiène (C_5Cl_6), sa présence en quantité faible s'est avérée très probable, mais il reste une certaine incertitude sur son identité car ses spectres étaient mal résolus. KLUSMEIER *et al.* ne l'ont pas identifié.

IV.3.4.2.2 Produits plus lourds que l'HCB

Quant à l'octachloroacénaphthylène, qui est un produit rouge-orange donnant la couleur caractéristique aux solutions récupérées, il était impossible de le différencier avec certitude par GC/MS de son isomère octachlorobiphénylène. Ce problème a pu être résolu en synthétisant l'octachloroacénaphthylène pour se procurer une référence; cette synthèse est décrite en annexe IV, p.xxv. L'identification hypothétique de ce composé proposée par KLUSMEIER *et al.* (1988, [115]) à partir de la pyrolyse oxydante de l'HCB entre 800 et 1000°C, de MULHOLLAND *et al.* (1992, [110]) à partir de la pyrolyse simple du trichloroéthylène²⁴ entre 850 et 1230°C et de TIREY *et al.* (1990, [125]) à partir de la pyrolyse du tétrachloroéthylène (<1050°C) a donc pu être vérifiée.

Les composés majeurs sont, excepté l'HCB restant, l'octachloroacénaphthylène et l'octachlorostyrène. On en trouve le plus lors des essais de pyrolyse simple entre 1000 et 1100°C.

La présence du decachlorocyclopenta(cd)pyrène souligne la tendance de l'HCB à "se polymériser"; cette macromolécule peut être considérée comme produit intermédiaire menant à la formation de suies.

Sous atmosphère enrichie en oxygène (70%) nous n'avons pas détectés d'autres produits que l'HCB restant en petite quantité. Si d'autres produits restent à l'état de traces, ils n'ont pas pu être mis en évidence par nos moyens analytiques.

IV.3.4.2.3 Analyse des PCDDs/PCDFs

L'analyse des résidus d'une pyrolyse oxydante de l'HCB à une température relativement basse de 900°C et un temps de séjour court de 0,3 s a permis de trouver des quantités assez importantes de furanes fortement chlorés. Cette analyse a été réalisée par un laboratoire à Bayreuth/D spécialisé dans ce domaine. Les résultats figurent dans le tableau suivant:

²⁴D'autres produits hypothétiques perchloroaromatiques proposés par ces auteurs comme l'hexachlorophénylacétylène (C_8Cl_6) et l'octachloroindène (C_9Cl_8) n'ont pas été trouvés lors de nos travaux.

Tableau IV.4: Essai de pyrolyse oxydante d'HCB - PCDDs/PCDFs trouvés
[900°C; ~0,3s; sous air (16 l/h à 20°C)]

homologues PCDF	masse absolue en ng sur 140 mg de résidus analysés
ΣCl_4DF	< 0,5
ΣCl_5DF	< 0,3
ΣCl_6DF	3
ΣCl_7DF	900 (fact. TE: 0,01)
Cl_8DF	50000 (fact. TE: 0,001)
homologues PCDD	
ΣCl_4DD	< 0,1
ΣCl_5DD	< 0,5
ΣCl_6DD	< 0,4
ΣCl_7DD	< 0,2
Cl_8DD	< 5
Equivalents de toxicité (système international)	59 ng TE ²⁵

La forte tendance de l'HCB de former des furanes fortement chlorés peut s'expliquer en regardant le schéma de mécanismes établi par BALLSCHMITER (cf. chap. II, p.76): la formation des furanes passerait donc par la formation des biphényles (direct, ou via le styrène), pour après obtenir directement des furanes en présence d'oxygène; nous avons mis en évidence les deux produits intermédiaires.

IV.3.4.3 Conclusion

Comme le soulignent les molécules identifiées, le noyau aromatique de l'HCB, exposé à un milieu de haute température, montre une forte tendance à rester entier et à former des produits plus lourds que la substance de départ. La présence d'oxygène a une influence promotrice sur le taux de dégradation de l'HCB, mais pas sur la composition des molécules

²⁵A titre de comparaison: un lieu de sinistre est considéré étant accessible à partir d'une concentration inférieure à 5 ng/m² de TE (information du laboratoire du Prof. Hutzinger, Bayreuth/D)

formées autres que les suies, les oxydes de carbone et les furanes. Ce résultat est en accord avec les observations faites par divers auteurs (YASUHARA et MORITA (1990, [127]); KLUSMEIER *et al.* (1988, [115])).

Quant au potentiel de danger lié à la formation des produits aromatiques perchlorés lors de la dégradation incomplète de l'HCB, l'étude de la toxicité de chaque composé par des tests bactériologiques s'impose. Pourtant, d'après les travaux de MULHOLLAND *et al.* (1992, [110]), les résidus contenant essentiellement des composés aromatiques perchlorés comme dans notre cas s'avèrent nettement moins mutagènes²⁶ (facteur >100) que les résidus composés surtout de HAP résultant d'une pyrolyse d'un mélange entre le toluène et le trichloroéthylène. Néanmoins, rien qu'à cause des quantités assez élevées en furanes atteignant environ 0,5 ppm de TE (masse) dans les résidus, la dégradation de l'HCB doit être effectuée très soigneusement.

Tout le chapitre V est accordé à l'étude approfondie des résidus carbonés.

Dans le chapitre VI nous proposons quelques mécanismes expliquant la formation des espèces mises en évidence auparavant.

IV.4 PYROLYSE DE L'HCB EN PRESENCE DU METHANE

IV.4.1 Influence d'un donneur d'hydrogène (CH₄) sur le rapport Cl₂/HCl.

Bien que l'HCB ne comporte pas d'hydrogène il va sans dire que lors d'une opération réelle d'incinération de nombreux donneurs d'hydrogène seront présents dans le milieu. L'humidité, comme cela a été montré dans différents cas (cf. chap. II) constitue déjà une source importante d'hydrogène. D'autres produits organiques peuvent aussi jouer ce rôle et seront, sans aucun doute, présents. La présence d'hydrogène pose le problème de la formation de chlorure d'hydrogène. Cette formation est d'ailleurs souhaitable car HCl est plus facile à arrêter dans les installations d'épuration que le chlore.

La thermodynamique permet de prévoir dans des conditions paramétriques données la composition à l'équilibre. La figure suivante représente l'évolution théorique du rapport Cl₂/HCl à 900 et 1200°C en présence de pourcentages croissants de méthane. Cette simulation a été effectuée en utilisant un logiciel de minimisation de l'énergie libre. On voit que la température a peu d'influence sur le comportement de la réaction et que la présence de méthane fait chuter considérablement le rapport Cl₂/HCl.

²⁶Ceci est en accord avec le fait que les espèces aromatiques perchlorés sont moins facilement biodégradables.

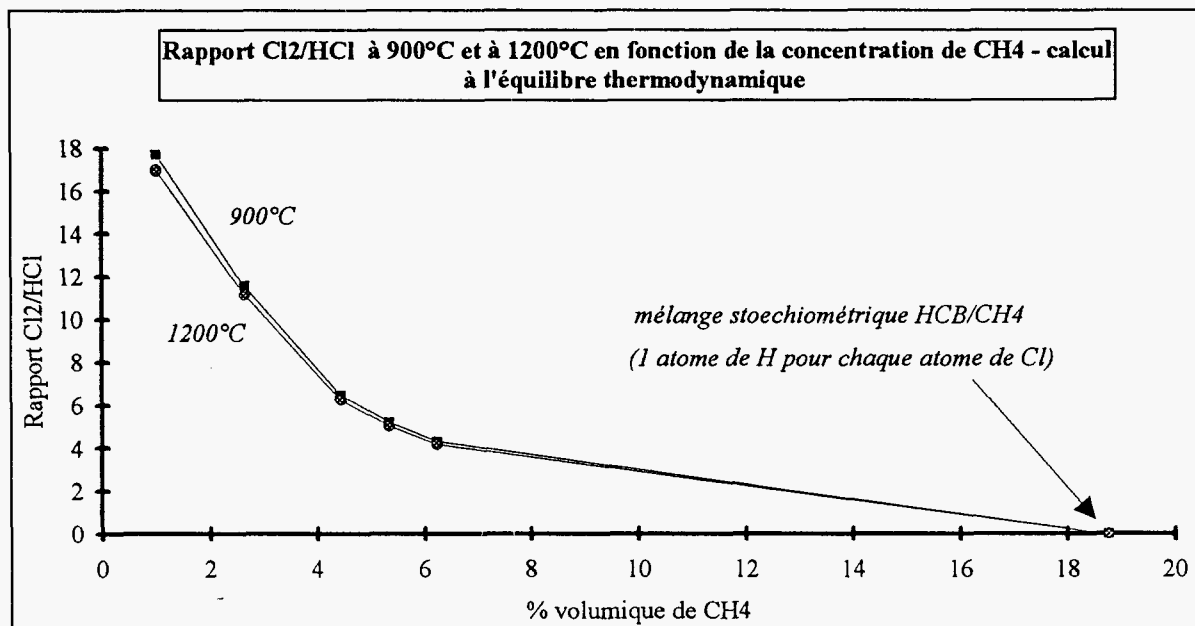


Figure IV.28

L'addition du méthane dans le milieu réactionnel favorise la conversion du chlore libre en acide chlorhydrique. Ceci est dû à l'instabilité relative des liaisons carbone-chlore (enthalpie de liaison: variable, de l'ordre de -350 kJ/mol) et chlore-chlore (enthalpie de liaison: -242 kJ/mol) par rapport la liaison chlore-hydrogène (enthalpie de liaison: -431 kJ/mol).

IV.4.2 Résultats expérimentaux

Les essais de pyrolyse simple en présence de méthane ont été réalisés en utilisant le réacteur à 20 spires (temps de séjour ~ 3 s; 0,3 g d'HCB; position nacelle: 16 cm). Les taux de méthane contenus dans le gaz vecteur (débit: 7l/h à 20°C pour la pyrolyse) ont été fixés en fonction d'une concentration maximale de 8% dans la bouteille de mélange dont nous disposions. Les pourcentages en CH₄ fixés à l'entrée du réacteur sont les suivants:

3,4%, 5,7%, 6,87% et 8% de CH₄.

Le piégeage des effluents gazeux en question a été fait à l'aide de trois barboteurs placés en série à la sortie du réacteur en aval d'un réfrigérant à eau (dispositifs I et II, cf. figure IV.6, p. 122) dans lequel sont recondensés les produits lourds. Le premier barboteur contient de l'eau permutée afin de mettre en solution l'HCl formé. Ensuite, deux barboteurs remplis d'une solution d'iodure de potassium permettent de piéger le chlore libre. L'HCl est dosé à l'aide d'un colorimètre à flux continu, méthode présentée dans le chapitre II, § 2.2.4. Le taux de chlore libre dans les deux barboteurs de KI est mesuré à l'aide d'un spectromètre UV-visible (à

288nm), ainsi que le Cl_2 mis en solution dans l'eau du premier barboteur, méthode présentée dans le chapitre II, § 2.2.5.

Nous présentons en figure IV.29, une expérience préliminaire effectuée en pyrolyse pure en présence de 3,4 à 8 % de méthane.

Conformément à la théorie, on voit que le rapport Cl_2/HCl montre une nette tendance à la diminution au fur et à mesure que le taux de méthane augmente:

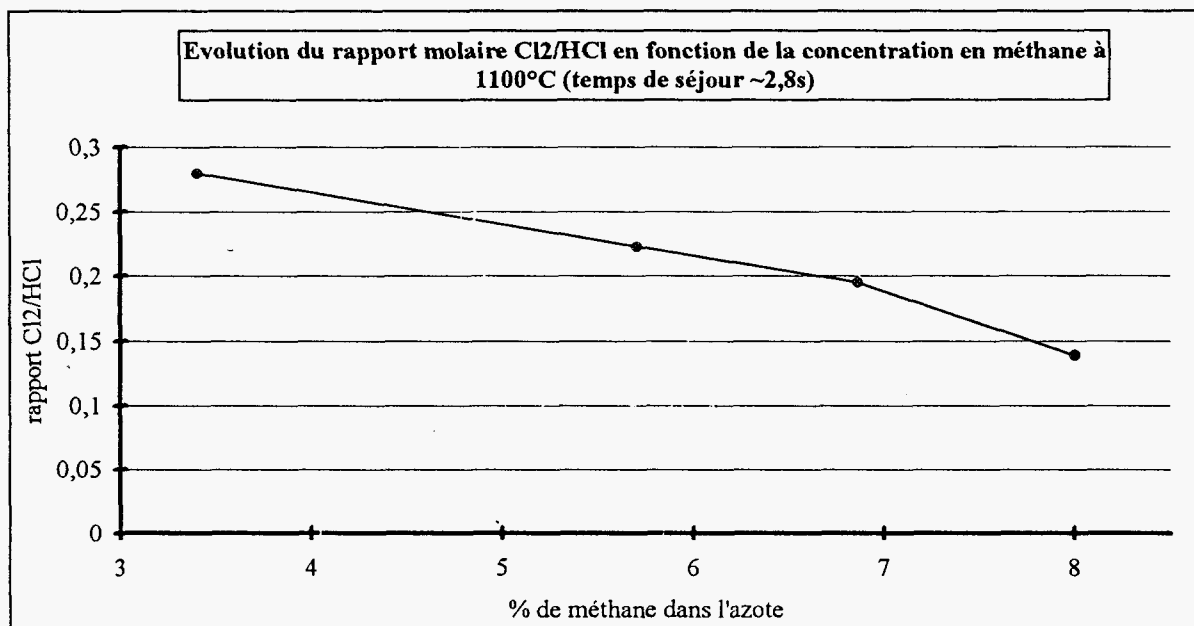


Figure IV.29

La validation expérimentale en pyrolyse oxydante fait l'objet de la poursuite de ce travail, mais la tendance exposée ci-dessus se retrouve.

IV.4.3 Conclusion

A partir de cette double étude théorique et pratique, nous pouvons tirer les enseignements suivants sur l'influence des différents paramètres en vue d'une diminution du rapport Cl_2/HCl lors de la pyrolyse sous atmosphère inerte ou oxydante de l'HCB:

Température

Concernant ce paramètre on peut constater deux effets: d'une part son augmentation a pour conséquence un taux de dégradation d'HCB plus élevé, d'autre part il a une faible influence sur l'équilibre thermodynamique entre Cl_2 et HCl . Il nous paraît favorable de choisir

une température assez élevée (1100 - 1200°C) afin de mieux décomposer l'HCB et de déplacer l'équilibre vers la formation d'HCl.

Temps de séjour

Un temps de séjour élevé (~2.4s) favorise la dégradation de l'HCB. En même temps, il entraîne une augmentation plus accentuée du taux d'HCl par rapport à celle de Cl₂. Il faut donc éviter des temps de séjour inférieur à ~ 2s.

Taux de donneur d'hydrogène

Le manque d'hydrogène lors de la décomposition de l'HCB aurait pour conséquence la formation de Cl₂. Expérimentalement nous avons constaté qu'une augmentation du taux de donneur d'H₂ provoque un abaissement du rapport molaire Cl₂/HCl. D'après les calculs théoriques ce dernier devient pratiquement nul pour un mélange stoechiométrique entre l'hydrogène et le chlore. Dans un incinérateur d'organo-chlorés il faudra donc travailler avec des mélanges riches en hydrogène par rapport au chlore contenue dans les déchets.

Présence d'oxygène

Pour des raisons techniques nous n'avons pas pu étudier l'influence d'une variation du taux d'oxygène. Mais néanmoins on peut constater qu'une augmentation de la concentration en O₂ augmente l'efficacité de conversion de l'HCB. Par contre en théorie, un taux d'oxygène libre élevé devrait favoriser l'oxydation de l'HCl en Cl₂. Afin de trouver l'optimum entre ces deux phénomènes antagonistes il faudra faire des études sur les systèmes réels d'incinération.

Comme nous l'avons déjà annoncé plus tôt dans les paragraphes traitant l'identification des produits de dégradation de l'HCB, le chapitre suivant sera attribué à la caractérisation des résidus carbonés formés en atmosphère pauvre en oxygène.

CHAPITRE V

Suies issues de la pyrolyse de l'HCB -
Caractérisation et réactivité

V.1 GENERALITES SUR LES SUIES.....	159
V.1.1 Composition et processus de formation des suies.....	159
V.1.2 Influence de la structure de l'hydrocarbure de départ sur la formation de suies	162
V.1.3 Influence du chlore sur la formation de suies.....	163
V.1.4 Calcul du "Threshold Soot Index" (TSI).....	164
V.1.4.1 Méthodes proposées par la littérature.....	164
V.1.4.2 Calcul du TSI pour l'HCB.....	167
V.1.4.3 Conclusion.....	168
V.2 CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES SUIES	167
V.2.1 Morphologie	167
V.2.1.1 Caractéristiques microscopiques.....	167
V.2.1.1.1 Microscopie Electronique (MEB et MET)	167
V.2.1.1.2 Etude granulométrique par diffraction laser.....	170
V.2.1.2 Caractéristiques macroscopiques.....	173
V.2.1.2.1 Masse volumique apparente.....	173
V.2.1.2.2 Caractérisation du milieu poreux.....	174
V.2.1.2.3 Surface spécifique (B.E.T.).....	175
V.2.1.3 Conclusion.....	176
V.2.2 Analyse chimique	177
V.2.2.1 Analyse élémentaire	177
V.2.2.2 Analyse de surface par ESCA.....	178
V.2.2.3 Analyse par RMN du solide	181
V.2.2.3.1 Analyse ¹³ C-RMN (MAS) des suies sphériques.....	181
V.2.2.3.2 Analyse ¹³ C-RMN (MAS) du carbone pyrolytique.....	183
V.2.2.3.3 Analyse ¹³ C-RMN (CP/MAS) des suies sphériques.....	183
V.2.2.4 Conductivité électrique	184
V.2.2.5 Résumé - Conclusion	185
V.3 ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE PAR ATG.....	186
V.3.1 Etude en programmation de température	186
V.3.2 Etude en mode isotherme	189
V.3.3 Résumé - Conclusion.....	191
V.4 DETERMINATION D'UNE CONSTANTE DE VITESSE.....	192
V.4.1 Définition de la vitesse de réaction d'oxydation (700°C).....	193
V.4.2 Méthode de la masse minimale	194
V.4.3 Méthode d'extrapolation.....	195
V.4.4 Conclusion	196
V.4.5 Application d'un modèle monodimensionnel	197
V.4.5.1 Calcul du coefficient de diffusion dans le milieu poreux	197
V.4.5.1.1 Calcul du diamètre moyen des pores	197
V.4.5.1.2 Calcul du libre parcours moyen.....	198
V.4.5.2 Conclusion.....	200
V.4.6 Calcul avec le modèle monodimensionnel	200
V.5 RESUME - CONCLUSION.....	202

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la dégradation thermique de l'HCB en absence ou en défaut d'oxygène mène à la formation de suies.

Ce chapitre regroupe donc une étude bibliographique sur les suies ainsi que l'ensemble des travaux de caractérisation macro- et microscopique de ces suies par diverses méthodes analytiques.

Enfin nous terminons par une étude de la réactivité des suies d'HCB en comparaison à celle de noirs de carbone et de graphite. Les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) nous permettent de donner une constante de vitesse expérimentale à 700°C; une approche théorique pour déterminer la constante de vitesse de l'oxydation de ces suies est également présentée.

V.1 GENERALITES SUR LES SUIES

En ce qui concerne la formation de particules de suies lors d'une combustion incomplète, deux problèmes principaux se posent:

- l'influence défavorable sur le fonctionnement des installations en aval de la chambre de dégradation thermique du fait d'une déposition et d'un colmatage (au niveau de la chaudière, des filtres etc.) et
- les effets toxiques sur les organismes en raison d'une part de leur petite taille (de l'ordre du micron; inhalables dans le poumon) et d'autre part de la présence de composés polyaromatiques toxiques adsorbés sur leur surface.

Il convient donc de s'occuper de ce problème aussi dans le contexte de la dégradation du modèle HCB, car, comme nous allons le voir, la présence du chlore d'une part et la structure aromatique d'autre part jouent un rôle important sur les caractéristiques des suies formées.

V.1.1 Composition et processus de formation des suies

D'après la littérature, qui a été résumée par G.BORREL (1992, [148]), les suies¹ "classiques" (suies de flammes de diffusion de matières organiques) sont constituées principalement de carbone, mais aussi d'hydrogène (jusqu'à 10% en mole) et éventuellement d'oxygène, d'azote et de soufre, en fonction du combustible utilisé (NEOH, 1980, [149]; PARK et APPLETON, 1973, [150]).

¹FRENKLACH *et al.* (1984, [154]) définissent les suies comme collection d'espèces qui d'une part, absorbent la lumière d'une longueur d'onde spécifique, et qui de l'autre part, sont plus grandes (ou lourdes) qu'une molécule de référence (par exemple le coronène composé de 7 cycles aromatiques).

Habituellement, elle est composée d'agrégats en chaînes d'unités approximativement sphériques (à part les suies "jeunes", constituées de *particules sphériques individuelles*) dont le diamètre peut aller de 0,2 nm à 0,2 μm , mais plus fréquemment de 1 nm à 5 nm, quelque soit l'hydrocarbure d'origine.

Chaque particule sphérique est faite d'un grand nombre (de l'ordre de 10000) de cristallites graphitiques. Chaque cristallite est constitué par plusieurs lamelles de "graphite", chaque lamelle contenant environ 100 atomes de carbone.

Le *graphite* est une des variétés allotropiques du carbone. Sa structure consiste en une macromolécule bidimensionnelle. Dans chaque plan, les centres des atomes forment un pavage hexagonal. Les couches sont superposées dans le cristal de manière à décaler ces hexagones: un atome sur deux se projette au centre des hexagones de la couche inférieure. Dans les suies, ces couches sont empilées aléatoirement, (structure turbostratique) la distance entre deux couches étant de 3,44 Å [149], alors que dans le graphite, cette distance est de 3,35 Å. Les cristallites sont arrangés de manière à ce que leurs plans soient à peu près tangents à la surface de la particule, alors que la partie centrale est faite de cristallites moins organisés. Ceci ressemblerait à la structure modèle proposée par HEIDENREICH *et al.* pour la micro texture du noir de carbone (cf. DONNET, 1982, [151]).

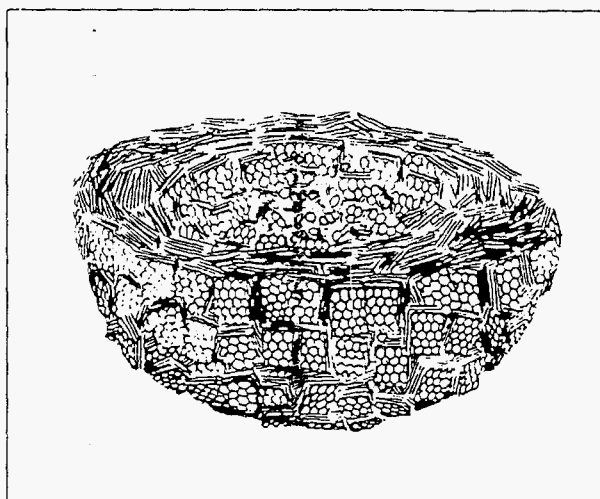


Figure V.1: Modèle de la micro texture du noir de carbone

D'après PARK et APPLETON (1973, [150]), il existe une similitude entre la structure de la surface des suies et celle du *graphite pyrolytique* préparé par craquage thermique de vapeurs d'hydrocarbures sur une paroi chaude. Les lamelles de graphite pyrolytique ont des plans à peu près parallèles à la surface du substrat. Cette structure anisotropique permettrait d'expliquer une plus grande résistance à l'oxydation de surface par l'oxygène à température élevée (par rapport aux formes isotropiques). MARCUCCILLI (1993, [152]) cite des travaux d'après lequel la vitesse d'oxydation d'un carbone de bordure serait 100 à 1000 fois plus rapide que

celle d'un carbone du plan de base (MARSH *et al.*, 1969, [189], STEIN et BROWN, 1985, [190]).

Les particules de suies se forment (très rapidement, entre 5 et 10 ms) lors de la combustion incomplète ou de la pyrolyse des hydrocarbures. Dans certaines conditions de température, de concentration et de temps de séjour dans les gaz, une évolution chimique conduit à la formation d'intermédiaires constitués essentiellement par l'acétylène et ses homologues supérieurs, ainsi que par des aromatiques (MONNOT, 1978, [153], FRENKLACH *et al.*, 1984, [154]). Dans sa thèse, PRADO résume plusieurs théories proposées pour la formation des noirs de carbones (1972, [155]).

Les alcynes simples polymérisent grâce à un mécanisme radicalaire en chaîne, expliquant la rapidité du processus. Des cyclisations résultent de cette polymérisation; il y a production de "Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques" (HAP), considérés comme les précurseurs de suies. Les HAP s'agglomèrent et se déshydrogènent pour former des structures de masse molaire de l'ordre de 500 à 600 g/mol.

PRADO décrit la formation de noir de carbone lors d'une combustion incomplète du benzène par les étapes suivantes (1972, [155]): transformation de l'hydrocarbure de départ par des réactions chimiques complexes pour former des macromolécules - croissance de la pression partielle des macromolécules avec le temps de séjour jusqu'à la sursaturation - condensation des macromolécules en gouttelettes - formation de noyaux liquides entraînant une décroissance importante de la sursaturation - blocage de la formation d'autres noyaux liquides - croissance des noyaux grâce à d'autres macromolécules - transformation chimique des gouttelettes en un matériau solide.

En fait, la formation des suies à partir des HAP consiste en plusieurs étapes résumées par NENNIGER (1986, [156]):

- **Nucléation**: cette étape est très rapide. Il y a passage de l'état gazeux à l'état solide, les premiers noyaux de carbone se forment par des réactions de déshydrogénation et polymérisation des HAP. Ce procédé n'est pas encore bien compris car les noyaux ne peuvent pas être identifiés directement avec des techniques expérimentales. Les particules obtenues ont un diamètre inférieur à 0,2 nm.

- **Coagulation**: il y a collision et coalescence pour former des particules plus grosses, sphériques (les particules primaires, ou élémentaires); la masse globale de HAP/suies reste constante dans le système.

- **Croissance de surface**: cette phase est simultanée avec la coagulation. En effet, la dévolatilisation se poursuit sur une certaine durée, et les espèces libérées réagissent avec les particules de suies et augmentent leur taille. 90% de la masse des suies résulte de ce processus.

- **Agrégation**: il n'y a plus de collision, mais les particules fusionnent chimiquement ensemble en chaîne. Les particules primaires sont encore discernables dans ces chaînes.
- **Agglomération**: les agrégats peuvent se réunir pour former des agglomérats. Ces agglomérats peuvent se décomposer par des méthodes physiques (ultrasons), alors que les agrégats ne le peuvent pas.

La *destruction* pyrolytique des particules de suies, ayant forcément lieu en même temps que leur formation, est supposée être beaucoup plus lente que les mécanismes de formation à des températures inférieures de 1500 K (McKINNON et HOWARD, 1990, [157]).

V.1.2 Influence de la structure de l'hydrocarbure de départ sur la formation de suies

Un combustible aromatique donne beaucoup plus facilement des suies qu'un combustible aliphatique. Un cycle aromatique "intact" ayant survécu à une dégradation thermique est important pour une production favorisée de suies. La grande tendance à former des suies des hydrocarbures aromatiques est attribuée à la disponibilité dans la zone de flamme de gros radicaux qui peuvent rapidement croître avec de plus petits fragments hydrocarbonés.

Il est généralement admis que dans les flammes de combustibles aliphatiques, la formation du radical benzyl à partir d'espèces non aromatiques est nécessaire dans la zone de flamme (SERAGELDIN, 1989, [158]). Si le noyau aromatique est déjà présent dans le combustible, le HAP et donc les suies se formeront plus facilement et plus rapidement.

MULHOLLAND *et al.* constatent que la pyrolyse du toluène mène facilement à la formation de fragments acycliques (comme l'acétylène) et aromatiques (radicaux aryles); la forte tendance de cet hydrocarbure à former des suies en est le reflet (1993, [159]).

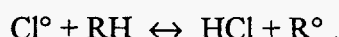
La compacité d'une molécule est proportionnelle à sa tendance à produire de la fumée dans une flamme de diffusion. Pour une série homogène, la tendance à former des suies augmente avec le poids moléculaire et la compacité.

D'après SERAGELDIN (1989, [158]), les facteurs supposés influencer la tendance à former de la fumée sont:

- le rapport atomique C/H: les composés à C/H important (comme C_6H_6) auraient une plus grande tendance à former des suies que ceux à bas C/H (comme C_6H_{12}), et
- le nombre de liaisons C-C et le pourcentage en poids d'hydrogène.

V.1.3 Influence du chlore sur la formation de suies

En général, la présence de chlore augmente la transformation du carbone en suies. La liaison R-Cl étant plus faible que la liaison R-H, la cassure a lieu plus facilement et plus rapidement; à 1500 K par exemple, la réaction se déroule cent fois plus vite, formant des radicaux (par exemple du type aryle) nécessaires, eux, pour la formation de HAP (McKINNON et HOWARD, 1990, [157]). De plus, d'après WEISSMANN et BENSON (1984, [159]), une concentration élevée de radicaux Cl° dans le milieu réactif se traduit essentiellement par la réaction rapide du type:



L'abstraction d'hydrogène génère les radicaux R° et favorise ainsi la polymérisation et donc la formation de suies:

Cela permet d'expliquer, au moins dans le cas des hydrocarbures chlorés les plus simples (C₁ et C₂), des quantités de suies produites plus importantes que lors de la pyrolyse de leurs homologues non chlorés ("catalyse" des mécanismes réactionnels par le chlore, FRENKLACH *et al.*, 1986, [161]).

Lors de leur étude de la pyrolyse du toluène en mélange avec des hydrocarbures chlorés MULHOLLAND *et al.* observent que plus le taux de chlore est élevé, plus la formation des suies est favorisée par rapport à celle des goudrons². La chloration des arènes détectés semble, pour un rapport atomique Cl/H > 1, être déterminée par l'instabilité du Cl₂ par rapport à l'HCl; les radicaux aryles récupèrent le chlore par addition d'espèces qui en contiennent, par réaction avec ses formes atomique ou moléculaire (1993, [159]).

Tenant compte du fait que la formation de suies lors de la combustion d'un fuel est le résultat d'une compétition entre la croissance pondérale des molécules et les mécanismes de dégradation par l'action de radicaux libres, il devient compréhensible que la destruction de radicaux par le chlore est favorable à la formation de suies. Cet effet inhibiteur du chlore, dont le rôle dépend du rapport Cl/H et du domaine de température, provoque une combustion incomplète (ASHER et KIRSTEIN, 1968, [162], McKINNON et HOWARD, 1990, [157]). Dans le cas de l'HCB (ratio Cl/H = ∞), la tendance à former des suies devrait donc être importante.

Dans le paragraphe suivant nous allons présenter une tentative de quantifier la tendance d'un composé à former des suies.

²Suies: fraction solide insoluble dans des solvants organiques; goudrons: fraction liquide soluble constituée d'hydrocarbures lourds.

V.1.4 Calcul du "Threshold Soot Index" (TSI)

V.1.4.1 Méthodes proposées par la littérature

Depuis de nombreuses années, des chercheurs ont essayé de trouver les moyens de prédire la tendance de différents combustibles à former des suies.

CALCOTE et MANOS (1983, [163]) ont défini le "threshold soot index" (TSI) qui indique la tendance d'un combustible à former des suies quand il est brûlé, sur une échelle de 0 à 100. L'objectif était d'obtenir une valeur quantitative pour chaque molécule, qui serait indépendante des moyens expérimentaux et qui pourrait être utilisée pour considérer l'effet de la structure moléculaire sur la formation de suies. Pour leur étude, ces auteurs se sont basés sur plusieurs séries de valeurs expérimentales publiées dans la littérature. Ils en sont arrivés à la conclusion que la tendance à former des suies augmente avec le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule, ainsi qu'avec son aromaticité. Le rapport C/H n'est donc pas un bon indicateur de cette formation comme l'indique SERAGELDIN (1989, [158]).

En 1987, HANSON et ROUVRAY (1987, [164]) ont proposé une équation en se basant sur les indices topologiques ("TI"). Ces indices sont des descripteurs de molécules permettant de relier la structure moléculaire aux propriétés physico-chimiques et à la réactivité de composés chimiques. Il existe plus de 100 indices topologiques différents.

HANSON et ROUVRAY se sont plus particulièrement intéressés au nombre d'atomes de carbone de la molécule, à ce qu'ils appellent "l'indice moyen de connectivité de somme de distance" de BALABAN (1982, [165]), (J), à "l'indice de connectivité moléculaire" et au nombre d'insaturation (HD : "hydrogen deficiency").

Ils ont essayé de corréliser ces indices avec des TSI expérimentaux (obtenus par OLSON *et al.* (1985,[166])). Pour que la corrélation soit satisfaisante, il fallait éviter un indice topologique non sélectif (c'est à dire qu'un indice ne devait pas, dans la mesure du possible, être le même pour deux molécules différentes).

V.1.4.2 Calcul du TSI pour l'HCB

Une approche faite de façon à tenir compte de la nature chimique ou plus précisément de la périodicité des caractères chimiques des hétéroatomes a été faite par BALABAN (1982, [165]):

Un ajustement à deux paramètres des électronégativités des quatre premières périodes mène aux équations approximatives suivantes:

$$S_{j,calc} = 1,1032 - 0,0204 Z_j + 0,4121 G_j$$

$$X_j = 0,4196 - 0,0078 Z_j + 0,1567 G_j$$

où

- $S_{j,calc}$: électronégativité (d'après PAULING),
- X_j : électronégativité relative d'un atome par rapport à $S_{\text{carbone,calc}}$,
- j : atome,
- Z : numéro atomique (6 pour le carbone, 17 pour le chlore),
- G : numéro de groupes dans le système périodique de MENDELEEV (IV pour le carbone, VII pour le chlore).

Numériquement, on obtient: $S_{\text{carbone,calc}} = 2,629$ et finalement $X_{Cl} = 1,384$, grandeur dont on aura besoin plus tard.

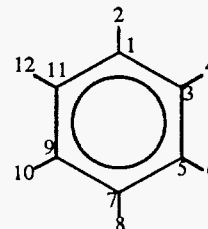
L'utilisation de la formule donnant l'indice topologique J_{het} établie pour des molécules cycliques contenant des hétéroatomes permet d'obtenir le TSI:

$$J_{\text{het}} = q (\mu + 1)^{-1} \cdot \sum_{adj\ i,j} (d_i + d_j)^{-0,5} \quad (V.1)$$

où

- q : nombre de couples d'atomes adjacents (HCB: $q : 12$) et
- μ : nombre cyclomatique: $\mu : q - n + 1$ (avec n : nombre d'atomes :12; HCB: $\mu : 1$),
- d_i et d_j : "sommés de distances" d'une molécule, calculées comme suit:

Pour obtenir les "sommés d_i et d_j de distances" de l'HCB, il faut écrire la matrice suivante en comptant 2/3 entre deux carbones et 3/3 entre un carbone et un chlore:



numérotation pour l'hexachlorobenzène:

matrice correspondante:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	d_j
C 1	0	1	2/3	5/3	4/3	7/3	2	3	4/3	7/3	2/3	5/3	18
Cl 2	1	0	5/3	8/3	7/3	10/3	3	4	7/3	10/3	5/3	8/3	28
C 3	2/3	5/3	0	1	2/3	5/3	4/3	7/3	2	3	4/3	7/3	18
Cl 4	5/3	8/3	1	0	5/3	8/3	7/3	10/3	3	4	7/3	10/3	28
C 5	4/3	7/3	2/3	5/3	0	1	2/3	5/3	4/3	7/3	2	3	18
Cl 6	7/3	10/3	5/3	8/3	1	0	5/3	8/3	7/3	10/3	3	4	28
C 7	2	3	4/3	7/3	2/3	5/3	0	1	2/3	5/3	4/3	7/3	18
Cl 8	3	4	7/3	10/3	5/3	8/3	1	0	5/3	8/3	7/3	10/3	28
C 9	4/3	7/3	2	3	4/3	7/3	2/3	5/3	0	1	2/3	5/3	18
Cl 10	7/3	10/3		4	7/3	10/3	5/3	8/3	1	0	5/3	8/3	28
C 11	2/3	5/3	4/3	7/3	2	3	4/3	7/3	2/3	5/3	0	1	18
Cl 12	5/3	8/3	7/3	10/3	3	4	7/3	10/3	5/3	8/3	1	0	28

C'est une matrice $n \times n$, dans laquelle les données représentent le nombre de liaisons pondérées entre deux atomes fixés par le "chemin" le plus direct. Les chiffres de la diagonale principale sont donc tous nuls, les autres sont tous non nuls. La matrice est symétrique par rapport à la diagonale principale. Les sommes de ces chiffres dans chaque rangée (ou colonne) constituent les "sommes de distance". Mais pour le cas de liaisons multiples, il faut introduire des nombres fractionnaires. Le chiffre à prendre pour 2 atomes adjacents liés par une liaison d'ordre b est $1/b$; pour une liaison double on aura donc $1/2$, pour une triple $1/3$, et pour une liaison aromatique $2/3$.

Les valeurs $d_j = 28$ pour les atomes de chlore sont ensuite multipliées par $X_{Cl} = 1,384$.

Numériquement, on obtient donc avec l'équation (1) pour les 6 liaisons C-Cl et les 6 liaisons C-C, sur lesquelles on somme:

$$J_{\text{het}} = 12 (1 + 1)^{-1} \cdot \left[\sum_6 (18 \cdot 28 \cdot 1,384)^{-0,5} + \sum_6 (18 \cdot 18)^{-0,5} \right] = 3,363$$

Une autre grandeur, HD, est le nombre d'insaturations qui est égale au nombre de cycles et de liaisons multiples présents dans la molécule [$C_n H_{2n+2-2HD}$; HCB: HD = 4 (3 double-liaisons + 1 cycle aromatique)]. Les auteurs ont trouvé que le produit HD*J pouvait permettre d'obtenir une régression linéaire convenable sous la forme suivante (erreur standard comprise):

$$TSI = 4.7 [HD \pm 0.1] \cdot J_{\text{het}} + 6 \cdot [\pm 2] \cdot J_{\text{het}} - 15 \pm 6 \quad (V.2)$$

On trouve alors pour l'HCB:

$$TSI = 68.4 \pm 14$$

V.1.4.3 Conclusion

Le calcul du TSI représente une méthode permettant l'estimation de la tendance d'une molécule à former des suies en tenant compte de sa topologie et de l'arrangement des hétéroatomes contenus dans la molécule.

La comparaison entre le benzène (TSI=59.4) et l'HCB (TSI=68.4) souligne l'influence du chlore: on observe une augmentation de la tendance à former des suies.

Après ce bref résumé bibliographique des connaissances actuelles concernant les théories relatives à la formation et à la texture des suies, voyons à présent quelles sont les principales caractéristiques physico-chimiques de nos suies.

V.2 CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES SUIES

Dans cette deuxième partie nous présentons les résultats obtenus par l'application de diverses techniques d'analyse sur les suies issues de la dégradation thermique de l'HCB.

Nous nous intéressons à leur morphologie ainsi qu'à leur composition chimique et leur réactivité par rapport à l'oxydation.

V.2.1 Morphologie

V.2.1.1 Caractéristiques microscopiques

V.2.1.1.1 Microscopie Electronique (MEB et MET)

Les microscopies électroniques à balayage et à transmission sont deux techniques fréquemment utilisées pour l'étude de la morphologie des suies ou des noirs de carbone. Les clichés des suies ont été réalisés au C.R.P.C.S.S. de Mulhouse sur un appareil PHILIPS SME 525M (tension d'accélération 20 à 30 kV) pour la microscopie à balayage (MEB) et sur un JEOL JEM 100B (tension d'accélération 100 kV) pour la transmission (MET).

Les divers résultats de ce paragraphe ont essentiellement été obtenus sur des échantillons de suies issues de pyrolyses à 1100 °C. Après avoir récupéré les suies dans du toluène³, nous

³Dans le but de vérifier que la formation des sphérules n'avait pas simplement lieu au moment de la mise en contact avec le solvant, nous avons également analysé des suies "vièrges"; en ce qui concerne l'analyse par microscopie électronique, il n'y a pas de différence significative entre les suies sans et avec contact avec le solvant.

les avons laissé sédimenter⁴ avant de décanter le solvant. Elles ont ensuite été séchées à 120°C sous 10^{-3} torr pendant 4 h.

La MEB a permis de montrer que la température de formation (entre 1050 et 1200°C) n'a pas d'influence significative sur la morphologie et la taille des particules de suies.

Deux clichés réalisés par MEB et MET pour les suies sphériques sont présentés dans les figures suivantes; d'autres obtenus pour différents agrandissements se trouvent en annexe II, p.vii, montrant également des clichés du carbone pyrolytique récupéré à l'intérieur du réacteur en quartz.

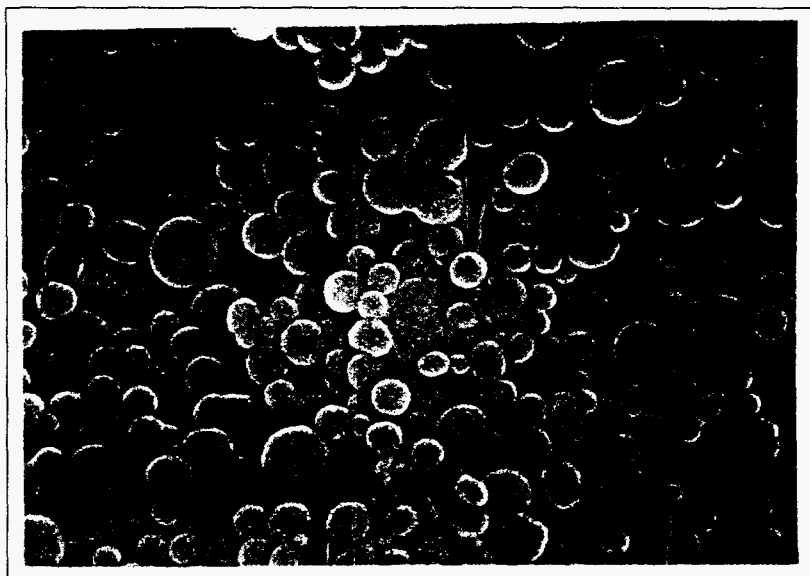


Figure V.2: Cliché de MEB des suies sphériques formées à 1100°C [grossissement: $1e4$].

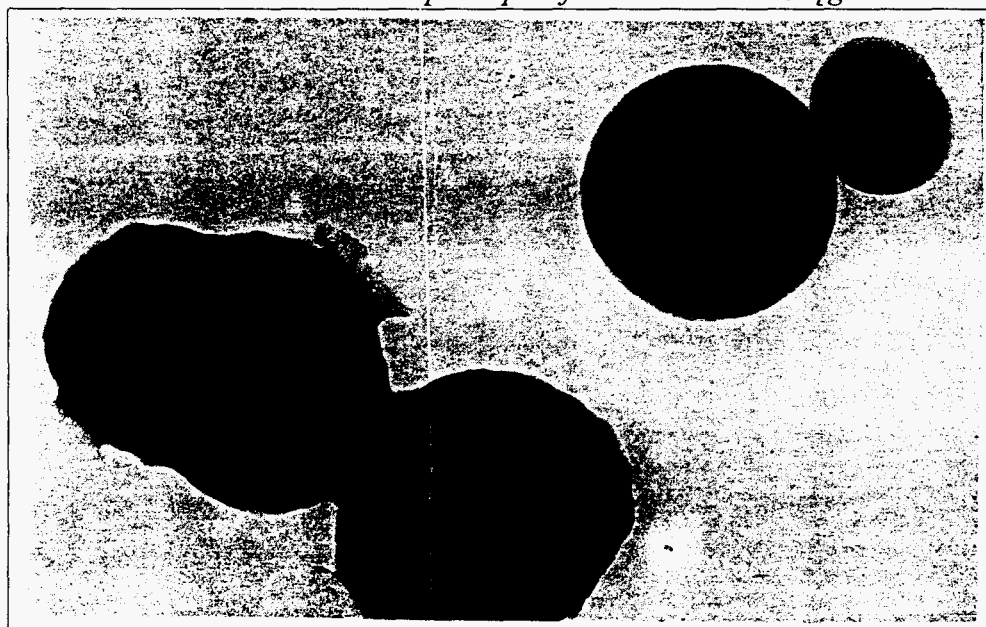


Figure V.3: Cliché de MET des suies sphériques formées à 1100°C [grossissement: $1e5$].

⁴..accélééré par l'utilisation d'une centrifugeuse.

Les suies récupérées en sortie du réacteur apparaissent essentiellement sous la forme de sphères individuelles bien définies de taille variable entre 0,3 μm et 1 μm . Sur le cliché obtenu par MET, on peut aussi remarquer la présence de petits agglomérats.

Il apparaît que les suies formées lors de la pyrolyse de l'HCB sont de taille plus importante que leurs homologues appelées "suies jeunes" décrites dans la littérature (cf. p.160 au début de ce chapitre: 0,2 nm - 0,2 μm). Ce phénomène pourrait être expliqué par le temps de séjour qui est au cours de nos essais relativement élevé (de l'ordre de 12 s), par la concentration maximale élevée d'HCB (de l'ordre de 26% en volume)⁵ et par la quasi-absence d'oxygène dans le milieu réactif.

Les clichés, montrés sur la p. vii en annexe II, pris par MET d'une couche mince du carbone pyrolytique, semblent révéler la présence de microcristallites ("zones graphitiques") visibles dans des zones de replis, où les couches ne sont pas perpendiculaires mais parallèles au faisceau incident d'électrons.

Une tentative de mettre en évidence ces microstructures par *diffraction des rayons X* (sur plaquette de verre et dans un capillaire en chambre de DEBYE-SCHERRER) n'a pas été couronnée de succès. Nous pouvons supposer que la taille des cristallites est trop petite pour que les pics de diffraction résultants des plans graphitiques apparaissent sur les spectres ou les clichés. INAGAKI *et al.* ont mis évidence par diffraction des rayons X des cristallites contenus dans des sphérules de suies seulement après un traitement de graphitisation à 3000°C (1988, [168]).

Conformément aux résultats obtenus par analyse élémentaire, les rayons X émis pendant le bombardement de l'échantillon par le faisceau électronique en MEB ont permis de mettre en évidence la présence de carbone et de chlore dans les suies. On observe aussi un faible pic d'oxygène ainsi que celui du silicium attribué au filtre en verre sur lequel les suies ont été récupérées.

Remarque sur la forme sphérique des suies d'HCB

Concernant la forme sphérique bien définie des suies "jeunes" de l'HCB nous avons trouvé un parallèle intéressant dans la littérature: INAGAKI *et al.* (1976-1990, [171 - 177]) en ont rapporté la formation à partir de différents produits/mélanges de départ. Ces chercheurs ont par exemple carbonisé de l'antracène et du phénanthrène, ainsi que des mélanges de polymères (PE, PVC, polymères naturels) dans des autoclaves sous haute pression (jusqu'à 60 MPa) à une température de 250 à 700°C pendant au moins 30 min. Dans ces conditions de manipulation

⁵Calcul réalisé avec un programme modélisant l'évaporation de l'HCB (cf. chapitre VI) ; débit d'azote: 12 l/h, masse initiale d'HCB: 1,5 g)

bien différentes des nôtres, se sont formées, en phase liquide, des sphérules possédant le même aspect en microscopie électronique à balayage et une taille légèrement plus grande (diamètre 1 - 3 μ m). Une étude sur des coupes de sphérules par microscopie en lumière polarisée a révélé la présence de textures anisotropiques, de cristallites graphitiques. Le signal du carbone trouvé par l'ESCA montre, comme dans notre cas, l'effet marqué de traînage indiquant la présence de bandes conductrices.

Le rôle précis du chlore dans le produit de départ n'a pas pu être entièrement élucidé; sa présence n'est pas indispensable pour former des sphérules, mais son ajout sous forme de PVC semblerait favoriser ce phénomène.

Leur étude poussée sur des coupes de sphérules a amené les auteurs à avancer un modèle schématique de la matrice (figure V.4): des petites couches d'aromatiques sont supposées s'aligner sur des surfaces circulaires coniques ayant le même vortex au centre de la sphère.

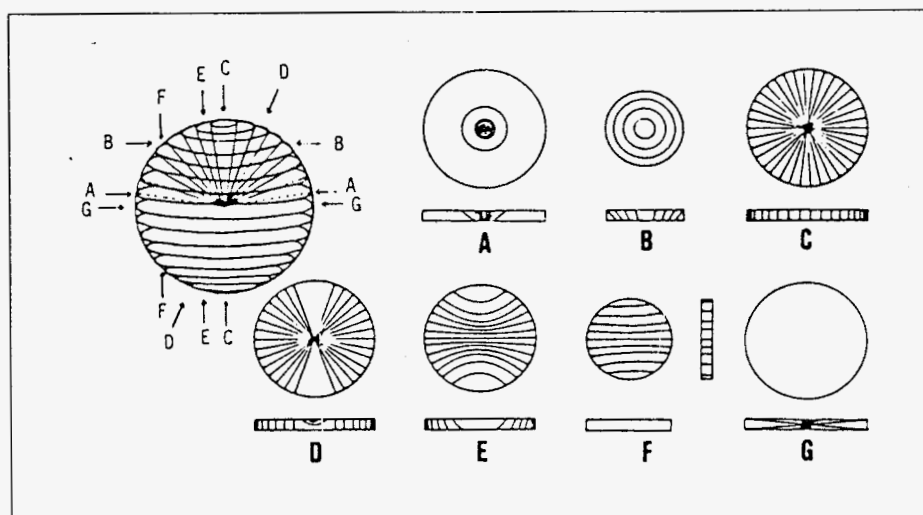


Figure V.4: Schéma d'un modèle proposé pour la structure des sphérules de suies (INAGAKI et al., 1981, [172])

Il serait intéressant de faire le même type d'étude sur les suies d'HCB dans le cadre d'un futur travail pour vérifier si elles comportent la structure proposée par INAGAKI ou plutôt celle avancée par HEIDENREICH (cf. p.160 au début de ce chapitre).

V.2.1.1.2 Etude granulométrique par diffraction laser

La mesure granulométrique par diffraction de la lumière consiste à faire traverser l'échantillon à analyser par un faisceau monochromatique (dans notre cas il s'agit d'un laser He-Ne, de longueur d'onde $\lambda=750$ nm) et à mesurer la répartition en intensité de la lumière diffractée dans les différentes directions de l'espace, représentative des diverses classes granulométriques. Le modèle mathématique utilisé assimile les particules à des sphères.

L'appareil utilisé est un compteur Coulter LS130 de chez COULTRONICS dont la gamme de mesure s'échelonne de $0,1\mu\text{m}$ à $900\mu\text{m}$. Les suies sont mises en suspension dans le toluène et l'ensemble est pompé vers la cellule de mesure.

La figure V.5 représente les courbes de répartition en volume des suies formées à 1100°C . La première courbe donne la distribution en volume des suies non dispersées par les ultrasons, la deuxième présentant la distribution volumique de ces suies après passage aux ultrasons.

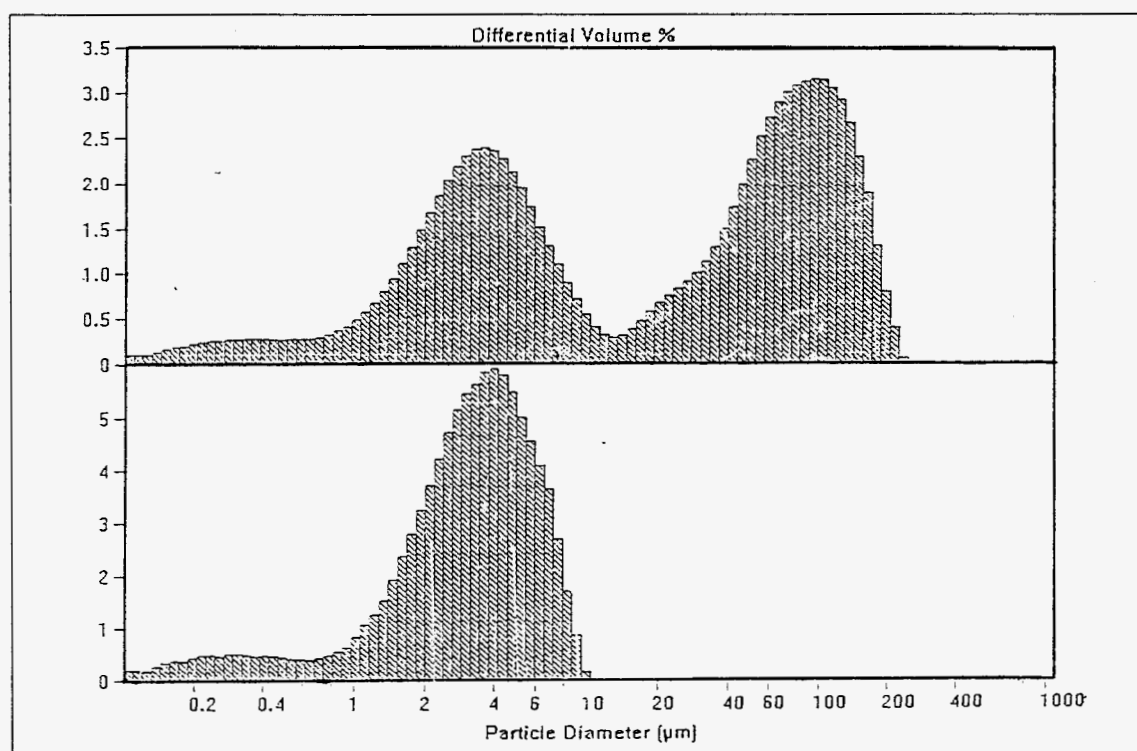


Figure V.5: Distribution en volume des suies non dispersées et dispersées par les ultrasons

La courbe de répartition en volume des suies non dispersées par les ultrasons est trimodale, les trois distributions étant centrées respectivement sur $0,3\mu\text{m}$, $4\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$ environ.

Après passage aux ultrasons, la répartition n'est plus que bimodale; la distribution précédemment centrée sur $100\mu\text{m}$ a disparu, celle centrée sur $4\mu\text{m}$ s'est légèrement déplacée vers les diamètres supérieurs. Elle a gagné en volume (passant de 3 à 6 % environ) ainsi que la dernière, qui a à peu près doublé son volume.

Nous pouvons donc penser que notre échantillon contenait au départ des agglomérats d'agrégats, qui ont été détruits sous l'action des ultrasons, et se retrouvent sous forme d'agrégats et de sphères individuelles. Lors de l'étude bibliographique, nous avons vu que les

agrégats sont des groupes de particules liées entre elles par des liaisons fortes, de type covalente; ils ne sont donc pas affectés par les ultrasons. Les agglomérats par contre, liés par des liaisons faibles type Van der Waals, sont facilement dispersés.

Les trois types de distribution semblent donc correspondre respectivement, par diamètre croissant, aux particules individuelles, aux agrégats et aux agglomérats d'agrégats.

Les variations de la puissance et de la durée des ultrasons, n'ont pas apporté de changements notables sur les courbes de distribution.

La figure V.6 représente la répartition granulométrique du même échantillon de suies après passage aux ultrasons, exprimée en fonction du pourcentage en nombre et non plus en volume.

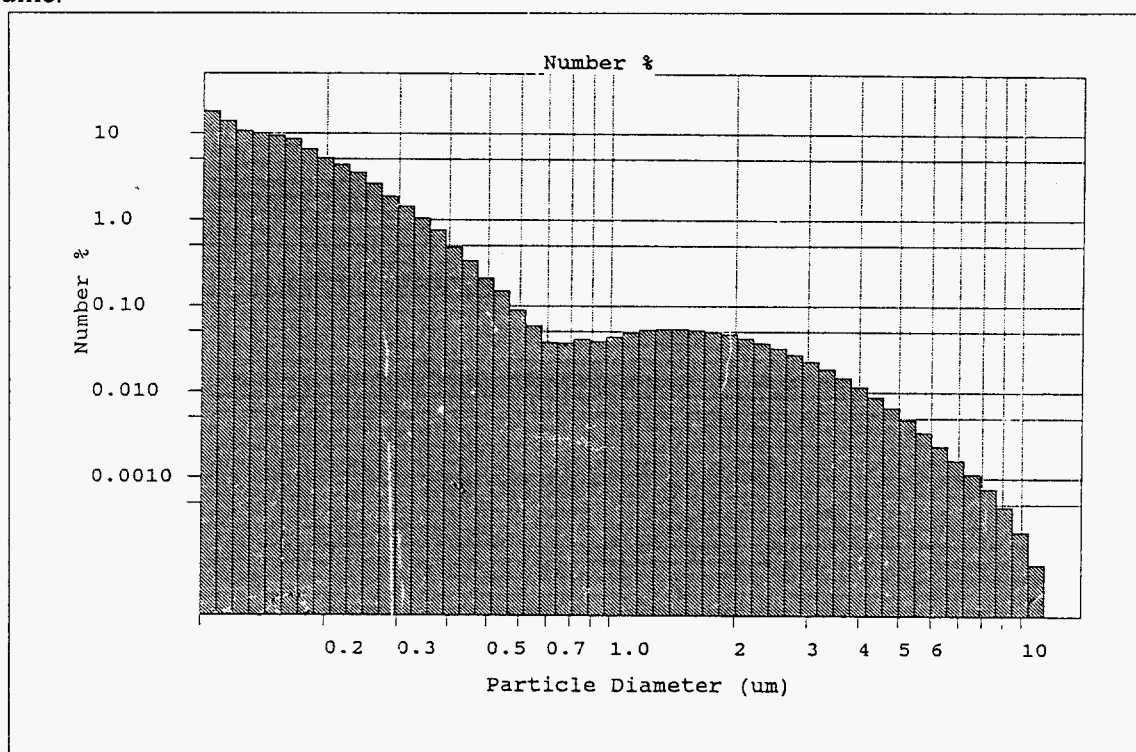


Figure V.6 : Distribution en nombre des suies dispersées par les ultrasons

La distribution en nombre s'étale alors entre $0,1\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$ pour plus de 99% des particules. Avec notre appareil nous ne pouvons pas savoir, s'il y a des particules à diamètre encore inférieur à $0,1\mu\text{m}$.

Le diamètre moyen des particules déterminé par cette méthode est

$$d_m \approx 0,14 \mu\text{m}$$

Nous pouvons rappeler à ce sujet les résultats de MARCUCCILLI (1993, [152]) obtenus sur les sphérules contenues dans des suies Diesel; il trouve, en faisant un comptage avec un analyseur Zeiss, un diamètre moyen de $0,019\mu\text{m}$, ce qui est à peu près neuf fois plus petit que la valeur des suies d'HCB. PRADO (1972, [155]) donne une valeur de l'ordre de $0,075\ \mu\text{m}$ pour des suies formées lors de la pyrolyse du benzène dans un réacteur tubulaire en quartz (conc. en phase gazeuse: 6%, temps de séjour des gaz: 0,5s , température: 1190°C).

Les résultats par granulométrie laser sont en accord avec les conclusions tirées des clichés de microscopie électronique à balayage: les agrégats représentent un très faible pourcentage en nombre par rapport au particules sphériques individuelles de suies. Le diamètre moyen des particules estimé à l'aide ces deux techniques est inférieur au micron. Une influence significative de la température de formation des suies sur la granulométrie des particules n'a pas pu être mise en évidence.

Les données relatives à la microstructure des particules de suies étant précisées, il nous faut maintenant caractériser plus finement les données macroscopiques relatives aux suies.

V.2.1.2 Caractéristiques macroscopiques

V.2.1.2.1 Masse volumique apparente

La mesure de cette grandeur fournit des indications intéressantes sur la porosité de l'empilement des particules de suies.

Une méthode simple de détermination de cette caractéristique, notée ρ_s , consiste à remplir une éprouvette, dont le volume est connu avec précision, de solide non tassé puis de peser la masse introduite.

Etant donné la faible quantité de suies obtenue lors d'une manipulation de pyrolyse (0,1 g environ), il ne nous ait pas été possible d'opérer de la sorte. Néanmoins, un palliatif a été trouvé: l'éprouvette, trop grande, a été remplacée par des gélules pharmaceutiques de volume précis connu (0,4 ml).

Nous obtenons une valeur de la masse volumique apparente de nos suies relativement élevée :

$$\rho_s \approx 435 \text{ kg/m}^3$$

Cette valeur est comparable à celle obtenue pour les noirs de carbone, ($\rho_a \approx 400 \text{ kg/m}^3$) et se situe dans la tranche supérieure de la fourchette donnée dans la littérature : $60 \text{ kg/m}^3 < \rho_a < 600 \text{ kg/m}^3$ pour divers types de suies (MARCUCILLI, 1993, [152]).

V.2.1.2.2 Caractérisation du milieu poreux

En vue d'une modélisation de la réactivité des suies, la caractérisation du milieu poreux joue un rôle important pour le calcul du coefficient de diffusion de l'oxygène au sein du lit de suies.

Hypothèse sur les niveaux de porosité

Dans sa thèse sur la réactivité des suies Diesel, MARCUCILLI (1993, [152]) distingue entre trois niveaux de porosité dans l'empilement de suies:

- niveau 1 : une porosité *entre* les agrégats ;
- niveau 2 : une porosité *entre* les sphérules *dans* les agrégats.
- niveau 3 : une porosité interne *dans* les sphérules.

D'après cet auteur la porosité due au niveau 3 paraît négligeable par rapport à celles des deux autres niveaux où l'oxygène doit diffuser en priorité.

L'examen des clichés microscopiques ainsi que des résultats granulométriques nous laisse penser que le rôle des agrégats par rapport aux sphérules individuelles (ou quasi-individuelles) est beaucoup moindre. Ceci est contraire à ce que l'on observe avec les suies Diesel, où les agrégats sont très ramifiés et consistent en plusieurs dizaines de sphères. Par conséquent, nous résumons les porosités des niveaux 1 et 2 en une seule.

Connaissant la valeur de la masse volumique apparente ρ_s de nos suies sphériques, il nous est possible de déterminer la porosité φ de l'empilement grâce à l'expression suivante (SZEKELY *et al.*, 1976, [169]):

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_s}{\rho}$$

où ρ représente la masse volumique vraie d'une particule, assimilée à du graphite, soit 2000 kg/m^3 . Numériquement, on obtient

$\varphi = 0,782$

Dans un empilement non tassé, le vide entre les sphérules de suies représente donc 78% du volume total. Cette valeur est relativement faible comparée à celle des suies Diesel de la littérature:

$$\varphi = 0,987 \text{ pour les suies Diesel (MARCUCILLI, 1993, [152]).}$$

Nos suies sont donc relativement peu poreuses, ceci pouvant éventuellement s'expliquer par la quasi-absence d'atomes d'hydrogène et d'oxygène lors de la pyrolyse de l'HCB, et par la structure de départ purement aromatique du composé. Il n'y aurait donc pas de réactions entre le carbone constitutif des particules et l'oxygène/hydrogène moléculaire entraînant une diminution de la compacité des suies.

Nous pensons que les diverses couches de macromolécules essentiellement aromatiques se condensent les unes sur les autres, ce qui conduit à un empilement relativement compact.

V.2.1.2.3. Surface spécifique (B.E.T.)

Cette donnée constitue une caractéristique intéressante pour notre étude car elle permet d'apprécier si un solide est méso- et macroporeux⁶ ou non. Nous avons mesuré cette grandeur par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K) selon la méthode B.E.T. (de BRUNAUER, EMMET, TELLER, auteurs de la première publication relative à ce sujet en 1938).

Nous disposons au laboratoire d'un appareil de type volumétrique: le volume de gaz adsorbé est déterminé par l'intermédiaire de mesures de pressions dans une enceinte de volume connu. La méthode de calcul utilisée est détaillée en annexe V.

La valeur moyenne de la surface spécifique de nos suies sphériques, mesurée par la méthode B.E.T. est de

$$20 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$$

Il nous est possible de comparer cette surface spécifique avec celle calculée pour une particule sphérique, ce qui est effectivement le cas de nos suies, supposée non poreuse:

$$S_{\text{sphère}} = \frac{6}{\rho \cdot d_m}$$

avec

⁶ D'après les classifications IUPAC: **microporeux** - diamètre des pores < 2 nm (adsorption de CO₂), **mésoporeux** - 2 nm < diamètre < 50 nm (adsorption de N₂, BET), **macroporeux** - diamètre > 50 nm (adsorption de N₂, BET).

$\rho \approx 2000 \text{ kg/m}^3$ (masse volumique vraie d'une particule, supposée graphitique).

$d_m \approx 0,14 \text{ }\mu\text{m}$ (diamètre moyen des particules de suies d'HCB).

Numériquement, il vient

$$S_{\text{sphère}} \approx 21 \text{ m}^2/\text{g}$$

Le fait que la valeur de la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T. soit quasiment identique à celle calculée pour un empilement de sphères graphitiques signifie que les sphères de nos suies ne sont pas mésoporeuses⁷. La porosité mesurée est donc due à l'espace interparticulaire.

V.2.1.3 Conclusion

Nous venons d'étudier les diverses caractéristiques morphologiques des suies sphériques de pyrolyse de l'hexachlorobenzène. Les renseignements fournis à ce propos nous ont montré que nos échantillons présentaient une mésoporosité faible, presque uniquement due à l'espace vide entre les particules, correspondant à un arrangement compact de sphères non poreuses. Contrairement aux suies généralement formées lors de la pyrolyse d'hydrocarbures, les suies d'HCB ne contiennent que des agrégats constitués de sphérules peu nombreuses mais grandes.

Une comparaison des caractéristiques précédemment développées, avec celles des suies Diesel analysées par MARCUCCILLI (1993, [152]) permet de résumer, d'une manière comparative, les valeurs spécifiques expérimentales:

Tableau V.1: Comparaison de deux types différents de suies

Caractéristique	Suies Diesel	Suies HCB
masse volumique apparente	25 kg/m ³	435 kg/m ³
porosité	0,987	0,782
diamètre moyen	0,0193 μm	0,14 μm
surface spécifique	227 m ² /g	21 m ² /g

Lors d'un futur travail il serait intéressant d'étudier aussi la *surface active* des suies d'HCB par la méthode ASA (Actif Surface Analysis).

⁷L'absence d'une microporosité de nos suies reste à être confirmée par une étude d'adsorption de CO₂ (d'après DUBININ-RADUSHKEVITCH).

Examinons à présent quelles sont les principales propriétés chimiques des échantillons de suies d'HCB.

V.2.2 Analyse chimique

V.2.2.1 Analyse élémentaire

Afin de minimiser l'influence d'impuretés éventuellement présentes contenues dans les suies (restes de solvant, produits adsorbés de pyrolyse), elles ont été préalablement dégazées pendant 4 heures à 120°C sous un vide d'environ 10^{-2} torr.

La composition élémentaire des suies a été déterminée par le laboratoire de micro-analyses KOLBE à Mülheim/D.

Des échantillons de suies provenant de diverses manipulations de pyrolyse à 1050, 1100, 1150 et 1200°C ont été ainsi analysés afin de déterminer l'influence de la température sur la répartition des principaux éléments constitutifs de nos suies, à savoir C, H, O, Cl.

Les résultats obtenus, exprimés en pourcentages massiques, sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau V.2: Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons de suies sphériques

température de formation en °C	C (%)	H (%)	Cl (%)	autres (%) (O,N,..)	Σ (%)
1050	75,15	0,88	11,71	12,26	100
1100	79,42	1,19	7,24	12,55	100,4
1150	89,57	0,71	5,97	3,70	99,95
1200	91,59	0,61	4,29	3,48	99,97

Au regard de ces résultats plusieurs constatations peuvent être faites :

- la teneur en carbone augmente avec la température de pyrolyse,
- la teneur en chlore diminue avec la température,
- la présence faible d'hydrogène ainsi que celle de l'oxygène est due aux impuretés du gaz vecteur, à l'adsorption d'eau et d'oxygène et la chimisorption après la mise à l'air

des suies lors de leur récupération. LAHAYE et PRADO remarquent que la technique de récupération des suies peut avoir une forte influence sur leur teneur en oxygène (1983, [170]). INAGAKI *et al.* confirment cette constatation pour divers type de suies (1988, [168]).

Avec une température de pyrolyse croissante, la structure microscopique des suies s'approche de plus en plus de celle du graphite, laissant de moins en moins de sites libres pour des liaisons avec des hétéroatomes comme le chlore.

V.2.2.2 Analyse de surface par ESCA⁸

Le principe de cette méthode d'analyse est brièvement décrite en annexe VII.

L'appareil utilisé pour ces analyses est un spectromètre LEYBOLD HERAEUS LHS12 disponible au C.R.P.C.S.S.⁹ de Mulhouse. Le porte-échantillon en acier inoxydable présente en son centre une cavité remplie d'Indium sur lequel on va pouvoir presser l'échantillon de poudre en question. Les caractéristiques de la source RX et les conditions d'analyses sont les suivantes:

Source:	non monochromatique, raie $K\alpha$ du Magnésium ($h\nu = 1253,6\text{eV}$) sélectionnée par monochromateur, puissance du tube = 300 W.
Analyse:	vide de l'ordre de 10^{-8} torr, angle d'émission: 25° .

Avant la mesure, les échantillons sont dégazés dans l'appareil sous un vide de l'ordre de 10^{-7} torr pendant environ 2 h.

Résultats de l'analyse

L'analyse ESCA a été réalisée sur deux échantillons provenant d'une pyrolyse de l'HCB à 1100°C sous azote:

- des suies sphériques (préalablement dégazées sous vide à 80°C pendant 3h) et
- du carbone pyrolytique (sans prétraitement)¹⁰.

⁸ESCA: Electron Spectrometry for Chemical Analysis

⁹Centre de Recherche sur la Physico Chimie des Surfaces Solides

¹⁰Afin de faciliter l'échantillonnage du carbone pyrolytique nous avons placé une plaquette rectangulaire en quartz correspondant aux dimensions du porte-échantillon utilisé pour l'ESCA dans le réacteur tubulaire pendant la pyrolyse. Il s'est donc déposé une couche de carbone pyrolytique sur la plaquette comme on la trouve à l'intérieur du réacteur.

Les deux spectres (cf. figure V.7) ont été obtenus en balayant l'échelle d'énergie cinétique entre 400 et 1200 eV. Ils mettent en évidence la présence des éléments C, Cl et O (l'Indium provenant du support). Les spectres déconvolués¹¹ montrés en annexe VII (figures A.15 - A.17 et A.19, p.xlii-xliv) sont comparés à deux spectres de référence (figures A.18 et A.20, p.xliii et xliv) sur lesquels se base notre interprétation.

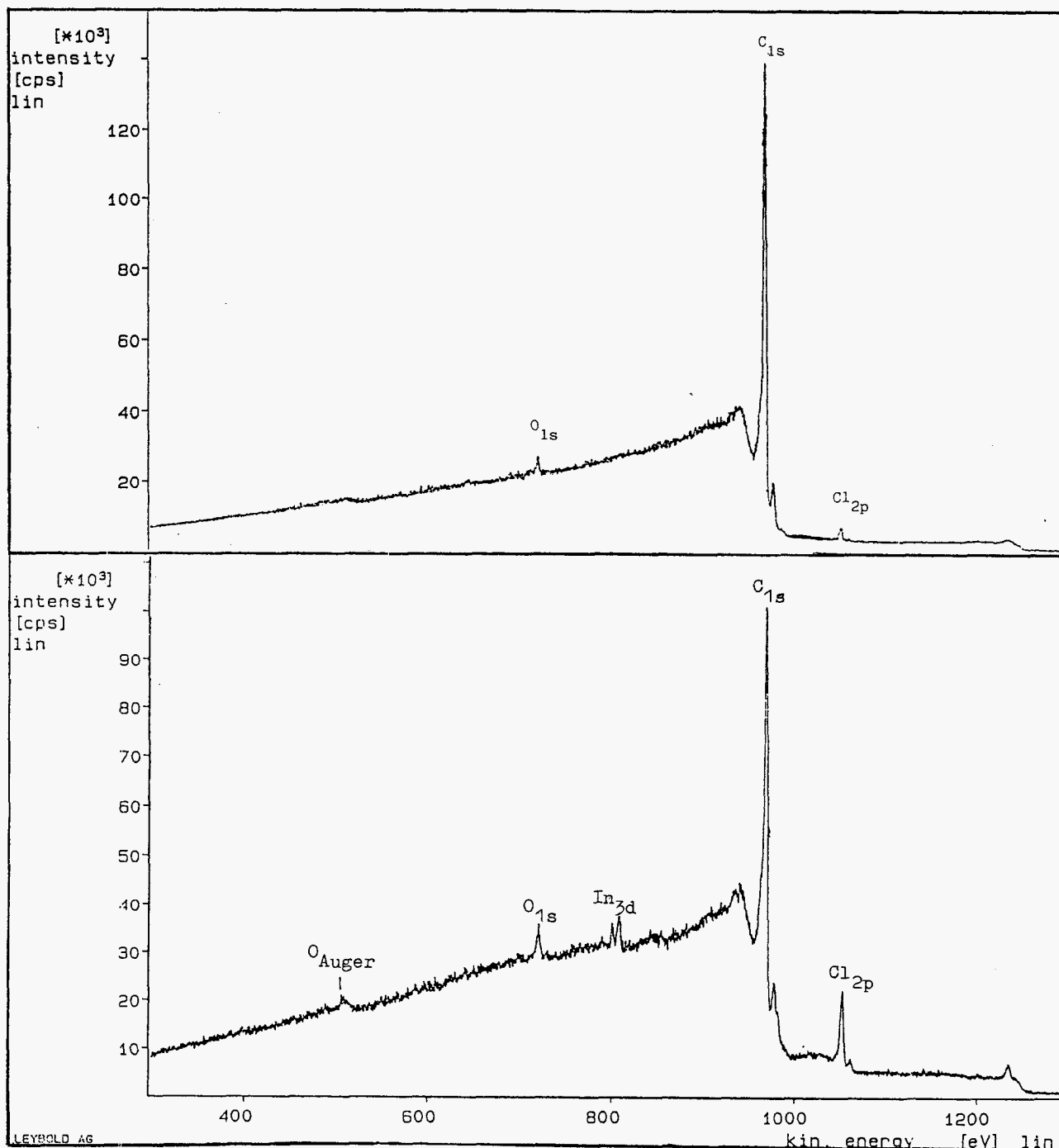


Figure V.7: Spectres complets des énergies cinétiques rencontrées lors de l'analyse des suies sphériques et du carbone pyrolytique

¹¹Simulation mathématique des signaux par des combinaisons de distributions Lorentziennes/ Gaussiennes

En regard des spectres déconvolués, les constatations suivantes peuvent être faites pour chaque éléments mis en évidence:

carbone

- Les signaux du carbone des deux types de suies d'HCB montrent un traînage vers les énergies cinétiques faibles; leurs spectres se ressemblent beaucoup.
- La grande majorité des atomes de carbone représente des carbones non-fonctionnalisés du type graphitique (suies sphériques: 86%, carbone pyrolytique: 93%), suivi de carbones Csp^2 et Csp^3 (aromatiques et aussi aliphatiques) liés à des chlores. Très peu de liaisons $C-Cl_3$ semblent être présentes.
- La présence de liaisons carbone-oxygène est confirmée, représentant environ 1% des liaisons contenant le carbone.

chlore

- Environ 84% (suies sphériques) et 97% (carbone pyrolytique) des atomes de chlore sont liés à des carbones aromatiques (Csp^2) et aliphatiques (Csp^3). Des traces de chlore élémentaire intercalé entre des couches graphitiques sont trouvées. Des liaisons $C-Cl_3$ et ioniques $(Cl^-)^{12}$, ont été seulement mis en évidence dans les suies sphériques.
- Apparemment, trois liaisons différentes (Csp^2-Cl , Csp^3-Cl , Csp^3-Cl_2) présentes dans la molécule de référence mènent à un seul doublet de chlore. Ces liaisons devraient donc, en principe, pouvoir être présentes dans le carbone pyrolytique qui montre quasiment le même spectre; ceci est conforme aux constatations faites sur le carbone.

oxygène

- Les spectres d'oxygène confirment la présence de liaisons (simples et doubles) entre l'oxygène et le carbone. De plus, il semble y avoir une intercalation d'oxydes de carbone (comme le Cl_2) entre les couches. Nous attribuons les fonctions acides et d'éthers à des réactions des suies sphériques lors du contact avec du toluène.

Le traînage observé pour des faibles valeurs de l'énergie cinétique des spectres du carbone est le reflet de l'effet de freinage que subissent les électrons libérés par l'interaction avec le nuage électronique dans la bande conductrice. Ceci souligne le caractère conducteur des suies et du carbone pyrolytique, et permet d'affirmer la nature graphitique de ceux-ci .

A part l'information sur le type d'une liaison entre des atomes, l'ESCA fournit aussi des renseignements semi-quantitatifs sur la composition élémentaire de la surface étudiée (cf. tableau V.3).

¹²La présence du chlore ionique peut éventuellement s'expliquer par l'interaction du chlore des suies avec des impuretés métalliques contenues dans le toluène de rinçage.

Tableau V.3: Composition semi-quantit. d'après l'intégration des signaux obtenus par ESCA

Echantillon	% "C"		% "Cl"		% "O"	
	atomique	massique	atomique	massique	atomique	massique
suies sphériques	91,7	82,5	5,2	13,8	3,1	3,7
carbone pyrolytique	97,1	94,5	1,1	3,2	1,8	2,3

Dans notre cas, le carbone pyrolytique semble contenir nettement moins de chlore et d'oxygène que les suies sphériques, dont la composition massique est assez similaire à celle trouvée par le laboratoire KOLBE (tableau V.2, p.177, suies sphériques formées à 1100°C). Quant aux suies sphériques, l'écart entre les deux taux de chlore (13,8% par l'ESCA; 7,24% par KOLBE) pourrait indiquer des différences entre la concentration de chlore à l'intérieur de la sphérule et celle à sa périphérie, la dernière étant plus élevée.

Une autre technique d'analyse spectroscopique, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN du solide), a été utilisée pour obtenir des renseignements supplémentaires sur les résidus de pyrolyse de l'HCB. Au contraire de l'ESCA, la RMN permet d'analyser la totalité de l'échantillon et non seulement sa surface.

V.2.2.3 Analyse par RMN du solide

En annexe VII, le lecteur trouvera une brève description de la méthode RMN.

Les échantillons soumis à cette analyse sont les mêmes que ceux utilisés pour l'ESCA (suies sphériques et carbone pyrolytique formés à 1100°C).

V.2.2.3.1 Analyse ^{13}C -RMN (MAS) des suies sphériques

Plusieurs essais d'analyse ont été effectués en utilisant cette technique.

Le spectre obtenu sur l'appareil BRUKER MSL300 disponible à l'école de Chimie de Mulhouse ne montre, après l'accumulation pendant environ 15 h, qu'un massif assez élargi situé dans une large gamme de 0 à 250 ppm (cf. figure V.8). Le sommet du massif se trouve à environ 120 ppm, déplacement typique pour les carbones aromatiques chlorés (allant de 110 à 150 ppm). Dans le but d'améliorer la définition du spectre, nous avons fait passer l'échantillon sur un spectromètre plus performant (BRUKER MSL500) chez BRUKER à Karlsruhe/D. Le spectre obtenu est identique au précédent et aucun renseignement supplémentaire n'est donc acquis.

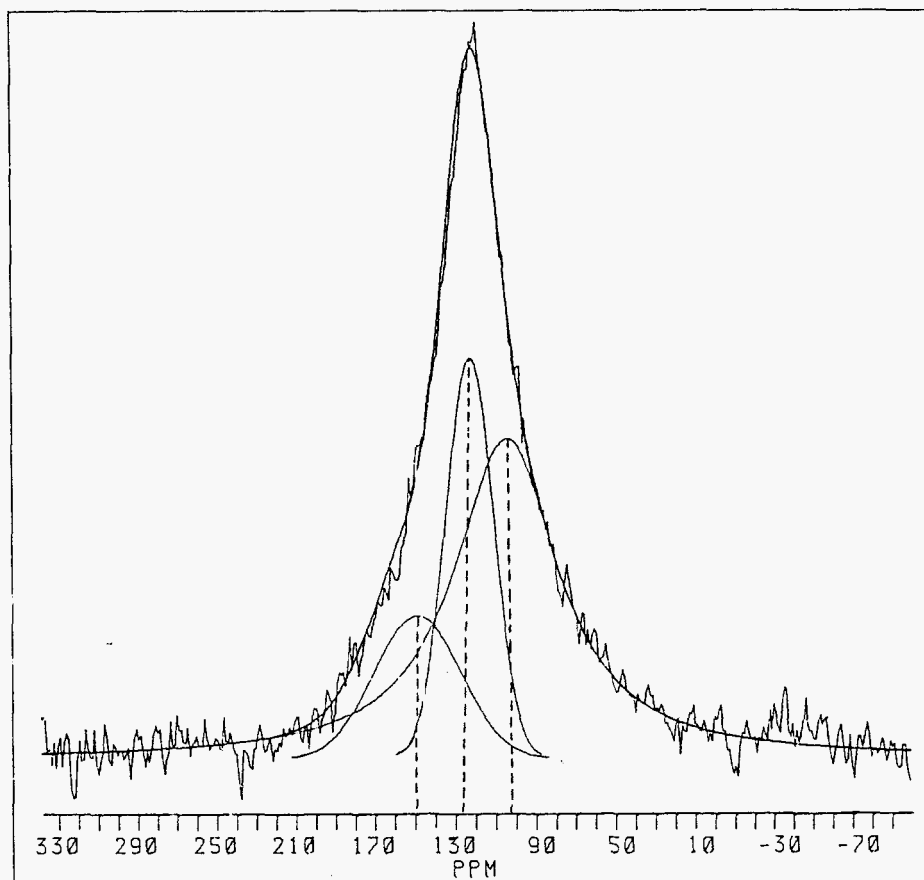


Figure V.8: Spectre ^{13}C -RMN (MAS) des suies sphériques réalisé sur un MSL300 de chez BRUKER (fréquence de rotation du spinneur: 11 kHz)

L'élargissement du massif du spectre est une conséquence, d'une part, de la présence des liaisons carbone-chlore dans les suies ("effet quadripolaire"); de l'autre part, il signifie la présence d'un grand nombre de carbones de type similaire dans des environnements chimiques peu différents, menant donc à des déplacements chimiques similaires.

La déconvolution du spectre (simulation mathématique des signaux par distributions Lorentziennes/Gaussiennes) a mis en évidence la présence de trois distributions différentes caractérisant trois populations de carbones situées à 104,8 ppm, 123,4 ppm et 149,7 ppm. Nous attribuons respectivement les déplacements à 123,4 ppm à des liaisons aromatiques du type $\text{Csp}^2\text{-Cl}$, 149,7 ppm à des $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ et 104,8 ppm à des carbones aliphatiques du type $\text{Csp}^3\text{-Cl}$. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par ESCA. Cependant, la présence de la population des liaisons aliphatiques est plus accentué en RMN qu'en ESCA; nous ne savons pas si ce phénomène provient du fait que l'ESCA ne révèle que les liaisons de surface, contrairement à la RMN analysant la totalité de l'échantillon.

L'utilisation d'un spinneur plus petit (diamètre 4 mm au lieu de 7 mm), l'accumulation du spectre pendant plus que 50 h et une augmentation de la fréquence de rotation du spinneur, n'ont pas mené à une amélioration de la résolution du signal du carbone. Une éventuelle influence du matériau du bouchon du spinneur sur les spectres n'a pas pu être confirmée (pas

de différence significative entre les essais fait avec un bouchon en KELF (polymère contenant du fluor) et un bouchon en nitrure de bore).

V.2.2.3.2 Analyse ^{13}C -RMN (MAS) du carbone pyrolytique

Par cette méthode nous avons tenté d'étudier le carbone pyrolytique formé lors de la pyrolyse de l'HCB à 1100°C.

Malheureusement cette étude n'a pas abouti à des spectres exploitables parce que

- d'une part la masse volumique apparente très faible de l'échantillon (feuilletés très minces) ne permettait pas d'obtenir un taux de remplissage suffisant du spinneur et
- d'autre part l'effet conducteur du carbone trop important, se traduisant par un "effet de peau¹³" et un "effet d'écran", rendait impossible la stabilisation nécessaire du spinneur tournant dans le champs magnétique de l'appareil.

V.2.2.3.3 Analyse ^{13}C -RMN (CP/MAS) des suies sphériques¹⁴

Une analyse supplémentaire a été réalisée pour étudier le rôle joué par l'hydrogène, dont la présence au sein des suies a été prouvé par analyse élémentaire.

La technique CP/MAS (Cross Polarisation / Magic Angle Spinning) se base sur l'excitation du proton qui va transférer son énergie au carbone auquel il est lié chimiquement. Ce carbone va de son côté transférer une partie de l'énergie aux carbones voisins, etc. Les spectres obtenus de cette façon sont généralement mieux résolus que les spectres obtenus en par la technique classique ^{13}C (MAS), mais moins bien que les spectres en RMN du liquide.

Le spectre que l'on a obtenu par CP/MAS ne montre pas de signal significativement différent du bruit de fond, bien que cette méthode est censée être quatre fois plus sensible que la ^{13}C -RMN (MAS). Le spectre a été accumulé pendant presque 60 h.

Nous en concluons que, s'il y avait des carbones protonés dans les suies, on devrait les avoir vus. Ce résultat est en accord avec l'étude fait par ESCA qui n'a pas mis en évidence des la présence de liaisons carbone-hydrogène non plus.

¹³Phénomène d'autoinduction lié à un champ magnétique alternant à haute fréquence; se traduit par des concentrations d'électrons plus élevées à la surface d'un conducteur qu'à son intérieur.

¹⁴Une analyse du proton ^1H -RMN n'a pas non plus mis en évidence clairement la forme sous laquelle l'hydrogène se trouve dans les suies sphériques. A part des traces de toluène résiduel, le spectre montre une distribution mal résolue dont la forme étalée Gaussienne (de -10 à 20ppm) indiquerait la présence de protons dans des environnements chimiques plutôt aromatiques.

V.2.2.4 Conductivité électrique

Pour vérifier la conductivité électrique élevée des suies mis en évidence lors des analyses par ESCA et par RMN précédemment décrites, nous avons conçu un petit appareil permettant de comparer les conductivités d'échantillons solides sans fournir les valeurs absolues. Une quantité bien définie de poudre (menant à une pastille d'une épaisseur d'environ 1,5 mm lors du compactage; diamètre: 11,5 mm) est compactée entre deux pistons d'aluminium en appliquant une force reproductible. La résistivité électrique entre les deux électrodes est enfin mesurée à l'aide d'un voltmètre (Keithly Programmable Electrometer 617).

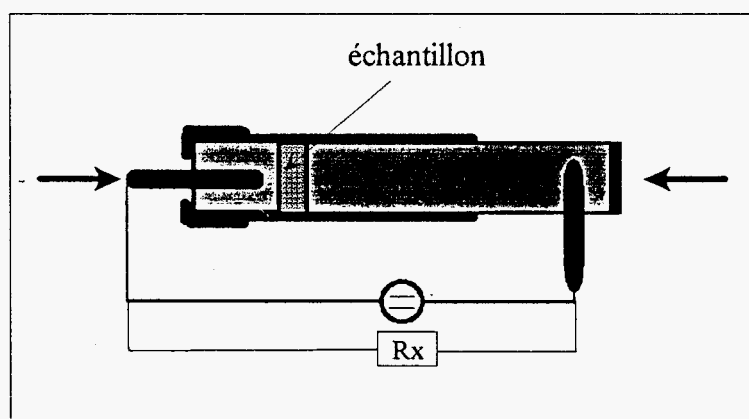


Figure V.9: Dispositif pour la comparaison de la résistivité électrique

Les résultats obtenus des mesures figurent sur l'histogramme suivant:

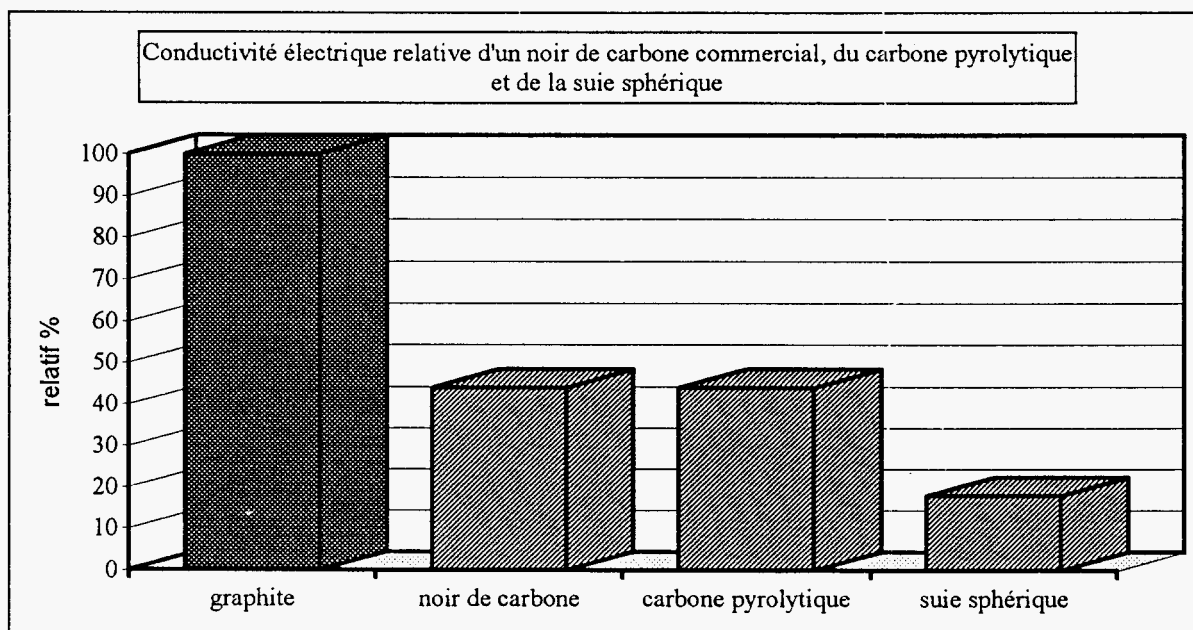


Figure V.10: Graphite: KS15 de chez Lonza, noir de carbone: Regal600 de chez CABOT, suies et carbone pyrolytique formés à 1100°C

On peut constater que la conductivité du carbone pyrolytique atteint environ la moitié de celle du graphite et le double de celle de les suies sphériques, ce qui peut expliquer le problème de stabilisation du spinneur en RMN avec cet échantillon.

Nous pensons que la conductivité des échantillons testés croît avec le degré d'organisation de leur structure.

V.2.2.5 Résumé - Conclusion

Dans la partie "Analyse Chimique" de ce chapitre nous avons vu, par analyse élémentaire, que le taux de carbone contenu dans les suies d'HCB croît avec la température de pyrolyse; en même temps, le pourcentage de chlore diminue, ainsi que celui des "impuretés" oxygène et hydrogène. Nous attribuons la présence de ces deux atomes à des post-réactions avec et la chimisorption sur les suies réactives lors de leur mise à l'air ambiante.

Des études structurales réalisées par ESCA et par RMN nous ont montré que la structure prédominante dans nos suies est aromatique. Cette constatation est en accord avec McKINNON et HOWARD (1990, [157]) d'après qui la structure chimique des suies à l'échelle atomique est très similaire à celle des HAP.

Du fait de l'existence d'effets de conductivité électrique mise en évidence par plusieurs techniques (ESCA: traînage du signal de carbone; RMN: problème de stabilisation du spinneur; comparaison de conductivité), nous confirmons l'hypothèse de la présence de plans "graphitiques" au sein de nos suies. Ce phénomène est plus marqué pour le carbone pyrolytique que pour les suies sphériques.

Des renseignements relatifs aux caractéristiques micro- et macroscopiques, ainsi qu'à la structure et la composition des suies d'HCB étant précisés, il convient à présent d'étudier leur réactivité vis à vis de l'oxygène.

Pour des raisons de quantités récupérables trop faibles surtout aux basses températures, cette étude n'a pas été faite sur le carbone pyrolytique.

Une étude des résidus carbonés par spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER (noté FTIR; dispersion des suies dans du KBr) n'a pas mené à des résultats satisfaisants. Cette technique doit normalement permettre d'obtenir des renseignements sur les types de fonctions chimiques présentes dans les suies. Mais la forte absorption des suies dans l'infrarouge limite considérablement son intérêt. De plus, vu la petite surface spécifique (et probablement aussi la petite surface active) de nos suies, la concentration en groupes fonctionnels doit être assez faible.

V.3 ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Quand il s'agit de comparer *la* réactivité par rapport à l'oxygène d'un échantillon à celle d'un autre, il est important de préciser quels sont les critères définissant cette réactivité dans certaines conditions de travail. Dans notre cas, nous distinguons, en montée en température, les réactivités par:

- la température commençante d'oxydation (perte en masse arbitraire de 10%),
- la vitesse spécifique maximale d'oxydation (rapporté à la masse initiale),

et en mode isotherme

- le temps nécessaire à un taux d'oxydation arbitraire de 50% de la masse de départ.

Contrairement à la réactivité "pure" dite *intrinsèque* du carbone présent dans un échantillon par rapport à son oxydation, nous allons donc déterminer, en quelque sorte, une réactivité *apparente*, qui ne fait pas appel à des caractéristiques propres de l'échantillon comme sa surface spécifique, sa porosité ou sa surface active (ASA). De plus, lors de cette étude comparative, nous ne pouvons pas tenir compte d'une façon plus détaillée de l'influence catalytique du chlore présent dans les suies d'HCB, ni des différences en teneur d'oxygène et d'hydrogène par rapport aux échantillons de carbone de référence.

Le principe de la thermobalance utilisée pour cette étude est décrit en annexe VIII.

V.3.1 Etude en programmation de température

Nous avons réalisé l'oxydation de nos suies sphériques lors d'une montée en température linéaire à vitesse constante (10 °C/min), sous un flux d'air de débit constant (10 l/h à 20°C, 21% d'O₂). Deux essais ont été réalisés pour chaque échantillon préalablement dégazé, la masse initiale étant de 10 et 20 mg environ¹⁵. En faisant un essai de montée en température

¹⁵Faute de temps (pour préparer les quantités nécessaires de suies) il n'a pas été possible d'examiner à fond l'influence de la masse initiale, de la vitesse de chauffe et de la concentration en oxygène sur les divers résultats obtenus. Il est clair qu'au delà d'une certaine épaisseur de suies dans le creuset, la diffusion de l'oxygène devient un facteur limitant (on peut déjà remarquer cet effet en regardant les vitesses d'oxydation figurant dans le tableau V.4, p.189 pour deux tranches de masse différentes). Néanmoins, la masse volumique apparente élevée de nos suies (d'ou une épaisseur de lit faible) et la température assez basse du système (inférieure à 500 °C) nous permettent de supposer que l'influence de la masse est faible, le régime d'oxydation étant quasi-cinétique. Utilisant des vitesses de chauffe plus élevées, les courbes ATG seront déplacées vers les plus hautes températures sans changer leur allure globale. Ce phénomène provient du fait que plus la vitesse linéaire est

sous gaz inerte nous avons vérifié, que la perte en masse par dégazéification d'un échantillon de nos suies était négligeable.

Dans un but de comparaison, nous avons également réalisé l'oxydation d'échantillons de référence dans les mêmes conditions: du noir de carbone REGAL 600 de chez CABOT et du graphite KS 15 de chez LONZA.

Sur la figure V.11 est représenté un thermogramme ATG type obtenus pour de 10 mg environ.

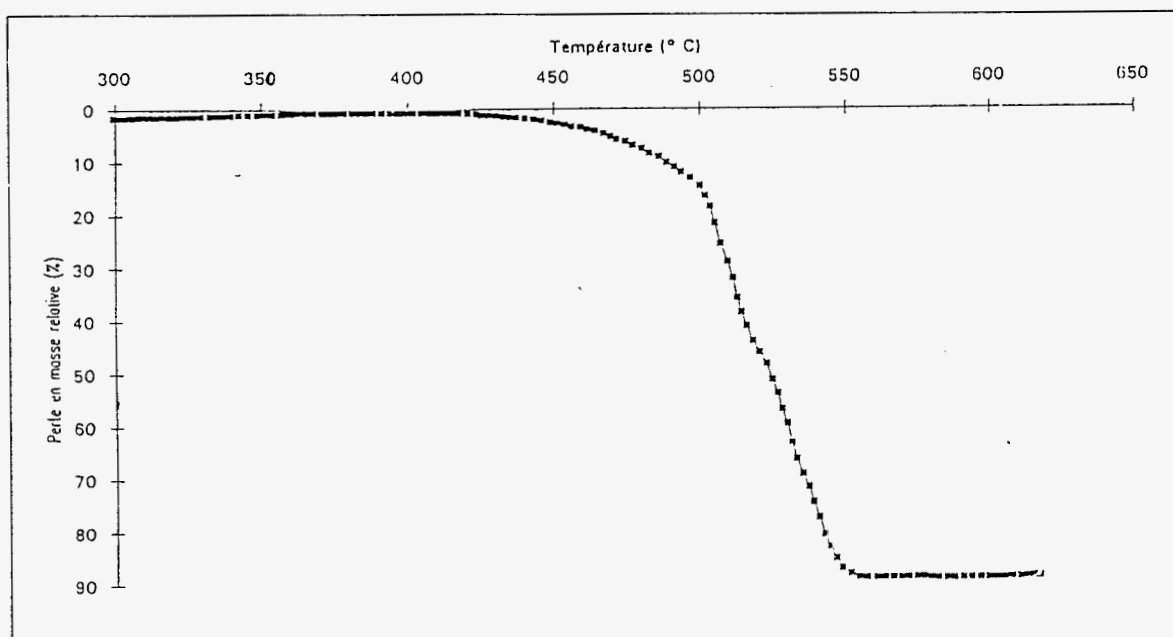


Figure V.11: Thermogramme type de l'oxydation des suies d'HCB formées à 1150°C; mode: montée en température (10 °C/min, sous 10 l/h d'air à 20°C)¹⁶

Nous avons alors déterminé graphiquement, à partir des courbes obtenues, la température de dégradation commençante, c'est à dire la température pour laquelle 10% en masse de l'échantillon de départ ont été oxydés. Les résultats sont portés dans le graphique ci-dessous.

faible, plus la réaction a le temps de se produire même si la température est plus faible. Une concentration plus forte en oxygène augmenterait bien évidemment la vitesse d'oxydation.

¹⁶La consommation de tous les échantillons n'était pas totale (résidus (cendres) représentant quelques pourcents de la masse initiale). Une analyse des cendres par fluorescence X a permis d'identifier leur composante principale: SiO₂. Nous attribuons ceci à des micro-débris des anneaux de RASCHIG entraînés dans les suies lors de leur récupération et à l'attaque du réacteur en quartz de la TG lors des manipulations.

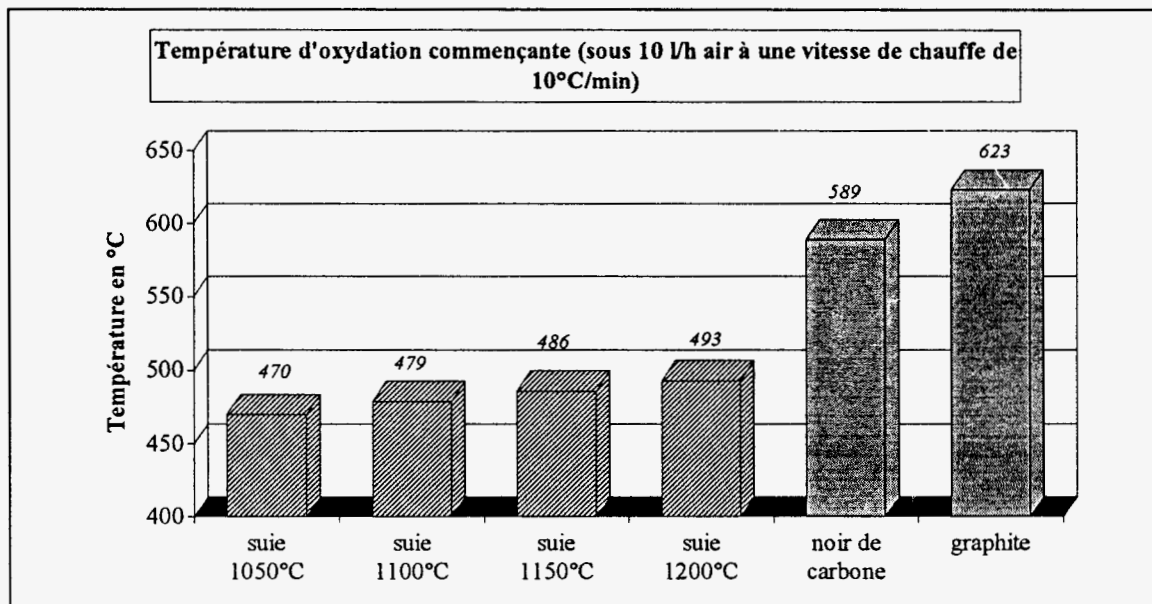


Figure V.12

La réactivité de nos suies, exprimée par la température d'oxydation commençante, est supérieure à celle du noir de carbone ou du graphite utilisé comme référence. De plus, il semble exister une relation quasi-linéaire entre cette température et la température de pyrolyse: la réactivité diminue légèrement lorsque la température de pyrolyse à laquelle elles ont été générées augmente.

Nous avons également déterminé la vitesse d'oxydation de nos échantillons. Pour ce faire, nous avons tracé les courbes DTG, dérivées des courbes ATG par rapport au temps. Le maximum est alors déterminé graphiquement et représente le point où la vitesse d'oxydation est la plus grande.

Les divers résultats sont portés dans le tableau ci-dessous. Les vitesses d'oxydation sont exprimées par rapport à la masse initiale engagée.

Tableau V.4: Vitesse d'oxydation spécifique maximale des divers échantillons

Type d'échantillon	Masse initiale (mg)	Vitesse d'oxydation max. (mg / min / mg)
Suies (T=1050 °C)	12,7	0,247
	18,2	0,236
Suies (T=1100 °C)	11,7	0,217
	20,6	0,202
Suies (T=1150 °C)	13,2	0,164
	22,5	0,154
Suies (T=1200 °C)	11,1	0,146
	19,6	0,137
Noir de carbone	12,0	0,144
	21,6	0,141
Graphite	15,1	0,104
	23,0	0,102

Ces résultats confirment bien la tendance observée plus haut: les suies obtenues par pyrolyse à basse température sont plus réactives que celles à haute température.

V.3.2 Etude en mode isotherme

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit précédemment.

Le conditionnement de l'enceinte de la balance est obtenu en purgeant durant une nuit avec de l'azote sous un débit de 5 l/h.

Grâce à un analyseur d'oxygène, nous avons vérifié que le temps de dilution à l'intérieur de l'enceinte de la balance est d'une heure environ, pour un débit de 5 l/h. Nous pensons donc que les précautions décrites ci-dessus sont suffisantes pour obtenir une composition gazeuse bien définie dans le réacteur.

L'échantillon à analyser est chauffé sous azote avec une vitesse linéaire de 10K/min jusqu'à la température choisie. Lorsque cette dernière est atteinte, le mélange oxydant (10 % d'oxygène en volume) est introduit au plus près du creuset à l'aide d'une petite buse pour minimiser le temps de dilution: l'oxydation débute alors.

Le débit total utilisé durant toute l'analyse est de 5 l/h à 20°C.

Nous avons ainsi réalisé quatre oxydations en mode isotherme à 600°C: deux sur les suies de pyrolyse aux températures extrêmes (1050 et 1200 °C) et une sur chaque référence (noir de carbone et graphite).

Cette température a été choisie car elle permet l'oxydation des divers échantillons étudiés à une vitesse significative.

La masse initiale de chaque échantillon est d'environ 15 mg.

A titre d'exemple, un thermogramme obtenu en mode isotherme est porté sur la figure V.13. L'abscisse $t=0$ correspond au temps d'introduction du gaz oxydant dans le système.

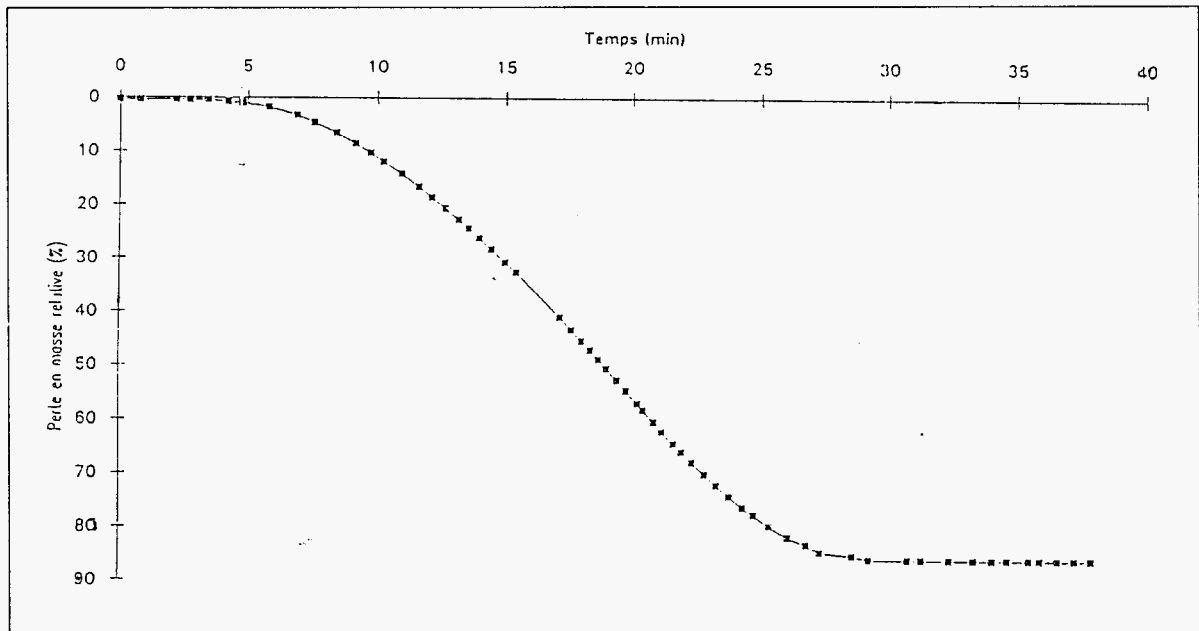


Figure V.13: Thermogramme type de l'oxydation des suies d'HCB formées à 1200°C; mode: isotherme à $T=600^{\circ}\text{C}$ (sous 10% d'oxygène, 5 l/h à 20°C, masse = 15 mg)

A partir des courbes obtenues, nous avons déterminé les divers temps de réaction après introduction du gaz oxydant (oxygène 10 % en volume), correspondant à une perte en masse relative de 50 % de l'échantillon de départ. Les résultats sont portés sur la figure suivante.

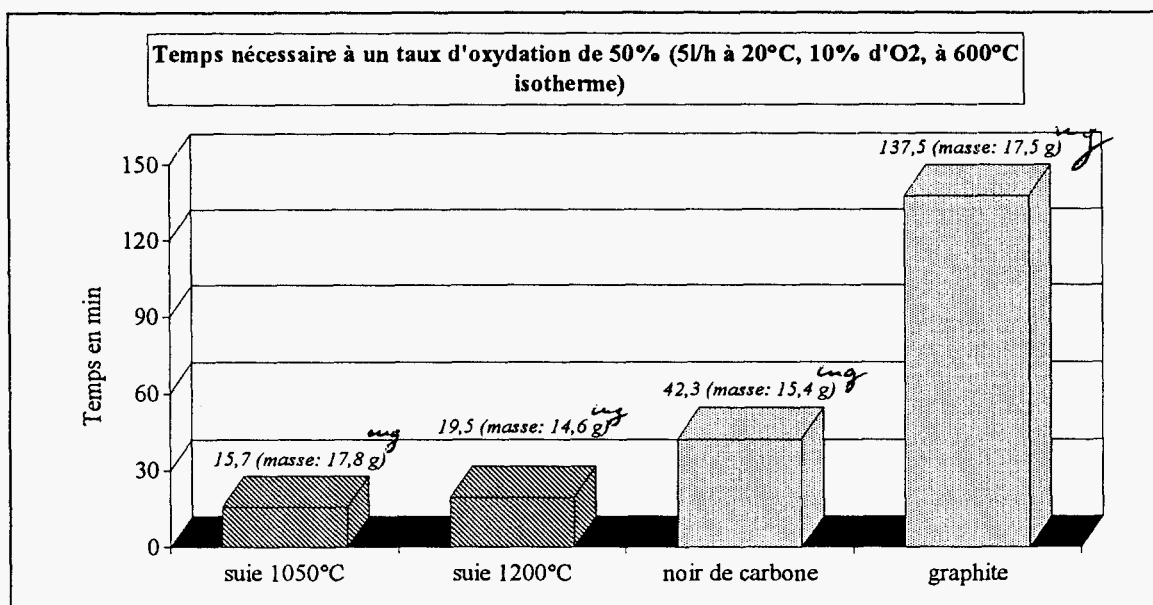


Figure V.14

Les résultats obtenus en mode isotherme à 600°C confirment les tendances observées pour l'oxydation de nos échantillons lors d'une montée en température linéaire à vitesse constante: la réactivité des suies est supérieure à celle du noir de carbone et du graphite et, au sein d'une même famille d'échantillons de suies, la réactivité diminue lorsque la température de pyrolyse augmente.

De plus, la perte en masse en mode isotherme est quasi-linéaire en fonction du temps, exceptée au début et à la fin du processus.

V.3.3 Résumé - Conclusion

Dans le paragraphe sur l'étude par ATG, nous avons examiné les résultats expérimentaux concernant la réactivité de suies sphériques issues de la pyrolyse sous atmosphère inerte de l'hexachlorobenzène.

Pour ce faire, nous avons réalisé l'analyse thermogravimétrique des divers échantillons de suies (provenant des pyrolyses à 1050, 1100, 1150 et 1200°C) lors d'une montée en température linéaire à vitesse constante (10°C/min) sous air (débit: 10 l/h) et en mode isotherme à 600 °C sous oxygène (10% en volume dans l'azote; débit total: 5 l/h à 20°C).

Dans un but de comparer, nous avons également réalisé l'oxydation de deux échantillons à caractère plus "graphitiques" que les suies: du noir de carbone REGAL 600 de chez CABOT et du graphite KS 15 de chez LONZA, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les études menées dans les deux types d'analyse (montée en température et isotherme) nous amènent aux mêmes conclusions:

- Les suies sont plus réactives que les deux références utilisées. Leur température d'oxydation est plus faible et leur vitesse d'oxydation spécifique est plus grande.
- La réactivité des suies diminue légèrement lorsque la température de pyrolyse à laquelle elles ont été générées augmente.

La légère diminution de la réactivité des suies lorsque la température de pyrolyse augmente de 150°C peut être mise en parallèle avec l'augmentation de la teneur pondérale en carbone (cf. analyse élémentaire). Ceci est en accord avec SUUBERG qui dit que la réactivité du carbone par rapport à l'oxygène diminue avec la température de son d'obtention (1991, [179]).

Nous émettons alors l'hypothèse que la structure obtenue s'approche de celle du graphite, ce qui correspond à un arrangement plus compact. Le nombre de sites actifs et de carbone de bordure¹⁷ pour une même surface diminue, induisant une baisse sensible de réactivité, l'oxygène s'adsorbant moins facilement.

Toutes les caractéristiques physiques et chimiques précédemment étudiées jouent un rôle sur la réactivité de nos suies vis à vis de leur oxydation. Nous allons maintenant développer des valeurs permettant de comparer cette réactivité avec celle trouvée pour d'autres types de carbone.

V.4 DETERMINATION D'UNE CONSTANTE DE VITESSE

Pour accéder pratiquement et théoriquement à la constante de vitesse *intrinsèque*¹⁸ de l'oxydation du carbone, il est nécessaire de tenir compte des phénomènes de diffusion au sein du milieu poreux. Cette prise en compte du transfert d'oxygène dans le milieu poreux réactif constitué par l'empilement de suies dans le creuset de la thermobalance nous impose une bonne connaissance de ce milieu. Quelques paramètres comme la masse volumique apparente, la surface spécifique et la porosité précédemment présentées nous permettent de modéliser la constante de vitesse intrinsèque K.

De façon à déterminer K nous allons appliquer deux méthodes expérimentales et une approche théorique que GILOT *et al.* ont dernièrement décrites (1993, [180]).

¹⁷...en faveur des carbones de plan; cf. remarque sur la réactivité, page 160.

¹⁸... et non pas *apparente*, cf. le début du paragraphe V.3 .

V.4.1 Définition de la vitesse de réaction d'oxydation (700°C)

Tenant compte de la morphologie poreuse de la matière réactive, une vitesse locale de consommation d'oxygène par unité de volume de suies a été définie afin d'introduire la constante de vitesse K^{19} .

$$R_{O_2} = K \cdot \rho_g \cdot y_{O_2} \quad (V.3)$$

où

R_{O_2} : vitesse de disparition de l'oxygène par unité de volume poreux en kg/s/m^3 ,

K : constante de vitesse en s^{-1} ,

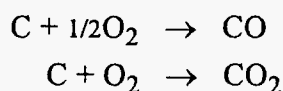
ρ_g : masse volumique du gaz réactif en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,

y_{O_2} : fraction massique en oxygène.

Cette vitesse relative à la disparition de l'oxygène est directement liée à la vitesse de consommation du carbone par le facteur stoechiométrique f qui, lui, est une fonction de la proportion α (estimée expérimentalement):

$$\alpha = \frac{\%CO}{\%CO + \%CO_2} \quad (V.4)$$

prenant en compte les émissions conjointes de CO et de CO_2 selon les réactions:



Le facteur f est²⁰:

$$f = \frac{12}{16} \cdot \frac{1}{(2 - \alpha)} \quad (V.5)$$

Pour la vitesse de disparition du carbone R_C il vient donc:

$$R_C = f \cdot R_{O_2} \quad (V.6)$$

Pour des échantillons essentiellement composés de carbone cette vitesse est directement liée au signal de vitesse de perte en masse enregistré par la thermobalance:

¹⁹En admettant raisonnablement un ordre de réaction égal à 1 par rapport à l'oxygène.

²⁰Avec: masse molaire du carbone: 12 g/mol, masse molaire de l'oxygène: 16 g/mol.

$$R_C = \frac{\omega \cdot \rho_s}{m} \quad (\text{V.7})$$

avec ω : perte en masse enregistrée par ATG en kg/s.

m : masse de l'échantillon en kg

V.4.2 Méthode de la *masse minimale*

En calculant la constante cinétique K_1 à partir de la vitesse de consommation de matière obtenue pour la *masse la plus faible* possible, l'effet de diffusion dans le lit de suies est négligeable. La fraction massique d'O₂ dans le lit est donc considérée comme étant uniforme et égale à celle dans l'atmosphère à l'intérieur du réacteur.

Une série de manipulations par ATG réalisée sur des suies sphériques d'HCB (formées à 1100°C, dégazifiées) a mené au résultat suivant:

température d'analyse: $T = 700^\circ\text{C}$,
 masse minimale de suies: $m_{\min} = 4,9 \text{ mg}$,
 vitesse de perte en masse: $\omega = 0,475 \text{ mg/min}$,
 facteur stoechiométrique: $f = 12/32$ avec $\alpha = 0$ (quasi-absence de CO, vérifiée par un analyseur spécifique).

D'après la relation suivante

$$K_1 = \frac{\omega \cdot \rho_s}{m_{\min} \cdot f \cdot \rho_g \cdot y} \quad (\text{V.8})$$

nous obtenons numériquement

$$K_1 = 46,8 \text{ s}^{-1}$$

où ρ_s : masse volumique apparente des suies = 435 kg/m³,
 ρ_g : masse volumique du mélange de gaz à 700°C = 0,355 kg/m³,
 y : fraction massique de 10% d'O₂ dans N₂ = 0,1127.

V.4.3 Méthode d'extrapolation

Une autre façon plus élégante que la précédente consiste à établir une courbe de régression pour les points expérimentaux obtenus par des analyses d'ATG à une température fixe en variant la masse initiale des échantillons. L'intersection de la courbe de régression avec l'axe des vitesses relatives à la disparition des suies donne la vitesse correspondant à une masse $m_0 = 0$.

Comme pour la méthode de "masse minimale" nous définissons:

$$K_2 = \frac{\omega_{m_0=0} \cdot \rho_s}{f \cdot \rho_s \cdot y} \tag{V.9}$$

d'où, connaissant K_1 :

$$K_2 = \frac{\omega_{m_0=0} \cdot K_1}{\frac{\omega}{m_{\min}}} \tag{V.10}$$

L'exploitation de la courbe expérimentale résulte en une valeur $\omega_{m_0=0} = 0,153$ mg/min/mg pour l'intersection avec l'axe verticale (cf. figure suivante).

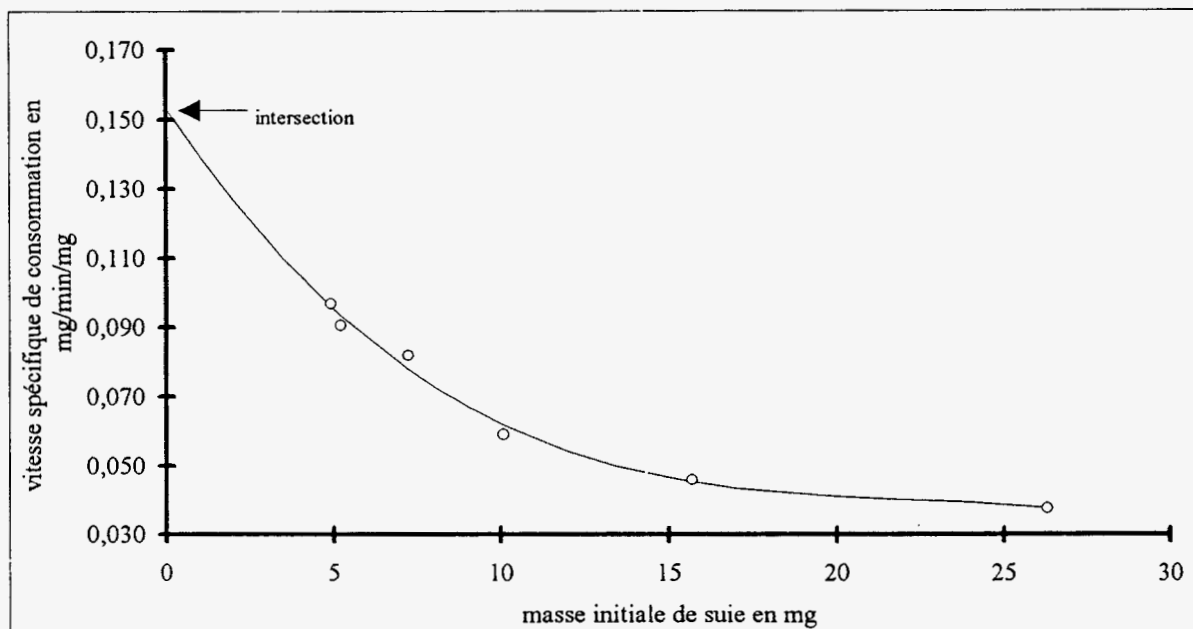


Figure V.15: Courbe de régression des points expérimentaux obtenus par ATG - influence de la masse initiale sur la vitesse spécifique de consommation

Il en vient donc:

$$K_2 = 73,9 \text{ s}^{-1}$$

V.4.4 Conclusion

A l'égard des incertitudes concernant les mesures expérimentaux nous pouvons constater un écart encore acceptable entre K_1 et K_2 (36,6% par rapport à K_2). Ceci indique l'utilité de la méthode de la "masse minimale" apparaissant, à première vue, un peut grossière.

En comparant la constante déterminée par GILOT *et al.* (1993, [180]) à 700°C pour du noir de carbone (REGAL 600 de chez CABOT, masse volumique apparente $\rho_s = 450 \text{ kg/m}^3$), on trouve confirmés nos résultats obtenus par ATG en mode isotherme et en montée en température, indiquant que les suies d'HCB sont a priori plus réactives que le noir de carbone:

	<u>GILOT</u>	<u>ce travail</u>
Méthode de masse minimale:	34	46,8
Méthode d'extrapolation:	/	73,9
Modèle théorique monodimensionnel ²¹ :	65	/

La différence assez faible (même ordre de grandeur!) entre les réactivités des deux matières en question devient plus importante (facteur 5), si les constantes sont divisées par les surfaces spécifiques (100 m²/g pour le noir de carbone, 21m²/g pour les suies sphériques). Ceci permet de tenir compte de l'influence de la surface spécifique, de sorte que l'on obtient des constantes de vitesse encore plus proches des vraies constantes intrinsèques du carbone. Une correction par rapport à la surface active (ASA) des matières à la place de la surface spécifique serait préférable et augmenterait la précision de la prédiction.

Pour être encore plus précis sur les réactivités *intrinsèques* du carbone dans différentes matières, il conviendrait de tenir compte des taux respectifs d'hétéroatomes présents dans les substances, notamment de l'oxygène, mais aussi du chlore et des métaux à cause de leur effet catalytique éventuel sur l'oxydation. Cependant, ce type d'influence est difficile à quantifier.

²¹Model décrit par GILOT *et al.* (1993, [181])

V.4.5 Application d'un modèle monodimensionnel

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les résultats obtenus en appliquant un modèle monodimensionnel développé par STANMORE *et al.* (1993, [182]) sur les suies sphériques d'HCB afin de calculer une constante de vitesse intrinsèque théorique d'oxydation.

Pour ceci il est nécessaire d'estimer un coefficient décrivant le transport de l'oxygène dans le lit de suies.

V.4.5.1 Calcul du coefficient de diffusion dans le milieu poreux

La connaissance du diamètre des pores nous permettra de décider si l'on se trouve dans un régime de diffusion de KNUDSEN ou de diffusion ordinaire²².

V.4.5.1.1 Calcul du diamètre moyen des pores

Connaissant la porosité φ , la masse volumique apparente ρ_s et la surface spécifique A de nos suies (cf. paragraphe sur la caractérisation dans ce chapitre) et faisant l'hypothèse de l'existence de pores cylindriques de diamètres uniformes, il nous est possible de calculer la grandeur de ces derniers:

Si h est la hauteur d'un empilement de sphères de suies et d est le diamètre moyen des pores, le volume et la surface d'une pore peuvent être calculés par

$$V_{\text{pore}} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h = \frac{V_{\text{tot}}}{\varphi} \quad \text{et} \quad S_{\text{pore}} = \pi \cdot d \cdot h$$

Pour la surface spécifique nous obtenons donc:

$$A = \frac{\pi \cdot d \cdot h}{\rho_s \cdot V_{\text{tot}}} = \frac{\pi \cdot d \cdot h \cdot \varphi}{\rho_s \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot h} = \frac{4 \cdot \varphi}{\rho_s \cdot d} \quad (\text{V.11})$$

d'où :

²²Diffusion de KNUDSEN: chocs principalement entre les molécules du gaz et la paroi;
diffusion *ordinaire*: chocs principalement entre les molécules en phase gazeuse.

$$d = \frac{4 \cdot \varphi}{A \cdot \rho_s \cdot 1000} \quad (\text{V.12})$$

Grâce à l'expression ci-dessus, nous calculons un diamètre moyen des pores:

$$d = 0,36 \mu\text{m}$$

avec

$$\begin{aligned} \varphi &: 0,782, \\ A &: 21 \text{ m}^2/\text{g}, \\ \rho_s &: 435 \text{ kg/m}^3. \end{aligned}$$

Cette valeur est cohérente avec la valeur du diamètre moyen des sphérules ($d=0,14 \mu\text{m}$).

V.4.5.1.2 Calcul du libre parcours moyen

Il faut à présent à déterminer si le diamètre moyen des pores est plus grand ou plus petit que le libre parcours moyen l_m de l'oxygène à 700°C à pression atmosphérique afin de décider s'il s'agit d'une diffusion ordinaire ou d'une diffusion moléculaire (dite de KNUDSEN).

$$l_m = \frac{k}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\delta^2} \cdot \frac{T}{P} \quad \text{avec} \quad k = \frac{R}{N_a} \quad (\text{V.13})$$

N_a est le nombre d'AVOGADRO. Pour l'oxygène le diamètre moléculaire δ est $0,35 \text{ nm}$, d'où :

$$l_m \approx 0,244 \mu\text{m}$$

Nous constatons que le libre parcours moyen est légèrement inférieur au diamètre moyen des pores. Cette différence étant assez petite, nous avons décidé d'estimer le coefficient de diffusion d'après KNUDSEN ce qui représente le cas plus conservateur par rapport à une diffusion ordinaire. Le transport d'oxygène dans le lit de suies est donc considéré comme moins efficace que dans un régime de diffusion ordinaire. A titre de comparaison nous trouvons, à 700°C , les deux coefficients effectifs de diffusion suivants:

D'après le VDI-WÄRMEATLAS (1988, [183]), on trouve

$$D_{\text{ord}} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2}} \cdot 1,0133 \cdot 10^5}{P \cdot \left[\left(\sum v_1 \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_2 \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (\text{V.14})$$

où

- M_1 et M_2 : masses molaires des gaz du système binaire (g/mol),
 P : pression (Pa),
 v_1 et v_2 : volumes de diffusion des gaz (tablé; O_2 : 16,6 ; N_2 : 17,9).

Suivant une formule empirique de SATTERFIELD et SHERWOOD (1963, [184]), la géométrie du réseau de pores est prise en compte grâce à la porosité des suies ($\phi=0,782$) et à la tortuosité. Ce dernier paramètre, difficilement mesurable et souvent considéré comme paramètre ajustable, varie de 1 à 10 et tient compte du fait que les pores ne sont pas droits mais tortueux. D'après la littérature, une valeur proche de 4 semble raisonnablement convenir dans la plupart des cas (MARCUCILLI, 1993, [152]). Nous avons choisi une valeur $\tau=3$.

Numériquement, il vient donc:

$$D_{\text{ord,e}} = \frac{\phi}{\tau} \cdot D_{\text{ord}} = \frac{0,782}{3} \cdot 16,64 \cdot 10^{-5} = 4,337 \cdot 10^{-5} \quad [\text{m}^2 / \text{s}].$$

Il convient maintenant d'évaluer le deuxième coefficient de diffusion, pour un régime diffusif de KNUDSEN, par la formule empirique de SATTERFIELD (1970, [185]), à 700°C:

$$D_{K,e} = 0,0485 \cdot \frac{\phi^2 \cdot \sqrt{T}}{\tau \cdot \rho_s \cdot A} \quad (\text{V.15})$$

soit

$$D_{K,e} \approx 3,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

- avec ϕ : 0,782 ,
 A : 21 m²/g,
 ρ_s : 435 kg/m³.

V.4.5.2 Conclusion

En ce qui concerne les suies sphériques d'HCB, trop peu de données sont encore accessibles expérimentalement. C'est pourquoi nous avons choisi la valeur du coefficient de diffusion calculé à l'aide de la formule de SATTERFIELD, admettant un régime diffusionnel de KNUDSEN. Vu la différence faible entre le libre parcours moyen des molécules d'oxygène et le diamètre moyen des pores, l'effet de la paroi joue certainement un rôle important quant aux chocs subis par les molécules sur leur chemin à travers le lit de suies. De plus, numériquement, les deux coefficients calculés ne diffèrent pas beaucoup l'un de l'autre, de sorte qu'une éventuelle sous-estimation du transport diffusionnel par la prise en compte de $D_{K,e}$ est faible.

En effet, nous n'avons pas pu trouver dans la littérature des valeurs de coefficients de diffusion effectifs concernant des matériaux carbonés tels que nos suies.

V.4.6 Calcul avec modèle monodimensionnel

Ce modèle a été conçu pour un lit de suies léché parallèlement à sa surface par un flux de gaz contenant de l'oxygène.

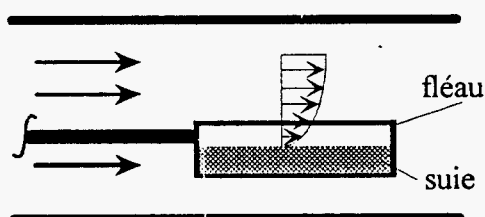


Figure V.16: Lit de suies léché par un flux de gaz

L'oxygène diffuse donc perpendiculairement à la surface dans les suies. Une couche limite de concentration en oxygène au dessus du lit est prise en compte par le modèle. Les suies sont considérées comme une matière poreuse homogène caractérisée par le coefficient de diffusion d'oxygène préalablement estimé. Etant donné que l'oxydation des suies est relativement lente, le régime est supposé être quasi-stationnaire. L'oxydation est considérée comme une réaction d'ordre 1 par rapport à l'oxygène.

Un développement détaillé du modèle basé sur un bilan massique de l'oxygène et du flux gazeux total au sein du lit de suies est donné par GILOT *et al.* (1993, [180]). Il en résulte la formule suivant:

$$\frac{\omega_{O_2}}{\rho_g \cdot y_0 \cdot \sqrt{K_3 \cdot D_{K,e}}} = \frac{1 - e^{-2\theta}}{Da \cdot (1 - e^{-2\theta}) + 1 + e^{-2\theta}} \quad (V.16)$$

Le terme du coté gauche de l'équation contient le flux de consommation d'oxygène ω_{O_2} en mol/s/cm² à la surface du lit mesuré par ATG. Les nombres sans dimension de THIELE (θ) et de DAMKÖHLER (Da) du coté droit sont des fonctions de la réactivité K_3 (s⁻¹):

$$\theta = h \cdot \sqrt{\frac{K_3}{D_{K,e}}} \quad \text{et} \quad Da = \frac{\sqrt{K_3 \cdot D_{K,e}}}{h_m} \quad (V.17)$$

où

- h : épaisseur du lit de suies (cm),
- h_m : coefficient moyen de transfert de masse vers la surface du lit (cm/s);
il représente la couche limite au dessus du lit de suies.

Si $\theta < 0,2$, l'oxygène entre complètement dans le lit de suies, où sa concentration est uniforme. Pour des $\theta > 5$, l'oxydation n'a lieu qu'à la surface du lit.

La hauteur h du lit est estimée en fonction de sa surface et de la masse volumique de l'échantillon.

L'équation (V.16), une fonction implicite de K_3 , peut être résolue itérativement (NEWTON-RAPHSON) ou à l'aide d'un logiciel tableur (EXCEL); en faveur d'une plus grande flexibilité, nous avons opté pour la dernière solution.

Nous calculons, pour chaque point expérimental obtenu par ATG (masse initiale, vitesse de consommation de carbone), l'épaisseur du lit de suies et la vitesse de consommation d'oxygène, exprimée en mol d'O₂/s/cm². Pour les paramètres suivants (à 700°C),

coefficient de diffusion d'O ₂ :	D _{K,e} :	3,54 · 10 ⁻¹ cm ² /s,
facteur stoechiométrique:	f :	12/32,
masse volumique apparente des suies:	ρ _s :	0,435 g/cm ³ ,
masse volumique du mélange de gaz:	ρ _g :	0,355 kg/m ³ (ou 1,25 · 10 ⁻⁵ mol/cm ³),
fraction massique de 10% d'O ₂ dans N ₂ :	y :	0,1127,

il vient pour K_3 une valeur moyenne de 72,5 s⁻¹, ce qui est relativement proche des deux valeurs obtenues par la méthode de la masse minimale et la méthode d'extrapolation. Pourtant, l'obtention de cette valeur de K_3 impose l'utilisation d'une valeur de 2,8 cm/s pour h_m, le coefficient moyen de transfert de masse vers la surface du lit de suies. Sur la figure suivante est représentée la sensibilité de K_3 par rapport à h_m (varié de 10%) pour cinq valeurs

expérimentales de la série d'ATG (cf. p.195); le sixième point avec la masse la plus élevée n'est pas pris en compte parce qu'il amène à une variation trop importante.

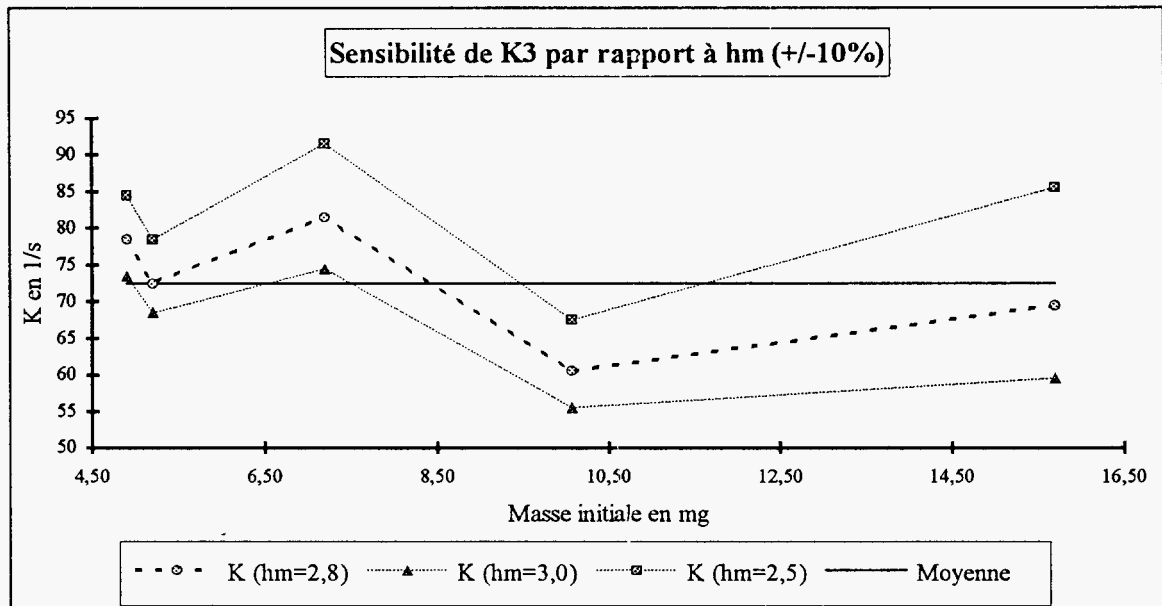


Figure V.17

Devant la valeur $h_m = 0,74$ cm/s calculé par GILOT *et al.* (1993, [181]) pour le cas d'une plaque plane, la notre paraît trop grande. Mais il faut tenir compte du fait que le dispositif expérimental qui a une influence sur la grandeur de h_m , était différent pour les deux travaux en ce qui concerne la forme et les dimensions des deux fléaux d'ATG ainsi que de la façon d'injecter l'oxygène²³.

Pour l'instant, il nous est donc impossible de dire si la valeur de h_m que nous utilisons, décrit bien les conditions rencontrées avec notre appareillage. Il conviendrait, lors d'une future étude menée dans les mêmes conditions expérimentales, de vérifier la grandeur de h_m , à l'aide d'un composé dont la constante K_3 est parfaitement connue.

V.5 RESUME - CONCLUSION

Lors de notre étude bibliographique sur les suies nous avons vu qu'il existe des propositions sur les mécanismes de leur formation ainsi que sur leur microtexture. Globalement nous pouvons constater qu'une structure aromatique de la molécule de départ et un taux élevé de chlore présent dans le composé favorisent la formation de suies; un TSI important de l'HCB en est le reflet.

²³Dans le but d'obtenir rapidement une concentration très homogène sur la section du réacteur de l'ATG, nous avons installé une buse d'injection couverte de petits trous garantissant une dispersion radiale maximale de l'oxygène.

Nous avons essayé de caractériser le carbone pyrolytique et les sphérules de suies en les soumettant à diverses analyses.

Il en résulte que

- le carbone se trouve essentiellement sous forme aromatique,
- les deux types de résidus sont des assez bons conducteurs,
- le taux de chlore est relativement élevé par rapport à d'autres types de suies,
- le taux de chlore diminue avec une température de formation croissante,
- dans le carbone pyrolytique, des cristallites graphitiques peuvent être visualisés (MET),
- les suies sphériques ont peu de tendance à former des agrégats,
- les sphérules sont compactes (lourdes), très peu poreuses et assez grandes.

Malheureusement, INAGAKI et ses collègues qui ont trouvé des suies avec un aspect très similaire à celui des nôtres, n'ont pas publié les caractéristiques physico-chimiques de leurs échantillons. En comparaison avec des suies Diesel nos suies d'HCB sont assez différentes.

Quant à la réactivité apparente (à 600°C), nous avons montré expérimentalement par ATG que les suies sphériques d'HCB sont plus réactives que le noir de carbone et le graphite. Cette réactivité par rapport à l'oxydation du carbone diminue avec la température de formation des suies.

Plusieurs approches ont été faites pour accéder à la réactivité intrinsèque de nos suies (à 700°C). Il en résulte une constante de vitesse d'oxydation K de l'ordre de $60,4 \text{ s}^{-1}$ (moyenne entre K_1 et K_2), valeur plus grande que celle donnée pour les noirs de carbone dans la littérature.

Lors d'un futur travail il serait intéressant de déterminer les constantes de vitesse à différentes températures (600 et 800°C) ce qui permettrait de développer une loi d'ARRHENIUS comportant le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation caractéristiques de nos suies. De plus, concernant l'application du modèle monodimensionnel, il conviendrait de vérifier la grandeur du coefficient moyen de transfert de masse h_m caractéristique pour la couche limite au dessus du lit de suies rencontrée dans notre dispositif expérimental (thermobalance).

Remarquons que lors d'une incinération de composés organochlorés à l'échelle industrielle la formation de suies, signe d'une combustion incomplète, pourrait éventuellement créer des problèmes pour le bon fonctionnement des installations d'épuration des fumées, par exemple au niveau des électrofiltres (effet conducteur des suies), des filtre à manche (colmatage) etc. . De plus, ces suies peuvent véhiculer des composés polyaromatiques toxiques dont l'effet nuisible sur les organismes est connu.

CHAPITRE VI

Cinétique et Mécanismes de dégradation de l'HCB

VI.1 INTRODUCTION	207
VI.2 ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION DE L'HCB	207
VI.2.1 Cinétique en réacteur statique	207
VI.2.1.1 Mode opératoire des essais en tube scellé.....	207
VI.2.1.2 Développement de la loi cinétique.....	209
VI.2.1.2.1 Conclusion	213
VI.2.2 Cinétique en réacteur dynamique.....	213
VI.2.2.1 Pyrolyse simple.....	213
VI.2.2.2 Pyrolyse en présence d'oxygène	216
VI.2.2.3 Comparaison avec la littérature.....	218
VI.2.2.4 Conclusion	219
VI.3 MODELISATION DU TAUX DE CONVERSION.....	220
VI.3.1 Formulation mathématique.....	220
VI.3.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle.....	223
VI.3.3 Conclusion.....	224
VI.4 PROPOSITION DE MECANISMES REACTIONELS.....	224
VI.4.1 Mécanismes expliquant la présence des produits de dégradation	225
VI.4.1.1 Formation de produits légers.....	225
VI.4.1.2 Formation de produits lourds	226
VI.4.2 Conclusion.....	229

VI.1 INTRODUCTION

Afin de pouvoir prédire des taux de conversion de l'HCB en fonction de la température et du temps de séjour, il est nécessaire de connaître les paramètres déterminant la loi cinétique. Nous allons donc, dans ce chapitre, proposer des lois cinétiques de dégradation globale de l'HCB dans le cas d'un réacteur statique (tube scellé) et d'un réacteur dynamique (réacteur à écoulement piston).

Nous proposerons à la fin également des mécanismes hypothétiques expliquant la formation des produits de dégradation de l'HCB dont l'identification est décrite dans le chapitre IV.

VI.2 ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION DE L'HCB

VI.2.1 Cinétique en réacteur statique

Dans le but d'en déduire une cinétique globale de dégradation pyrolytique de l'HCB, nous avons fait des essais de pyrolyse dans des tubes en quartz¹ scellés sous vide. Nous avons fait une série de pyrolyses à cinq températures comprises entre 692 et 987°C avec un temps de réactions de 5 min, permettant d'obtenir des taux de dégradation variant dans une gamme très ample.

VI.2.1.1 Mode opératoire des essais en tube scellé

Les essais avec les tubes préalablement tirés sous vide (10^{-2} torr) ont été effectués en utilisant le montage suivant:

¹Longueur des tubes: environ 170 mm, diamètre extérieur: 11 mm, volume effectif: environ 10 ml.

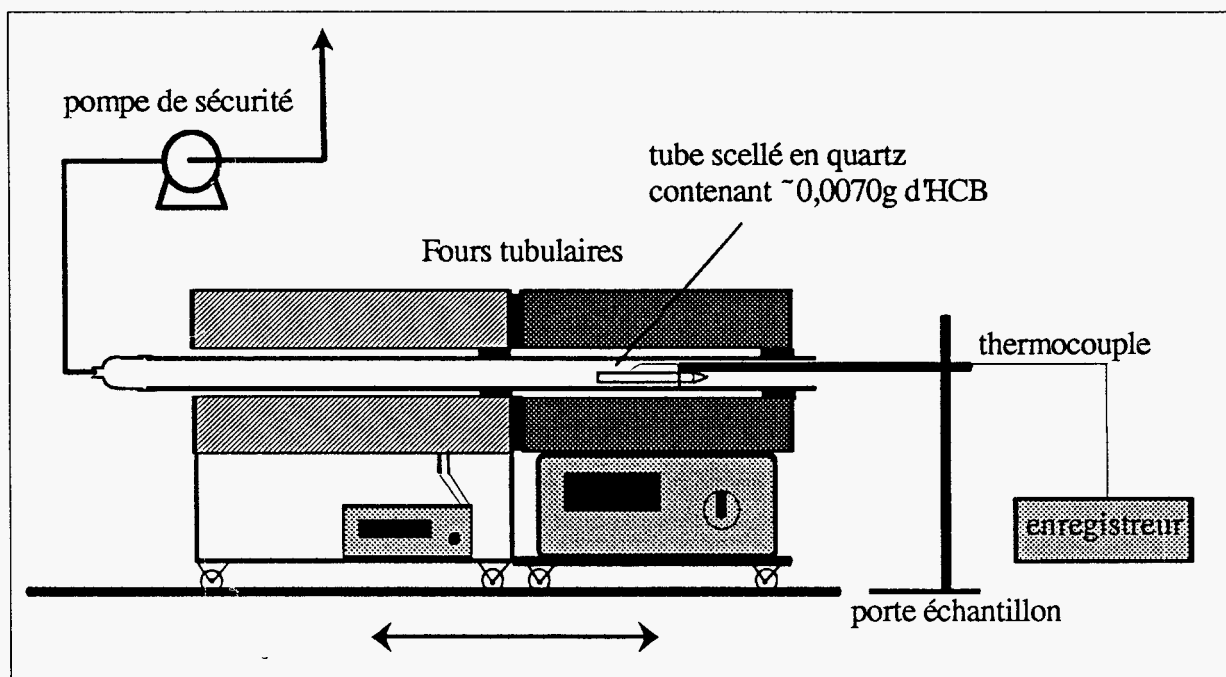


Figure VI.1: Appareillage pour la décomposition de l'HCB en tube scellé

A $t=0$, tenu horizontalement à l'aide d'une canne en alumine, le tube scellé contenant l'HCB est porté assez rapidement à la température de consigne en avançant le four tubulaire électrique préchauffé de manière à ce que l'échantillon se trouve au milieu du four 2 dans la zone quasi-isotherme. L'uniformité de la température sur la longueur des ampoules est donc admise. Les courbes d'évolution des températures, montrées sur le graphe suivant, mettent en évidence que le temps de séjour minimal du tube dans le four doit être maintenu à environ 5 min pour que la phase transitoire de montée en température ne soit pas trop importante par rapport au temps de réaction à la température de consigne. A la fin du temps de séjour choisi, le four est reculé et l'ampoule scellée est toute de suite plongée entièrement dans l'azote liquide permettant de bloquer toute réaction instantanément. Cette relative imprécision sur le temps zéro et sur le temps de piégeage peut sembler rédhibitoire pour déterminer une constante cinétique. Dans le cas présent cette dernière est suffisamment lente pour qu'une telle méthode puisse être employée.

Par mesure de sécurité nous avons placé les tubes scellés dans le grand réacteur en quartz afin de pouvoir évacuer les gaz à l'aide d'une pompe au cas où un tube scellé éclaterait. Lors de nos essais nous n'avons jamais été confrontés à ce problème, car des masses faibles d'HCB (environ $0,0070\text{g}$) ont été utilisées afin de ne pas dépasser $101,3\text{ kPa}$ à l'intérieur des tubes en supposant une décomposition pyrolytique complète du composé.

Dans le graphe suivant figurent les évolutions des températures à l'intérieur des tubes scellés après leur introduction dans le four préchauffé à différentes températures de consigne:

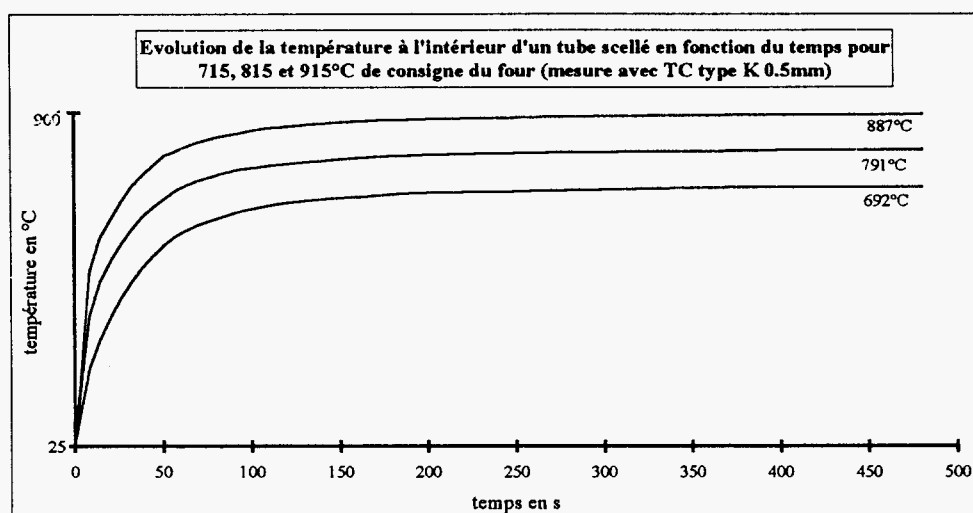


Figure VI.2

VI.2.1.2 Développement de la loi cinétique

En fonction du temps et de la température de réaction, l'intérieur des tubes était plus ou moins couvert de carbone pyrolytique d'un aspect brillant comme nous l'avons déjà observé lors des essais de pyrolyse en réacteur tubulaire (cf. chapitre IV).

A l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons nous avons pu doser l'HCB non dégradé restant dans les ampoules scellées. Les résultats du dosage figurent en annexe IV. Ils ont été exploités à l'aide d'une méthode dite "intégrale", qui consiste à faire diverses hypothèses quant à l'ordre de la réaction, et à confronter les valeurs expérimentales avec celles de la cinétique formelle.

La vitesse globale de dégradation de l'HCB peut être formulée de la façon suivante:

$$-\frac{d[\text{HCB}]}{dt} = k \cdot [\text{HCB}]^m \quad (\text{VI.1})$$

où

[HCB] = concentration d'HCB en mol/l,

m = ordre de la réaction,

k = constante de vitesse d'après la loi d'ARRHENIUS en min^{-1} :

$$k = A \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot T}\right] \quad (\text{VI.2})$$

où

E_a : énergie d'activation en J/mol,

A : facteur préexponentiel (ici en min^{-1})

R : constante des gaz parfaits: $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$.

Admettons un mécanisme de dégradation d'ordre 1 ($m=1$). Nous obtenons donc à partir de l'équation (VI.1)

$$-\int \frac{dn_{\text{HCB}}}{n_{\text{HCB}}} = \int k \, dt$$

d'où

$$\ln \frac{n_{0,\text{HCB}}}{n_{\text{HCB}}} = k \cdot t$$

Avec le taux de conversion: $\tau \equiv \frac{n_0 - n}{n_0}$, d'où: $\frac{n_0}{n} = \frac{1}{1 - \tau} \equiv \beta$, et l'équation (VI.2), nous pouvons écrire:

$$\ln \beta = A \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{R \cdot T} \right] \cdot t \quad (\text{VI.3})$$

L'application de la fonction logarithmique sur (VI.3) mène à:

$$\ln(\ln \beta) = \ln(A \cdot t) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{VI.4})$$

L'étude expérimentale nous permet, pour un temps donné (5min), de connaître le taux de conversion en fonction de $1/T$. Si nous traçons $\ln(\ln \beta)$ en fonction de $1/T$, nous obtenons le graphe suivant:

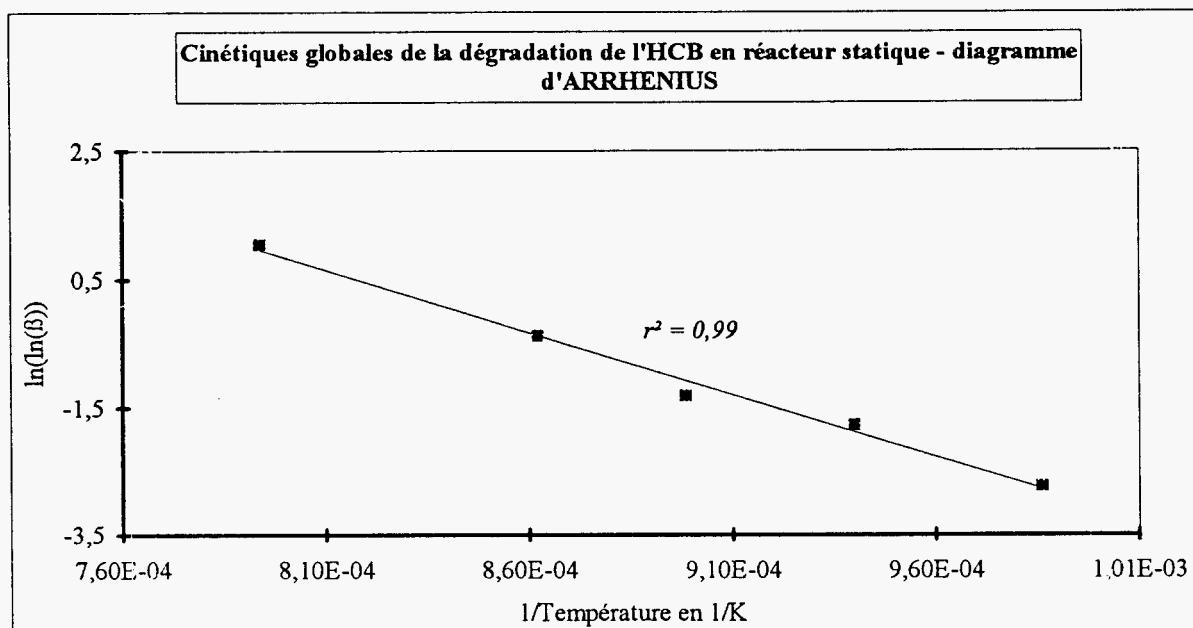


Figure VI.3

Une régression linéaire faite sur les points expérimentaux mène à un coefficient de corrélation de 0,990. Ceci prouve l'adéquation des résultats expérimentaux à l'hypothèse de travail. La pente de la droite et son ordonnée à l'origine nous permettent d'accéder respectivement à la valeur de l'énergie d'activation et au facteur préexponentiel:

$$E_a = 161,67 \text{ kJ/mol,}$$

$$A = 2,64 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$$

La connaissance de ces deux dernières grandeurs permet finalement le calcul de la constante de vitesse k de l'équation (VI.2) en fonction de la température T (respectivement de $1/T$).

Sur le graphe suivant figure la courbe du taux de dégradation calculé, représentant bien les points expérimentaux obtenus en réacteur statique:

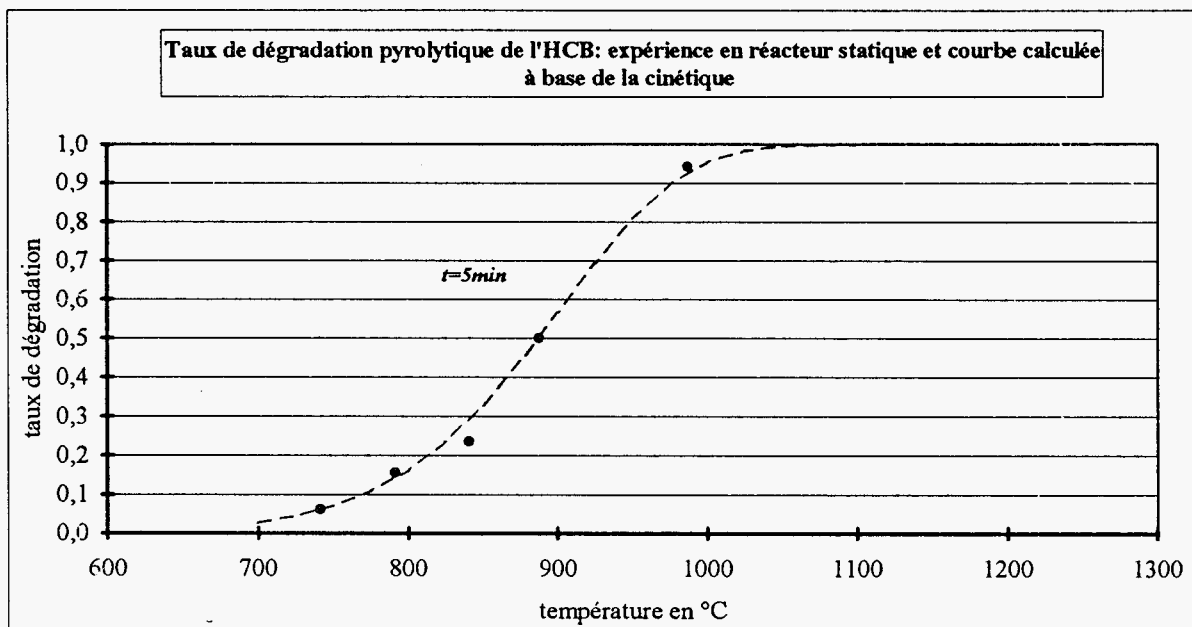


Figure VI.4

Notons aussi que le taux de dégradation expérimental quasi-total de 99,99%, obtenu lors de l'essai préliminaire à 987°C / 32 min est assez bien prédit par le calcul théorique basé sur la cinétique qu'on vient de développer. :

*Tableau VI.1: Pyrolyse simple en tube scellé, essai préliminaire
(cf. aussi tableaux A.1 et A.2, en annexe IV)*

Température de consigne (°C)	Température dans le tube (°C)	Temps de séjour (min)	Taux de conversion (%)	Taux de conversion théor. (%)
1015	987	32	99,99	99,9999
915	887	6,1	54,9	57
915	887	9	61,9	71,2
915	887	15	76,8	87,5
915	887	40	93,5	99,6

La série d'essais réalisée en mode isotherme à 887°C (même tableau) ne montre pas une correspondance aussi bonne avec la théorie. Ceci peut être partiellement dû au problème de répétabilité des dosages de quantités faibles par GC/ECD variant de l'ordre de 20%.

VI.2.1.2.1 Conclusion

L'hypothèse de travail d'un ordre 1 pour la cinétique de dégradation de l'HCB basée sur des essais en tube scellé semble être confirmée grâce à la bonne correspondance entre les résultats expérimentaux et théoriques. Une étude envisagée en postulant un ordre 2 de réaction n'a pas conduit à un résultat concluant.

Pour une cinétique de réaction en phase gazeuse le facteur préexponentiel A trouvé pour la cinétique en réacteur statique est assez petit (on s'attendrait à des valeurs de l'ordre de 10^{10} - 10^{15} min^{-1}). Car il s'agit d'une cinétique représentant non seulement la réaction de dégradation à la température de consigne, mais aussi la phase de chauffe (inertie thermique du tube scellé), la cinétique devient plus lente; il s'agit, en quelque sorte, d'une cinétique *apparente* (ou macrocinétique) et non pas *intrinsèque* (ou microcinétique).

Il faudra vraisemblablement par la suite faire des séries d'essais à différentes isothermes afin de pouvoir valider la cinétique établie pour le réacteur statique.

VI.2.2 Cinétique en réacteur dynamique

VI.2.2.1 Pyrolyse simple

Une étude cinétique grossière peut aussi être tentée au moyen du réacteur piston, pour lequel nous ne disposons que des taux de conversion en sortie. En admettant une vitesse moyenne d'évaporation² de l'HCB à l'entrée du réacteur au cours de l'expérience, on peut obtenir le diagramme d'ARRHENIUS correspondant à une cinétique supposée d'ordre un. En se basant sur les taux de dégradation pyrolytique en réacteur dynamique montrée sur la figure IV.15, p. 135, deux droites de régression sont obtenues suivant que l'on prend ou non en compte le point obtenu à basse température pour lequel les erreurs relatives de mesure sont assez grandes du fait de la faible conversion:

²Cette vitesse peut être estimée en fonction des conditions opératoires à l'aide du programme HCBEVAP exposé au chapitre IV. Pour la série d'essai en question, elle était de 125,3 mg/min, correspondant à une concentration à l'entrée du réacteur de 3,23% ou 32300 ppmv.

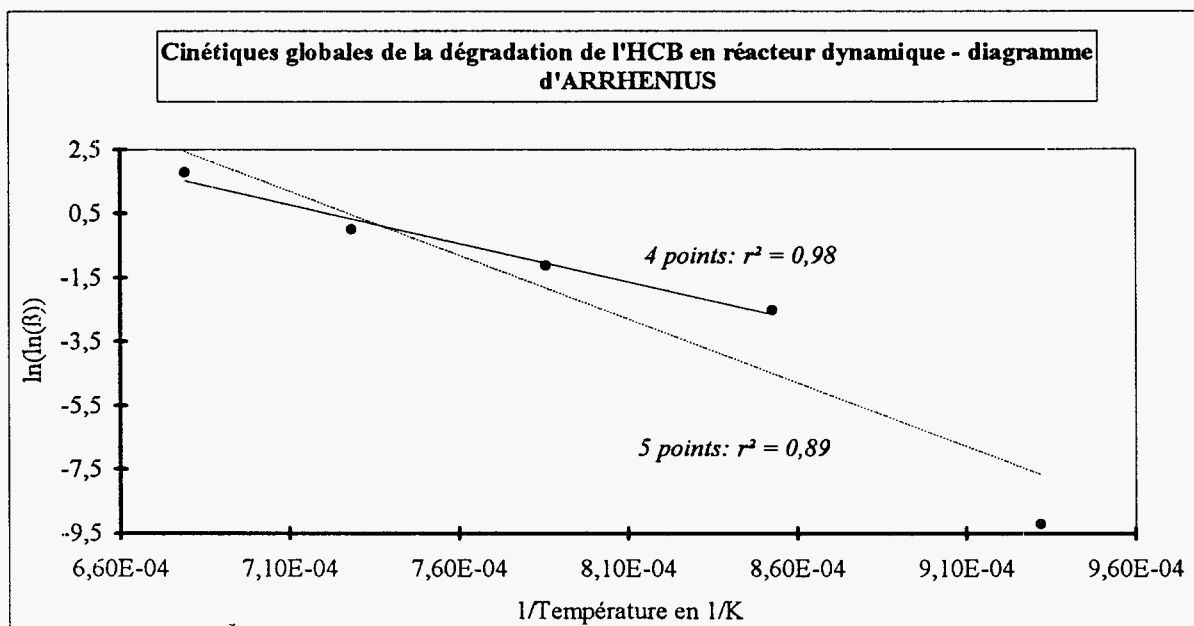


Figure VI.5

La meilleure régression est effectuée dans ces conditions avec un coefficient de corrélation de 0,98; nous avons développé deux constantes de vitesse k suivant les deux droites de régression suivant la même méthode que pour le réacteur statique. (ordre de réaction: 1). Les énergies d'activations et les facteurs préexponentiels obtenus sont les suivants:

quatre points:

$$E_a = 200,36 \text{ kJ/mol,}$$

$$A = 5,84 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$$

cinq points:

$$E_a = 331,54 \text{ kJ/mol,}$$

$$A = 6,52 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$$

Nous constatons que les énergies d'activations ainsi que les facteurs préexponentiels sont dans les deux cas plus élevés que ceux établis pour la cinétique en réacteur statique.

Sur la figure suivante nous comparons les deux cinétiques obtenues pour la pyrolyse simple en réacteur dynamique avec les points expérimentaux pour un temps de réaction de 6 s:

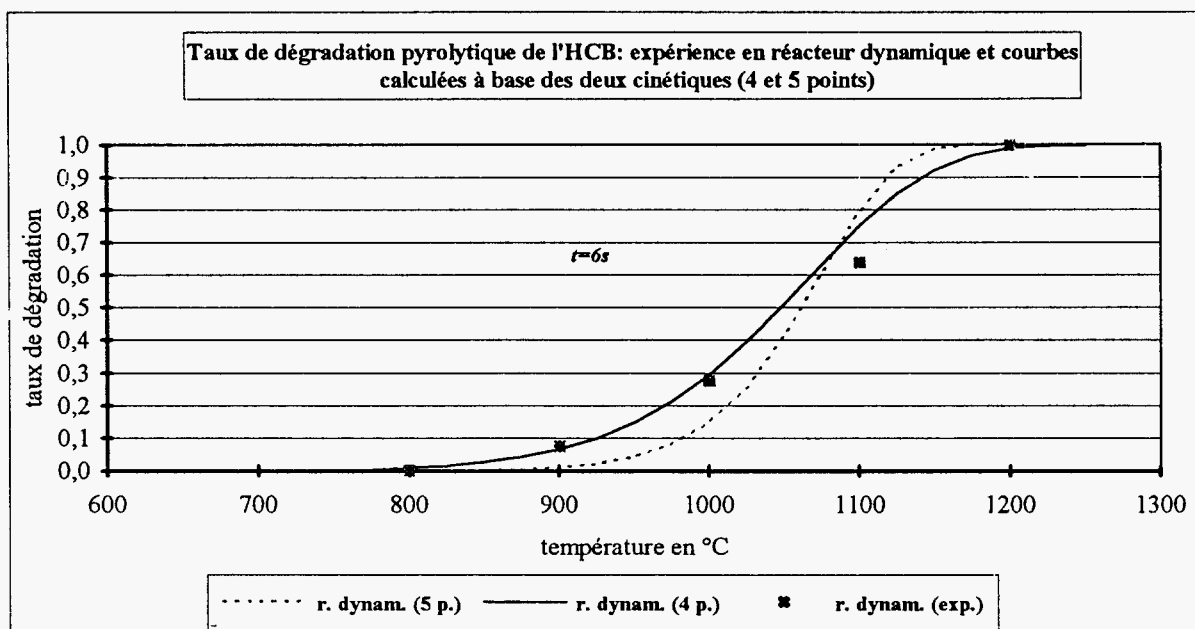


Figure VI.6

Etant donné que la cinétique basée sur les 4 points montre un meilleur accord avec les expériences, nous la considérons, elle, comme cinétique représentative pour le cas de la pyrolyse simple en réacteur dynamique.

Quant au réacteur statique, dans le § VI.2.1.2.1, nous avons parlé d'une cinétique *apparente* retardée à cause de l'inertie thermique du tube scellé; à l'égard des températures nécessaires élevées pour dégrader l'HCB à des temps de séjour courts (cf. graphe suivant), nous trouvons ce phénomène confirmé:

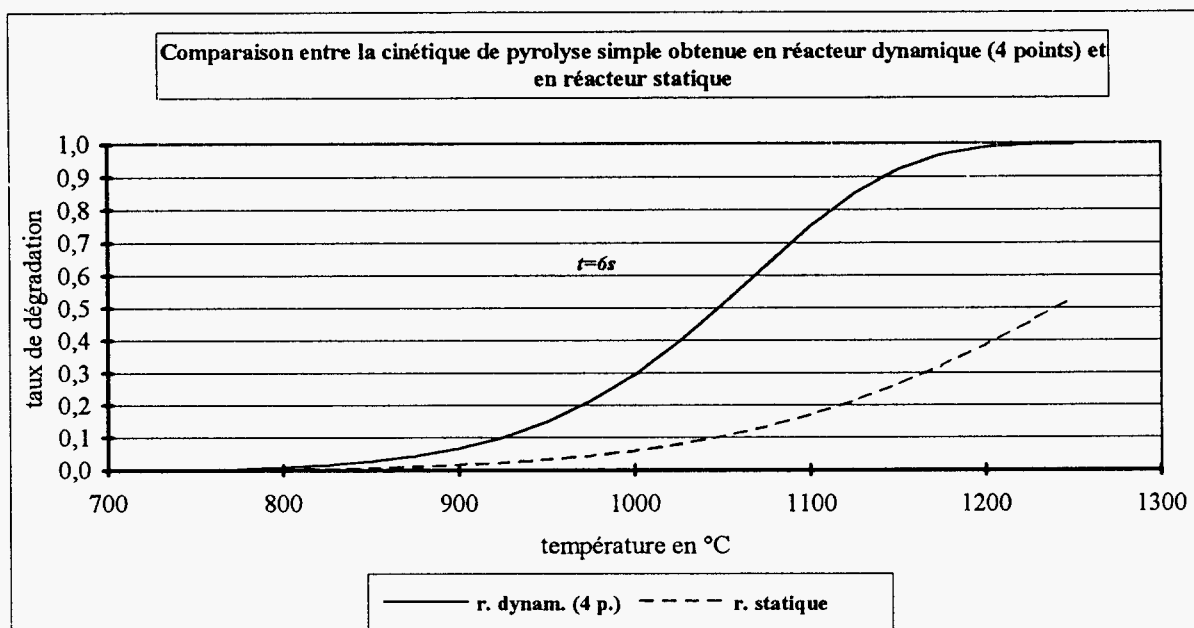


Figure VI.7

VI.2.2.2 Pyrolyse en présence d'oxygène

Comme pour la pyrolyse simple, à base d'une série d'essais réalisée à 800 et 900°C, nous avons tenté de développer une cinétique grossière de dégradation. Des temps de séjour courts, des températures relativement faibles et une concentration en oxygène réduite (10%³) ont été choisis afin d'obtenir des taux de décomposition significativement écartés l'un de l'autre (cf. tableau ci-dessous).

Tableau VI.2: Taux expérimentaux de conversion de l'HCB lors de sa pyrolyse sous 10% d'oxygène à trois temps de séjour et deux températures (masse initiale: 0,1 g; pos. nacelle: 6 cm; débit vecteur: 7 l/h à 20°C)

temps de séj.	800°C	900°C
~0,5 s	0,281	0,664
~0,9 s	0,33	0,731
~3 s	0,432	0,849

Le transfert de ces valeurs expérimentales dans le diagramme d'ARRHENTUS mène au graphe suivant:

³Dans ces conditions, la richesse varie entre 0,89 au début et 2,68 vers la fin de l'évaporation de l'HCB.

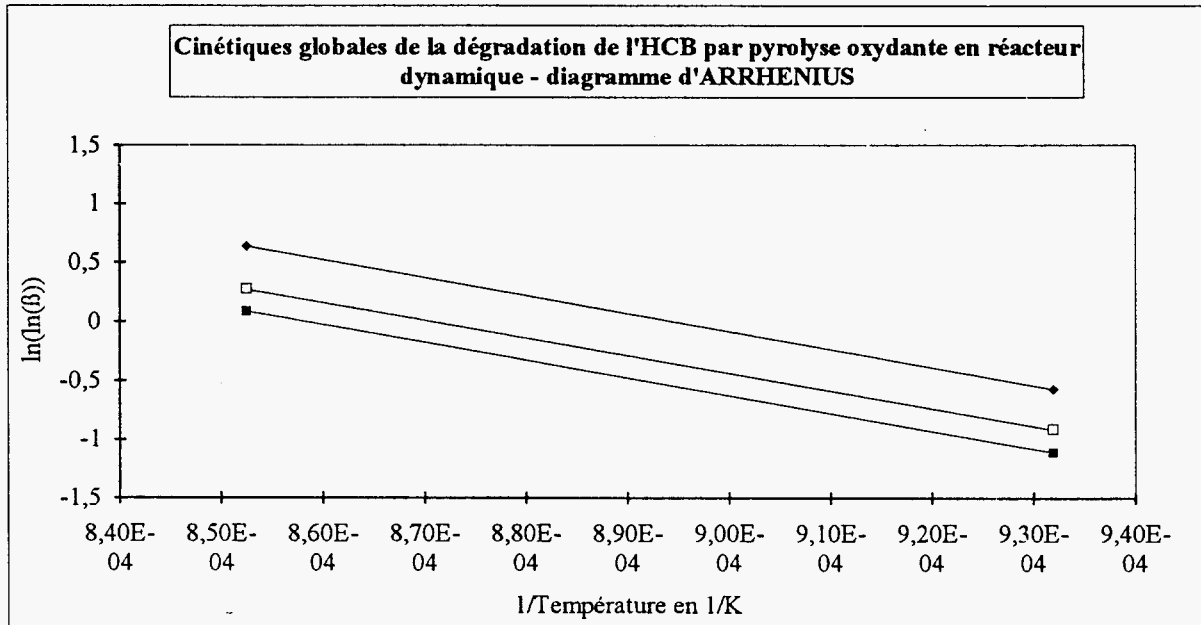


Figure VI.8

Afin de pouvoir exploiter ces données, nous admettons une dégénérescence d'ordre au niveau de la vitesse globale de disparition de l'HCB:

$$-\frac{d[\text{HCB}]}{dt} = k \cdot [\text{O}_2]^\alpha \cdot [\text{HCB}]^m \equiv k' \cdot [\text{HCB}]^{m=1} \quad (\text{VI.5})$$

Les paramètres cinétiques de k' obtenus à base de cette loi de pseudo-ordre un pour chacune des trois droites figurant sur le graphe précédant sont les suivants:

$$\begin{array}{lll} E_a = 125,069 \text{ kJ/mol}, & E_a = 124,286 \text{ kJ/mol}, & E_a = 126,51 \text{ kJ/mol}, \\ A = 4,86 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1} & A = 3,00 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1} & A = 1,63 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1} \end{array}$$

Nous sommes conscients du fait que cette estimation repose sur un minimum de données expérimentales. Néanmoins, étant donné que les trois valeurs pour l'énergie d'activation et pour le facteur préexponentiel ne divergent que peu, nous pensons qu'il est légitime de prendre les valeurs moyennes pour établir une cinétique en réacteur dynamique en présence d'oxygène:

$$\begin{array}{l} E_a = 125,29 \text{ kJ/mol}, \\ A = 3,16 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1} \end{array}$$

En fait, l'ordre de la réaction est une fonction de la concentration en oxygène. Avec notre dispositif expérimental, une étude fine de l'influence de la concentration en oxygène sur l'ordre

de la réaction n'est pas possible; en accord avec les travaux de DELLINGER *et al.*⁴ sur la dégradation de PCBs sous oxygène, nous admettons un ordre un de la réaction, malgré le fait que l'oxygène n'est pas en large excès lors de nos manipulations. La correspondance satisfaisante entre les points expérimentaux et les calculs à base de la cinétique d'ordre un semble justifier ce choix, tout en sachant que les processus réels sont beaucoup plus complexes, car ils varient avec la température, la concentration en oxygène et le temps de réaction.

VI.2.2.3 Comparaison avec la littérature

Lors de l'étude bibliographique (chapitre II) il a déjà été question des travaux de ROSS *et al.* (1984, [65]) et, dans la même année, de DELLINGER *et al.* (1984, [90]), donnant des cinétiques de dégradation de l'HCB d'ordre un en présence d'oxygène. Les paramètres trouvés par ces deux équipes sont les suivants:

<u>ROSS:</u>	$E_a = 36,836 \text{ kJ/mol},$ $A = 13,02 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$
<u>DELLINGER:</u>	$E_a = 171,626 \text{ kJ/mol},$ $A = 1,20 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$

Nous remarquons un écart très élevé entre les paramètres; ROSS les attribue à trois facteurs:

- ROSS utilise un incinérateur pilote avec flamme, DELLINGER un dispositif de laboratoire sans flamme;
- dans le pilote, il règne un régime turbulent ce qui rend difficile une estimation précise des temps de réactions des gaz;
- des effets catalytiques à la surface des bricks réfractaires du pilote peuvent favoriser les processus de dégradation.

De plus, lors de l'étude de ROSS, l'HCB a été injecté dans la flamme dissous dans du toluène, procédure ayant a priori une influence favorisant la dégradation. Le graphe suivant montre les courbes de conversion de l'HCB pour les cinétiques établies par ROSS et par DELLINGER, en comparaison avec celles trouvées lors de ce travail pour la pyrolyse simple (4 points, cf. § VI.2.2.1) et la pyrolyse oxydante (cf. § VI.2.2.2).

⁴B.DELLINGER, D.S.DUVALL, D.L.HALL, W.A.RUBEY et R.A.CARNES: *Laboratory Determination of High-Temperature Decomposition Behavior of Industrial Organic Materials*, presented at th 75th APAC Meeting, New Orleans, LA, juin 1982.

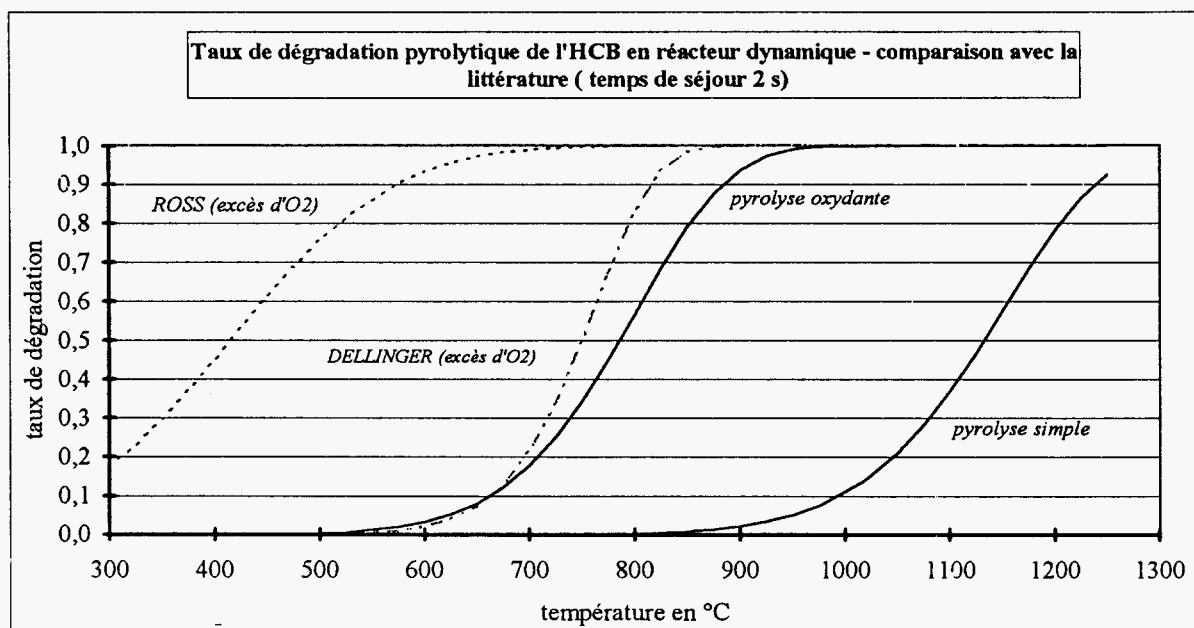


Figure VI.9

Nous constatons une correspondance assez bonne entre la cinétique de DELLINGER et la notre (pyrolyse oxydante), avec les deux courbes s'écartant légèrement à partir d'environ 20% de conversion pour atteindre une différence en température de l'ordre de 50°C à un taux de dégradation de 90%; ceci peut s'expliquer par la concentration plus élevée en oxygène durant tout l'essai de DELLINGER.

En pyrolyse simple, la plage de température nécessaire pour obtenir les mêmes efficacités de destruction comme en présence d'oxygène est entre 300 et 400°C plus élevée. Contrairement à ce fait, la cinétique de ROSS prévoit des températures d'autant *moins* grandes, mais avec une courbes plus aplatie, c'est à dire une cinétique plus lente; la grande différence par rapport aux deux autres cinétiques de pyrolyse oxydante ne peut être expliqué que par les conditions spécifiques lors des expériences de ROSS. Cependant, si l'on ne regarde que les températures nécessaires pour un DRE > 99,99%, l'écart observé devient beaucoup moins important:

ROSS:	866°C
DELLINGER:	880°C
ce travail:	1016°C.

VI.2.2.4 Conclusion

En se basant sur les expériences réalisées en réacteur dynamique nous avons pu établir des lois cinétiques décrivant assez bien la dégradation de l'HCB.

En présence d'oxygène, l'accord assez bon avec la cinétique établie par DELLINGER et ses collègues nous amène à penser que malgré le nombre petit de expérimentaux sur lesquels elle repose, notre cinétique est valable.

Dans l'objectif d'une étude cinétique plus fine, un autre dispositif expérimental devrait être conçu, par exemple sous forme d'un réacteur différentiel. Ceci nécessite l'obtention, sur une longueur efficace courte du réacteur, de taux de conversion faibles (quasi-différentiels), mais encore fiablement mesurables de l'HCB; en variant la concentration d'entrée à température et pression fixe, la constante de vitesse et l'ordre de la réaction peuvent être déterminés graphiquement.

VI.3 MODELISATION DU TAUX DE CONVERSION

Dans le but de prédire le taux de dégradation de l'HCB lors du passage à travers nos réacteurs tubulaires nous avons couplé le signal d'entrée du composé gazeux au taux de conversion théorique par une cinétique de dégradation.

VI.3.1 Formulation mathématique

Quant à un réacteur idéal à écoulement piston admis pour notre cas, le volume nécessaire pour atteindre un certain taux de dégradation s'exprime de la façon suivante:

$$v = -F_{j,0} \int_0^{\tau_j} \frac{d\tau_j}{R_j} \quad (\text{VI.6})$$

où

- v : volume nécessaire du réacteur en m^3 pour obtenir un taux de conversion donné τ_j ,
- $F_{j,0}$: débit molaire du constituant entrant dans le réacteur en mol/s,
- τ_j : taux de conversion de la composante j (dans notre cas l'HCB),
- R_j : vitesse de réaction en mol/s/ m^3 .

Le débit molaire $F_{j,0}$ de l'HCB entrant dans le réacteur est simulé par le programme. Admettons que la dégradation de l'HCB soit une réaction d'ordre un ($m = 1$), alors

$$R_j = -k \cdot [A]^{m=1} \quad (\text{VI.7})$$

où

m : ordre de la réaction,

k : constante de vitesse en s^{-1} ,

$[A]$: concentration en HCB mol/m³.

Avec le taux de dégradation défini de la manière suivante ($[A_0]$ = concentration en HCB à l'entrée du réacteur):

$$\tau = \frac{[A_0] - [A]}{[A_0]},$$

nous obtenons

$$[A] = [A_0] \cdot (1 - \tau) \quad (\text{VI.8})$$

Ensuite, si D_v est le flux volumique total en m³/s entrant dans le réacteur, on trouve

$$F_{j,0} = D_v \cdot [A_0] \quad (\text{VI.9})$$

En utilisant (VI.6), (VI.7) et (VI.8) dans (VI.5), il s'en suit pour le volume:

$$v = a \cdot l = \frac{D_v \cdot [A_0]}{k \cdot [A_0]} \cdot \int_0^\tau \frac{1}{1 - \tau} d\tau \quad (\text{VI.10})$$

avec

a : section du réacteur en m²,

l : longueur du réacteur en m.

Le volume physique du réacteur est constant. Par contre, le volume occupé par les gaz à l'intérieur du tube change avec le taux de dégradation de l'HCB. En admettant une dépendance linéaire entre τ et v , on peut définir un facteur volumique (à température et pression constantes):

$$v = v_0 \cdot (1 + \varepsilon_A \cdot \tau) \quad (\text{VI.11})$$

où

ε_A : facteur volumique de la dégradation de l'HCB

v : volume des gaz au taux de conversion τ .

Le facteur volumique est donné par l'équation suivante:

$$\varepsilon_A = \frac{v_{\tau=1} - v_{\tau=0}}{v_{\tau=0}} \quad (\text{VI.12})$$

Quant aux réactions en phase gazeuse, ce facteur est donné par la stœchiométrie de la réaction. Dans notre cas, pour la pyrolyse et pour la combustion de l'HCB, nous trouvons:

$$\varepsilon_A = (3-1)/1 = 2 \quad \text{pour la pyrolyse } \text{C}_6\text{Cl}_6 \rightarrow 6\text{C} + 3\text{Cl}_2$$

$$\varepsilon_A = (9-7)/7 = 2/7 \quad \text{pour l'oxydation } \text{C}_6\text{Cl}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{Cl}_2.$$

Avec les équations (VI.7) et (VI.12), il suit pour la concentration en HCB:

$$[A] = [A_0] \cdot \frac{1 - \tau}{1 + \varepsilon_A \cdot \tau} \quad (\text{VI.13})$$

Pour une réaction d'ordre m on obtiendrait donc à partir des équations (VI.11) et (VI.13), si $[A_0]$ est considéré étant constant pour chaque pas de temps (discrétisation sur le temps):

$$v = \frac{D_V}{k \cdot [A_0]^{m-1}} \cdot \int_0^\tau \frac{(1 + \varepsilon_A \cdot \tau)^m}{(1 - \tau)^m} d\tau$$

Dans notre cas ($m=1$), l'intégration mène à l'équation suivante:

$$v = \frac{D_V}{k} \cdot \left[(1 + \varepsilon_A) \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - \tau} \right) - \varepsilon_A \cdot \tau \right] \quad (\text{VI.14})$$

Pour un volume fixe donné par le type de réacteur que l'on utilise, cette équation (VI.14) nous permet de calculer - par itération - le taux implicite de dégradation d'une espèce A en fonction de la constante de vitesse de la réaction et du débit volumique total à l'entrée du réacteur. Cette dernière expression est intégrée dans le programme HCBEVAP.

VI.3.2 Comparaison entre l'expérience et le modèle

L'utilisation des cinétiques préalablement établies, au sein du programme HCBEVAP nous a permis de comparer les points expérimentaux de conversion de l'HCB avec les simulations respectives. Le graphe suivant montre les courbes pour le cas de la pyrolyse simple en réacteur dynamique:

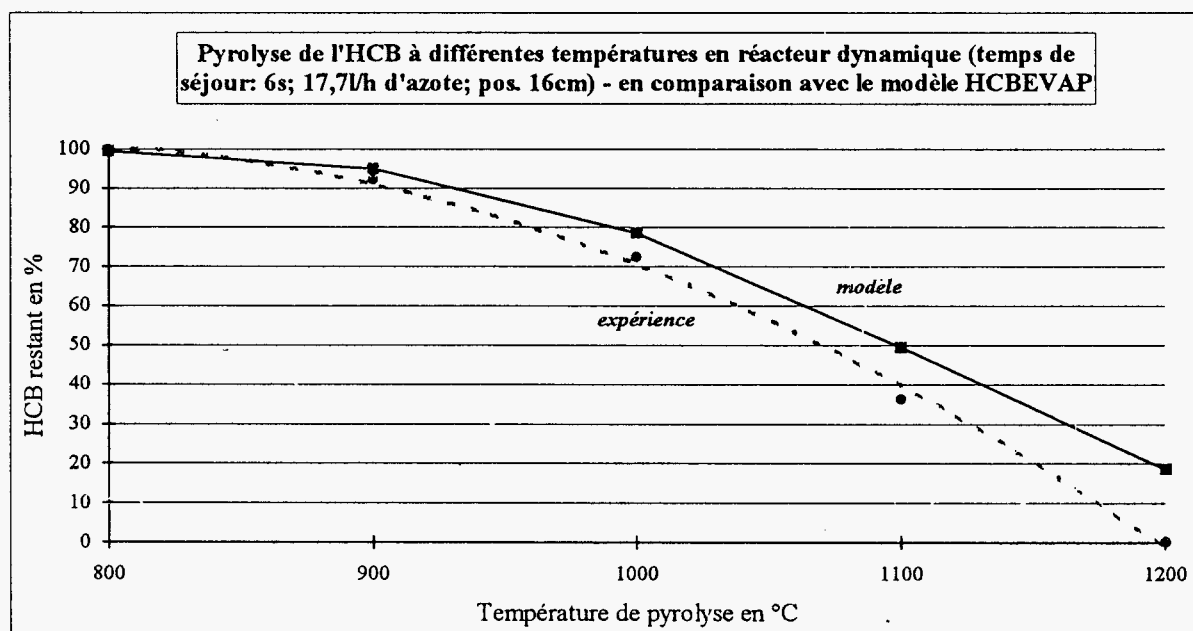


Figure VI.10: Paramètres introduits dans le programme: réacteur droit rétréci, 0,1g d'HCB, position nacelle: 16 cm, débit d'azote: 17,7 l/h à 20°C, cinétique: "dynamique 4 points"

Lorsqu'à la température la plus faible (800°C) étudiée la différence entre les deux courbes est négligeable, on constate un écart maximal d'environ 20% à 1200°C. Le modèle sous-estimerait donc le taux de conversion par rapport aux expériences, phénomène que l'on attribue aux simplifications faites lors de la modélisation.

Quant à la pyrolyse oxydante représentée sur la figure suivante, deux constatations principales peuvent être faites: D'une part, les résultats de calcul effectués à l'aide de HCBEVAP correspondent bien aux taux de dégradation prédits par l'application simple de la loi cinétique. D'autre part, les résultats des deux calculs représentent assez bien les points expérimentaux à 900°C; à 800°C et 3 s, les prévisions théoriques du taux de dégradation sont beaucoup plus optimistes que ce que le dosage expérimental indique (écart: environ 33%).

Etant donné, que, dans notre cas, l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel portent des valeurs moyennes, des divergences faibles par rapport aux valeurs réelles peuvent, à cause des lois cinétiques exponentielles, mener à cet écart relativement important.

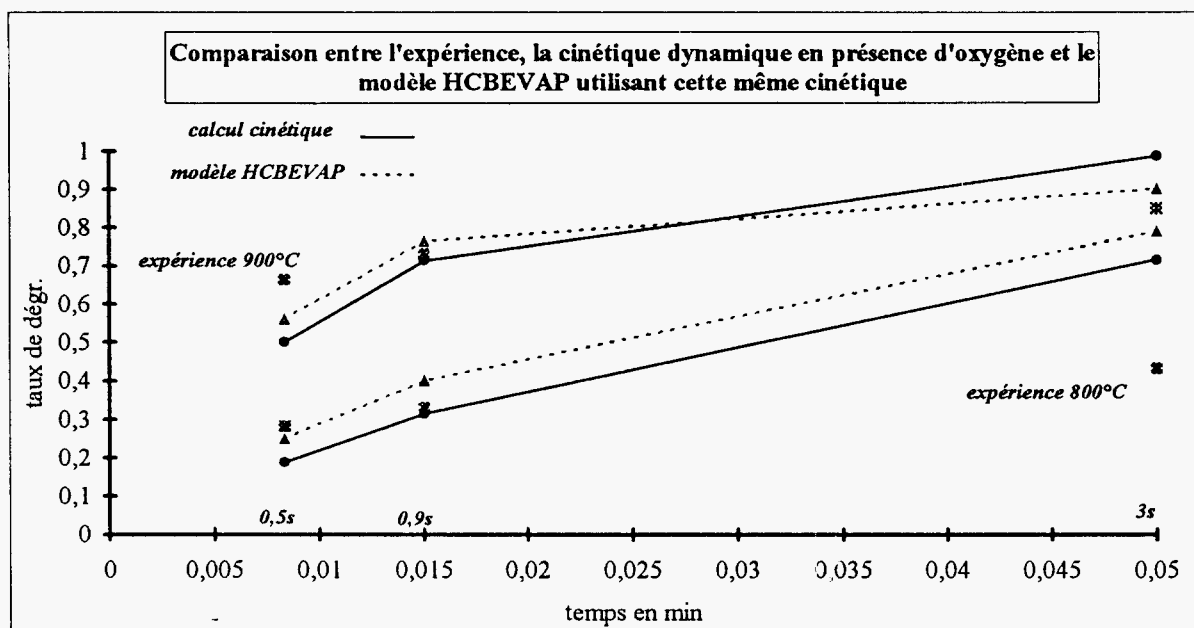


Figure VI.12: Paramètres introduits dans le programme: pos. nacelle 6 cm, masse d'HCB 0,1g, débit vecteur 7l/h à 20°C, 10% d'oxygène, cinétique de pyrolyse oxydante

VI.3.3 Conclusion

Chaque modélisation mathématique n'est qu'une description simplifiante des processus réels souvent beaucoup plus complexes. Il en est de même dans le cas de notre programme HCBEVAP, qui, par exemple, ne peut pas tenir compte de la variation de la richesse lors de l'évaporation de l'HCB; s'il y a présence d'oxygène dans le gaz vecteur, la combustion est considérée étant complète. Par ailleurs, le programme utilise un profil thermique idéalisé et la température au niveau de la nacelle est censée être uniforme.

Malgré ces simplifications presque inévitables, l'accord entre la simulation du comportement de l'HCB dans notre dispositif de dégradation et les points expérimentaux donne satisfaction.

VI.4 PROPOSITION DE MECANISMES REACTIONNELS

Dans le cas d'un milieu gazeux porté à haute température, les composés thermodynamiquement instables se décomposent pour former des espèces réactives (radicaux, molécules réactives). De nombreuses réactions en résultent, menant à un système réactionnel très complexe.

Dans le paragraphe suivant nous essayons d'expliquer l'apparition des produits de dégradation de l'HCB identifiés dans le chapitre IV en détaillant des mécanismes de formation

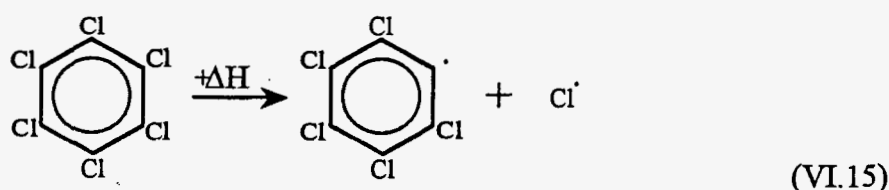
hypothétiques. Des aspects de cinétique concernant ces mécanismes n'ont pas été pris en compte dans le cadre de ce travail.

VI.4.1 Mécanismes expliquant la présence des produits de dégradation

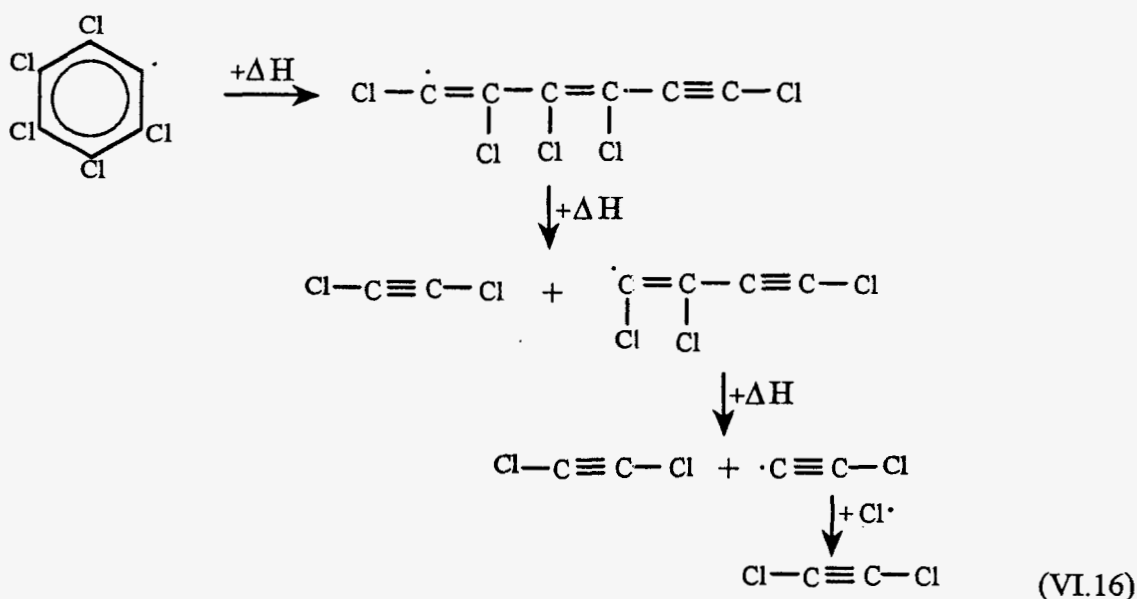
Quant à la formation des PCDFs à partir de l'HCB, le schéma réactionnel de BALLSCHMITER a déjà été présenté dans le deuxième chapitre sur la page 76.

VI.4.1.1 Formation de produits légers

Une première étape de la dégradation de l'HCB consistera en la perte d'un de ces chlores, aboutant à la formation du radical phényle ($C_6Cl_5\cdot$):

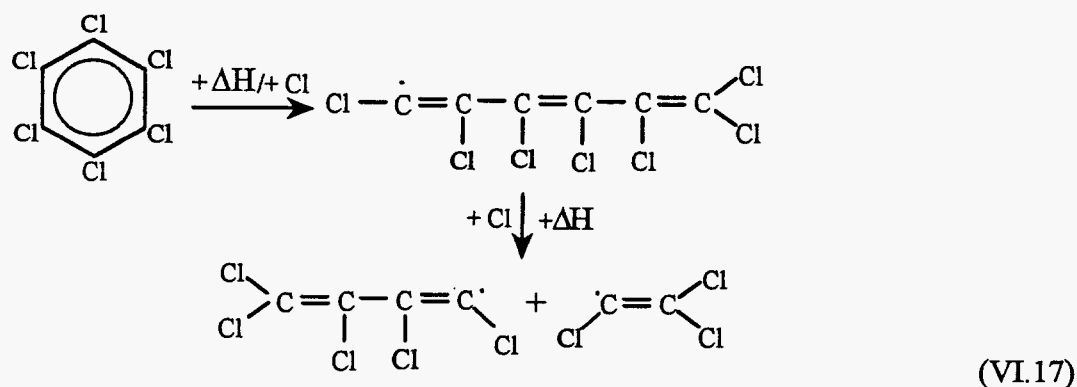


La formation de radicaux et de composés linéaires après ouverture du cycle benzénique peut s'expliquer par les deux mécanismes suivant, impliquant les espèces $C_6Cl_5\cdot$, C_2Cl_2 , $C_4Cl_3\cdot$, $C_2Cl\cdot$ et $C_6Cl_7\cdot$, $C_2Cl_3\cdot$, $C_4Cl_5\cdot$; la recombinaison avec du chlore radicalaire résulte en l'apparition de produits stables:



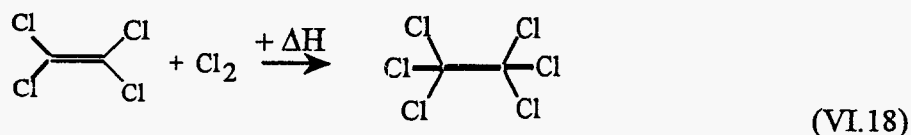
Le fait de ne pas avoir mis en évidence la présence du dichloroacétylène peut s'expliquer par l'extrême vitesse des réactions auxquelles participe ce composé, ceci a été observé par TIREY *et al.* (1990, [125]).

Un deuxième mécanisme d'ouverture du cycle benzénique est imaginable, menant à la formation d'oléfines:



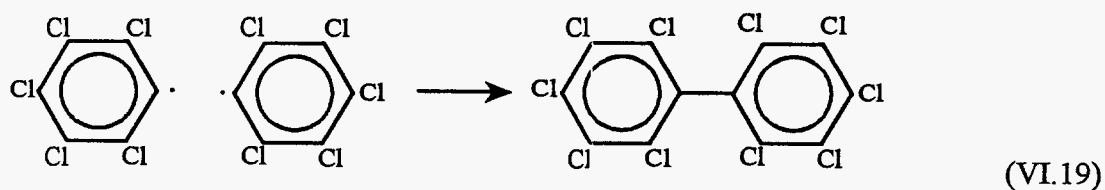
Pourtant, contrairement aux résultats de KLUSMEIER *et al.* (1988, [115]), l'hexachloro-1,3-butadiène n'a pas été détecté lors de nos analyses; TIREY et ses collègues lui attribuent également une vitesse de réaction élevée.

La formation de l'hexachloroéthane (C_2Cl_6) par réaction bimoléculaire entre le tétrachloroéthylène et le chlore libre, produits de décomposition de l'HCB, peut s'expliquer de la manière suivante:

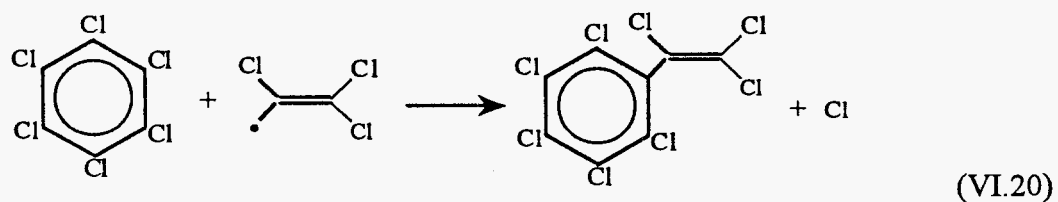


VI.4.1.2 Formation de produits lourds

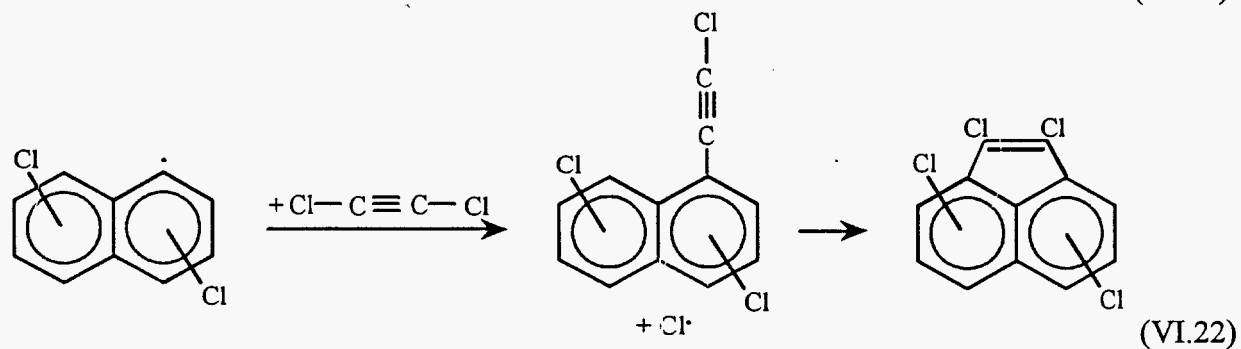
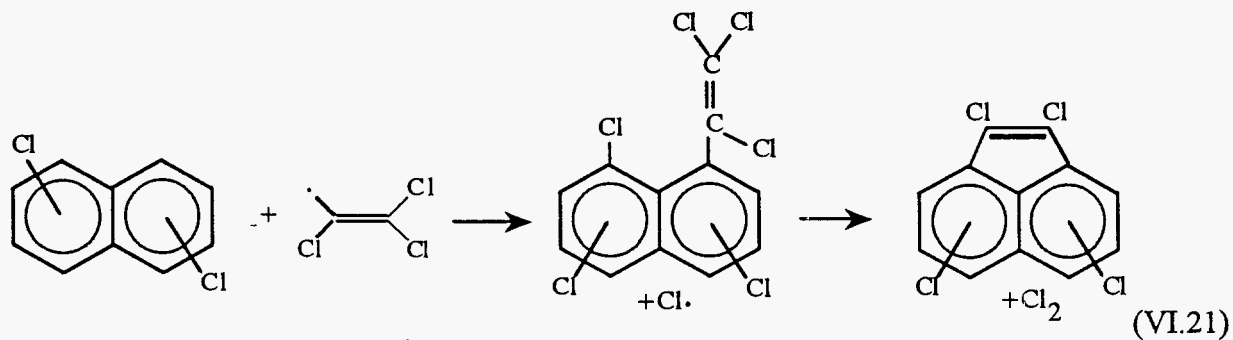
Formation du perchlorobiphényle ($\text{C}_{12}\text{Cl}_{10}$) par réaction bimoléculaire de deux radicaux phényles:



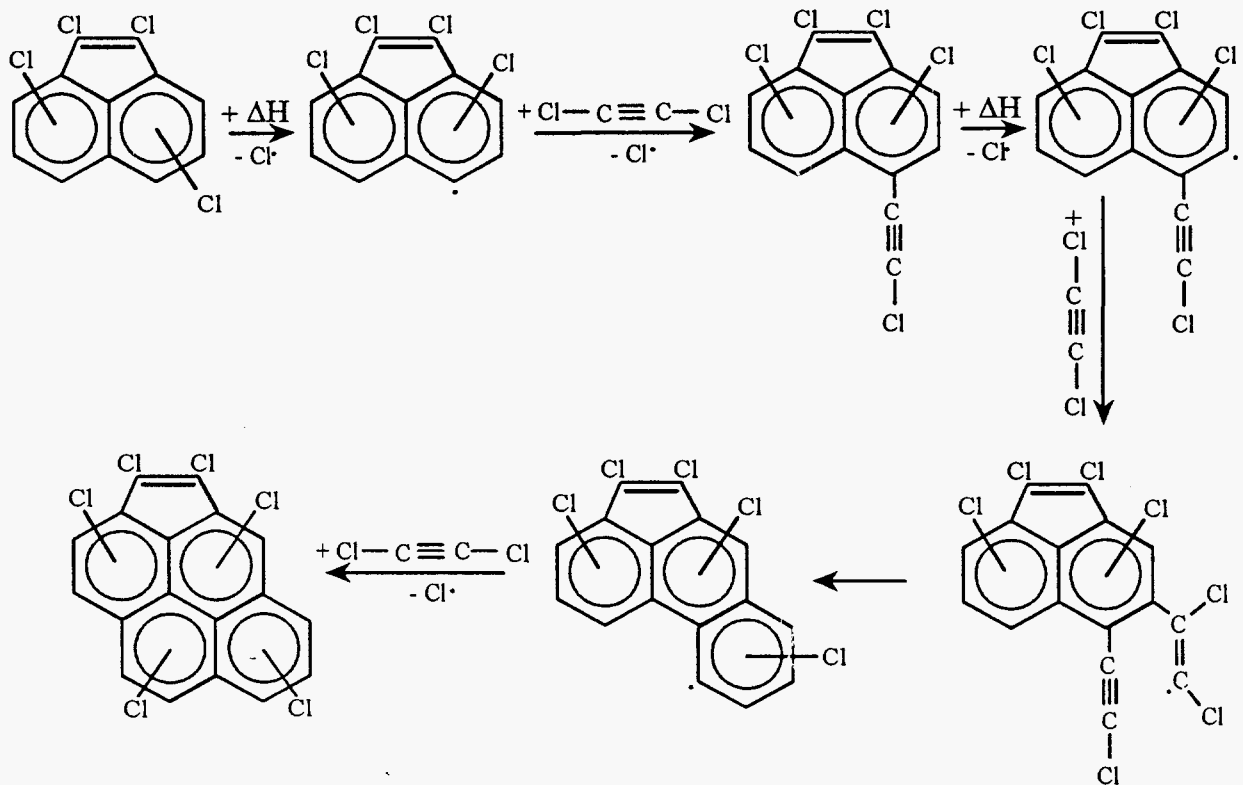
Quant à la formation du naphthalène et du styrène, nous avons détaillé les mécanismes principaux dans le chapitre II sur la page 78. De plus, le perchlorostyrène (C_8Cl_8), obtenu par réaction entre un radical phényle et l'éthylène, peut être formé par substitution d'un chlore au niveau d'un HCB par un radical éthylénique:



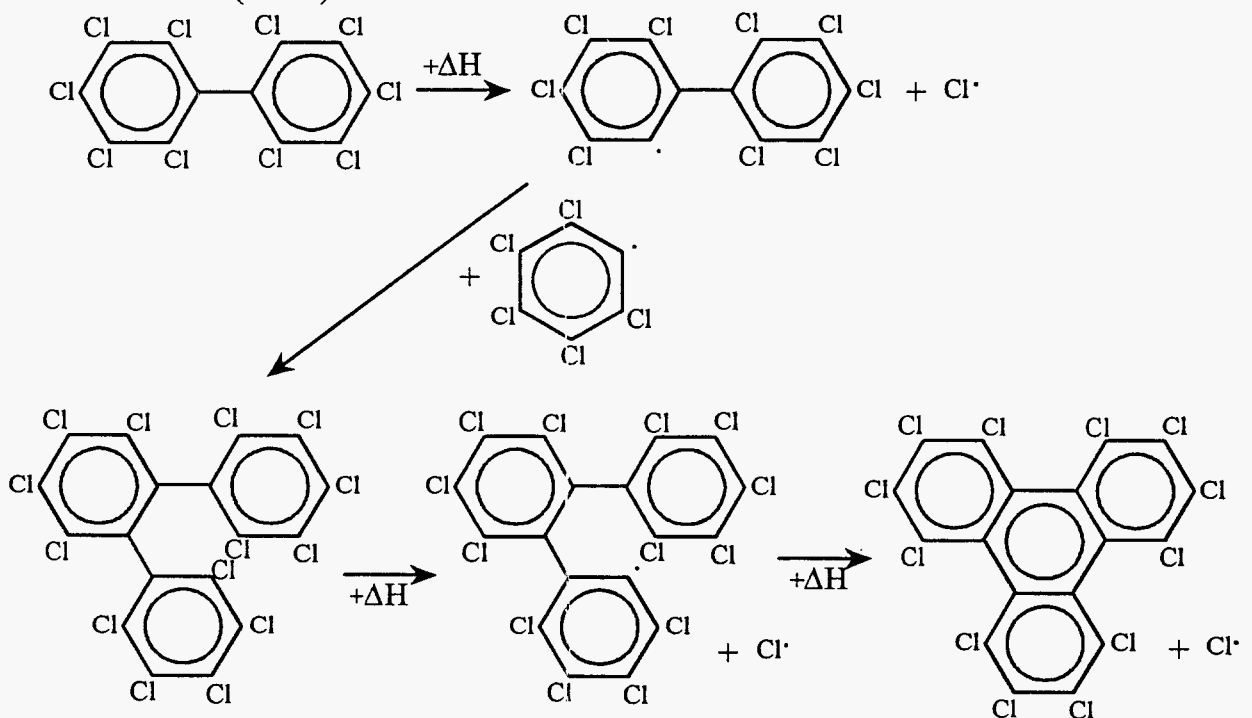
Le perchloroacénaphthylène ($C_{12}Cl_8$) peut être formé à partir du perchloronaphthylène ($C_{10}Cl_8$) attaqué par du C_2Cl_3 ; suivi d'une cyclisation avec élimination d'un chlore libre. Une deuxième possibilité consiste en une addition du C_2Cl_2 au radical heptachloronaphthyle, également suivi d'une cyclisation:



A partir du perchloroacénaphthylène ($C_{12}Cl_8$) préalablement formé, et du perchloroacétylène (C_2Cl_2), la formation du perchlorocyclopenta(cd)pyrène ($C_{18}Cl_{10}$) également détecté s'explique (mécanisme VI.23):



Comme nous l'avons présenté dans les chapitre IV et V, des résidus carbonés sont produits en quantité importante dans des atmosphères riches en HCB. Un mécanisme mettant en évidence la formation de macromolécules polyaromatiques précédant la formation des suies est montrée ci-dessous (VI.24):



VI.4.2 Conclusion

L'identification des produits de décomposition de l'HCB a surtout relevé, à part le chlore, les oxydes de carbone (en présence d'oxygène) et du carbone solide, des molécules aromatiques et conjuguées, caractéristiques d'une stabilisation par effet de résonance. Dans le cas de certaines molécules, leur formation peut s'expliquer par plusieurs mécanismes de réactions. Pour pouvoir déterminer lesquelles sont les réactions prédominantes, il faudra faire des études supplémentaires en utilisant un dispositif expérimental permettant de suivre les concentrations des espèces en question à tout moment de la réaction (c'est à dire tout au long du réacteur piston). Ces travaux peuvent être théoriquement validés par des calculs cinétiques/mécanistiques utilisant la théorie notée RRKM⁵. Suivant cette théorie, les molécules sont composées d'oscillateurs possédant des énergies distribuées statistiquement, permettant à la molécule de passer d'un état énergétique à un autre en fonction du mode de vibration des oscillateurs.

Il ne faut pas regarder les mécanismes présentés comme processus isolés. Il s'agit plutôt de réactions en chaînes, comportant des réactions d'initiation, de propagation et de rupture (ou de terminaison). Les espèces réactives formées lors des réactions d'initiation, comme (VI.15) en représentent un par exemple, se stabilisent en réagissant avec d'autres radicaux pour former des produits (VI.19 par exemple) qui, eux, peuvent se transformer encore en d'autres molécules (VI.24).

Quant à l'influence de l'oxygène, nous avons déjà signalé qu'il accélère considérablement la dégradation de l'HCB. Pourtant, nous ne pouvons pas donner des mécanismes expliquant la formation de produits oxygénés intermédiaires, car nous n'en avons pas détectés. Dans le cas de substances de départ contenant de l'hydrogène, l'abstraction de celui-ci par l'oxygène explique l'augmentation de l'efficacité de décomposition, phénomène qui ne peut vraisemblablement pas jouer un rôle au niveau des composés perchlorés.

Signalons finalement que lors de leur étude sur les processus de formation de suies à partir de l'acétylène, FRENKLACH *et al.* (1984, [154]) remarquent que le facteur limitant est la formation des cycles benzéniques. Etant donné que nous partons déjà, lors de la dégradation de l'HCB, d'une structure aromatique, les quantités importantes de suies formées lors de nos essais de pyrolyse s'expliquent.

⁵D'après O.K.Rice, H.C.Ramsperger: *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1616 (1927), L.S.Kassel *J. Phys. Chem.*, 32, 225 (1928) et R.A.Markus, *J. Chem. Phys.*, 20, 359 (1952)

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour **principal objectif** de contribuer à une meilleure connaissance des phénomènes apparaissant lors de la dégradation thermique de composés organochlorés, caractérisés par une stabilité élevée et par la tendance à former des produits à risque issus d'une décomposition incomplète. En vue d'un traitement thermique de ces composés, il s'avère nécessaire de bien maîtriser les processus de dégradation afin de pouvoir minimiser les rejets d'effluents gazeux nocifs.

Dans ce but, divers aspects concernant le comportement du composé modèle exposé à la chaleur ont été abordés:

- N'ayant que peu de données sur le sujet au laboratoire, beaucoup d'attention a été investie en faveur d'une **introduction** assez complète sur le thème du **traitement thermique** de déchets spéciaux; ceci concerne surtout le problème des dioxines/furanes chlorés, des conceptions de fours et des certains aspects législatifs.

- L'abondance des articles dans la littérature scientifique est le reflet de l'énorme complexité des phénomènes rencontrés dans la chimie de la décomposition à haute température. D'un autre côté, il s'avère difficile de trouver un "fil rouge" dans l'ensemble des travaux permettant d'en tirer des renseignements à validité générale.

- Une première recherche expérimentale sur le comportement du modèle hexachlorobenzène chauffé au sein de trois **réacteurs statiques métalliques** différents a mis en évidence l'inaptitude de ce type d'enceintes pour notre étude, pour des raisons diverses. Néanmoins, ces analyses ont permis d'obtenir des renseignements très utiles comme par exemple de connaître la plage de température pour laquelle commence la dégradation de l'HCB.

- Nous avons été amenés ensuite à étudier l'influence des paramètres température, taux d'oxygène et temps de réaction sur la dégradation de l'HCB en **réacteur dynamique en quartz**. Au cours de ce travail, les résultats expérimentaux obtenus ont montré qu'une concentration suffisante en oxygène est indispensable pour diminuer considérablement la température (<950°C) et le temps de séjour (<3 s) auxquels l'HCB peut être dégradé quasi complètement. Sinon, en pyrolyse simple, des températures de l'ordre de 1200°C doivent être atteintes pendant plusieurs secondes pour aboutir à cet objectif. Ceci montre que l'HCB est quantitativement éliminable par voie thermique si des poches locales de gaz froids ou trop riches en HCB peuvent être exclues dans le système de traitement.

D'après une comparaison des calculs théoriques avec les résultats expérimentaux, les rapports des oxydes de carbone ne correspondent pas à l'équilibre thermodynamique. Nous attribuons les taux élevés de CO à l'effet inhibiteur du chlore présent en forte concentration dans le milieu réactionnel. Une augmentation de la température, du temps de séjour des gaz et de la concentration en oxygène favorisent l'oxydation du CO en CO₂.

Comme le soulignent les molécules identifiées, le noyau aromatique de l'HCB, exposé à un milieu de haute température, montre une forte tendance à rester entier et à former des produits plus lourds que la substance de départ (homologues perchlorés: naphthalène, styrène, acénaphthylène, biphényle, cyclopenta(cd)pyrène, et des suies). La présence d'oxygène a une influence promotrice sur le taux de dégradation de l'HCB, mais pas sur la composition des molécules formées autres que les suies, les oxydes de carbone et les furanes.

L'étude théorique et expérimentale de l'influence de la présence d'un donneur d'hydrogène (le méthane) dans le milieu réactionnel a révélé la forte tendance du chlore à former de l'acide chlorhydrique. Suivant l'équilibre de DEACON, le rapport Cl₂ sur HCl peut

être diminué en augmentant la température, le temps de séjour et la concentration en hydrogène.

• Parmi les produits formés lors de la dégradation incomplète de l'HCB on trouve les **résidus carbonés** (suies sphériques et carbone pyrolytique). Nous les avons caractérisés en les soumettant à diverses analyses. Il en résulte que

- le carbone se trouve essentiellement sous forme aromatique,
- les deux types de résidus sont d'assez bons conducteurs (caractère graphitique),
- le taux de chlore est relativement élevé par rapport à d'autres types de suies,
- le taux de chlore diminue quand la température de formation croît,
- dans le carbone pyrolytique, des cristallites graphitiques peuvent être visualisés,
- les suies sphériques ont peu de tendance à former des aggrégats,
- les sphérules sont compactes (lourdes), très peu poreuses et assez grandes.

Par diverses approches il a été mis en évidence que la réactivité des suies sphériques est plus élevée que celles d'un noir de carbone et du graphite.

Remarquons que lors d'une incinération de composés organochlorés à l'échelle industrielle, la formation de suies, signe d'une combustion incomplète, pourrait éventuellement créer des problèmes pour le bon fonctionnement des installations d'épuration des fumées, par exemple au niveau des électrofiltres (effet conducteur des suies), des filtres à manche (colmatage) etc. . De plus, ces suies peuvent véhiculer des composés polyaromatiques toxiques dont l'effet nuisible sur les organismes est connu.

• Grâce aux dosages de l'HCB restant après les essais de dégradation pyrolytique en réacteur statique (tube scellé) et en réacteur dynamique, des **lois cinétiques globales** d'ordre un ont pu être établies. En utilisant les paramètres cinétiques ainsi obtenus, un modèle théorique simulant les processus dans notre dispositif expérimental (réacteur à écoulement piston) permet de prédire les taux de conversion de l'HCB dans différentes conditions opératoires d'une manière assez satisfaisante.

En se basant sur les produits de dégradation identifiés au cours de ce travail, nous proposons des **mécanismes de réaction** expliquant la présence des diverses espèces.

Les résultats obtenus concernant la simulation des concentrations de produits organochlorés à l'équilibre thermodynamique, ainsi que ceux concernant la cinétique de dégradation, y compris le modèle simulant les phénomènes ayant lieu dans le réacteur dynamique, pourront servir de base à partir de laquelle des études plus complètes pourraient être menées. Pour ce faire, nous proposons trois principaux domaines d'activités pour des **travaux futurs**:

- compléter et vérifier les données thermodynamiques des composés organochlorés, en particulier des produits lourds,
- compléter et vérifier les données cinétiques des composés organochlorés, en particulier des produits $>C_2$, dans le but d'établir des mécanismes chimiques détaillés permettant de modéliser des profils de concentration des diverses espèces en fonction du temps et de la température (application CHEMKIN II),
- mener une étude quantitative plus fine des produits, intermédiaires et finaux, de dégradation de l'HCB et d'autres molécules modèles, permettant de valider les calculs théoriques de cinétique et de thermodynamique; ceci nécessitera la conception d'un dispositif expérimental bien adapté.

Outre ces propositions pour des futurs travaux à démarche plutôt théorique, il nous paraît intéressant d'approfondir les études de l'influence de la concentration initiale des espèces subissant un traitement thermique, paramètre important pour la formation de produits par réactions bi- ou multimoléculaires. De plus, l'introduction des composés chlorés mis en solution dans des solvants organiques dans les zones de réaction semble être un sujet méritant d'être suivi plus soigneusement.

Par des conditions expérimentales au laboratoire parfois différentes des conditions réelles, il est souvent difficile de transposer directement nos résultats à l'échelle industrielle. Néanmoins, nos travaux pourront certainement aider à attirer l'attention des responsables sur des problèmes spécifiques qu'ils risquent de rencontrer lors du traitement thermique de composés organiques fortement chlorés. Il s'avère d'ailleurs très délicat de fixer des exigences générales que doivent rencontrer les installations de traitement thermique. Même si par exemple les fours de cimenteries travaillent dans des conditions favorables pour détruire tout déchet organique, une vérification très poussée de la performance de chaque site en question nous semble indispensable.

Pour terminer nous aimerions faire une dernière remarque: l'apparition de composés dangereux représente en lui même un certain potentiel de risques souvent difficilement appréciable. Afin de minimiser ces risques, la démarche générale devrait consister à *éviter* au mieux la production/formation de ces espèces. Malgré cet effort, il y aura toujours certaines quantités de déchets dangereux à éliminer. Il nous semble que souvent les discussions - surtout celles dans les médias - sur la meilleure méthode devraient être menées d'une façon plus objective, sachant qu'il s'agit d'un problème complexe et d'importance primordiale. On peut par exemple se poser la question de savoir si les investissements énormes réalisés pour réduire encore les rejets de composés à l'état de traces (PCDDs/PCDFs) en dessous de seuils difficilement mesurables, sont défendables, alors que l'argent, investi pour trouver des moyens aptes à réduire les émissions d'autres polluants (benzène, suies, HAP...), aurait un impact beaucoup plus marqué sur l'amélioration de l'état de l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] VDI - Richtlinie 3460
"Thermische Abfallbehandlung, Verbrennung von Sonderabfällen". 12/1991.
- [2] NADER
Verband der Chemischen Industrie (VCI): *Chlorbilanz 1989/1992 vom 9.7.1993*
- [3] NADER
Verband der Chemischen Industrie (VCI): *CKW-Lösemittel-Markt (Frischware) Bundesrepublik Deutschland vom 21.4.1993*
- [4] R.BACHER
"Quellen und Muster der Polyhalogenierten (Brom/Chlor) Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in Umweltproben". Dissertation, Universität Ulm. Mai 1992.
- [5] VDI-Nachrichten, Nr.25, 25.Juin 1993
"Altstoffe unter Brüsseler Lupe".
- [6] S.C.QUINLIVAN, M.GHASSEMI, T.V.LESHENDOK
"Sources, Characteristics and Treatment and Disposal of Industrial Waste containing Hexachlorobenzene". Journal of Hazardous Materials, No.1,1975/77. P.343-359.
- [7] F.S.JACOFF, R.SCARBERRY, D.ROSA
"Source Assessment of Hexachlorobenzene from the Organic Chemical Manufacturing Industry". IARC Science Publishing, 77/hexachlorobenzene, Proc. Int. Symp., 1985. P.31-37.
- [8] D.A.LANE, N.D.JOHNSON, M-J.J.HANLEY, W.H.SCHROEDER, D.T.ORD
"Gas- and Particle-Phase Concentrations of α -Hexachlorocyclohexane, γ -Hexachlorocyclohexane and Hexachlorobenzene in Ontario Air". Environmental Science and Technologie, Vol.26, No.1 . 1992. P.126-132.
- [9] B.D.DAVIS, R.C.MORGAN
"Hexachlorobenzene in Hazardous Waste Sites",IARC Science Publishing, 77/hexachlorobenzene, Proc. Int. Symp., 1985. P.23-30.
- [10] J.VOGELSANG, K.KYPKE-HUTTER, R.MALISCH, P.BINNEMANN, W.DIETZ
"The Origine of Contamination of Fish from the River Neckar with Hexachlorobenzene, Octachlorostyrene and Pentachlorobenzene: Formation in an Industrial Process". Z. Lebensm. Unters. Forsch., 182(6) , 1986. P.471-474.
- [11] J.VOGELSANG
"Hexachlorobenzene, Octachlorostyrene and other Organochlorine Compounds in Wastewater from Industrial High Temperature Processes Involving Chlorine". Z. Wasser, Abwasser Forsch. , Vol.19, No.4, 1985. P.140-144.

- [12] R.VANZOEST, G.T.M.VANECK
"Historical Input and Behavior of Hexachlorobenzene, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in 2 Dated Sediment Cores from the Scheldt Estuary, NL". Marine Chemistry, 44;1, 10/1993. P.95-103.
- [13] O.HUTZINGER et al.
Chlorinated Dioxines and Related Compounds: Impact on the Environment. Pergamon Press Oxford and New York, 1982.
- [14] K.BALLSCHMITER
"Chemie und Vorkommen der Halogenierten Dioxine und Furane". Nachrichten aus der Chemie, Vol.39, No.9. 1991.
- [15] T.ÖBERG, J.G.T. BERGSTRÖM
"Hexachlorobenzene as an Indicator of Dioxin production from Combustion". Chemosphere, Vol.14, No.8. 1985. P.1081-1086.
- [16] P.CIKRYT
"Die Gefährdung des Menschen durch Dioxin und Verwandte Verbindungen". Nachrichten aus der Chemie, Vol.39, No.6. 1991. P.648-656.
- [17] P.N.CHEREMISINOFF
Encyclopedia of Environmental Control Technology. Vol.I: Treatment of Hazardous Wastes. Gulf Publishing Company, Houston. 1989.
- [18] W.HASBERG
"Drehrohfen und Nachbrennkammer als Chemischer Reaktor zur Rückstandsverbrennung". WLB Wasser, Luft und Boden 11-12/ 1989. P.18-24.
- [19] J.DORN
"Entwicklung und Bedeutung des Drehrohfenverfahrens für die Entsorgung von Sonderabfällen in der Chemischen Industrie". Vortrag, VDI Bildungswerk, Mannheim 7.,8. September 1993.
- [20] H.SEIFERT, W.HASBERG, J.DORN
"Planung einer Verbrennungsanlage für Industrielle Rückstände". Chem.-Ing. Technik, 61(4), 1989. P.300-308.
- [21] R.SCHOLZ et al.
"Prozeßführung und Verfahrenstechnik zur Schadstoffarmen Verbrennung von Schwierigen Brennstoffen". Vortrag VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Baden-Baden, 4.-6. Dez.1989.
- [22] C.BERTRAND, G.FLAMENT
"Théorie et Pratique de l'Incinération de Déchets en Cimenterie". I.F.R.F.-Journées Franco-Italiennes sur les flammes, Vol.II, 15-17 mars.1989.
- [23] J.VEHLOW, H.VOGG
"Thermische Zerstörung Organischer Verbindungen". Vortrag, II.Abfallwirtschafts-Symposium vom 27.-29. Nov. 1991.

- [24] **F.STÄB**
"Installaties voor Circulerende Wervelbedverbranding". (CFBC), Energiespectrum, 7e jaargang, N°9, 1983. P.202-211.
- [25] **P.REHER**
"Kombinierte Verbrennung von Klärschlamm und Energiereichen, Hochchlorierten Kohlenwasserstoffen". Vortrag, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Baden-Baden, 4.-6. Dez.1989.
- [26] **R.BERGHOFF**
"Vergleich Thermischer Verfahren zur Behandlung von Sonderabfällen". Vortrag, VDI Bildungswerk, Mannheim 7.,8. September 1993.
- [27] **E.T.OPPELT**
"Incineration of Hazardous Waste. A Critical Review". Journal of the Air Pollution Control Association, Vol.37, N°5 , 1987. P.558-586.
- [28] **G.THOMAS**
"Verbrennung in Rostlosen Anlagen". Dokumentation UBA, 1986.
- [29] **M.F.JOSEPH, T.G.BARTON**
"Pyrolysis of Hazardous Waste with a Mobile Plasma Arc Systeme". Management of Hazardous and Toxic Wastes in the Process Industries, Elsevier applied Science, London, New York. 1986. P.619-627.
- [30] **G.LAROCHE**
Les Plasmas dans l'Industrie. Ouvrage d'Electricité de France, 1991.
- [31] **D.HEBECKER, C.WINTER**
"Plasmatische Vernichtung von toxischen Abfällen". Chem.-Ing.-Tech., 64, N°5, 1992. P.448-452.
- [32] **C.C.LEE**
Plasma Systems. Standard Hdb. of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Mac Graw Hill, 1989. P. 8.169-8.177 .
- [33] **R.STAHLBERG**
Business Guide to Switzerland, N°4, August/September 1993. P.15 .
- [34] *Information über das THERMOSELECT - Verfahren zum thermischen Abfallrecycling* September 1992.
- [35] **G.BAUMGÄRTEL**
"The Siemens Thermal Waste Recycling Process - A Modern Technology for Converting Waste into Usable Products". Vortrag auf dem Symposium "Pyrolysis'92" in Hamburg, Oktober 1992.
- [36] **K.KLEINERMANN**
"Radikale gegen Schadstoffe". VDI Nachrichten, N°15, April 1991. P.45.

- [37] P.JANOSITZ
"Katalysator knackt Dioxine". VDI Nachrichten, N°10, März 1992. P.26.
- [38] *Circulaire et instruction du 21 Mars 1983 relatives à l'incinération des déchets - industriels*, Journal officiel du 7 juillet 1983.
- [39] R.LEYGONIE
"Avant Projet d'Arrêté Relatif à la Pollution Atmosphérique et aux Odeurs", Etudes documentaires, N°101, 1991.
- [40] G.SCMITT-GLESER
Abfallrecht und Entsorgungspraxis. Handbuch des Umweltschutzes 9/1992.
- [41] *Gesetz über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallgesetz)* vom 27.08.1986 (BGBl. I, S.1410, zuletzt geändert durch Artikel 6 des Gesetzes vom 22.04.1993 (BGBl. I, S.466).
- [42] *Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA ABFALL) Teil 1: Technische Anleitung zur Lagerung, chemisch/physikalischen und biologischen Behandlung und Verbrennung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen* vom 12.03.1991 .
- [43] *Gesetz zur Erleichterung von Investitionen und der Ausweisung und Bereitstellung von Wohnbauland (Investitionserleichterungs- und Wohnbaulandgesetz)* vom 22.04.1993 .
- [44] *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundesimmissionsschutzgesetz - BImSchG)* vom 15.03.1974 (BGBl. I, S.721) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14.05.1990 (BGBl. I, S.880), zuletzt geändert durch Artikel 8 des Gesetzes vom 22.04.1993 (BGBl. I, S.466).
- [45] *17. Verordnung zur Durchführung des BImSchG (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe)*, 17.BImSchV vom 23.11.1990 (BGBl. I, S.2545).
- [46] *12. Verordnung zur Durchführung des BImSchG (Störfall-Verordnung)*, 12. BImSchV vom 28.08.1991 (BGBl. I, S.1892).
- [47] *Directive du conseil européen N°78-319 du 19 Mars 1978 relative aux déchets toxiques et dangereux*, J.O.C.E. N°L84 du 31 mars 1978 (directive abrogée à compter du 12 décembre 1993 par la directive N°91-689 du 12 Décembre 1991, J.O.C.E. N°L377).
- [48] *Directive du conseil européen du 28 Juin 1984 relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles*. J.O.C.E. N°L188 du 16 juillet 1984.
- [49] *Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie des Rates vom 27.06.1985 über die Umweltverträglichkeitsprüfung bei bestimmten öffentlichen und privaten Projekten* vom 12.02.1990 (BGBl. I, S.205), zuletzt geändert durch Artikel 11 des Gesetzes vom 22.04.1993 (BGBl. I, S.466).

- [50] *Directive 75/442/CEE du conseil du 15 juillet 1975, relative aux déchets, modifiée par la directive 91/156/CEE du conseil du 18 mars 1991*, J.O.C.E. N°L78 du 26 mars 1991.
- [51] *"Projet de directive du Conseil concernant l'incinération de déchets dangereux"*, texte consolidé du projet de directive tel qu'il a été arrêté lors du conseil "Environnement" des 28 et 29 juin 1993; Note de transmission aux délégations, Bruxelles le 3 août 1993.
- [52] C.C.LEE, G.L.HUFFMAN, D.A.OBERACKER
"An Overview of Hazardous/Toxic Waste Incineration", Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 36, N°8, 1986.
- [53] C.M.YOUNG, K.J.VOORHEES
"Thermal Decomposition of 1,2-Dichlorobenzene", Preprint Papers Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Vol. 34, N° 1, 1989. P. 280-287.
- [54] T.IMAGAWA, M.TAKEUCHI, A.MIYAZAKI and T.TANAKA
"Formation of Chlorinated Benzenes, Naphthalenes and Dibenzofuranes in the Pyrolysis of Chlordane", Chemosphere, Vol 19, N°1-6, 1989. P.717-720.
- [55] R.A.HAWLEY-FEDDER, M.K.PARSONS and F.W.KARASEK
"Identification of Organic Compounds Produced during Combustion of Polymer Mixtures", Journal of Chromatography, Vol 387, 1987. P.207-221.
- [56] R.DUMLER, H.THOMA, D.LENOIR, O.HUTZINGER
"Thermal Formation of Polybrominated Dibenzodioxins (PBDD) and Dibenzofurans (PBDF) from Bromine Containig Flame Retardants". Chemosphere, Vol.19, Nos.1- 6. GB, 1989. P. 305-308.
- [57] J.THEISEN, W.FUNKE, E.BALFANZ, J.KÖNIG
"Determination of PCDFs and PCDDs in Fire Accidents and Laboratory Combustion Tests Involving PVC-Containing Materials", Chemosphere, Vol 19, N°1-6, 1989. P.423-428.
- [58] E.A.BOETTNER, G.L.BALL
"Volatile Combustion Products of Polyvinyl Chloride", Pure and applied chem., Vol 53 (2), 1981. P.597-601.
- [59] E.S.LAHANIATIS, D.BIENIEK, L.VOLLNER, F.KORTE
"Formation of Organochlorine Compounds in the Combustion of Chlorine-containing Polymers", Chemosphere, Vol 10, N°8, 1981. P.935-943.
- [60] E.A.BOETTNER, G.L.BALL, B.WEISS
"Analysis of the Volatile Combustion Products of Vinyl Plastics", J. of appl. Polym. Sci Vol 13 (2), 1969. P.377-391.
- [61] T.IMAGAWA, A.MIYAZAKI
"Formation of Hexachlorobenzene and Related Compounds from Chloroform in a FID", Bunzeki Kagaku, Vol 36, N°2, 1987. P.118-120.

- [62] J.PAASIVIRTA, R.HERZSCHUH, T.HUMPPI, E.KANTOLAHTI, J.KNUUTINEN, M.LAHTIPERÄ, R.LAITINEN, J.SALOVAARA, J.TARHANEN, L.VIRKKI
"Pyrolysis Products of PCBs", Environmental Health Perspectives, Vol 60, 1985. P.269-278.
- [63] H.R.BUSER
"Formation of Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) and Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) from the Pyrolysis of Chlorobenzenes". Swiss Federal Research Station, CH-Wädenswil, Switzerland, 1979.
- [64] C.R.BRUNNER
Handbook of Hazardous Waste Incineration, TAB BOOKS Inc., 1989.
- [65] R.W.ROSS II, F.C. WHITMORE, R.A.CARNES
"Evaluation of the USEPA CRF Incinerator as determined by Hexachlorbenzene Incineration". Hazardous Wastes Vol 1, N°4, 1984. P.581-591.
- [66] B.DELLINGER, J.L.TORRES, W.A.RUBEY, D.L.HALL, J.L.GRAHAM, R.A.CARNES
"Determination of Thermal Stability of Selected Hazardous Organic Compounds", Journal of Hazardous Wastes, Vol.1, N°2, 1984. P.137-157.
- [67] B.AHLING, A.LINDSKOG
"Thermal Destruction of PCB and Hexachlorobenzene", The Science of Total Environment, Vol 10, 1978. P.51-59.
- [68] S.E.SWANSON, M.D.ERIKSON, L.MOODY, D.T.HEGGEN
"Thermal Combustion of Octachlorodibenzofuran to Form Lower PCDFs", in Chlorinated Dioxines and Dibenzofurans Perspective. C.RAPPE *et al.* Ed. Lewis Publ. CHELSEA (Mic), 1986. P.109-119.
- [69] M.M.O'MARA
"A Comparison of Combustion Products Obtained from Various Synthetic Polymers", J. of Fire and Flammability (Comb. Toxic. suppl.), Vol 1, 1976. P.141-156.
- [70] M.LISY, S.LARGA
"Potentiometrische Methode für das Studium des Abspalten Gasförmigen HCl's bei der Thermischen Destruktion von Polyvinylchlorid"; Chemike Svesti, 14,1, 1960. P.14-19.
- [71] J.RUZICKA, J.W.B STEWART, E.A.ZAGATTO
Anal. Chim. Acta, 1981 . P.387-396.
- [72] M.M.O'MARA
"Pyrolysis-Gas Chromatographie Analysis of Poly(vinyl Chloride). II. In Situ Absorption of HCl during Pyrolysis and Combustion of PVC" , J. of Polym. Sci. Part A I, Vol 9, 1971. P.1387-1400.

- [73] B.AHLING, A.BJØRSETH, G.LUNDE
"Formation of Chlorinated Hydrocarbons during Combustion of Poly(Vinyl Chloride)",
Chemosphere, 10, 1978. P.799-806.
- [74] C.HUGGET, B.C.LEVIN
"Toxicity of the Pyrolysis and Combustion Products of Poly(vinyl Chlorides): A Literature Assesment", Fire and Materials, Vol 11 (3), 1987. P.131-142.
- [75] E.P.CHANG, R.SALOVEY
"Pyrolysis of Poly(Vinyl Chloride)", J. of Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.), 12, 1974. P.2927-2941.
- [76] M.M.O'MARA
Pure and Applied Chem., 49, 1977. P.649-660.
- [77] G.A.RAZUVAEV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 170 (6), 1966. P.1342
- [78] R.P.LATTIMER, W.T.KROENKE
"The Formation of Volatile Pyrolyzates from Poly(vinyl Chloride)", J. of Appl. Polym. Sci. 25, 1980. P.101-110.
- [79] W.D.WOOLEY
"Behavior of PVC in Fires", J. of Macromolec. Sci. A11, 8, 1977. P.1509-1517.
- [80] G.LE MOAN, M.CHAIGNEAU
"Etude de la Pyrolyse de Matériaux en Matières Plastiques. I.-Polychlorure de Vinyle (P.V.C.). Caratérisation d'éventuels Composés Toxiques Volatils", Annales Pharmaceutiques Françaises, 27, N°2, 1969. P.97-101.
- [81] W.D.WOOLEY
Brit. Polym. J. 3, 1971. P.186-193.
- [82] A.ALAJBEG
"Products of Non-Flaming Combustion of Poly(vinyl Chloride)", J. of Analytical and Appl. Pyrol. 12, 1987. P.275-291.
- [83] J.M.McGUIRE, C.C.BRYDEN
"Direct Pyrolysis Mass Spectrometry of Chlorine-Containing Polymers Using Capillary GC/MS", J. of Appl. Polym. Sci., 35, 1988. P.537-548.
- [84] A.WEISS
"Sind Askarele vom Typ der Polychlorierten Biphenyle im Brandfall eine Gefahr?", Der Maschinenschaden, Vol 56 (1), 1983. P.9-13.
- [85] M.TSUJI, T.NAKANO, T.OKUNO
"Measurement of Combustion Products from a Liquid PCB-Waste Incinerator", Chemosphere, Vol 16, N°8-9, 1987. P.1889-1894.

- [86] F.W.KARASEK, L.C.DICKSON
"Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin Formation during Municipal Refuse Incineration", Science, Vol 237, 1987. P.754-756.
- [87] H.THOMA, G.HAUSCHULZ, E.KNORR, O.HUTZINGER
"Polybrominated Dibenzofurans (PBDF) and Dibenzodioxins (PBDD) from the Pyrolysis of Neat Brominated Diphenylethers, Biphenyls and Plastic Mixtures of these Compounds". Chemosphere, Vol. 16, No.1., 1987. P.277-285
- [88] J.A.MULHOLLAND, A.F.SAROFIM, J.M.BEER, A.L.LAFLEUR
"Formation of PCBs and other Biaryls during Pyrolysis of o-Dichlorobenzene and Toluene". Paper submitted to publication, The Combustion Institute, 1992.
- [89] E.S.DOMALSKI, K.L.CHURNEY, A.E.LEDFORD, S.S.BRUCE, T.J.BUCKLEY, R.M.PARRIS, S.N.CHESLER
"Monitoring the Fate of Chlorine from MSW Sampling through Combustion", Report from the Electric Power Research Institute (EPRI-CS-4900-SR), 1986. P.16/1-16/14.
- [90] B.DELLINGER, D.L.HALL, W.A.RUBEY, J.L.JONES, R.A.CARNES
"Factors Affecting the Gas Phase Thermal Decomposition of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons". US EPA Research Division, Revue EPA /600/9-84/015, 1984. P.65-78.
- [91] E.M.FISHER, C.P.KOSHLAND, M.J.HALL, R.F.SAWYER, D.LUCAS
"Experimental and Numerical Study of the Thermal Destruction of C₂H₅Cl", Presented at the 23. International Symposium on Combustion at Orleans, France, 1990.
- [92] S.A.STOUT, K.HALL
"Laser Pyrolysis - Gas Chromatography/Mass Spectrometry of two Synthetic Organic Polymers". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,21, 1991. P.195-205.
- [93] M.F.GONNORD, D.FRAISSE
"Quel Choix de Couplage Chromatographique en Phase Gazeuse-Spectromètre de Masse pour le Dosage de Traces de Dioxines et de Furannes dans l'Environnement", Analyse, Vol.20, N°7, 1992. P.60-62.
- [94] R.BACHER, K.BALLSCHMITER
"Separation of Polychlorodibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans on a New Polar Stationnary Phase DB DIOXIN", Chromatographia, Vol.34, N°3/4, 1992. P.137-142.
- [95] W.HUBER
"Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze: Definitionen und Bedeutung", Nachrichten aus der Chemie, Vol.39, No.9, 1991. P.1007-1011.
- [96] W.B.CRUMMETT
"Environmental Chlorinated Dioxins from Combustion - The Trace Chemistries of Fire Hypothesis", Pergamon Ser. Environ. Sci., Vol 5, 1982. P.253-263.

- [97] H.R.BUSER
"Polybrominated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins: Thermal Reaction Products of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants", Environ. Sci. Technol., Vol.20, 1986. P.404-408.
- [98] R.DUMLER, D.LENOIR, H.THOMA, O.HUTZINGER
"Thermal Formation of Polybrominated Dibenzofurans from Decabromodiphenyl Ether in a Polybutylene-terephthalate Polymer Matrix", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol.16, 1989. P.153-158.
- [99] R.DUMLER, D.LENOIR, H.THOMA, O.HUTZINGER
"Thermal Formation of Polybrominated Dibenzofurans and -dioxins from Decabromodiphenyl Ether Flame Retardant: Influence of Antimony(III)oxide and the Polymer Matrix". Chemosphere, Vol.20, Nos.10- 12, 1990. P.1867-1873.
- [100] C.RAPPE, S.MARKLUND, H.R.BUSER, H.-P.BOSSHARDT
"Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) by Burning or Heating Chlorophenates", Chemosphere, Vol.3, 1978. P.269-281.
- [101] H.R.BUSER, H.-P.BOSSHARDT, C.RAPPE
"Formation of Polychlorinated Dibenzofurans from the Pyrolysis of PCBs", Chemosphere, Vol.1, 1978. P.109-119.
- [102] V.IVANOV, E.SANDELL
"Characterization of Polychlorinated Biphenyl Isomers in Sovol and Trichlorodiphenyl Formulations by High-Resolution Gas Chromatography with Electron Capture Detection and High-Resolution Gas Chromatography-Mass Spectrometry Techniques", Environmental Science and Technology, Vol. 26, 1992. P.2012-2017.
- [103] K.BALLSCHMITER, W.ZOLLER, C.SCHOLZ
"Occurrence and Absence of PCDFs and PCDDs in Fly Ash from Municipal Waste Incinerators", Chemosphere, 12, 1983. P.585ff.
- [104] K.BALLSCHMITER, R.NIEMCZYK, W.SCHÄFER, W.ZOLLER
"Isomer-Specific Identification of Polychlorinated Benzenes (PCBz) and -biphenyls (PCB) in Effluents of Municipal Waste Incinerators", Fresenius Z. Analyt. Chemie, 328, 1987. P.583-587.
- [105] L.C.DICKSON, D.LENOIR, O.HUTZINGER
"Inhibition of Chlorinated Dibenzo-p-dioxin Formation on Municipal Incinerator Fly Ash by Using Catalyst Inhibitors", Chemosphere, Vol.19, Nos.8/9, 1989. P.1435-1445.
- [106] L.C.DICKSON, D.LENOIR, O.HUTZINGER
"Quantitative Comparison of de Novo and Precursor Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins under Simulated Municipal Solid Waste Incinerator Postcombustion Conditions", Environmental Science and Technology, Vol. 26, 1992. P.1822-1828.

- [107] F.W.KARASEK, H.Y.TONG
"Semi-Preparative High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Complex Organic Mixtures", Journal of Chromatography, 332. 1985. P.169-179.
- [108] S.A.LIEBMANN, D.H.AHLSTROM, P.R.GRIFFITHS
"On-Line Fourier Transform Infrared Analysis of Pyrolysis and Combustion Products", Applied Spectroscopy, Vol 30, N°3, 1976. P.355-357.
- [109] C.P.KOSHLAND, D.LUCAS, B.S.HIGGINS, R.F.SAWYER
"Detection of Chlorinated Hydrocarbons in Combustion Using in situ FTIR Spectroscopy". Presented at the 24th Symposium (International) on Combustion in Sydney, Australia, 1992.
- [110] J.A.MULHOLLAND, A.F.SAROFIM, P.SOSTHIKUL, P.A.MONCHAMP, E.F.PLUMMER, A.L.LAFLEUR
"Formation of Perchloroaromatics during Trichloroethylene Pyrolysis". Combustion and Flame, 89. 1992. P.103-115.
- [111] M.BALLESTER, J.CASTAÑER, J.RIERA, J.PARES
"Synthesis, Reactions and Spectra of some Fused Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Related Compounds". Anales de Quimica, 1980. P.157-170.
- [112] R.P.FISHER, M.D.MARKS, S.W.JETT
"Measurement Methods for Chlorine and Chlorine Dioxide Emissions from Bleach Plants". TAPPI Journal, Vol. 70 (4), 1987. P.97-102.
- [113] R.YILDIRIM, R.M.SENKAN
"Experimental Study of the Pyrolysis and Oxidative Pyrolysis of C_2H_5Cl ". Ind. Eng. Chem. Res., 31, 1992. P.75-80.
- [114] J.R.MARSH
"Pyrolysis and Combustion of PCB Substitutes a State-of-the-Art Review", Report from the Electric Power Research Institute (EPRI-EL-5143-SR), 1986. P.1/4/1-1/4/5.
- [115] W.KLUSMEIER, P.VOEGLER, K.M.OHRBACH, M.WEBER, A.KETTRUP
"Thermal Decomposition of Pentachlorobenzene, Hexachlorobenzene and Octachlorobenzene in Air". J. Anal. Appl. Pyrolysis, 14(1), 1988. P.25-36.
- [116] (Auteurs Japonais)
"Combustion Products (mainly hydrogen chloride), and Smoke-Reduced and Flame Retardant Polyvinyl Chloride Compounds for Cable Sheating", Plastics Age, Vol.21, N°8, 1975. P.86-90.
- [117] B.K.GULLETT, K.R.BRUCE, L.O.BEACH
"The Effect of Metal Catalysts on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Precursors". Chemosphere, Vol. 20, Nos. 10-12, 1990. P.1945-1952.

- [118] G.KLOSTER, K.REISINGER
"Laboratory Scale Pyrolysis Experiments Using Halogenated Benzenes", Journal of Anal. and Appl. Pyrolysis, Vol.17, 1990. P.357-369.
- [119] H.BUDZINSKI, Y.HERMANGE, C.PIERARD, P.GARRIGUES, J.BELLOCQ
"Structural Characterization of Environmentally Important Compounds by Gas Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy (GC/FTIR) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS)", Analysis, Vol. 20, 1992. P.155-163.
- [120] G.EADON
"Pyrolysis and Combustion of Chlororganics in Dielectric Fluids", Report for the Electric Power Research Institute (EPRI-EL-5143-SR), 1986. P.3/2/1-3/2/2.
- [121] G.EADON, R.NARANG, A.NARANG, K.SWAMI
"Pyrolysis and Combustion of PCB and TCB as Contaminants in Transformer Fluids", Report for the Electric Power Research Institute (EPRI-EA-EL-5612), 1987. P.7/9-7/10.
- [122] G.EADON, A.NARANG, R.NARANG, K.ALDOUS, P.O'KEEFE, R.SMITH, R.BRIGGS
"Pyrolysis and Combustion of Oils Contaminated with Polychlorinated Biphenyls and Tri- and Tetrachlorobenzenes", Report for the Electric Power Research Institute (EPRI-EL-5952), 1988.
- [123] E.S.LAHANIATIS, W.BERGHEIM, C.RAINER
"Hazardous Halogenated Substances Formed during Combustion Processes". Toxicological and Environmental Chemistry, Vols. 20-21, 1989. P.501-506.
- [124] J.LUBKOWSKI, T.JANIAK, J.CZERMINSKI, J.BLAZEJOWSKI
"Thermoanalytical Investigations of Some Chlor-Organic Pesticides and Related Compounds", Thermochemica acta, 155, 1989. P.7-28.
- [125] D.A.TIREY, P.H.TAYLOR, J.KASNER, B.DELLINGER
"Gas Phase Formation of Chlorinated Aromatic Compounds from the Pyrolysis of Tetrachloroethylene", Combust. Sci. and Tech., Vol. 74, 1990. P.137-157.
- [126] R.A.CARNES, D.S.DUVALL, W.A.RUBEY
"A Laboratory Approach to Thermal Degradation of Organic Compounds", Proc. of the annual meeting - Air Pollution Control Ass., 70th, Vol. 2, N°33, 1977. P.1-14.
- [127] A.YASUHARA, M.MORITA
"Formation of Chlorinated Compounds in Pyrolysis of Trichlorethylene", Chemosphere, Vol.21, Nos. 4-5, 1990. P.479-486.
- [128] B.K.GULLETT, K.R.BRUCE, L.O.BEACH
"Formation of Chlorinated Organics during Solid Waste Combustion", Waste Management and Research, Vol. 8, 1990. P.203-214.

- [129] C.K.WESTBROOK
"Inhibition of Hydrocarbon Oxidation in Laminar Flames and Detonations by Halogenated Compounds", 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1983. P.127-137.
- [130] J.D.BITTNER, J.B.HOWARD
"Composition Profiles and Reaction Mechanisms in a Nearsooting Premixed Benzene/Oxygene/Argon Flame", 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981. P.1105-1116.
- [131] A.FAHR, S.E.STEIN
"Reactions of Vinyl and Phenyl Radicals with Ethyne, Ethene and Benzene", 22th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1989. P.1023-1029.
- [132] R.LOUW, J.P.BORN, O.J.HAZEWINKEL
"Conversion of Chlorinated Organic Waste by Thermal Hydrogenolysis", Hazardous Waste: Detection, Control, Treatment; Proceedings of the World Conf., Amsterdam, 1988. P.1409-1411.
- [133] W.D.CHANG, S.M.SENKAN
"A computational Study of the Inhibition of Humid CO Oxidation by HCl and Cl₂ during the Induction Period". Combustion Science and Technology, Vol.43, 1985. P.49-66.
- [134] P.H.TAYLOR, B.DELLINGER, D.A.TIREY, C.C.LEE
"Evaluation of Mechanisms of PIC Formation in Laboratory Experiments: Implications for PIC Formation and Control Strategies in Full-Scale Incineration Systems", US-EPA Research Div. Report 600/9-89/072, 1989. P.314-322.
- [135] S.I.AHONKHAI, R.LOUW, J.P.BORN
"Thermal Hydro-Dechlorination of Hexachlorobenzene", Chemosphere, Vol.17, N°9, 1988. P.1693-1696.
- [136] K.BALLSCHMITER, I.BRAUNMILLER, R.NIEMCZYK, M.SWEREV
"Reaction Pathways for the Formation of Polychloro-dibenzodioxines (PCDD) and -furans (PCDF) in Combustion Processes: II.: Chlorophenols and Chlorobenzenes as Precursors in the Formation of Polychloro-dibenzodioxines and -dibenzofurans in Flame Chemistry", Chemosphere, Vol.17, N°7, 1988. P.995-1005.
- [137] K.P.NAIKWADI, K.P.HOM, F.W.KARASEK
"Characterisation of Chlorophenoxy Substituted Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins formed by Catalytic Activity of Metallic Constituents of MSW Fly Ash", Chemosphere, Vol.19, Nos.1-6. 1989. P.579-584.
- [138] P.H.TAYLOR, B.DELLINGER, C.C.LEE
"Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compound Incinerability", Environ. Sci. Technol., 24, 1990. P.316-328.

- [139] J.L.GRAHAM, D.L.HALL, B.DELLINGER
"Laboratory Investigation of the Thermal Degradation of a Mixture of Hazardous Organic Compounds", Environ. Sci. Technol., 20, N°7, 1986. P.703-710.
- [140] BEILSTEIN, Bd 5, E III. P.552.
- [141] KIRK-OTHMER, Vol.5, 1964. P. 253.
- [142] M.W.CHASE, C.A.DAVIS et al.
The JANAF Thermochemical Tables, 3.Edition , Vol.14, 1985.
- [143] J.P.EBERHART
Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doins Editeurs, Paris, 1976.
- [144] F.ROUESSAC
Analyse Chimique. Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes, Masson S.A., Paris, 1992.
- [145] V.A.PLATONOV, Yu.N.SIMULIN
"Standard Enthalpies of Formation of 1,2,3-Trichlorobenzene, 1,2,4,5 Tetrachlorobenzene and Hexachlorobenzene". Russian Journal of Physical Chemistry, 57. 1983. P.1387-1391.
- [146] T.E.DAUBERT, R.P.DANNER
Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Hemisphere Publishing Co., 1989.
- [147] L.J.STALEY
"Carbon Monoxide and DRE: How well do they correlate?", *Incinerating Hazardous Wastes*, H.M.Freeman editor, Lancaster, Pennsylvania, 1988. P.101-107.
- [148] G. BORREL
"Etude de la Formation et de l'Oxydation des Suies de 2,2-Diphénylpropane et d'Hexachlorocyclohexane", D.E.A.d'énergétique - Université de Haute-Alsace ,1992.
- [149] K.G. NEOH
"Soot burnout in flames". Thèse de l'Institut de Technologie du Massachusetts, 1980.
- [150] C. PARK et J.P. APPLETON
"Shock tube measurements of soot oxidation rates". Combustion and Flame, 20, 1973. P.369-379.
- [151] J.B.DONNET
"Structure and Reactivity of Carbons: From Carbon Black to Carbon Composites". CAR, 20, N°4-b, 1982. P.267-282.

- [152] F. MARCUCCILLI
"Etude expérimentale et théorique de la structure et de la réactivité de suies issues de moteur diesel", Thèse de doctorat - Université de Haute-Alsace, 1993.
- [153] G. MONNOT
"La Combustion dans les Fours et les Chaudières". Publications de l'Institut français du pétrole, technip, 1978. P.201-205.
- [154] M.FRENKLACH, D.W.CLARY, W.C.GARDINER, S.E.STEIN
"Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene". 20th Symposium (Intern.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984. P.887-901.
- [155] G.PRADO
"Mécanismes de Formation des Particules de Noir de Carbone lors de la Décomposition Thermique du Benzène". Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1972.
- [156] R.D. NENNIGER
"Aerosols Produced from Coal Pyrolysis". Thèse de l'Institut de technologie du Massachusetts, 1986.
- [157] J.T.McKINNON, J.B.HOWARD
"Applications of Soot Formation Model: Effects of Chlorine". Combustion Science and Technology, 74, 1990. P.175-197.
- [158] M.A.SERAGELDIN
"Soot Formation - A Review ". March 1989.
- [159] J.A.MULHOLLAND, A.F.SAROFIM, P.SOSOTHIKUL, A.L.LAFLEUR
"Effects of Organic Chlorine on the Chemical Composition and Carbon Number Distribution of Pyrolysis Tars". Combustion and Flame, 92, 1993. P.161-177.
- [160] M.WEISSMANN, S.W.BENSON
"Pyrolysis of Methyl Chloride, a Pathway in the Chlorine-Catalyzed Polymerisation of Methane". Int. J. Chem. Kinet., 16, 1984. P.307-333.
- [161] M.FRENKLACH, J.P.HSU, D.L.MILLER, R.A.MATULA
"Shock Tube Pyrolysis of Chlorinated Hydrocarbons: Formation of Soot". Combustion and Flame, 64, 1986. P.141-155.
- [162] R.C.ASHER, T.B.KIRSTEIN
J. Nucl. Mater., 25, 344, 1968.
- [163] H.F.CALCOTE, D.M.MANOS
"Effect of Molecular Structure on Incipient Soot Formation". Combustion and Flame, 49, 1983. P.289-304.
- [164] M.P.HANSON, D.H.ROUVRAY
"Novel Applications of Topological Indices. Prediction of the Threshold Soot Index for Hydrocarbon Fuels". Journal of Physical Chemistry, 91, 1987. P.2981-2985.

- [165] A.BALABAN
"Highly Discriminating Distance-based Topological Index". Chemical Physic Letters, 89, 1982. P.399-404.
- [166] D.B.OLSON, J.B.PICKENS, R.J.GILL
"The Effects of Molecular Structure on Soot Formation. Diffusion Flames". Combustion and Flame, 62, 1985. P.43-60.
- [167] S.SIGRIST
"Etude Expérimentale de la Structure et de la Réactivité des Suies Issues de la Pyrolyse de l'Hexachlorobenzène", D.E.A. Chimie Physique - Université de Haute-Alsace, 1993.
- [168] M.INAGAKI, M.WASHIYAMA, M.SAKAI
"Production of Carbon Spherules and their Graphitization", Carbon, Vol.26, 2, 1988. P.169-172.
- [169] J. SZEKELY, J.W. EVANS, H.Y. SOHN
Gaz-Solid Reactions, Academic Press, NewYork, 1976.
- [170] J. LAHAYE, G.PRADO (Editors)
Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties, Part VI, Ch. 8-10, 1983. P.145-196.
- [171] M.INAGAKI, M.ISHIHARA, S.NAKA
"Mesophase Formation during Carbonization under Pressure", High Temperatures-High Pressures, Vol.8, 1976. P.279-291.
- [172] M.INAGAKI, K.KURODA, M.SAKAI
"Formation of Carbon Spherules from Polyethylene under Pressure", High Temperatures-High Pressures, Vol.13, 1981. P.207-213.
- [173] Y.HISHIYAMA, A.YOSHIDA, M.INAGAKI
"Microstructure of Carbon Spherules", Carbon, Vol.20,1, 1982. P.79-84.
- [174] M.INAGAKI, K.KURODA, M.SAKAI
"Pressure Carbonization of Polyethylene-Polyvinylchloride Mixtures", Carbon, Vol.21, 3, 1983. P.231-235.
- [175] M.INAGAKI, K.KURODA, N.INOUE, M.SAKAI
"Conditions for Carbon Spherule Formation under Pressure", Carbon, Vol.22, 6, 1984. P.617-619.
- [176] J.AYACHE, A.OBERLIN, M.INAGAKI
"Mecanism of Carbonization under Pressure, Part I: Influence of Aromaticity (Polyethylene and Anthracene)", Carbon, Vol.28, 2/3, 1990. P.337-351.
- [177] J.AYACHE, A.OBERLIN, M.INAGAKI
"Mecanism of Carbonization under Pressure, Part II: Influence of Impurities", Carbon, Vol.28, 2/3, 1990. P.353-362.

- [178] E.PAPIRER, R.LACROIX, G.NANSE, J.B.DONNET
"A Physico-Chemical Study of the Chlorination and Bromination of Carbon Blacks",
Poster on the 2nd International Conference on Carbon Black in Mulhouse, 9/1993.
- [179] E.M.SUUBERG
in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, J.LAHAYE,
P.EHRBURGER, Academic Publishers, Dortrech, 1991. P.284.
- [180] P.GILOT, F. MARCUCCILLI, G.PRADO
"Porous Media and the Use of Thermobalances: The Kinetics of Combustion Processes",
Nato Meeting "Corrosion of Advanced Ceramics. Measurements and Modeling", in press,
1993.
- [181] P.GILOT, F.BONNEFOY, F. MARCUCCILLI, G.PRADO
*"Determination of Kinetic Data for Soot Oxidation. Modeling of Competition between
Oxygen Diffusion and Reaction during Thermogravimetric Analysis"*, Combustion and
Flame, 95:87, 1993.
- [182] B.STANMORE, P.GILOT, G.PRADO
"Influence of Mass Transfer in DTG Combustion Tests", submitted for publication to
Thermochimica Acta, 1993.
- [183] VDI - WÄRMEATLAS
VDI Verlag Düsseldorf, 5. édition 1988.
- [184] C.N.SATTERFIELD, T.K.SHERWOOD
The Role of Diffusion in Catalysis, Addison Wesley Publishing Company Inc., Reading,
1963.
- [185] C.N.SATTERFIELD
Mass Transfert in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge MA, 1970.
- [186] R.J.ABRAHAM, P.LOFTUS
Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopie, An Integrated Approach, Heyden & Son
Ltd., London, 1981.
- [187] A.E.DEROME
Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon Press, Oxford, 1985.
- [188] H.-O.KALINOWSKY, S.BERGER, S.BRAUN
¹³C - NMR Spektroskopie, G.THIEME Verlag, Stuttgart, NY, 1984.
- [189] H.MARSH, T.E.O'HAIR, Lord WYNNE-JONES
*"The C-O Reaction. Surface Oxide Formation on Paracrystalline Carbon and
Graphite"*. Carbon, 7, 555, 1969.
- [190] S.E.STEIN, R.L.BROWN
"Chemical Reactivity of Graphitelike Molecules". Carbon, 23, 107, 1985.

[191] M.HASHIMOTO, K.MANO

"A Chlorine NQR Study of Some Perchloro-Compounds", Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.45, 1972. P.706-709.

[192] S.W.BENSON

Thermochemical Kinetics. John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, Toronto, 2.Edition, 1976.

[193] AUER Technikum, Ausgabe 12, 1988.

LISTE DES ABBREVIATIONS

amu	-	atomic mass unit
ASA	-	Active Surface Analysis
ASTM	-	American Society for Testing Materials
ATG	-	Analyse Thermogravimétrique
BET	-	Brunner, Emmet, Teller (surface spécifique)
BImSchG	-	Bundesimmissionsschutzgesetz
CBs	-	Chlorobenzènes
CP/MAS	-	Cross Polarization / Magic Angle Spinning
CPs	-	Chlorophénols
DE	-	Destruction Efficiency
DIN	-	Deutsche Industrie-Norm
DIS	-	Déchets Industriels Spéciaux
DL	-	Dose létale d'une substance toxique
DRE	-	Destruction and Removal Efficiency
DSC	-	Differential Scanning Calorimeter
ECD	-	Electron Capture Detector
EG	-	Efficacité Globale
EPA	-	Environmental Protection Agency (US)
ESCA	-	Electron Scanning for Chemical Analysis
ESR	-	Electron Spin Resonance
FID	-	Flame Ionisation Detector
FTIR	-	Fourier Transform Infrared spectroscopy
GC	-	Gas Chromatography
HD	-	Hydrogen Defficiency
HAP	-	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCB	-	Hexachlorobenzène
HR-GC/MS	-	High Resolution Gas Chromatog./Mass Spectrometrie
HSC	-	enthalpy, entropy, heat capacity; logiciel HSC Chemistry
IRTF	-	spectroscopie Infrarouge à Transformée de FOURIER
LD	-	Lethal Dose
MAK	-	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MAS	-	Magic Angle Spinning
MEB	-	Microscopie Electronique à Balayage
MET	-	Microscopie Electronique à Transmission
PAH	-	Polyaromatic Hydrocarbons
PBDDs	-	Polybromodibenzodioxines
PBDFs	-	Polybromodibenzofuranes
PCBs	-	Polychlorobiphényles
PCBs-OH	-	Polychlorobiphénylols
PCDDs	-	Polychlorodibenzodioxines
PCDFs	-	Polychlorodibenzofuranes
PCDPE	-	Polychlorodiphényléthère
PCI	-	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCNs	-	Polychloronaphthalènes
PCP	-	Pentachlorophénol
PCPhOPh	-	Polychlorophénoxyphénoi
PCPhPh	-	Polychlorophénylphénoi
PCS	-	Pouvoir Calorifique Supérieur
PCSS	-	Polychlorostyrènes

PICs	-	Products of Incomplete Combustion
POHC	-	Principal Organic Hazardous Constituent
RMN	-	Résonance Magnétique Nucléaire
RTECS	-	Registry of Toxic Effects of Chemical Substances
SIM	-	Selective Ion Monitoring
TA	-	Technische Anleitung
TE	-	Toxicity Equivalents (en masse de 2,3,7,8-PCDD)
TI	-	Topological Index
THF	-	Tétrahydrofurane
TSCA	-	Toxic Substances Control Act (US)
TSI	-	Threshold Soot Index
TWRP	-	Thermal Waste Recycling Process
UIOM	-	Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères
UV/Vis	-	Ultra Violet / Visible
VCI	-	Verband der Chemischen Industrie
VDI	-	Verein Deutscher Ingenieure
WCOT	-	Wall Coated Open Tubular Column (colonne capillaire)

LISTE DES SYMBOLES

A	: surface spécifique totale déterminée par B.E.T. [m^2/g]
A	: en cinétique: facteur préexponentiel [variable]
a	: section du réacteur [m^2]
B_0	: vecteur de l'induction magnétique du champ extérieur en RMN [T]
C	: paramètre du B.E.T.
C_p°	: chaleur spécifique d'un espèce aux conditions standard (fonction de p) [$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$] (chaleur massique: [$\text{J}/\text{g}/\text{K}$])
c	: vitesse de lumière dans le vide, $2,99792458 \cdot 10^8$ [m/s]
Da	: nombre de DAMKÖHLER [/]
$D_{A,0}$: flux volumique du composé A [m^3/s]
$D_{K,e}$: coefficient de diffusion effectif de KNUDSEN [m^2/s]
$D_{ord,e}$: coefficient de diffusion ordinaire effectif [m^2/s]
D_v	: flux volumique total [m^3/s]
d	: diamètre moyen des pores cylindriques entre les agrégats [m]
d_{hkl}	: distance réticulaire caractéristique d'un réseau cristallin [Å]
E	: énergie [eV]
E_a	: énergie d'activation [J/mol]
$e\Phi$: travail d'extraction d'un électron [eV]
f	: facteur stoechiométrique [/]
$F_{j,0}$: débit molaire du constituant entrant dans un réacteur [mol/s]
ΔF	: énergie libre de réaction [kJ/mol]
G	: numéro de groupes dans le système périodique de Mendeleev [/]
G_H	: densité de flux d'HCB sortant de la nacelle [$\text{kg}/\text{s}/\text{m}^2$]
G_t	: densité de flux totale [$\text{kg}/\text{s}/\text{m}^2$]
G_v	: densité de flux de gaz vecteur vers le fond de la nacelle [$\text{kg}/\text{s}/\text{m}^2$]
ΔG	: enthalpie libre de réaction [kJ/mol]
H_1	: pression d'hélium avant détente dans l'ampoule porte échantillon (B.E.T.) [mm Hg]
H_2	: pression d'hélium après détente dans l'ampoule porte échantillon (B.E.T.) [mm Hg]
HD	: nombre d'insaturations (TSI) [/]
H_T°	: enthalpie d'un espèce aux conditions standard (fonction de T) [kJ/mol]
ΔH	: enthalpie de réaction [kJ/mol].
h	: épaisseur d'une couche de produit [m]
h	: constante de PLANCK, $6,626176 \cdot 10^{-34}$ [J.s]
h_m	: coefficient moyen de transfert de masse [m/s]
I	: nombre quantique de spin [unité "naturelle" $h/2\pi$]
I	: vecteur spin magnétique
J	: constante de couplage en RMN [Hz]
J_{het}	: indice topologique en présence d'hétéroatomes [/]
K	: constante de vitesse d'oxydation intrinsèque [s^{-1}]
K_1	: constante de vitesse d'oxydation, méthode de masse minimale [s^{-1}]
K_2	: constante de vitesse d'oxydation, méthode d'extrapolation [s^{-1}]
K_3	: constante de vitesse d'oxydation, modèle monodimensionnel [s^{-1}]
k	: constante de vitesse [unités variables]
l	: longueur du réacteur tubulaire [m]
l_m	: libre parcours moyen [m]
m	: ordre de réaction [/]
m	: masse d'un composé [g]

m_0	: masse initiale d'un échantillon [g]
m_{\min}	: masse minimale d'un échantillon [g]
M	: masse moléculaire d'un composé [g/mol]
n	: nombre entier appelé "ordre de reflexion" de BRAGG [/]
N_A	: nombre d'Avogadro ($6,022045 \cdot 10^{23}$ [mol ⁻¹])
N_1	: nombre de moles d'azote adsorbé dans l'ampoule (B.E.T.) [mol]
N_{ads}	: nombre de moles d'azote dans l'ampoule à 77K (B.E.T.) [mol]
N_{ads}^*	: N_{ads} à l'équilibre précédent (B.E.T.) [mol]
N_{ech}	: nombre de moles d'azote dans l'ampoule à 77K (B.E.T.) [mol]
N_{ech}^*	: N_{ech} à l'équilibre précédent (B.E.T.) [mol]
N_{rampe}	: nombre de moles d'azote dans la rampe après détente (B.E.T.) [mol]
nH_1	: nombre de moles d'hélium dans la rampe avant détente (B.E.T.) [mol]
P	: pression [Pa]
P_e	: puissance électrique [W]
q	: nombre de couples d'atomes adjacent [/]
R	: constante des gaz parfaits: 8,314 [J/mol/K]
R_C	: vitesse de disparition du carbone au sein de l'empilement [kg/s/m ³]
R_j	: vitesse de dégradation d'un composé j [mol/s/m ³]
R_{O_2}	: vitesse de disparition de l'oxygène au sein de l'empilement [kg/s/m ³]
S	: électronégativité d'après PAULING [/]
S_T°	: entropie d'un espèce aux conditions standard (fonction de T) [J/mol/K]
T	: température [K]
T_c	: température critique [K]
T_e	: température d'ébullition [K]
T_f	: température de fusion [K]
V	: volume occupé par un gaz [m ³]
v	: volume d'un réacteur [m ³]
V_m	: quantité d'adsorbat nécessaire pour obtenir une monocouche en B.E.T. [cm ³ TPN]
W_x	: énergie du niveau électronique d'origine (énergie de liaison d'un électron) [eV]
X	: électronégativité relative (calcul du TSI) [/]
$X_{A,0}$: fraction molaire du composé A à l'entrée du réacteur [/]
y	: fraction massique d'un gaz [/]
Z	: numéro atomique [/]

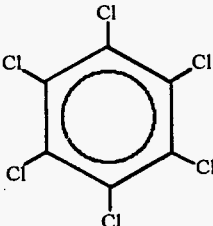
Notions grecques

α	: proportion de CO [/]
β	: variable auxiliaire [/]
γ	: rapport magnétogyrique [rad/T/s]
δ	: diamètre moléculaire [m]
δ_i	: déplacement chimique d'un signal RMN [ppm]
ε_A	: facteur volumique de la dégradation de l'HCB [/]
θ	: module de Thiele [/]
2θ	: angle formé entre les directions des faisceaux incidents et diffractés [degrés]
λ	: longueur d'onde [nm]
μ	: nombre cyclomatique (TSI) [/]
μ	: vecteur moment magnétique nucléaire [J/T]
ν	: fréquence [1/s]
ρ_g	: masse volumique d'un gaz [kg/m ³]

ρ_H	:	masse volumique de l'HCB gazeux [kg/m ³]
ρ_S	:	masse volumique apparente totale des suies [kg/m ³]
ρ_V	:	masse volumique du mélange de gaz [kg/m ³]
σ	:	aire de la molécule ($16,2 \cdot 10^{-20}$ [m ²] pour l'azote, B.E.T.)
σ	:	constante d'écran [/]
τ	:	tortuosité des pores de suie [/]
τ_j	:	taux de dégradation d'un composé j [/]
φ	:	porosité totale [/]
ω	:	perte en masse enregistrée par ATG [kg/s]

Annexe I

Monographie de l'Hexachlorobenzène

Nom	Hexachlorobenzène, Perchlorobenzène	
Formule brute	C_6Cl_6	
Structure		
Forme	cristallin, monoclinique prismatique; aiguilles longues; cellule élémentaire consiste en 2 unités de formule (Landolt-Börnstein)	
<i>Documentation</i>		
N° CAS	118-74-1	
N° Aldrich	17,105-0; Pureté: 99%	
N° Beilstein	5,205	
<i>Toxicité</i>		
Index Merck	11,4600; Safety 2, 1831C	
RTECS	DA 2975000; cancer suspect agent, mutagène.	
LD ₅₀ rat, oral [mg/kg]	monochlorobenzène	2910
(Ullmann)	o-dichlorobenzène	500
	p-dichlorobenzène	500
	1,2,4-trichlorobenzène	756
	1,2,4,5-tetrachlorobenzène	1500
	pentachlorobenzène	1080
	hexachlorobenzène	10000
Classement (GefahrstoffVO)	nocif (X _n) ([193])	
MAK	en étude	

Valeur limite russe (PDK)	0,08 ppm ([193])
Classement pollution de l'eau (Wassergefährdungsklasse WGK)	3 [solubilité (eau, 23,5°C):~6 µg/l] ([193])

Caractéristiques chimico-physiques

Généralité	incolore, inodore; stable; non inflammable
Masse molaire M_{HCB} [g/mol]	284,78
Masse volumique ρ_{HCB} [kg/m ³]	2049 ([193]; 20°C) 2044 (Beilstein; 20°C) 2044 (Ullmann; 23°C) 2043,9 ([146]; 20°C) 1569,1 (Ullmann; 236°C, liquide) 1462 (Ullmann; 306°C, liquide)
Masse volumique ρ_{HCBgaz} [kg/m ³]	9,84*air ([193]; 20°C)
Point de fusion T_f [°C]	227-229 (Aldrich) 229,5 ([193]) 228,55 ([142]) 228,55 ([146])
Point d'ébullition T_e [°C]; (101,3kPa)	323-326 (Aldrich) 322 (CRC-Hdb.) 309,4 ([193], Kirk-Othmer, Ullmann)
Température critique T_c [°C]; (101,3kPa)	552,63 (calcul ASPEN)
Capacité calorifique [J/mol/K]	11,011 (15K; Beilstein) 202,18 (300K; Beilstein)
Chaleur de fusion ΔH_f° [kJ/mol]	14,43 ([145])
Chaleur de sublimation $\Delta H_{\text{subl}}^\circ$ [kJ/mol]	97,07 ([145])
Chaleur de combustion ΔH_c° [kJ/mol]	-2361,09±0,7 ([145]) -2372 (Ullmann)
Enthalpie de formation, ΔH_f° [kJ/mol]	
solide	-141,77 ([145])
gaz	-44,7 ([145])

Solubilité (à température élevée) ether, benzène, chloroforme (Beilstein, CRC Hdb.); pyridine (Kirk-Othmer); ether chaud, très peu dans de l'alcool chaud, chloroforme (Landolt-Börnstein); 100g/2,93g dans du paracymène à 23°C (Dict. of Org. Compounds); quasiment insoluble dans l'eau.

Concentration maximale de vapeur

à 20°C, [g/cm³]

0,00018 ([193])

Tension de vapeur

20°C

0,0000134 mbar ([193])

50°C

1,3 mbar ([193])

114,4°C

1 mmHg (CRC Hdb.)

166,4°C

10

206°C

40

235,5°C

100

283,5°C

400

309,4°C

760

130°C

0,31 kPa (Ullmann)

174,3°C

1,33 kPa

209,5°C

5,33 kPa

236,9°C

13,3 kPa

290,5°C

53,3 kPa

322°C

101,3 kPa

$$\lg(P) = \frac{-4793,6}{T} + 11,397 \text{ (Kirk-Othmer)}$$

Annexe II

Thermogrammes DSC de l'HCB et clichés MEB/MET des résidus carbonés

Compléments aux chapitres III (DSC) et V (MEB/MET)

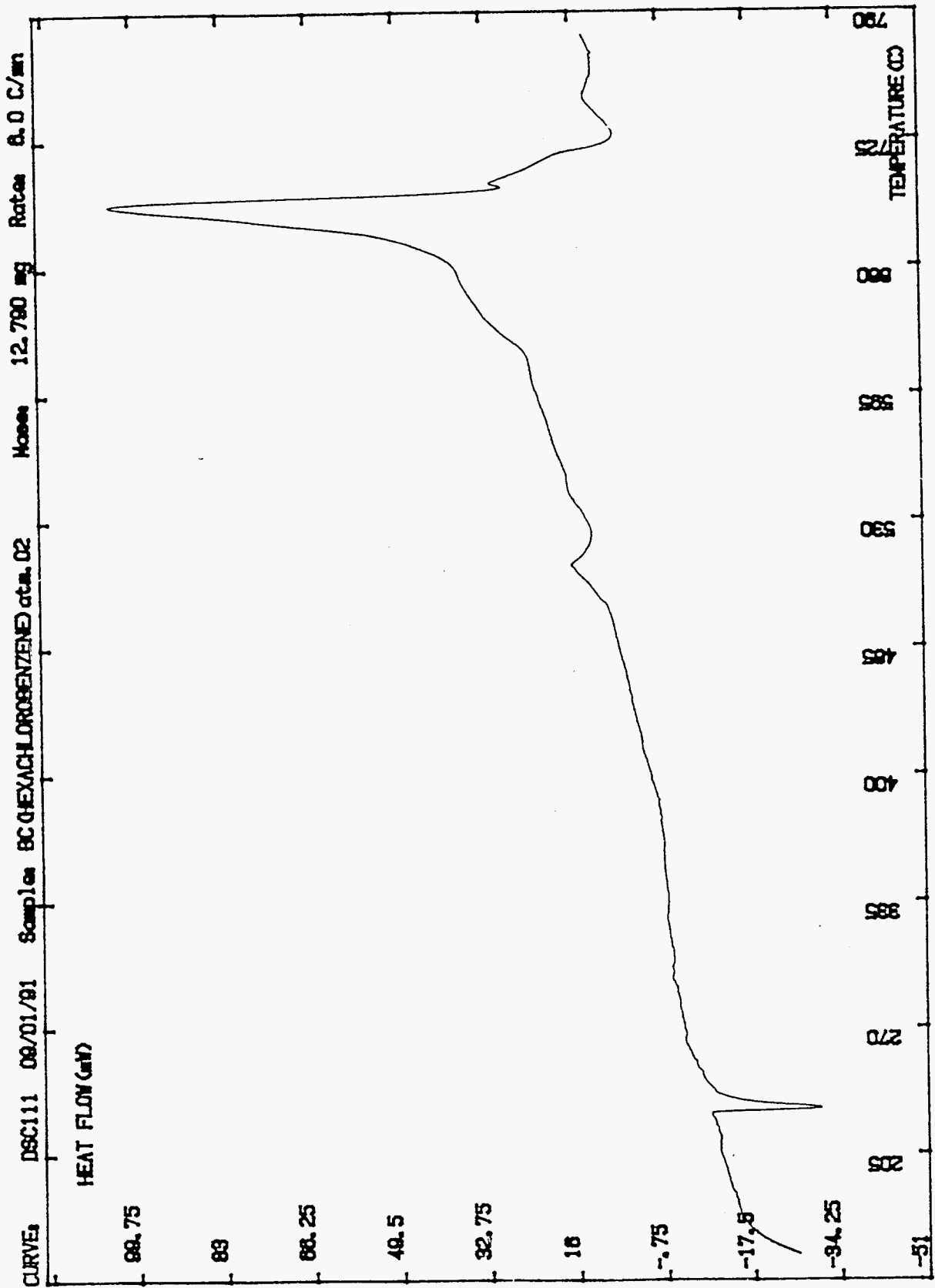


Figure A.1: Thermogramme DSC de l'HCB porté de 50 à 800°C (6°C/min) sous oxygène

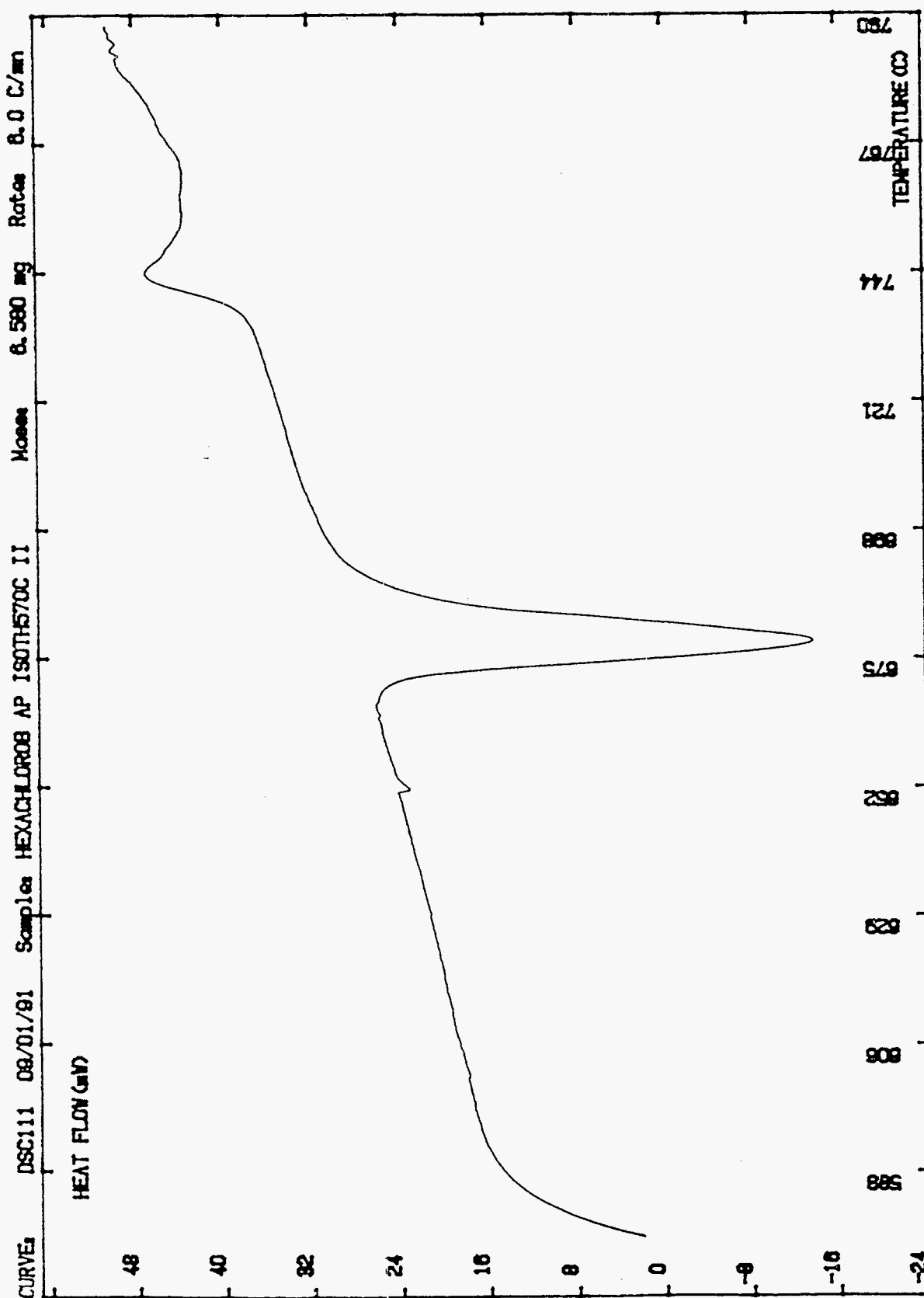


Figure A.2: Thermogramme DSC de l'HCB (préalablement chauffé à 570°C pendant 8h20min sous air) porté à 800°C (6°C/min) sous air

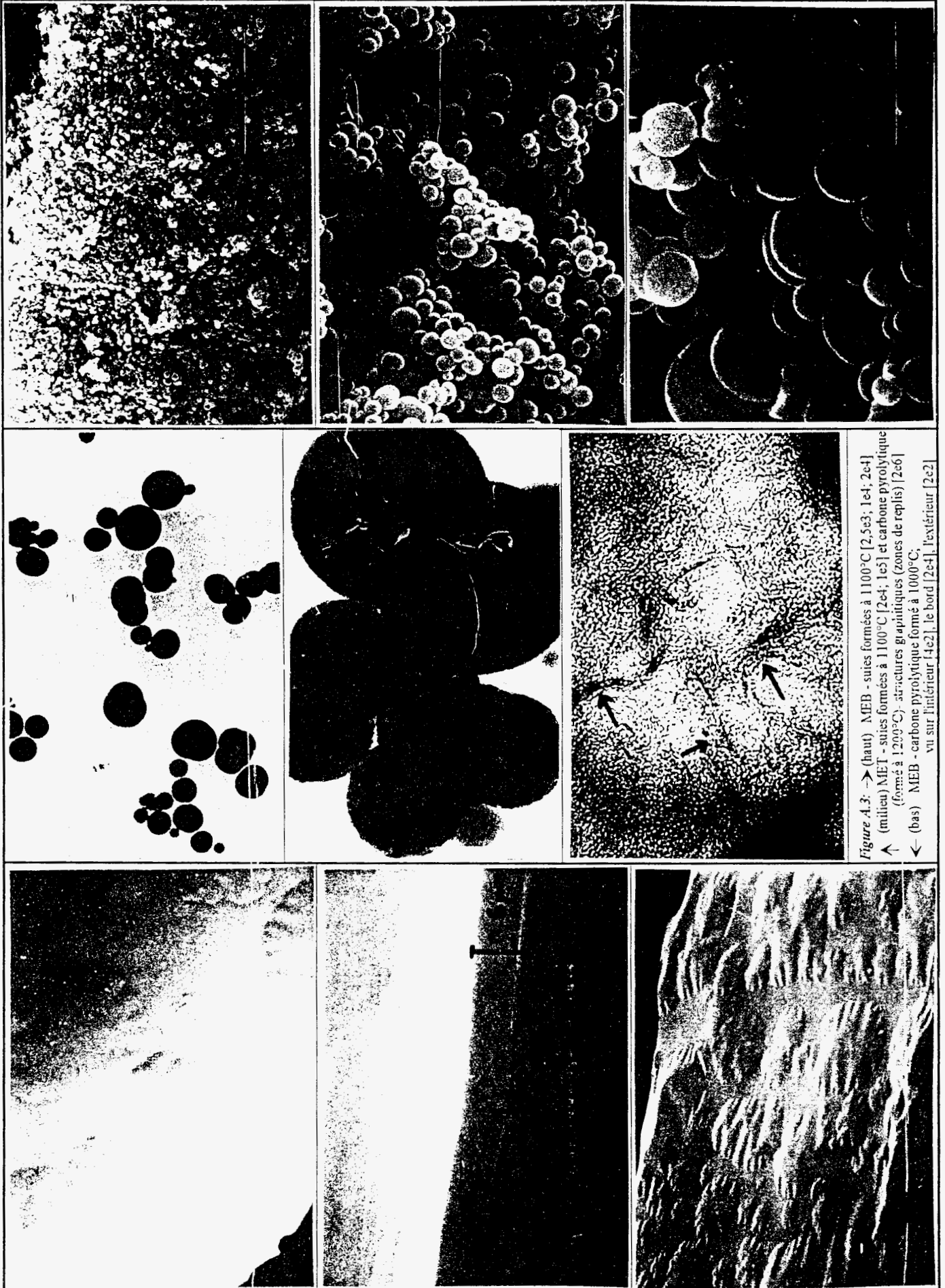


Figure A.3: → (haut) MEB - suies formées à 1100°C [2,5e3; 1e4; 2e4] (milieu) MET - suies formées à 1100°C [2e4; 1e5] et carbone pyrolytique (formé à 1200°C) - structures graphitiques (zones de replis) [2e6] ← (bas) MEB - carbone pyrolytique formé à 1000°C; vu sur l'intérieur [4e2]; le bord [2e4]; l'extérieur [2e2]

Annexe III

Organigramme et Code de

HCBEVAP

Programme simulant le signal d'entrée d'HCB dans le réacteur tubulaire

Figure A.4: Organigramme du programme HCBEVAP →


```

i:          integer;
K:          integer;
k_reac1:   real;      {constante de vitesse cinétique tube scellé en 1/s}
massevap:  real;      {masse d'HCB évaporée en g}
masseHCB:  real;      {masse d'HCB engagée en g}
masserest: real;      {masse d'HCB non dégradée en g}
molCH4:    real;      {nombre de mol de CH4 en mol/s}
molHCB:    real;      {nombre de mol d'HCB engagé}
mology:    real;      {nombre de mol de O2 en mol/s}
Mv:        real;      {masse molaire du gaz vecteur en g/mol}
n:          integer;
n1:         integer;
Phihcb:    ARRAY[0..1000] OF real; {flux d'HCB en mg/min}
Phiv:      real;      {flux vecteur en g/s}
pos_na:    integer;   {type de gaz vecteur}
pourcentO2: real;     {% d'O2 dans le gaz vecteur}
pourcentCH4: real;    {% de CH4 dans le gaz vecteur}
pourcentN2: real;    {% de N2 dans le gaz vecteur}
psat:      real;      {tension de vapeur d'HCB à la saturation en kPa}
quot_const: real;
richesseCH4: real;    {taux de CH4 par rapport au taux d'HCB}
richesseO2: real;    {taux d'O2 par rapport au taux d'HCB}
rhoh:      real;      {masse volumique de l'HCB gazeux en g/m3}
rhov:      real;      {masse volumique du gaz vecteur en g/m3}
sigmav:    real;      {sigma du gaz vecteur; Lenn.-Jones-Force Const.}
Tau_conv:  real;      {taux de conversion de l'HCB par dt}
Tau_tot:   real;      {taux de conversion total de l'HCB}
Tgaz:      real;      {température du gaz au dessus du liquide en K}
T_ini_gaz: real;      {température initiale de la regression pour Tgaz}
Tliq:      real;      {température du liquide en K}
tem:       real;      {temps en s des périodes de regression}
temps_sej: real;      {temps de séjour en s dans la zone chaude}
temtot:    real;      {temps total en s}
temfus:    real;      {temps du palier de fusion en s}
T_reac:    real;      {température de réaction en K}
typev:     integer;   {type de gaz vecteur}
Vol_reac:  real;      {volume du réacteur en cm3 dans la zone de réaction}
xx:        real;      {itération}
x_x:       real;      {itération}
x0:        real;      {itération}
x_0:       real;      {itération}
x1:        real;      {itération}
x_1:       real;      {itération}
yy:        real;      {itération}
y_y:       real;      {itération}
Yx0:       real;      {fraction massique à x=0}
Yxh:       real;      {fraction massique à x=h}
Yxhd:      real;      {dérivé de la fraction massique par Ghcb à x=h}

```

```

{*****}
{***** Calcul du coefficient de diffusion *****}

```

```

PROCEDURE coeffdif;      {calcul d'après Satterfield/Sherwood}
                        {coefficient de diffusion (système binaire) en cm2/s}

```


VAR

```

epssurkh:  real;    {epsilon sur k en K pour l'HCB}
omegaD:    real;    {intégral de collision; f(kT/epsilon12)}
sigmaahcb: real;    {constante de force dans la fonction de potentiel de Lennard-Jones (HCB)}
sigma12:   real;    {sigma gaz vecteur - HCB}
Tep12:    real;    {T sur epsilon12}
Vb:       real;    {volume molaire à la temp. d'ébullition normale en cm3/mol}

```

BEGIN

```

epssurkh := 0.77 * Tc;      {empirique pour l'HCB}
Tep12 := Tgaz / sqrt(epssurkv * epssurkh);

```

```

IF(0<Tep12) AND (Tep12<=0.325) THEN omegaD :=2.662; IF(0.325<Tep12) AND (Tep12<=0.375) THEN omegaD :=2.476;
IF(0.375<Tep12) AND (Tep12<=0.425) THEN omegaD :=2.318; IF(0.425<Tep12) AND (Tep12<=0.475) THEN omegaD :=2.184;
IF(0.475<Tep12) AND (Tep12<=0.525) THEN omegaD :=2.066; IF(0.525<Tep12) AND (Tep12<=0.575) THEN omegaD :=1.966;
IF(0.575<Tep12) AND (Tep12<=0.625) THEN omegaD :=1.877; IF(0.625<Tep12) AND (Tep12<=0.675) THEN omegaD :=1.798;
IF(0.675<Tep12) AND (Tep12<=0.725) THEN omegaD :=1.729; IF(0.725<Tep12) AND (Tep12<=0.775) THEN omegaD :=1.667;
IF(0.775<Tep12) AND (Tep12<=0.825) THEN omegaD :=1.612; IF(0.825<Tep12) AND (Tep12<=0.875) THEN omegaD :=1.562;
IF(0.875<Tep12) AND (Tep12<=0.925) THEN omegaD :=1.517; IF(0.925<Tep12) AND (Tep12<=0.975) THEN omegaD :=1.476;
IF(0.975<Tep12) AND (Tep12<=1.025) THEN omegaD :=1.439; IF(1.025<Tep12) AND (Tep12<=1.075) THEN omegaD :=1.406;
IF(1.075<Tep12) AND (Tep12<=1.125) THEN omegaD :=1.375; IF(1.125<Tep12) AND (Tep12<=1.175) THEN omegaD :=1.346;
IF(1.175<Tep12) AND (Tep12<=1.225) THEN omegaD :=1.320; IF(1.225<Tep12) AND (Tep12<=1.275) THEN omegaD :=1.296;
IF(1.275<Tep12) AND (Tep12<=1.325) THEN omegaD :=1.273; IF(1.325<Tep12) AND (Tep12<=1.375) THEN omegaD :=1.253;
IF(1.375<Tep12) AND (Tep12<=1.425) THEN omegaD :=1.233; IF(1.425<Tep12) AND (Tep12<=1.475) THEN omegaD :=1.215;
IF(1.475<Tep12) AND (Tep12<=1.525) THEN omegaD :=1.198; IF(1.525<Tep12) AND (Tep12<=1.575) THEN omegaD :=1.182;
IF(1.575<Tep12) AND (Tep12<=1.625) THEN omegaD :=1.167; IF(1.625<Tep12) AND (Tep12<=1.675) THEN omegaD :=1.153;
IF(1.675<Tep12) AND (Tep12<=1.725) THEN omegaD :=1.140; IF(1.725<Tep12) AND (Tep12<=1.775) THEN omegaD :=1.128;
IF(1.775<Tep12) AND (Tep12<=1.825) THEN omegaD :=1.116; IF(1.825<Tep12) AND (Tep12<=1.875) THEN omegaD :=1.105;
IF(1.875<Tep12) AND (Tep12<=1.925) THEN omegaD :=1.094; IF(1.925<Tep12) AND (Tep12<=1.975) THEN omegaD :=1.084;
IF(1.975<Tep12) AND (Tep12<=2.050) THEN omegaD :=1.075; IF(2.050<Tep12) AND (Tep12<=2.150) THEN omegaD :=1.057;
IF(2.150<Tep12) AND (Tep12<=2.250) THEN omegaD :=1.041; IF(2.250<Tep12) AND (Tep12<=2.350) THEN omegaD :=1.026;
IF(2.350<Tep12) AND (Tep12<=2.450) THEN omegaD :=1.012; IF(2.450<Tep12) AND (Tep12<=2.550) THEN omegaD :=0.9996;
IF(2.550<Tep12) AND (Tep12<=2.650) THEN omegaD :=0.9878; IF(2.650<Tep12) AND (Tep12<=2.750) THEN omegaD :=0.9770;
IF(2.750<Tep12) AND (Tep12<=2.850) THEN omegaD :=0.9672; IF(2.850<Tep12) AND (Tep12<=2.950) THEN omegaD :=0.9576;
IF(2.950<Tep12) AND (Tep12<=3.050) THEN omegaD :=0.9490; IF(3.050<Tep12) AND (Tep12<=3.150) THEN omegaD :=0.9406;
IF(3.150<Tep12) AND (Tep12<=3.250) THEN omegaD :=0.9328; IF(3.250<Tep12) AND (Tep12<=3.350) THEN omegaD :=0.9256;
IF(3.350<Tep12) AND (Tep12<=3.450) THEN omegaD :=0.9186; IF(3.450<Tep12) AND (Tep12<=3.550) THEN omegaD :=0.9120;
IF(3.550<Tep12) AND (Tep12<=3.650) THEN omegaD :=0.9058; IF(3.650<Tep12) AND (Tep12<=3.750) THEN omegaD :=0.8998;
IF(3.750<Tep12) AND (Tep12<=3.850) THEN omegaD :=0.8942; IF(3.850<Tep12) AND (Tep12<=3.950) THEN omegaD :=0.8888;
IF(3.950<Tep12) AND (Tep12<=4.050) THEN omegaD :=0.8836; IF(4.050<Tep12) AND (Tep12<=4.150) THEN omegaD :=0.8788;
IF(4.150<Tep12) AND (Tep12<=4.250) THEN omegaD :=0.8740; IF(4.250<Tep12) AND (Tep12<=4.350) THEN omegaD :=0.8694;
IF(4.350<Tep12) AND (Tep12<=4.450) THEN omegaD :=0.8652; IF(4.450<Tep12) AND (Tep12<=4.550) THEN omegaD :=0.8610;
IF(4.550<Tep12) AND (Tep12<=4.650) THEN omegaD :=0.8568; IF(4.650<Tep12) AND (Tep12<=4.750) THEN omegaD :=0.8530;
IF(4.750<Tep12) AND (Tep12<=4.850) THEN omegaD :=0.8492; IF(4.850<Tep12) AND (Tep12<=4.950) THEN omegaD :=0.8456;
IF(4.950<Tep12) AND (Tep12<=5.000) THEN omegaD :=0.8422; IF(5.000<Tep12) AND (Tep12<=6.500) THEN omegaD :=0.8124;
IF(6.500<Tep12) AND (Tep12<=7.500) THEN omegaD :=0.7896; IF(7.500<Tep12) AND (Tep12<=8.500) THEN omegaD :=0.7712;
IF(8.500<Tep12) AND (Tep12<=9.500) THEN omegaD :=0.7556; IF(9.500<Tep12) AND (Tep12<=15.00) THEN omegaD :=0.7424;
IF(15.00<Tep12) AND (Tep12<=25.00) THEN omegaD :=0.6640; IF(25.00<Tep12) AND (Tep12<=35.00) THEN omegaD :=0.6232;
IF(35.00<Tep12) AND (Tep12<=45.00) THEN omegaD :=0.5960; IF(45.00<Tep12) AND (Tep12<=55.00) THEN omegaD :=0.5756;
IF(55.00<Tep12) AND (Tep12<=65.00) THEN omegaD :=0.5596; IF(65.00<Tep12) AND (Tep12<=75.00) THEN omegaD :=0.5464;
IF(75.00<Tep12) AND (Tep12<=85.00) THEN omegaD :=0.5352; IF(85.00<Tep12) AND (Tep12<=95.00) THEN omegaD :=0.5256;
IF(95.00<Tep12) AND (Tep12<=150.0) THEN omegaD :=0.5136; IF(150.0<Tep12) AND (Tep12<=300.0) THEN omegaD :=0.4644;
IF(300.0<Tep12) AND (Tep12<=400.0) THEN omegaD :=0.4170;

```

```

Vb := 6*14.8 + 6*21.6 - 15;      {empirique d'après Kopp pour l'HCB}
sigmaahcb := 1.18 * exp(0.33333333 * ln(Vb));
sigma12 := (sigmav + sigmaahcb)/2;

```

```

D12 := 0.001858 * sqrt(exp(3*ln(Tgaz))) * sqrt((Mv+Mhcb)/(Mv*Mhcb)) /
(Patm*1/101.3*Sigma12*sigma12*omegaD)*1e-4;

```

END;

```

{*****}
{***** Calcul de la tension de vapeur *****}

```

PROCEDURE Tensvap;

```

VAR
  psat:    real;          {calcul d'après Daubert/Danner, 1989, eq. 101}

BEGIN
  psat:=exp(353.98 - 28327/Tliq - 47.006*ln(Tliq) + 0.000016001*Tliq*Tliq);
  psat:=psat/1000;
  Csat:=Psat/(R*Tliq)*1000;
END;

{*****}
{***** Calcul de la hauteur de couche d'HCB *****}

PROCEDURE Hauteur;

VAR
  rholiq:    real;      {masse volumique de l'HCB liquide en m3/kmol}
  volliq:    real;      {volume de l'HCB liquide en m3}

BEGIN
  molHCB:= (masseHCB - massevap) / 284.78 / 1000;          {kmol dans nacelle}
  rholiq:= 0.41549/exp(1+exp(0.28571*ln(1-Tliq/Tc))*ln(0.219)); {en m3/kmol}
  volliq:= molHCB * rholiq;                                {en m3}
  hliq:= volliq / A;                                       {en m}
END;

{*****}
{***** fichier de texte pour les résultats *****}

PROCEDURE fichtext;

BEGIN
  GOTOXY(12,20); WRITE('Nom du fichier? (max. 8 lettres) '); READLN (nom);
  GOTOXY(12,22); WRITE('Lecteur de disquette? '); READLN (lecteur);
  nom:= lecteur [1] + '.' + copy (nom,1,8) + '.dta';
  ASSIGN (genfich, nom);
  REWRITE (genfich);
END;

{*****}
{***** Fonction de Tau_conv et sa dérivé *****}

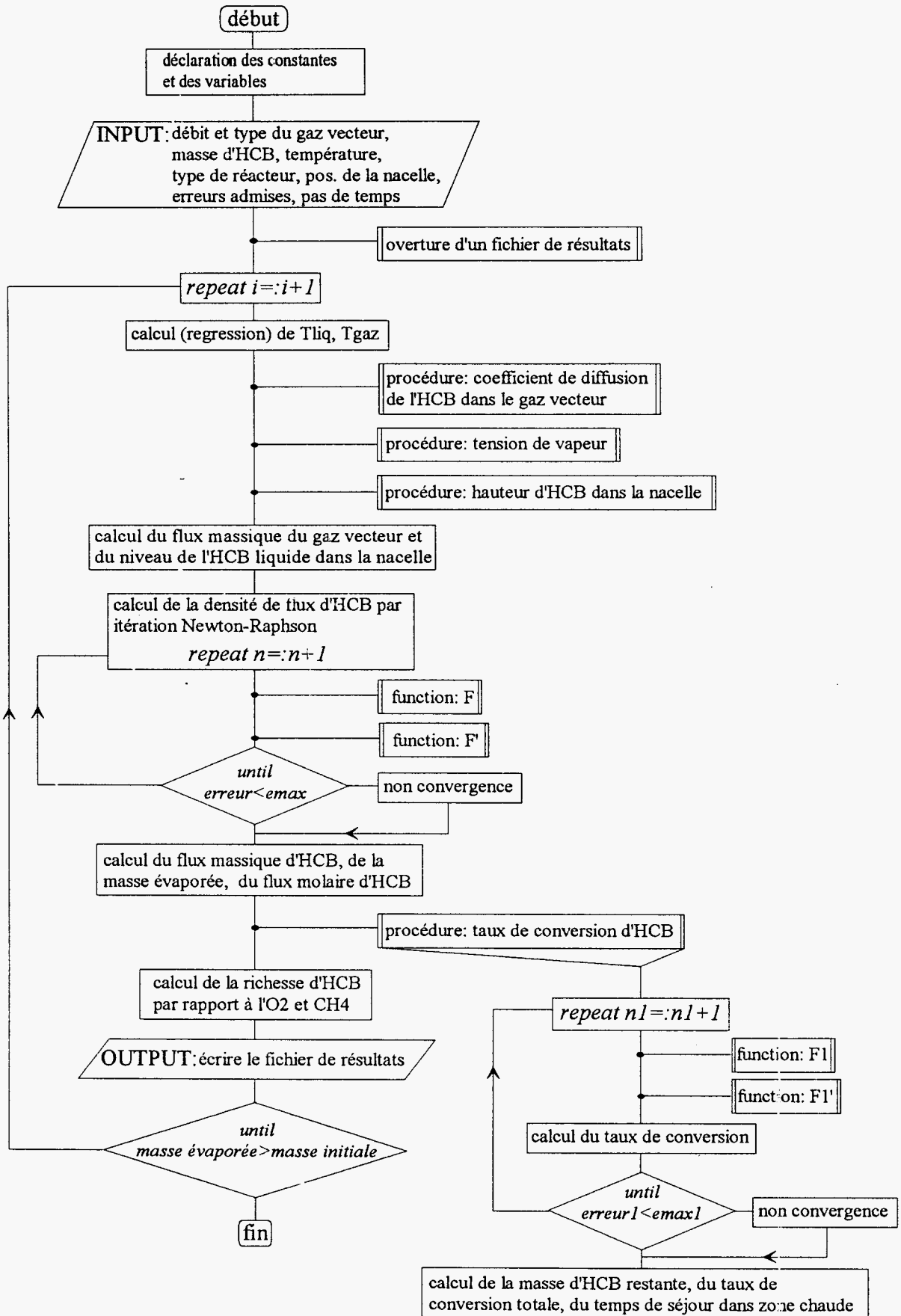
FUNCTION F1(x:real):real;

  BEGIN
    F1:= x - (1+EpsA)/EpsA*ln(1/(1-x)) + quot_const;
  END;

FUNCTION F1d(x:real):real; {dérivé dF/dTau_conv}

  BEGIN
    F1d:= 1 - (1+EpsA)/EpsA * 1/(1-x);
  END;

```



```
{*****}
{***** calcul le taux de conversion de l'HCb *****}
```

```
PROCEDURE Tauxconversion; {valable pour une réaction d'ordre 1!}
```

```
CONST
```

```
  A_pre_ex= 5.84e8/60;      {facteur pr,expon. cinétique en 1/s}
  E_activ = 200360;        {énergie d'activation cinétique en J/mol}
```

```
VAR
```

```
  flmolv:      real;
  flux_tot_vol: real;
```

```
BEGIN
```

```
  IF(pourcentO2 > 0) THEN EpsA:=EpsAO2      {cas de combustion}
    ELSE EpsA:=EpsApy;                       {cas de pyrolyse}
  flmolv:= Patm*debitv/(R*293)/3600;        {flux de gaz vecteur en mol/s}
  flux_tot_vol:=(debitv/3600*1000 + Phihcb[i]/60/Mhcb*22.414)
    *T_reac/273.15;                          {flux vol total à l'entrée du réacteur en cm3/s}
```

```
  k_reac1:= A_pre_ex * exp(-E_activ/(R*T_reac)); {constante de vitesse en 1/s}
  quot_const:= k_reac1*Vol_reac / (EpsA*flux_tot_vol);
```

```
  n1:=0;
```

```
{***** NEWTON-RAPHSON-Itération: calcul du taux de conversion *****}
```

```
  REPEAT
```

```
    Tau_conv:=x_0;
```

```
    x_x:=F1(x_0);
```

```
    y_y:=F1d(x_0);
```

```
    x_1:=x_0 - x_x/y_y;
```

```
    IF(x_1 >= 1) THEN
```

```
      BEGIN
```

```
        WRITELN("Tau interm,diaire >= 1 !");
```

```
        x_1 := 0.9;
```

```
      END;
```

```
      error1:=ABS(x_1-x_0);
```

```
      x_0:=x_1;
```

```
      n1:=n1 + 1;
```

```
      {WRITELN('Error itération =',error1);}
```

```
    UNTIL (error1 < emax1) or (n1 > 100);
```

```
  IF n1 > 100 THEN WRITELN('Non convergence');
```

```
  masserest:=masserest + (Phihcb[i]+Phihcb[i-1])/60/1000*dt/2*(1-Tau_conv);
```

```
                                {masse d'HCb restant en gramme}
```

```
  Tau_tot:= (masseHCb-masserest) / masseHCb; {taux total de dégradation,
    valable à la fin de l'évaporation}
```

```
  temps_sej:= Vol_reac / flux_tot_vol;      {temps de séjour en s dans la zone de réaction}
```

```
END;
```

```
{*****}
{***** Fonction de Ghcb et sa dérivé *****}
```

```
FUNCTION F(x:real):real;
```

```
  BEGIN
```

```
    F:=exp(x) - exp((D12*rhoh/h)*ln((1-yxh)/(1-yx0) *
      (yx0*(rhov-rhoh)+rhoh)/(yxh*(rhov-rhoh)+rhoh)));
```

```
  END;
```

```
FUNCTION Fd(x:real):real; {dérivé dF/dGhcb}
```

```
  BEGIN
```

```
    Fd:= exp(x) - D12*rhoh/h * exp((D12*rhoh/h-1)*ln((yx0*rhov-yx0*rhov
      +rhoh-yxh*yx0*rhov+yxh*yx0*rhov-yxh*rhov)/(yxh*rhov
      -yxh*rhov+rhoh-yxh*yx0*rhov+yxh*yx0*rhov-yx0*rhov))) *
      ((yx0*yx0*rhov*rhov-yx0*rhov*rhov-yx0*yx0*rhov*rhov+
      2*yx0*rhov*rhov-rhov*rhov) / exp(2*ln(yxh*rhov-
      yxh*rhov+rhoh-yxh*yx0*rhov+yxh*yx0*rhov-yx0*rhov))) *yxhd;
```

```
  END;
```

```
{*****}
{***** PROGRAMME PRINCIPAL *****}
```

```
BEGIN
```

```
  CLRSCR;
```

```
  WRITE ('INPUT:'); WRITELN(' ');WRITELN('-----');WRITELN(' ');
```

```
  GOTOXY(12,4); WRITELN ('Débit vecteur en l/h à l' ambiante = ');
```

```
  READLN (Debitv);
```

```
  GOTOXY(12,8); WRITELN ('gaz vecteur: 1 = air');
```

```
  GOTOXY(12,10); WRITELN (' 2 = azote');
```

```
  GOTOXY(12,12); WRITELN (' 3 = x % d' O2 et y % de CH4');
```

```
  WRITELN;
```

```
  READLN (typev);
```

```
    pourcentO2 := 0;
```

```
    pourcentCH4 := 0;
```

```
    epssurkv:=91.5; {epsylon sur k en K pour l'azote}
```

```
    sigmav:=3.681; {constante de force dans la fonction de potentiel de Lennard-Jones pour l'azote}
```

```
  CASE typev OF
```

```
    1: BEGIN
```

```
      pourcentO2 := 21;
```

```
      Mv:=28.96; {masse molaire en g/mol, air}
```

```
      epssurkv:=97; {epsylon sur k en K pour l'air}
```

```
      sigmav:=3.617; {sigma pour l'air}
```

```
    END;
```

```
    2: BEGIN
```

```
      pourcentO2 := 0;
```

```
      Mv:=28; {masse molaire en g/mol, azote}
```

```
      epssurkv:=91.5; {epsylon sur k en K pour l'azote}
```

```
      sigmav:=3.681; {sigma pour l'air}
```

```
    END;
```

```

3: BEGIN
  WRITE('% d' O2 =');
  READLN(pourcentO2);
  WRITE('% d' CH4 =');
  READLN(pourcentCH4);
  pourcentN2:=100 - pourcentO2 - pourcentCH4;
  Mv:=pourcentO2/100*32 + pourcentCH4/100*16 + pourcentN2/100*28;
  epssurkv:=pourcentO2/100*113+pourcentCH4/100*136.5
            +pourcentN2/100*91.5;      {epsilon sur k en K pour le mélange; additivité!}
  sigmav:=pourcentO2/100*3.433+pourcentCH4/100*3.822
            +pourcentN2/100*3.681;      {sigma pour le mélange des gaz; additivité ?!}
  END;
ELSE WRITELN('% d' O2 = 0 et % d' CH4 = 0 -- Pyrolyse');
END;

CLRSCR;
GOTOXY(10,10);
WRITE('erreur maximale admise pour GHCB (p.ex.: 0.01) = '); {erreur admise lors de l'itération}
READLN(emax);
GOTOXY(10,12);
WRITE('erreur maximale admise pour Tau (p.ex.: 0.01) = '); {erreur admise lors de l'itération}
READLN(emax1);
CLRSCR;
GOTOXY(10,10);
WRITE('Masse d' HCB engagée en g = ');
READLN(masseHCB);
GOTOXY(10,12);
WRITE('Intervalle de temps dt en s = ');
READLN(dt);
GOTOXY(10,14);
WRITE('Température de réaction en K = ');
READLN(T_reac);
CLRSCR;
GOTOXY(10,6); WRITELN ('Réacteur utilisé: 1 = droit');
GOTOXY(10,8); WRITELN ('          2 = rétréci droit');
GOTOXY(10,10); WRITELN ('          3 = 6 spires'); WRITELN;
GOTOXY(10,12); WRITELN ('          4 = 20 spires'); WRITELN;
READLN (typev);
CASE typev OF
  1: Vol_reac:=(2.8/2)*(2.8/2)*Pi*20; {Vol du réacteur droit en cm3 dans la zone de réaction!}
  2: Vol_reac:=(0.6/2)*(0.6/2)*Pi*20; {Vol du réacteur rétréci droit en cm3}
  3: Vol_reac:=(0.6/2)*(0.6/2)*Pi*20*1.8; {Vol du réacteur à 6 spires en cm3; 1,8* rétréci droit!}
  4: Vol_reac:=(0.6/2)*(0.6/2)*Pi*20*6; {Vol du réacteur à 20 spires en cm3; 6* rétréci droit!}
END;

GOTOXY(10,16); WRITELN ('Position de la nacelle: 1 = 16cm');
GOTOXY(10,18); WRITELN ('          2 = 6cm');
READLN (pos_na);

CASE pos_na OF
  1: BEGIN {pos. 16cm}
      temfus:= -0.4258 + 38.456*masseHCB - 14.404*masseHCB*masseHCB;
      T_ini_gaz:=268;      {T initiale en °C, regression}
    END;

```

```

2: BEGIN      {pos. 6cm; durée de fusion en fonction de la masse}
  temfus:= 0.126 + 176.21*masseHCB - 638.35*exp(2*ln(masseHCB))
           + 1250.24*exp(3*ln(masseHCB)) - 1169.99*exp(4*ln(masseHCB))
           + 413.78*exp(5*ln(masseHCB));      {regression d'ordre 5}
  T_ini_gaz:=241;      {T initiale en °C, regression}
END;
END;
temfus:= ROUND(temfus);      {durée de la fusion en s}
CLRSCR;
WRITE('OUTPUT:');WRITELN(' ');WRITELN('-----');WRITELN(' ');
fichtext; {***** Résultats écrits dans un fichier de text *****}

temtot:=0;
tem:=0;
i:=0;
massevap:=0;
masserest:=0;
Phihcb[0]:=0;
help:=1;

REPEAT
i:= i + 1;      {indice de ARRAY}
temtot:=temtot + dt;      {compteur du temps}
tem:=tem + dt;      {temps en s}
IF(tem<=temfus) AND (help=1) THEN
  BEGIN
  Tliq:=Tf;
  T_ini_gaz:=Tgaz-273;

  CASE pos_na OF
  1: BEGIN {pos. 16cm}
    Tgaz:=0.7999*tem + 253.3 + 273;      {regression linéaire pendant fusion}
    END;

  2: BEGIN {pos. 6cm}
    Tgaz:=0.6153846*tem + 233 + 273;      {regression linéaire pendant fusion}
    END;
  END;
END
ELSE
BEGIN
IF (help=1) THEN tem:=dt;
help:=2;

CASE pos_na OF
1: BEGIN {pos. 16cm}
  Tliq:= 273 + 231.92 + 4.22819*tem - 0.1403*exp(2*ln(tem))
        + 0.25208e-2*exp(3*ln(tem)) -0.21556e-4*exp(4*ln(tem))
        + 0.6907e-7*exp(5*ln(tem));      {Tliq en K; regression 50 pour Tliq>Tfusion}

  Tgaz:= 273 + T_ini_gaz + 1.12778*tem - 0.01063*exp(2*ln(tem))
        + 0.485616e-4*exp(3*ln(tem)) - 0.68277e-7*exp(4*ln(tem))
        + 0.3989e-10*exp(5*ln(tem));      {Tgaz en K; regression pour Tgaz>Tfusion}
  IF (Tliq >= Tebu) THEN Tliq:=Tebu;

```

```

IF (Tliq >= Tgaz) THEN Tgaz:=Tliq;           {problème de regression, masses faibles!}
IF (Tgaz >= 273 + 340) THEN Tgaz:=273 + 340;
END;

2: BEGIN {pos. 6cm}
  Tliq:= 273 + 229 + 0.616334*tem - 0.483753e-2*exp(2*ln(tem))
        + 0.191953e-4*exp(3*ln(tem)) - 0.358609e-7*exp(4*ln(tem))
        + 0.2508901e-10*exp(5*ln(tem));      {Tliq en K; regression MA73 Tliq>Tfusion}

  Tgaz:= 273 + T_ini_gaz + 0.6572287*tem - 0.506033e-2*exp(2*ln(tem))
        + 0.193758e-4*exp(3*ln(tem)) - 0.353993e-7*exp(4*ln(tem))
        + 0.245643e-10*exp(5*ln(tem));      {Tgaz en K; regression MA77 pour Tgaz>Tfusion}
  IF (Tliq >= Tebu) THEN Tliq:=Tebu;
  IF (Tliq >= Tgaz) THEN Tgaz:=Tliq; {problème de regression, masses faibles!}
  IF (Tgaz >= 273 + 271) THEN Tgaz:=273 + 271;
  END;
END;
END;

rhov:=Patm/(R*Tgaz)*Mv*1000;                {rho du gaz vecteur en g/m3}
rhoh:=Patm/(R*Tgaz)*Mhcb*1000;             {rho de l'HCb gazeux en g/m3}

coeffdif;      {Procédure}
Tensvap;       {Procédure}
Hauteur;       {Procédure}

Yx0:=Csat*Mhcb/(Csat*(Mhcb-Mv)+rhov);
Phiv:=Debitv/3600*Mv/24.05;                {flux de gaz vecteur en g/s à 20°C}
h:=hnacel - hliq; {en m}

n:=0;

  {***** NEWTON-RAPHSON-Itération *****}

  REPEAT

    Ghcb:=x0;

    yxh:= Ghcb*A/(Ghcb*A + Phiv);
    yxhd:= Phiv*A/exp(2*ln(Ghcb*A + Phiv));

    xx:=F(x0);
    yy:=Fd(x0);
    x1:=x0 - xx/yy;

    error:=ABS(x1-x0);
    x0:=x1;
    n:=n+1;
    {WRITELN('Error itération =',error);}
  UNTIL (error < emax) or (n > 100);

  IF n > 100 THEN WRITELN('Non convergence');

  Phihcb[i]:= Ghcb * A * 1000*60; {flux d'HCb en mg/min}

```



```

massevap:= massevap + (Phihcb[i]+Phihcb[i-1])/1000/60*dt/2;      {de mg/min en g/s * dt}
flmolHCB:= Phihcb[i]/1000/60/Mhcb;                                {mol d'HCB par s}

Tauxconversion; {Procédure}

mology:= Patm*debitv/(R*293)/3600*pourcentO2/100;              {mol/s d'O2}
help1 := 1;
IF(pourcentO2 < 1.e-10) THEN help1 := 0
ELSE
  richesseO2:=(flmolHCB/mology)/rappstoeO2;    {F/O réel / F/O stoechiom.}
                                               {C6Cl6 + 6 O2 --- 6 CO2 + 3 Cl2}
  help2 := 1;

IF(pourcentCH4 < 1.e-10) THEN help2 := 0
ELSE
BEGIN
  molCH4:= Patm*debitv/(R*293)/3600*pourcentCH4/100;          {mol/s de CH4}
  richesseCH4:=(flmolHCB/molCH4)/rappstoeCH4;                  {F/O réel / F/O stoechiom.}
                                                             {2 C6Cl6 + 3 CH4 --- 12 HCl + 15 C: hypothétique!}
END;

{WRITELN (genfich,temtot:7:1,' ',tau_conv:6:3,' ', tau_tot:6:3,' ',massevap:8:2);} {,'
',Phihcb[i]:8:2);}
{WRITELN (genfich,temtot:7:1,' ',temps_sej:6:3);} {Tliq:7:2,' ',Tgaz:7:2);} {Phihcb[i]:8:2);}
{WRITELN (genfich,temtot:7:1,' ',tau_conv:6:3,' ', tau_tot:6:3,' ', Phihcb[i]:8:2,' ',
Tgaz:7:2,' ',Tliq:7:2,' ',h:7:4,' ',D12:9:6,' ',temps_sej:6:3);}
{WRITELN (lst,temtot,' ', Tliq,' ', Phihcb[i],' ', massevap);}
{WRITELN (genfich,temtot:7:1,' ',flmolHCB:6:3);} {richesseO2:6:2);} {,' ',richesseCH4:6:2,'
',tau_conv:7:3);}
WRITELN (genfich,temtot:7:1,' ',temps_sej:6:3,' ',Phihcb[i]:8:2);

IF (keypressed) THEN EXIT;      {arrêter le calcul}
UNTIL (massevap >= masseHCB);
IF(help1 = 0) THEN WRITELN('RichesseO2 infinie');
IF(help2 = 0) THEN WRITELN('RichesseCH4 infinie');
READLN;
CLOSE (genfich);
END.

```

Annexe IV

Dosage de l'HCB

Méthodes chromatographiques utilisées pour quantifier l'HCB restant

I. Méthode par étalon externe (exemple: tubes scellés)

A l'aide du chromatographe en phase gazeuse (HP5890) équipé d'un détecteur à capture d'électrons nous avons pu doser le taux d'HCB non dégradé dans les ampoules scellées.

Les tubes ouverts à l'aide d'un couteau à verre ont été rincés trois fois de suite avec 10 ml de toluène pur afin de mettre en solution l'HCB restant. Les dilutions des liquides obtenus ont été faites de telle manière à ce que leur concentration en HCB se situe dans la gamme des solutions étalons, à savoir entre $14,66 \times 10^{-7}$ mole/l (point D) jusqu'à $14,66 \times 10^{-6}$ mole/l (point A). La droite d'étalonnage utilisée pour le dosage est la suivante:

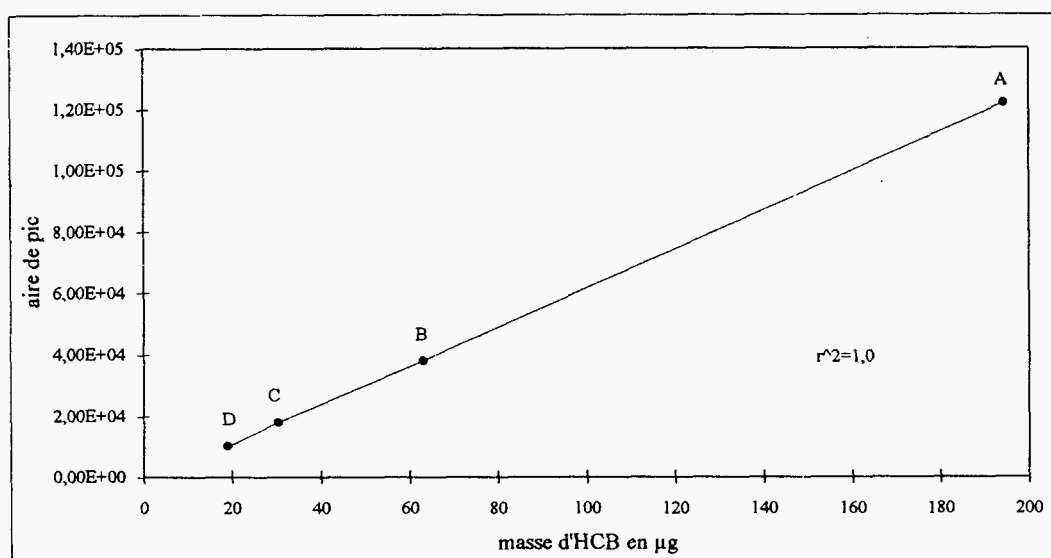


Figure A.5: Courbe d'étalonnage pour le dosage d'HCB par GC (ECD)

Les conditions chromatographiques sont:

température de l'injecteur:	250°C
température du détecteur:	250°C
programmation du four:	180°C (isotherme)
débit dans la colonne (12QC3/BP10):	2,4 ml/min (N ₂)
débit de fuite:	61,2 ml/min
purge du septum:	2,8 ml/min
rapport split (fuite/colonne):	26,5.

Les résultats des essais de dégradation figurent dans le tableau suivant:

Tableau A.1: Résultats du dosage de l'HCB pour les essais de pyrolyse en tube scellé (essai préliminaire (987°C, 32 min) et série à 5 min)

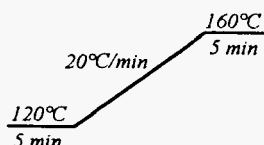
Température de consigne (°C)	Température dans le tube (°C)	Temps de séjour (min)	Masse d'HCB engagée (mg)	Masse d'HCB restante (mg)	Taux de conversion (%)
1015	987	32	7,5	0,44	99,99
1015	987	5	7,3	0,424	94,2
915	887	5	7,0	3,49	50,02
865	840	5	7,4	5,64	23,65
815	791	5	7,1	6,206	12,59
765	741	5	7,0	6,5	6,35

Tableau A.2: Série d'essais de pyrolyse en tube scellé à température fixe - comparaison avec la théorie (calcul du taux de conversion à base de la cinétique développée pour la décomposition en tube scellé)

Température de consigne (°C)	Température dans le tube (°C)	Temps de séjour (min)	Masse d'HCB engagée (mg)	Taux de conversion exp. (%)	Taux de conversion théor. (%)
915	887	6,1	6,2	54,9	57
915	887	9	7,6	61,9	71,2
915	887	15	7,0	76,8	87,5
915	887	40	6,3	93,5	99,6

II. Méthode par standard interne

Le chromatographe et la colonne capillaire sont les mêmes que pour la première méthode, excepté la programmation en température du four, qui est la suivante:



Comme standard interne nous avons choisi le 2,5-dichlorophénol, car il possède une structure aromatique suffisamment différente de celle de l'HCB pour que l'on puisse s'attendre à une bonne séparation des deux produits.

Il s'agit de

- 1) préparer une solution de calibration contenant le standard interne et le composé à doser en concentrations connues de même ordre de grandeur,
- 2) déterminer un facteur relatif de réponse RF_i en faisant des séries d'injections de la solution de calibration:

$$RF_i = \frac{\text{aire pic stand. int.} \cdot \text{quantité de } i \text{ en mg dans la solut.}}{\text{aire pic } i \cdot \text{quantité de stand. int. en mg dans la solut.}}$$

(d'une injection à l'autre le facteur ne devrait pas varier de plus que 5 - 10%)

- 3) ajouter une quantité bien définie du standard interne (même ordre de grandeur que la concentration expectée du composant i) aux solutions à concentration inconnue du composant i),
- 4) quantifier i de la façon suivante:

$$\text{quantité du composant } i \text{ recherché en mg} = \frac{\text{aire pic } i \cdot \text{quantité de stand. int. en mg dans la solut.} \cdot RF_i}{\text{aire pic stand. int.}}$$

Après chaque changement de paramètres au niveau du chromatographe (débits de colonne, de fuite ou d'appoint, ou d'autres), le facteur relatif de reponse doit être vérifié.

Le graphe suivant montre un chromatogramme type de deux solutions contenant le standard interne et l'HCB:

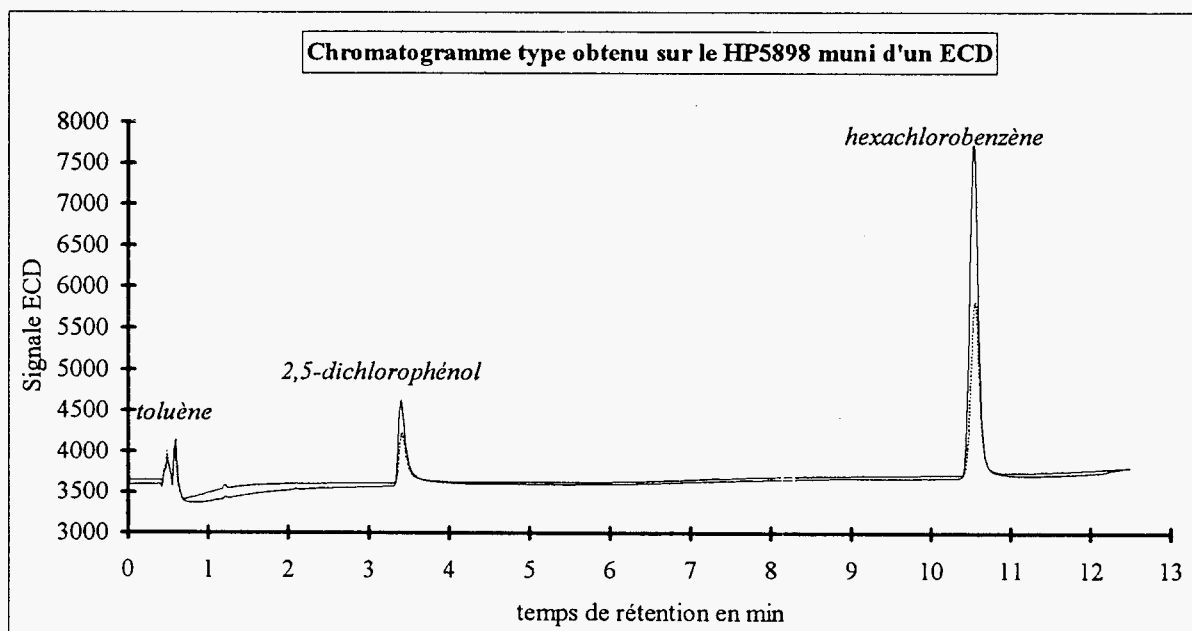


Figure A.6: Superposition de deux chromatogrammes types de solutions de toluène contenant le standard interne et l'HCB à doser (provenance: solutions des résidus obtenus en tube scellé; quantités injectées: 0,7 et 1 μ l)

Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

Méthode pour identifier des molécules par fragmentation caractéristique

Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes dans l'échantillon.

Les différentes espèces contenues dans le mélange de l'échantillon liquide ou gazeux sont séparées en traversant la colonne capillaire du *chromatographe* avant d'être transférées, l'une après l'autre, par l'intermédiaire de l'*interface* chauffée dans la *chambre d'ionisation* du spectromètre de masse. Dans cette enceinte les composants passent à l'état gazeux par effet du vide poussé ($<10^4$ Pa) et sont ionisés par l'un des procédés existants. Ces ions, créés dans un état excité, disposent d'un excédent d'énergie qui suffit à provoquer presque immédiatement la fragmentation caractéristique de bon nombre d'entre eux. Après avoir traversé la zone de *focalisation* et d'*accélération*, où l'effet d'un champ électrique accroît leur énergie cinétique, les ions sont dirigés vers le dispositif de *séparation*. Ils sont alors triés suivant leur rapport masse/charge au moyen de combinaisons variées de champs électriques et magnétiques; c'est surtout le séparateur par lequel se distinguent les types de spectromètres. Après séparation, les ions sont recueillis par un *détecteur* sensible aux charges électriques transportées. Finalement, le *traitement électronique* informatisé du signal provenant du détecteur conduit au courant ionique total et au spectre de masse ("spectre-bâtons").

L'appareil disponible au laboratoire GRE est un DELSI-NERMAG R10-10C muni d'une chambre d'ionisation par impact électronique sur l'échantillon; les électrons obtenus par effet thermoélectronique du filament de la source sont généralement accélérés par un potentiel de 70V¹.

L'appareil est équipé d'un séparateur à filtre quadrupolaire. Comme le montrent les schémas suivant le filtre est composé de quatre barres conductrices de quelques décimètres de longueur, raccordées électriquement deux à deux, entre lesquelles on crée une différence de potentiel variable, à l'aide de deux sources de tension: l'une en continu, l'autre en alternatif. Les ions pénétrant dans le filtre ne peuvent pas le traverser sauf si les composantes *xyz* de leur vecteur de vitesse correspondent à certaines conditions particulières imposées par les champs électriques hyperboliques régnant dans la partie centrale du filtre. Lorsqu'on parle d'un "balayage de masse" il s'agit en fait d'une variation (en p. exemple 500 ms) des champs électriques du filtre laissant passer à chaque instant seulement un certain type d'ion.

Les ions ainsi triés ayant passé le filtre frappent, après avoir de nouveau été focalisés, une cathode de conversion à l'entrée du détecteur qui libère des électrons, multipliés au fur et à mesure par des dynodes en cascade. Ce courant ionique est mesuré pour donner le signal du spectromètre.

¹D'autres modes d'ionisation sont par exemple l'ionisation chimique ou par plasma.

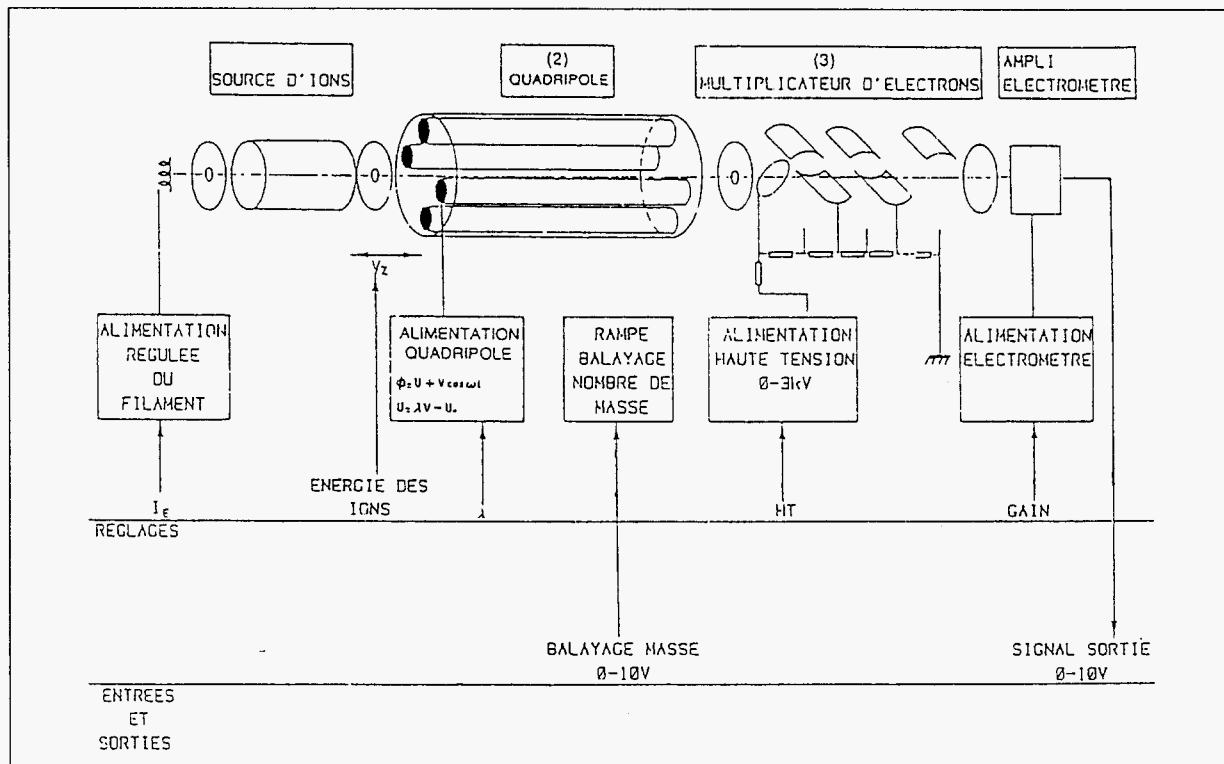


Figure A.7: Schéma de la partie spectromètre du GC/MS DELSI-NERMAG R10-10C

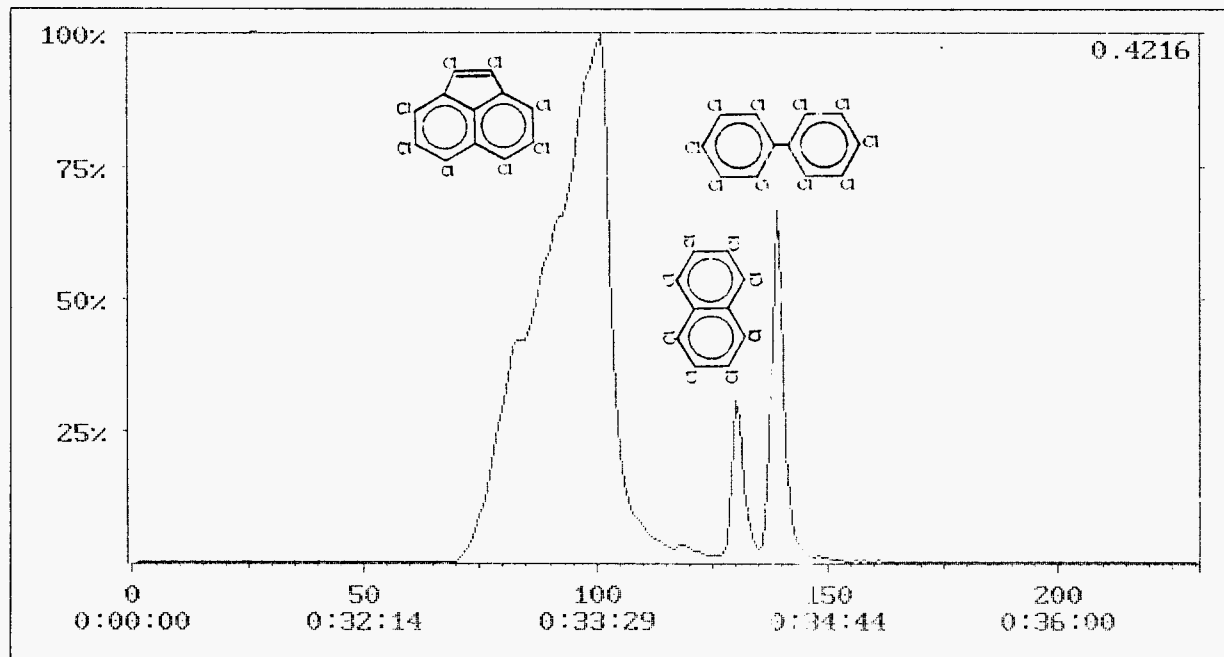


Figure A.8: Partie "fraction lourde" d'un chromatogramme type obtenu avec le GC/MS [signal: courant ionique total; scan: 300-500 uma; scantime: 500 ms; produits: perchloroacénaphthylène, perchloronaphthalène, perchlorobiphényle; pyrolyse oxydante sous air à 1000°C]

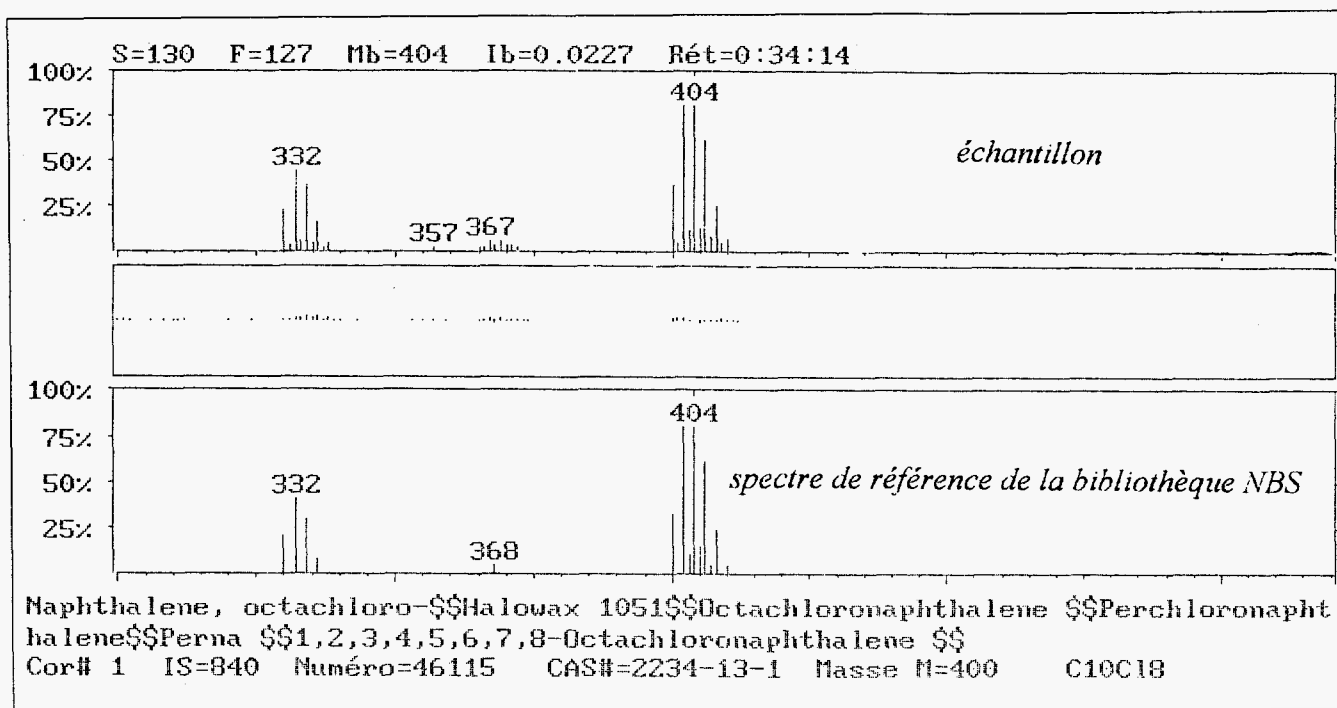


Figure A.9: Spectre de masse (amas isotopiques) du perchloronaphthalène
(cf. chromatogramme précédent)

Synthèse organique du perchloroacénaphthylène

Chloration de l'acénaphthylène

Nous décrivons la synthèse du perchloroacénaphthylène ($C_{12}Cl_8$) par chloration de l'acénaphthylène ($C_{12}H_8$) à l'aide d'un mélange réactif noté B.M.C. (d'après les auteurs BALLESTER, MOLINET ET CASTAÑER). La synthèse se fait en deux étapes en se basant sur le mode opératoire donné par BALLESTER *et al.* (1980, [111]):

- 1) chloration du $C_{12}H_8$ pour former le perchloroacénaphthène ($C_{12}Cl_{10}$) et du $C_{12}Cl_8$,
- 2) déchloration du $C_{12}Cl_{10}$ en $C_{12}Cl_8$.

Les quantités du produit de départ et des réactifs sont choisies 20 fois moins grandes que celles utilisées dans la publication:

- 100 mg de $C_{12}H_8$, [Aldrich, >95%]
- 15 μ l de S_2Cl_2 , [Fluka, >98%, $d(20^\circ C): 1,682$ g/ml]
- 25 mg de $AlCl_3$, [Fluka, >98% (Cl)]
- 8 ml de SO_2Cl_2 , [Fluka, >97%, (Cl)]
- 2 g de $SnCl_2$, [chlorure stanneux anhydre, Fluka purum]

Voilà le mode opératoire que nous avons utilisé:

L'AlCl₃, pesé dans un vase préséché et fermé, est doucement mélangé avec le SO₂Cl₂ dans un ballon de 10 ml. Le SO₂Cl₂ y est ensuite ajouté avant de porter le mélange à ébullition sous agitation pendant quelques minutes dans un bain d'huile chaud (80°C); un reflux droit, équipé d'un piège à CaCl₂ pour empêcher une entrée d'humidité le haut, limite les pertes par évaporation.

Une deuxième solution est préparée entre le C₁₂H₈ et environ 1 ml de SO₂Cl₂; du fait de l'exothermie de la réaction qui se produit, le liquide doit être versé doucement. Cette solution est doucement ajoutée au mélange (refroidi) à travers le reflux, qui est ensuite de nouveau porté à l'ébullition afin de l'homogénéiser.

Réduire le volume initial à environ 1,5 ml par distillation.

Après avoir remis le reflux, laisser bouillir le mélange pendant environ 8 h en gardant le volume constant par ajout de petites quantités de SO₂Cl₂.

Par distillation, le mélange est évaporé à sec (accélééré par tirage sous vide). Aux résidus froids ajouter environs 5 ml d'eau distillée. De plus, ajouter du bicarbonate de soude (NaHCO₃, deux spatules), jusqu'à ce que la formation de gaz s'arrête. Laisser bouillir le liquide pendant une heure.

Ajouter au liquide froid de l'HCl concentré (environ 1 ml; réaction exothermique). La phase aqueuse est extraite 3 fois avec du chloroforme dans une ampoule à décanter. La phase organique est ensuite séchée par ajout de deux cuillères de MgSO₄ pendant 12 heures à l'obscurité.

Une analyse du liquide sur CCM (Kieselgel 60; éluent: cyclo-hexane) met en évidence l'absence du produit de départ. Évaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (masse du résidu: 333 mg, ce qui correspond à peu près à une conversion quantitative du produit de départ; 20 mg des résidus sont dissous dans du CDCl₃ et analysés par la RMN du proton: on ne trouve pratiquement pas d'hydrogènes aromatiques, la chloration est donc efficace).

Laver les résidus avec du CHCl₃ (peu, environ 1 ml); mettre dans un bain chaud pour solubiliser tout; mettre dans la glace pour cristalliser le moins soluble des deux composés. Séparer la phase liquide (orange-rouge) de la phase solide à l'aide d'un filtre Büchner sous vide (rincer 3 fois la phase solide). Évaporation du liquide à sec dans le rotavap: masse du résidu = 186 mg. Masse de la fraction solide Büchner: 137 mg (à priori en grande majorité du C₁₂Cl₁₀, cristaux blancs; laissés de côté).

Les 186 mg sont mis en solution dans 125 ml de CHCl₃ dans un ballon de 150 ml, puis ajouter 1,99 g de SnCl₂ (anhydre). Porter cette solution agitée à l'ébullition avec reflux sous gaz inerte (tirer 3 fois sous vide, purger chaque fois avec de l'Argon provenant d'un ballon en caoutchouc), laisser bouillir pendant 48 h à l'abri de la lumière.

Laver le tout dans une ampoule à décanter (250 ml) avec de l'HCl (1:1; 5 ml d'HCl conc. + 5 ml d'eau distillée) pour dissoudre la phase solide (laver deux fois les deux phases). Sécher la phase organique par ajout de 2 cuillères de MgSO₄ pendant une demi-heure. Évaporer le solvant dans le rotavap. Solubiliser les résidus dans très peu de toluène (meilleure solubilité) à chaud en grattant. Pipeter le liquide dans un cône et évaporer à sec.

Dissoudre dans très peu de toluène et passer le cône à la centrifugeuse: liquide rouge foncé, produit solide orange; décanter. Laver le résidu avec un peu de chloroforme, centrifuger, décanter dans le même récipient (liquide rouge foncé). Récupérer le solide orange en grattant: 51 mg.

L'identité du produit synthétisé a été vérifiée par trois méthodes analytiques différentes:

• Spectre infrarouge

(Perkin-Elmer 157G, pastille KBr, mode: transmission) → pics d'absorbance correspondent à l'incertitude de la mesure près aux valeurs données par BALLESTER.

• Spectre U.V.

(Secomam S1000PC, mono-faisceau, cuve en quartz, trajet optique: 1 cm) → pics d'absorbance correspondent à l'incertitude de la mesure près aux valeurs données par BALLESTER.

- Spectre RMN du liquide

(Bruker MSL 250, RMN du ^{13}C , solution dans du benzène et du chloroforme) → pas de spectre de référence pour le C_{12}Cl_8 , mais le spectre montré ci-dessous comporte, à part le triplet du benzène, 7 pics de résonance correspondant aux 7 carbones différents du perchloroacénaphthylène. Son isomère perchlorobiphénylène, par contre, ne contient seulement que 3 carbones différents:

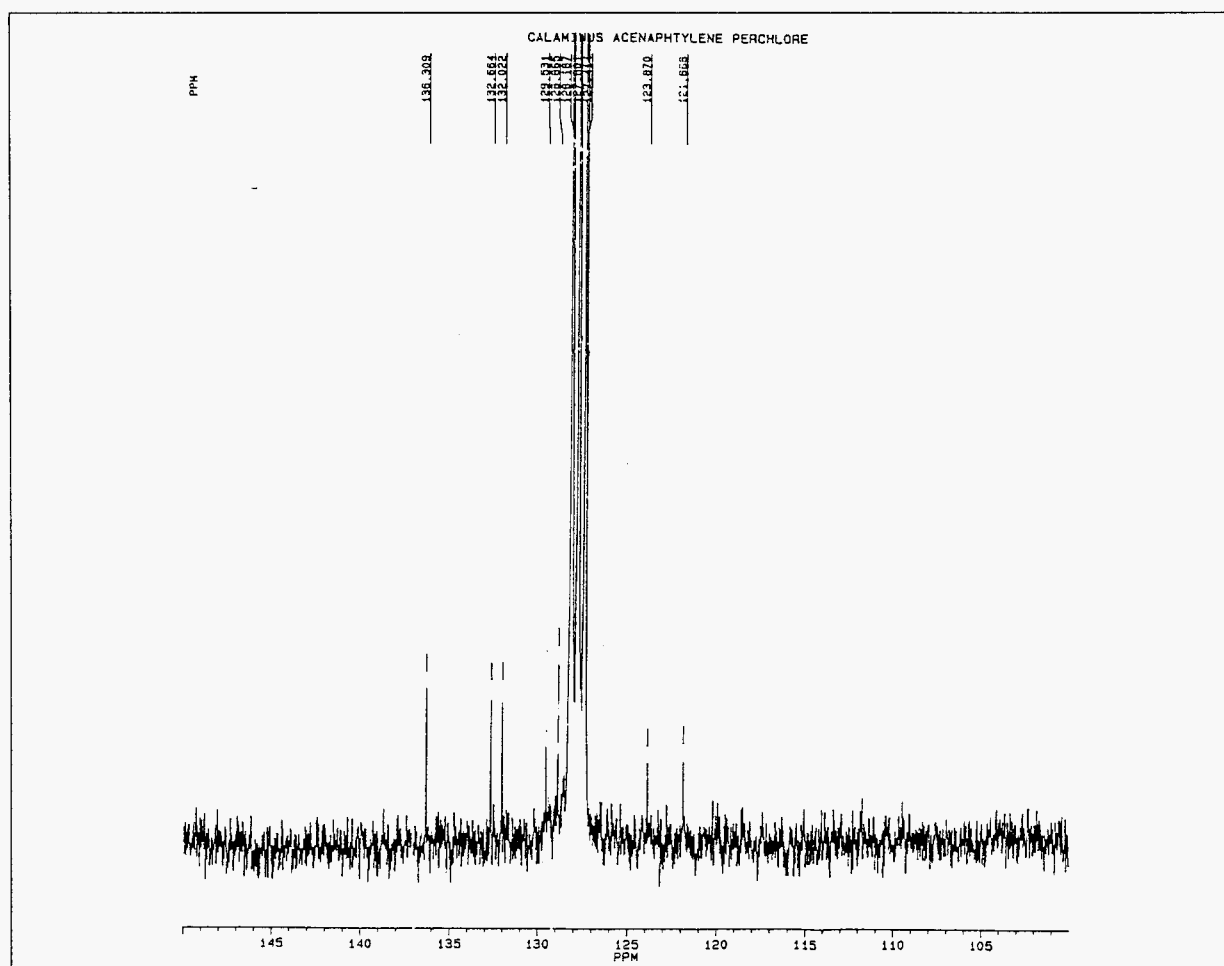
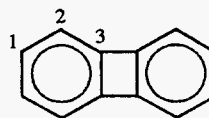
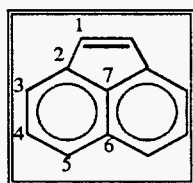


Figure A.10: Spectre RMN ^{13}C du perchloroacénaphthylène synthétisé

Annexe V

La méthode B.E.T

Calcul de la surface spécifique

Le calcul de la surface spécifique d'un corps fait appel à la théorie d'adsorption des molécules gazeuses par les solides, encore appelée théorie B.E.T. du nom des auteurs de la première publication relative à ce sujet (BRUNAUER, EMMET et TELLER 1938). L'adsorption d'azote à 77 K permet la mesure de la surface spécifique de solides méso- et macroporeux¹.

Les hypothèses faites pour l'établissement de l'équation B.E.T. sont:

- adsorption simultanée de zéro à plusieurs couches de molécules de gaz sur une surface d'accès illimité,
- pas d'interactions latérales entre molécules voisines,
- sites d'adsorption énergétiquement identiques.

La quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{avec } 0,05 \leq \frac{P}{P_0} \leq 0,35$$

C : paramètre du B.E.T.

P : pression d'équilibre (ici en mm de Hg)

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à 77 K (760 mm Hg pour l'azote)

V_m : quantité d'adsorbat nécessaire pour obtenir une monocouche (cm³ TPN)

La surface spécifique A [m²/g] est égale à :

$$A = \frac{N_a \cdot \sigma \cdot V_m}{22400}$$

N_a : nombre d'Avogadro

σ : aire de la molécule (16,2 · 10⁻²⁰ m² pour l'azote)

¹D'après les classifications IUPAC:

microporeux - diamètre des pores < 2 nm (adsorption de CO₂)
 mésoporeux - 2 nm < diamètre < 50 nm (adsorption de N₂, BET)
 macroporeux - diamètre > 50 nm (adsorption de N₂, BET)

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite $Y = f(X)$ permettent de déterminer les paramètres V_m et C et donc la surface spécifique A :

$$Y = \frac{P}{V(P_0 - P)} \quad \text{et} \quad X = \frac{P}{P_0}$$

b) Calculs relatifs à notre montage B.E.T.

Schématiquement notre appareillage est constitué d'une rampe de verre de volume donné² et de deux ampoules porte-échantillons. Ces deux ampoules sont plongées dans un Dewar rempli d'azote liquide ; l'installation d'une régulation automatique permet de maintenir constant le niveau d'azote liquide durant toute la manipulation. De plus un bullage d'azote gazeux dans l'azote liquide chasse l'oxygène dissout évitant toute remontée de température. Le volume mort, plus précisément le volume de l'ampoule moins celui de l'échantillon, est déterminé par détente d'hélium dans l'ampoule, en effet du fait de ses propriétés physico-chimiques (notamment taille et polarité) l'hélium ne s'adsorbe pas sur les solides. Ensuite la détermination du volume d'azote adsorbé passe par la connaissance des couples de pression d'azote dans la rampe avant et après détente dans l'ampoule. Les adsorptions successives d'azote sont réalisées par remplissage de la rampe de volume connu puis détente dans l'ampoule contenant l'échantillon. Les pressions avant et après détente sont mesurées grâce à un capteur de type Barocel.

L'appareillage est vérifié régulièrement par la mesure de la surface spécifique d'un noir de carbone étalon. Les surfaces spécifiques mesurées ne s'éloignent jamais plus de 2 à 3 % de la valeur de référence.

Avant chaque mesure les échantillons de suies sont dégazés à une température d'environ 150°C pendant 4 heures sous un vide inférieur à 10^{-3} mm de Hg. Sur la figure A.11 sont représentés les résultats relatifs aux suies étudiées. Pour chaque couple de pression P_1 et P_2 avant et après détente dans la rampe, le volume adsorbé V_{ads} est calculé ainsi que les coordonnées réduites x et y de l'équation B.E.T. Les calculs correspondants sont développés ci-dessous. Les masses de suies engagées étant très faibles (donc les surfaces mesurées très petites) les incréments de pression sont de l'ordre de 5 à 6 mm de Hg. En général quatre points sont suffisants pour déterminer la droite correspondant à l'équation B.E.T. avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,99. Il est nécessaire de connaître le volume mort c'est à dire le volume de l'ampoule moins le volume de l'échantillon. Ceci est réalisé par détente d'hélium dans l'ampoule qui du fait de ses propriétés physico-chimiques n'est pas un gaz adsorbable.

Les calculs permettant d'accéder à ces résultats sont développés ci dessous:

$$nH_1 = \frac{H_1 \cdot V_{rampe}}{R \cdot T_0} \quad n_{rampe} = \frac{H_2 \cdot V_{rampe}}{R \cdot T_0} \quad \text{avec } T_0 = 293 \text{ K}$$

- nH_1 : nombre de moles d'hélium dans la rampe avant détente;
- H_1 : pression d'hélium avant détente dans l'ampoule porte échantillon,
- H_2 : pression d'hélium après détente dans l'ampoule porte échantillon,
- V_{rampe} : volume de la rampe,
- n_{rampe} : nombre de moles d'hélium dans la rampe après détente,
- R : constante des gaz parfaits.

²Le volume de la rampe a été déterminé à 20°C par remplissage de celle ci avec du mercure et du dichlorométhane puis par pesée

Le nombre de moles d'hélium dans l'ampoule n_{mort} équivaut à : $n_{\text{mort}} = n_{H_1} - n_{\text{rampe}}$ et

$$V_{\text{mort}} = \frac{n_{\text{mort}} \cdot R \cdot T}{H_2} \quad \text{avec } T = 77 \text{ K}$$

V_{mort} : volume mort dans l'ampoule où se trouve l'échantillon à 77K

Le même type de calcul fournit le nombre de mole d'azote dans l'ampoule

$$N_1 = \frac{P_1 \cdot V_{\text{rampe}}}{R \cdot T_0} \quad N_{\text{rampe}} = \frac{P_2 \cdot V_{\text{rampe}}}{R \cdot T_0}$$

puis:

$$N_{\text{ech}} = \frac{P_2 \cdot V_{\text{mort}}}{R \cdot T} \quad \text{avec } T = 77 \text{ K}$$

- N_1 : nombre de moles d'azote dans la rampe avant détente,
- P_1 : pression d'azote avant détente dans l'ampoule porte échantillon,
- P_2 : pression d'azote après détente dans l'ampoule porte échantillon,
- N_{rampe} : nombre de moles d'azote dans la rampe après détente,
- N_{ech} : nombre de moles d'azote dans l'ampoule à 77K.

Après la première détente d'azote dans l'ampoule le nombre de mole adsorbé est:

$$N_{\text{ads}} = N_1 - N_{\text{rampe}} - N_{\text{ech}}$$

puis après plusieurs détentes:

$$N_{\text{ads}} = N_1 + N_{\text{ech}}^* + N_{\text{ads}}^* - N_{\text{rampe}} - N_{\text{ech}}$$

- N_{ech}^* : N_{ech} à l'équilibre précédent,
- N_{ads}^* : N_{ads} à l'équilibre précédent.

Connaissant N_{ads} pour chacun des couples de pression P_1 et P_2 le volume d'azote adsorbé V_{ads} est calculé dans les conditions TPN par la loi des gaz parfaits. On peut alors facilement tracer la droite de l'équation B.E.T. puis déterminer C et V_m . La connaissance de ces données nous permet alors la détermination de la surface spécifique.

SUIES SPHERIQUES

H1	292.53	torr
H2	194.19	torr
nH1	1.03E-03	moles
V mort	8.57	ml

	760	torr
V rampe	64.38	ml
t° bain	77	Kelvin

	P1	P2	N1	N rampe	N ech	N ads	V ads	x	y
1	43.21	26.75	1.52E-04	9.42E-05	4.77E-05	1.03E-05	0.23	0.0352	0.1586
1	53.91	44.44	1.90E-04	1.56E-04	7.92E-05	1.21E-05	0.27	0.0585	0.2297
1	67.49	59.67	2.38E-04	2.10E-04	1.06E-04	1.24E-05	0.28	0.0785	0.3056
1	78.19	72.02	2.75E-04	2.54E-04	1.28E-04	1.21E-05	0.27	0.0948	0.3846
1	91.36	84.71	3.22E-04	2.98E-04	1.51E-04	1.29E-05	0.29	0.1115	0.4328
1	0	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.64E-04	3.68	0.0000	0.0000
0	0	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.64E-04	3.68	0.0000	0.0000
0	0	0	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.64E-04	3.68	0.0000	0.0000

n =	7	m ech =	0.0983	gramme
A =	3.90810	Vm =	0.26	cm3
B =	0.00465	S =	1.11	m2
r =	0.99859	S spe =	11.31	m2/g

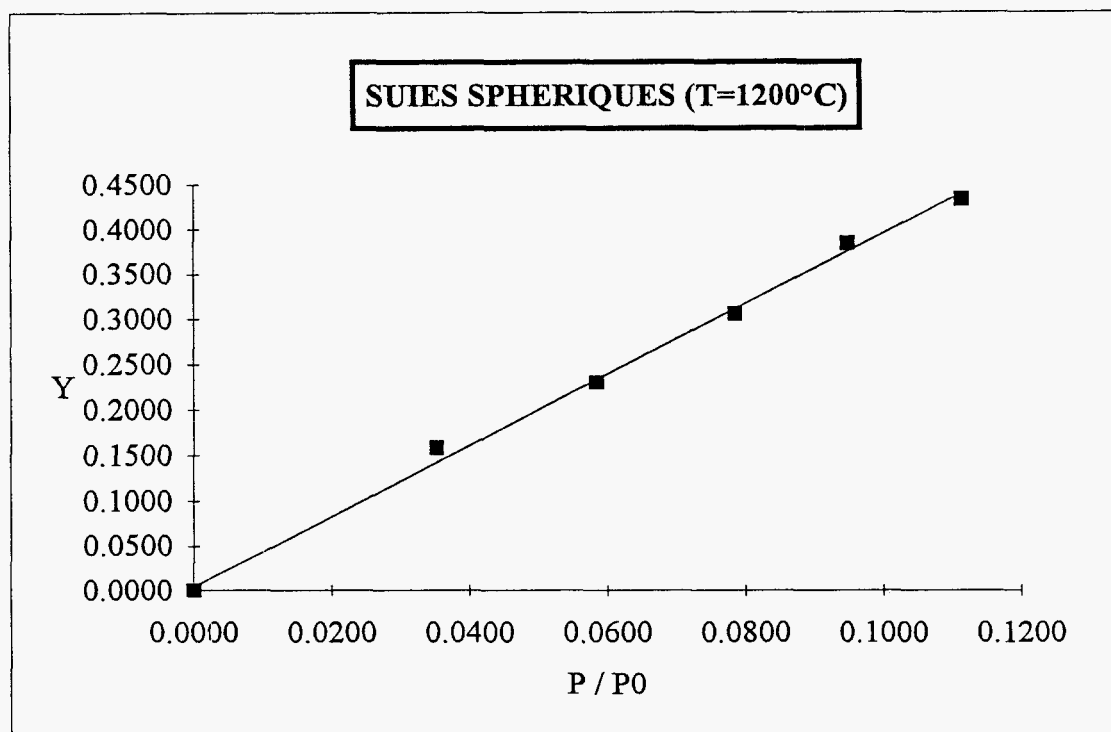


Figure A.11: Exemple d'exploitation des résultats BET

Annexe VI

Spectrométrie de fluorescence X

Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission secondaire des rayons X¹

Cette méthode d'analyse non-destructive exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition de l'échantillon. L'excitation peut être provoquée soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons.

Lorsqu'on irradie un échantillon avec une source de rayons X primaires de grande énergie (de l'ordre de kiloélectronvolt), il apparaît une fluorescence (rayons secondaires) située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents. Cette fluorescence, captée au moyen d'un détecteur approprié, renseigne donc sur la composition élémentaire du produit étudié.

La sensibilité de cette technique permet à cette technique l'analyse d'éléments à l'état de traces jusqu'à des concentrations de l'ordre de quelques ppm (dépendant du type d'appareil et de l'élément recherché).

Ce mode d'analyse, utilisable pour tous les éléments à partir d'un numéro atomique $Z=6$ (carbone), est souvent réalisé sur des échantillons n'ayant subi aucune préparation particulière car le spectre d'émission ne dépend que très peu de la combinaison chimique dans laquelle il se trouve. Il en va autrement pour l'analyse quantitative; certaines précautions doivent en effet être prises pour la préparation de l'état de surface des échantillons. A la limite, les résultats peuvent être aussi précis qu'en absorption ou émission atomique, à condition d'apprécier correctement l'influence de la matrice (le milieu chimique) qui joue ici un rôle très important. L'analyse quantitative se fait en général par comparaison avec des échantillons étalons voisins.

A part le "shifting" induit par le milieu chimique déjà cité, d'autres phénomènes peuvent se traduire par des incertitudes d'identification:

- l'apparition de pics parasites (provenant de réflexions etc.),
- le déplacement des pics (par la dilatation thermique de l'instrument à température non-constante) et
- la résolution insuffisante du spectromètre (qui peut rendre impossible la distinction de raies très voisines).

Le spectre de fluorescence X d'un élément résulte d'un processus en deux stades.

Dans la phase d'excitation, les photons X (dits primaires) provoquent une ionisation interne des atomes qui se traduit, si l'énergie est suffisante, par l'arrachement d'un électron profond, laissant une lacune instable dans la couche qui ne demande qu'à se combler.

¹ [143], [144]

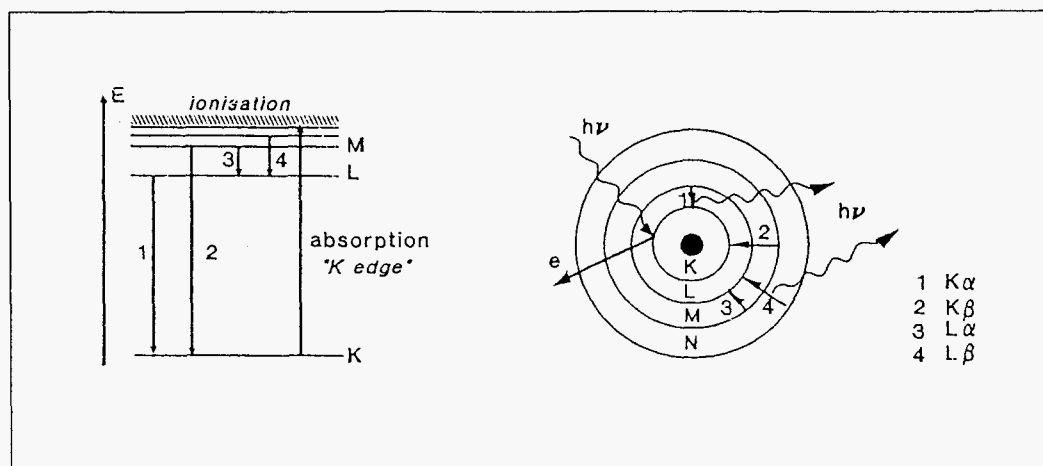


Figure A.12: Schéma simplifié d'un atome montrant l'origine de quelques raies de fluorescence provoquées par impact d'un photon de grande énergie

L'énergie cinétique de chaque photoélectron éjecté d'un atome est égale à la différence d'énergie existant entre celle du photon X incident et celle correspondant au niveau qu'il occupait dans l'atome au repos.

La deuxième phase correspond à la stabilisation de l'atome ionisé. On assiste à une réémission de tout ou une partie de l'énergie emmagasinée au cours de l'excitation. La lacune créée lors de la première phase est suivie d'une réorganisation des électrons qui ramène très vite (10^{-16} s) l'atome à son état fondamental. En désignant par E_1 l'énergie, à l'état initial, de l'électron éjecté et par E_2 l'énergie de l'électron qui prend la place libérée, un photon pourra être émis dont la fréquence ν sera donnée par l'expression:

$$h\nu = |E_2 - E_1|$$

A chaque atome correspond un ensemble de radiations spécifiques, obéissant à des règles de sélection optiques. Pour l'ensemble des éléments, la fluorescence se situe dans une large plage allant de 40 eV à plus de 75 keV (ou de 0,016 à 31 nm en longueur d'onde d'après l'énergie du photon: $E = h \cdot c / \lambda$).

La diffraction des rayons X

Analyse des rayons X diffractés par des structures cristallines²

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier un produit en comparant le spectre ou le cliché des raies obtenu à ceux répertoriés dans des fichiers de référence (ASTM³). Le principe est fondé sur la loi de diffraction de BRAGG:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

² [143]

³ ASTM: American Society for Testing Materials

avec:

- d_{hkl} : distance réticulaire caractéristique d'un réseau cristallin,
- 2θ : angle formé entre les directions des faisceaux incidents et diffractés,
- λ : longueur d'onde des rayons X employés,
- n : nombre entier appelé "ordre de réflexion" de BRAGG (dans notre cas $n=1$)

Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres θ et λ peut être arbitrairement fixé, l'autre est nécessairement variable; le choix du paramètre variable déterminera donc deux groupes principaux de méthodes de diffraction.

Nous avons utilisé les méthodes des poudres (θ variable et λ fixé). On utilise un rayonnement X monochromatique (filtré) et un échantillon polycristallin. En admettant que l'échantillon contienne un très grand nombre de cristallites à orientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de plans (hkl) donnée, sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n .

La figure suivante schématise le montage le plus répandu, type DEBYE-SCHERRER. Un faisceau fin de rayons X monochromatique est limité par un collimateur (1); le rayon transmis est reçu par un puit (2) pour limiter la diffusion parasite. Les cônes de diffraction sont interceptés par un film photographique (3) plié cylindriquement autour l'axe rotatif de la chambre.

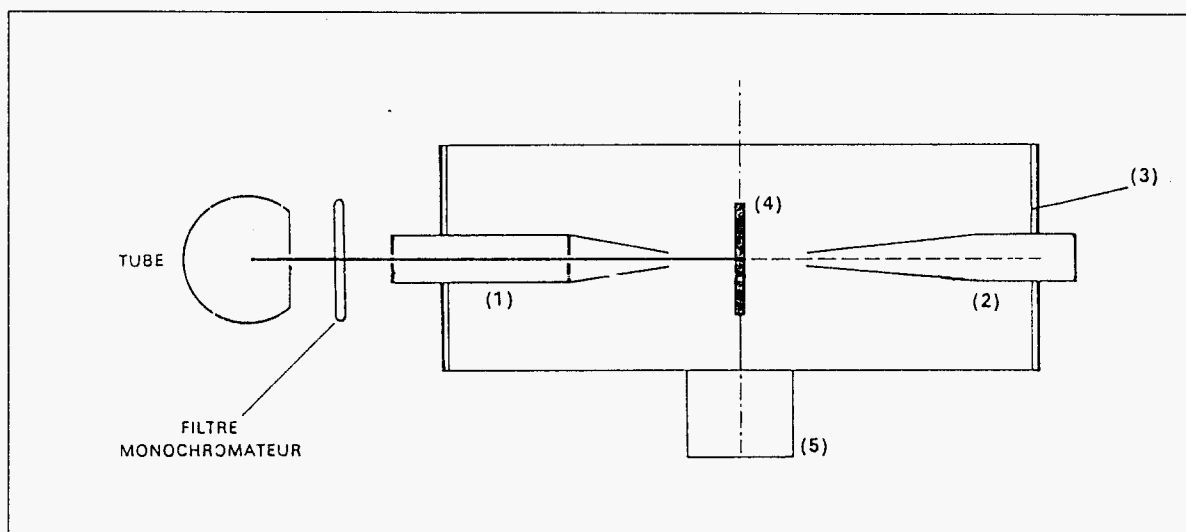


Figure A.13: Schéma d'une chambre DEBYE-SCHERRER (coupe en parallèle à l'axe de rotation); (d'après [143])

Pour simplifier les mesures, la construction de la chambre Debye-Scherrer a été standardisée, le périmètre $2\pi r$ (= longueur du film) étant soit 180 mm, soit 360 mm. La mesure des diamètres des différents raies sur les clichés fournit donc directement la mesure de θ en degrés.

L'échantillon (4) est constitué d'un bâtonnet fin (tube capillaire en verre contenant la poudre broyée polycristalline), disposé suivant l'axe de la chambre. Il est monté sur une tête goniométrique simplifiée permettant son centrage sur l'axe et la rotation autour de cet axe à l'aide d'un moteur (5).

Le tableau A.3 montrent les résultats provenant d'une exploitation d'un cliché obtenu par la méthode décrite. Le tableau A.4 représente une carte cristallographique de référence des fichiers constitués par l'ASTM.

Tableau A.3: Analyse par rayons X des dépôts trouvés à l'intérieur des réacteurs métalliques attaqués par les produits de dégradation de l'HCB (rayons source: Cu-K α ; $\lambda=1,5422$ nm; $n=1$; diffractomètre à compteur PHILIPS PW1130)

diamètre sur cliché (mm)	intensité	2 θ (degré)	θ (degré)	$d_{hkl}=n\lambda/2\sin\theta$ (Å)
136,4	faible	68,2	34,1	1,3752
135	faible	67,5	33,75	1,3877
126	faible-	63	31,5	1,4756
121,6	moyen	60,8	30,4	1,5236
112,3	faible	56,15	28,075	1,6382
105,2	moyen-	52,6	26,3	1,7401
101,8	faible	50,9	25,45	1,7941
100	faible	50	25	1,8243
91,2	faible-	45,6	22,8	1,9895
88,2	faible-	44,1	22,05	2,0537
85	moyen+	42,5	21,25	2,1272
82,5	fort+	41,1	20,55	2,1964
75,5	faible-	37,75	18,875	2,3832
67	faible	33,5	16,75	2,6752
64,7	moyen+	32,35	16,175	2,7676
59,2	fort	29,6	14,8	3,0182
51,3	moyen-	25,65	12,825	3,4473
45	fort	22,5	11,25	3,9520
40,7	moyen+	20,35	10,175	4,3644
32,2	fort-	16,1	8,05	5,5056

Tableau A.4: Carte cristallographique de référence du chlorure de fer hydraté

16-123

d	3.97	5.50	5.33	5.50	FeCl ₂ ·4H ₂ O	★					
I/I ₁	100	85	80	85	Iron(II) Chloride Hydrate						
Rad. FeK α	λ 1.9360	Filter	Dia. 114.6mm		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl	
Cut off	1/I ₁ Photometer	Ref. DeWolff, Techn. Phys. Dienst, Delft, Holland				5.50	85	001	2.197	40	221,222+
Sys. Monoclinic	S.G. P2/a (13) or P2 ₁ /a (14)					5.33	80	110	2.182	40	022
a ₀ 8.517	b ₀ 7.193	c ₀ 5.893	A 1.184	C 0.8192	4.39	30	111	2.129	35	320,401	
α	β 111.16°	γ	Z 2	Dx 1.955	4.36	16	011	2.051	4	210,231	
Ref. Ibid.					3.97	100	200,201	2.042	2	131,411	
ξ a	η b	ζ c	ξ γ	Sign	3.59	2	020	2.022	2	311	
2V	D 1.93	mp	Color		3.48	25	210,211	1.986	4	322,402+	
Ref. Ibid.					3.43	10	111	1.965	<1	122	
					3.27	2	120	1.953	<1	202,203	
					3.01	65	021	1.914	4	410,412	
					2.777	45	201,202	1.886	4	212,213	
					2.726	8	112	1.878	2	113	
					2.663	16	220,221	1.858	2	132	
					2.621	10	311	1.833	20	421	
					2.591	<1	211,212	1.824	2	331	
					2.567	4	012	1.805	2	032	
					2.485	6	310	1.796	6	040	
					2.293	2	130	1.776	2	330,013	
					2.262	6	312	1.739	16	420,422	
					2.232	4	112	Plus 1	line	τ 1.473	

Diffractomètre à poudres

Pour avoir une mesure plus précise des intensités des raies diffractées, une solution consiste à remplacer le film par détecteur, méthode dont la figure A.14 explique le fonctionnement. L'échantillon est plan. La source S de rayons X est placée sur le cercle c du diffractomètre perpendiculairement à son plan. Le plan de référence de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse réglable ω . La fente F d'entrée d'un compteur (F//S) se déplace sur le cercle c à une vitesse 2ω . Lorsque l'échantillon se présente dans l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve en 2θ . Les signaux de réflexions détectés sont enregistrés en fonction de l'angle d'incidence; l'intégration des pics donne accès à leurs intensités.

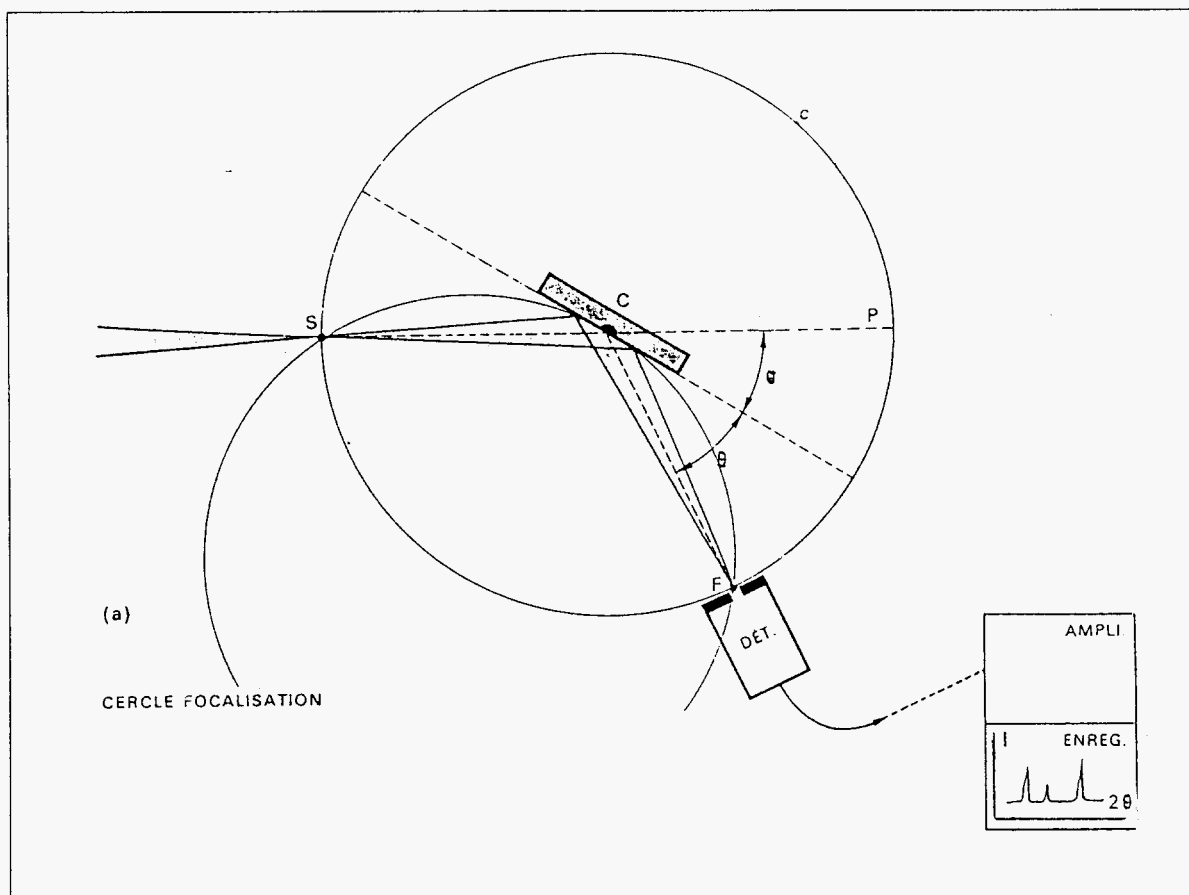


Figure A.14: Principe du diffractomètre à poudres (d'après [143])

Annexe VII

Résonance Magnétique Nucléaire

Analyse structurale spectrométrique des molécules¹

Généralités

La technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est fondée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par certains noyaux atomiques possédant un spin (paramètre vectoriel introduit en mécanique quantique; multiples impairs de 1/2). Placé dans un champ magnétique intense très homogène, il peut y prendre deux orientations: dans l'une son spin est parallèle au champ et de même sens, dans l'autre, il lui est parallèle mais de sens opposé (orientation antiparallèle).

A ces deux orientations sont associées deux niveaux d'énergie quantifiés, le plus bas correspondant à l'orientation parallèle.

Un second champ, environ 10000 fois plus faible que le premier et produit par une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences, oscille dans un plan perpendiculaire au champ principal. L'absorption d'un quantum² par un noyau peut provoquer une transition du niveau inférieur au niveau supérieur si l'intensité du champ magnétique et la fréquence du rayonnement électromagnétique satisfont à une certaine relation. Chaque fois que pour un noyau déterminé présent dans la molécule étudiée, cette relation est satisfaite (cas de la résonance), une partie de l'énergie du rayonnement est absorbée et cette absorption, détectée par un dispositif approprié, se traduit par un pic sur un diagramme.

En général, le champ magnétique extérieur d'un noyau est modifié par l'existence de champs magnétiques divers dus aux mouvements des électrons des atomes et des liaisons. Dépendant de l'environnement de chaque site dans la molécule, des noyaux n'entrent pas tous en résonance pour la même fréquence du rayonnement hertzien (effet du déplacement chimique). Par conséquence, on obtient plusieurs pics en faisant varier la fréquence.

Les noyaux qui peuvent être étudiés

En regardant le nombre de protons et le nombre de nucléons d'un noyau quelconque il est possible de distinguer trois situations générales:

¹[144],[186],[187],[188]; remarquons aussi l'existence d'une technique similaire à la RMN: la Résonance Quadrupolaire Nucléaire (RQN). Cette dernière permet de mesurer les fréquences de résonance (en MHz) d'un noyau (par exemple du chlore) dépendant de la température et de son environnement chimique. On obtient ainsi des informations sur la structure d'une molécule (cf. par exemple: HASHIMOTO, 1972, [191]). Il s'agit d'un moment quadrupolaire électrique, et non pas magnétique.

²La RMN est la seule méthode spectroscopique qui utilise l'absorption de la composante *magnétique* d'un rayonnement électro-magnétique.

Tableau A.5

nombre des nucléons	nombre des protons	nombre quantique du spin I
impair	pair ou impair	1/2, 3/2, 5/2 ...
pair	pair	0
pair	impair	1, 2, 3 ...

Dans le cas où $I = 0$, la règle de quantification implique l'existence d'un seul état d'énergie, dit dégénéré, qu'il y ait un champ magnétique ou non. Ainsi, les noyaux ^{12}C , ^4He , ^{16}O , ^{32}S ne pourront pas être mis en évidence par RMN.

Pour les deux autres catégories, qui regroupe la majorité des noyaux stables, I est positif. On distingue donc pour chaque noyau $2I+1$ états d'énergie (par exemple ^{13}C , ^1H , ^2H , ^{19}F).

La sensibilité varie énormément d'un type de noyau à l'autre. Ainsi, le proton (^1H) ou le fluor sont plus faciles à détecter que le ^{13}C , des milliers de fois moins sensible que le proton par suite de sa faible abondance isotopique et de par sa nature (cf. tableau suivant):

Tableau A.6 (d'après [186])

Isotope	Natural abundance (%)	Spin I ($h/2\pi$)	NMR frequency (MHz) for a 23.5 kG field	Relative ^a sensitivity	Electric ^b Quadrupole moment
^1H	99.98	$\frac{1}{2}$	100.00	1.00	—
^2H	0.016	1	15.35	0.01	0.277
^{10}B	18.83	3	9.305	0.02	11.1
^{11}B	81.17	$\frac{3}{2}$	31.17	0.165	3.55
^{13}C	1.108	$\frac{1}{2}$	25.19	0.016	—
^{14}N	99.63	1	7.22	1.0×10^{-3}	2.0
^{15}N	0.37	$\frac{1}{2}$	10.13	1.0×10^{-3}	—
^{17}O	0.037	$\frac{5}{2}$	13.56	0.03	-0.4
^{19}F	100.00	$\frac{1}{2}$	94.08	0.83	—
^{27}Al	100.00	$\frac{5}{2}$	26.06	0.21	14.9
^{29}Si	4.67	$\frac{1}{2}$	19.86	0.08	—
^{31}P	100.00	$\frac{1}{2}$	40.48	0.07	—
^{33}S	0.74	$\frac{3}{2}$	7.67	2.3×10^{-3}	-6.4
^{35}Cl	75.5	$\frac{3}{2}$	9.80	4.7×10^{-3}	-8.0
^{37}Cl	24.5	$\frac{3}{2}$	8.15	2.7×10^{-3}	-6.2
^{117}Sn	7.67	$\frac{1}{2}$	35.62	0.045	—
^{119}Sn	8.68	$\frac{1}{2}$	37.27	0.052	—
^{195}Pt	33.7	$\frac{1}{2}$	21.50	0.01	—
^{199}Hg	16.9	$\frac{1}{2}$	17.88	5.7×10^{-3}	—
^{203}Tl	29.5	$\frac{1}{2}$	57.14	0.19	—
^{205}Tl	70.5	$\frac{1}{2}$	57.71	0.19	—
^{207}Pb	21.11	$\frac{1}{2}$	20.90	0.01	—

^a At constant field.

^b $\times 10^{-26} \text{ cm}^2$.

Le déplacement chimique

Dans la quasi-généralité des molécules, chaque noyau d'atome se trouve dans un environnement immédiat qui modifie très légèrement la valeur du champ extérieur. Les électrons des liaisons et la nature des atomes voisins créent un faible écran magnétique, représenté par le paramètre σ , nommé la *constante d'écran*.

Toute variation de σ se répercute sur la fréquence de résonance du noyau correspondant (déplacement chimique).

Une perturbation très faible du champ provoque une variation importante de la fréquence de résonance; c'est pourquoi le champ magnétique extérieur doit être extrêmement stable

(stabilisation de la température, réduction des inhomogénéités de champ par placement de l'échantillon dans un tube à paroi mince qui tourne sur lui même).

Les appareils disponibles à l'école de chimie de Mulhouse pour cette étude (type MSL de chez BRUKER) travaillent à *onde pulsée*. Il s'agit d'une méthode simultanée, en ce sens qu'il est possible d'acquérir des renseignements sur toutes les fréquences en même temps à champ magnétique extérieur fixe. L'échantillon est irradié avec une forte impulsion de quelques microsecondes contenant toutes les fréquences du domaine à explorer. On envoie donc une sorte de 'radiation blanche'. A 300 MHz par exemple, il faut, pour irradier tous les protons quel que soit leur environnement, une bande de fréquences recouvrant au moins 6000 Hz.

Pour mieux pouvoir comparer les fréquences de résonances des noyaux obtenues avec différents types d'appareil, on repère les déplacements chimiques dans l'échelle relative $\Delta\nu/\nu$, qui, par nature, est indépendant de l'appareil. A cette fin, on divise l'écart de fréquence $\Delta\nu$ entre chaque signal du composé étudié et le signal unique d'un standard interne servant de référence, par la fréquence propre de l'appareil (ν_{app}). Les valeurs obtenues sont exprimées en parties par million (ppm). Ainsi, pour calculer le déplacement chimique δ_i en ppm correspondant à un signal de fréquence ν_i par rapport à un composé de référence (ν_{ref}), on calcule:

$$\delta_i = (\nu_i - \nu_{ref}) / \nu_{app} \cdot 10^6$$

Le produit de référence généralement utilisé (en RMN du liquide) est le tétraméthylsilane ($\text{SiC}_4\text{H}_{12}$ noté TMS), composé inerte et volatil ($E_b = 27^\circ\text{C}$), qui donne un seul signal pour le proton et le carbone (les douze protons sont équivalents ainsi que les quatre carbones). Il sert d'origine dans l'échelle des déplacements chimiques. Sa fréquence de résonance est inférieure, dans pratiquement tous les cas, au fréquences de résonance des autres composés organiques (échelle δ positive). A droite du spectre se trouvent les noyaux dits 'blindés', dont l'effet d'écran est marqué (signaux à champ fort); la région plus à gauche du spectre correspond au noyaux dits 'déblindés' (signaux à champ faible).

Les interférogrammes obtenu en mode d'onde pulsée représentent les signaux en fonction du temps; les spectres classiques sont obtenus par une transformée de FOURIER (fonction de la fréquence).

Les couplages spin - spin

Les spectres RMN révèlent souvent beaucoup plus de pics que de noyaux ayant des déplacements chimiques différents. Ce phénomène appelé *couplage* résulte de l'influence mutuelle entre les noyaux proches; l'orientation prise dans le champ magnétique par un atome se répercute par l'intermédiaire de ses électrons de liaison jusqu'aux noyaux voisins, sous forme d'un faible déplacement des signaux. L'effet s'atténue très vite avec la distance séparant les atomes concernés. Les couplages entre des noyaux de même type sont dits couplages *homonucléaires* (le plus souvent rencontré avec les atomes d'hydrogène), et ceux entre noyaux de types différents, couplages *hétéronucléaires* (le plus souvent rencontré entre le ^{13}C , le ^{19}F et le ^{31}P avec le proton).

Le phénomène du couplage entre des noyaux portant un spin non nul explique l'apparition de multiplets (doublets, triplets etc) dans le spectre. La *constante de couplage J*, exprimée en Hz sert à désigner les valeurs de couplages entre les noyaux.

La méthode ^{13}C RMN CP/MAS pour l'analyse des solides

Contrairement à l'analyse des solutions, la RMN des solides posent des problèmes spécifiques dus à l'anisotropie, à l'immobilité des molécules et aux temps de relaxation très longues, se traduisant entre autre par l'élargissement des signaux. Ces trois phénomènes peuvent être partiellement supprimés ou compensés par l'application de diverses solutions techniques comme des vitesses de rotations très élevées des spinneurs (des dizaines de kHz par rapport à 20-50 Hz pour les solutions) sous un *Magic Angle* de $54^{\circ}44'$ par rapport à l'axe z du champs magnétique extérieur (Magic Angle Spinning, noté MAS). Si, en plus, la relaxation des atomes ^{13}C est accélérée par l'échange d'énergie avec des protons à des conditions d'excitation très spécifiques (mode de pulsation, *Spin-Lock*, même fréquence de précession du ^{13}C et du ^1H), on parle de la *Cross Polarisation / MAS* (noté CP/MAS). Cette méthode permet normalement d'obtenir des spectres presque aussi bien résolus qu'en RMN du liquide.

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)

Analyse structurale des surfaces - spectrométrie des photoélectrons³

L'interaction des rayonnements avec la matière libère des électrons issus des niveaux atomiques ionisés. A la sortie du matériau irradié, certains de ces électrons possèdent une énergie directement reliée à celle de leur niveau d'origine. Par leur spectrométrie, on peut donc les utiliser pour caractériser les atomes, ainsi que pour mesurer leurs niveaux d'énergie. On obtient de cette façon des renseignements sur l'état de liaison des atomes dans le matériau.

Au moment de leur émission, les électrons ont, en général, une énergie faible et sont très fortement absorbés par la matière. Ceux qui arrivent à sortir de l'échantillon pour être mesurés ne peuvent donc provenir que d'une pellicule superficielle très mince (0 - 5nm (50Å)); la spectrométrie des électrons est donc une méthode d'analyse chimique des surfaces.

L'ESCA utilise l'excitation par rayons X monochromatiques et s'intéresse essentiellement aux photo-électrons, accessoirement aux électrons AUGER.

L'énergie cinétique maximale des photo-électrons quittant un échantillon est représentée par la relation suivante:

$$E_{\max} = h\nu_0 - W_X - e\Phi$$

où $h\nu_0$: énergie du rayonnement X incident,
 W_X : énergie du niveau électronique d'origine (énergie de liaison),
 $e\Phi$: travail d'extraction.

Au niveau de l'appareil, un excellent vide (de l'ordre de 10^{-7} torr) est nécessaire pour limiter la contamination qui gêne l'analyse.

Le rayonnement issu d'un tube à rayons X irradie l'échantillon. Les électrons émis sont focalisés par lentille électronique sur la fente d'entrée d'un spectromètre à secteur magnétique, cylindrique ou sphérique. Les électrons sélectionnés par le spectromètre passent dans la fente de sortie et sont reçus sur un multiplicateur d'électrons. Le signal est amplifié, puis enregistré en fonction du champ dispersif du spectromètre pour fournir le spectre Intensité (Energie) des électrons émis par l'échantillon.

L'échelle d'énergie du spectromètre utilisé pour notre étude a été calibré à l'aide des pics de l'or (Au $4f_{7/2}$) et du cuivre (Cu $2p_{3/2}$), d'énergies de liaison respectives 84,01 eV et 932,70 eV. La valeur de la référence interne (carbone 1s) est la suivante:

$$E_{\text{cin}}(\text{C1s}) = 968,30 \text{ eV} \rightarrow E_{\text{liaison}}(\text{C1s}) = 285,30 \text{ eV}.$$

³cf. [143]

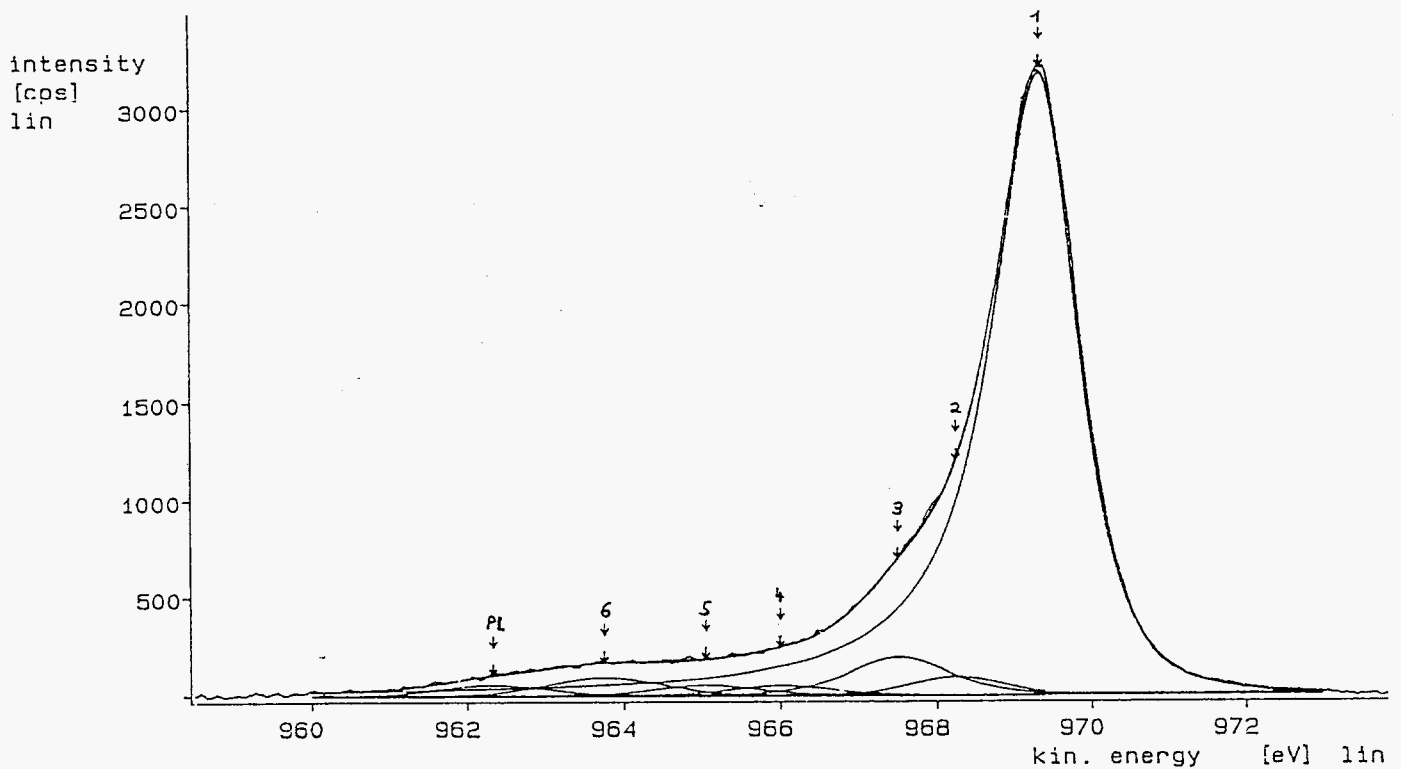


Figure A.15: Signal du carbone obtenu pour les suies sphériques

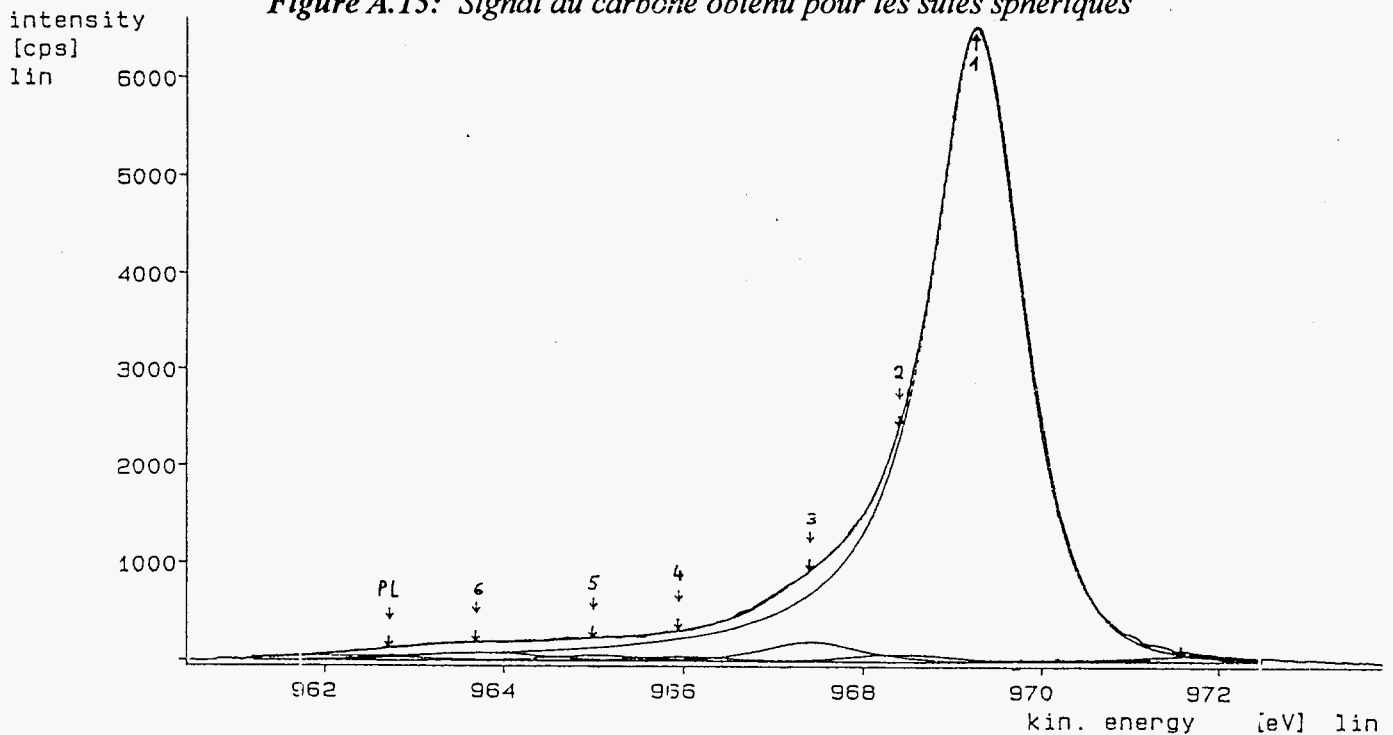


Figure A.16: Signal du carbone obtenu pour le carbone pyrolytique

1 = carbone non-fonctionalisé du type "graphitique"

2 = Csp_2-Cl + contamination avec du carbone aliphatique (hypothèse)

3 = $Csp_3 - Cl$ + carbone simplement lié à l'oxygène [$-\overset{|}{C}OR$] 4 = $Csp_3 - Cl_2$ ou $Csp_3 - Cl$ (aliphatique)

5 = [$\overset{-COR}{\underset{O}{|}{C}}$], où R est C ou H 6 = Satellite de "Shake-up" + CCl_3 (hypothèse)

PL = PLASMON⁴

⁴Satellite de "Shake-up" et PLASMON: effets parasites rencontrés avec l'ESCA

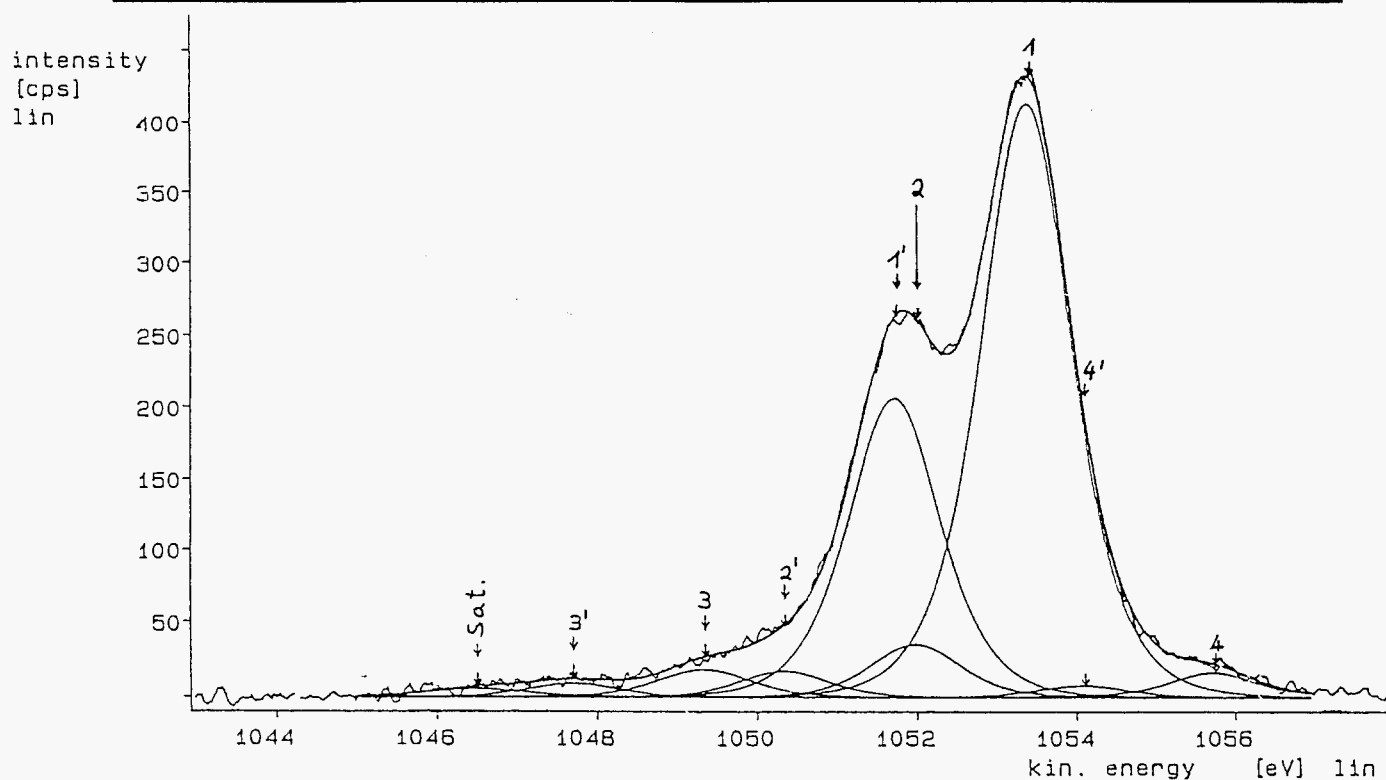


Figure A.17: Signal du chlore obtenu pour les suies sphériques

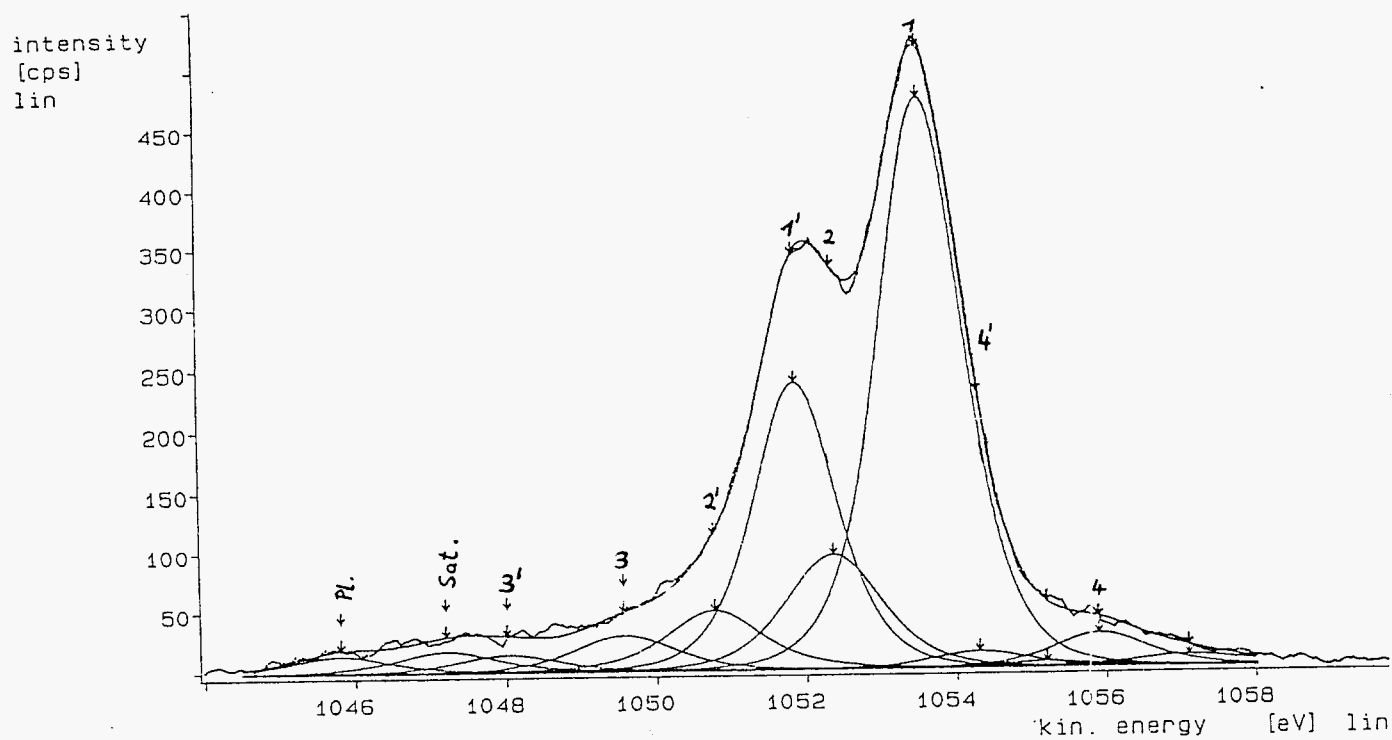


Figure A.18: Signal de référence du chlore (PAPIRER, 1993, [178])⁵

1 = Cl lié à Csp₂ et Csp₃ 2 = CCl₃ (polysubstitué)
 3 = Cl₂ intercalé + ClO₂⁻ (hypothèse) 4 = ionique (Cl⁻)

⁵Ces auteurs ont exposé du noir de carbone à un flux gazeux de N₂/Cl₂/CCl₄ à 450°C pendant plusieurs heures

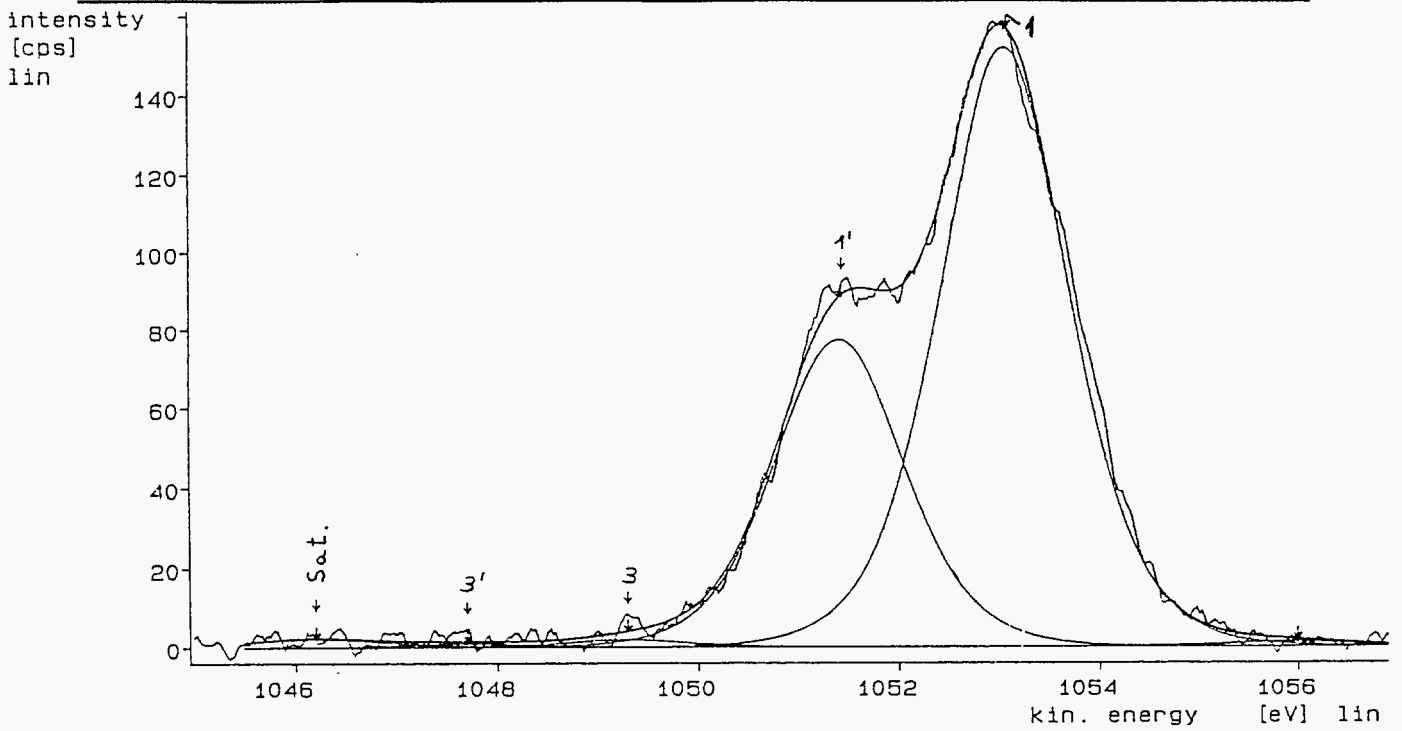


Figure A.19: Signal du chlore obtenu pour le carbone pyrolytique

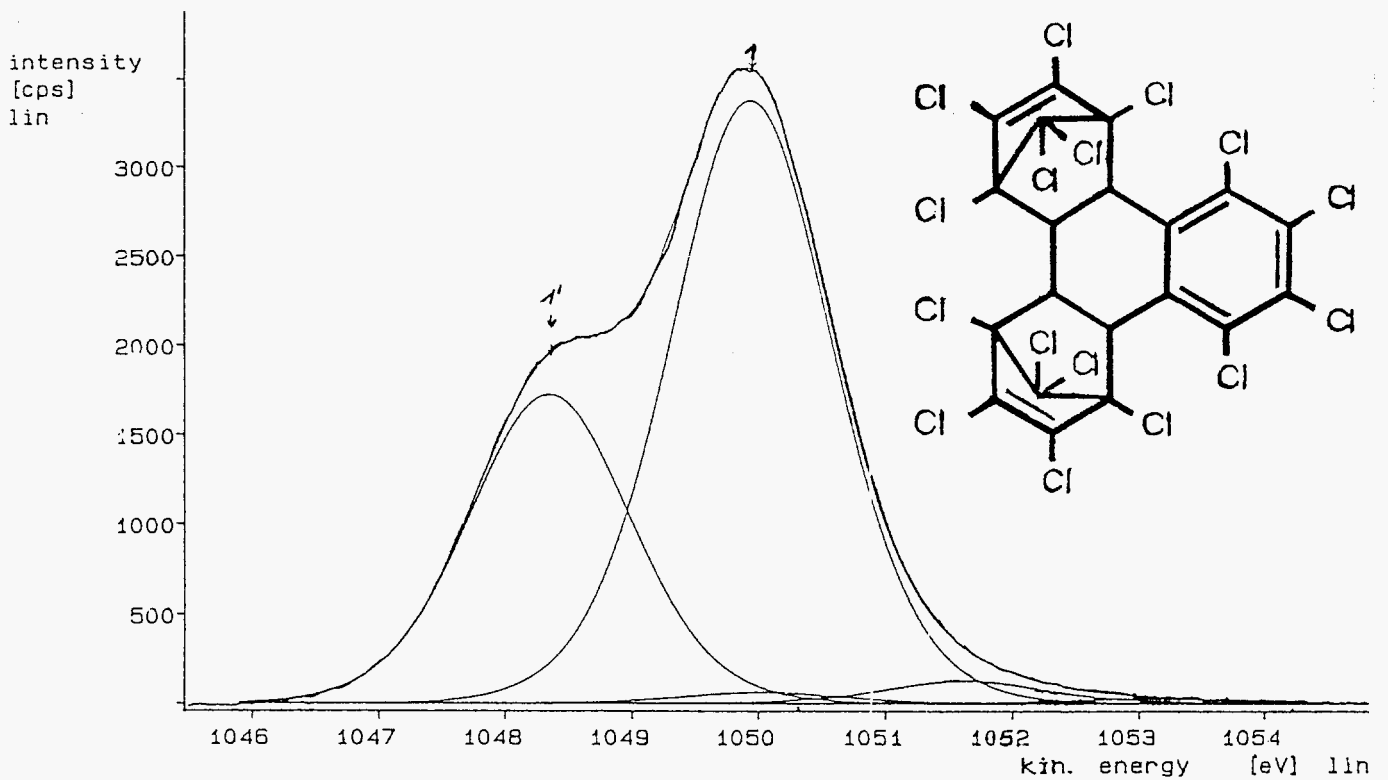


Figure A.20: Signal de référence de chlore d'une molécule aromatique (les valeurs des énergies cinétiques ne sont pas corrigées par rapport à l'effet de charge, d'où le décalage des valeurs absolues en comparaison avec notre échantillon!)

- 1 = Cl lié à Csp² et Csp³
- 3 = Cl₂ intercalé + ClO₂⁻ (hypothèse)

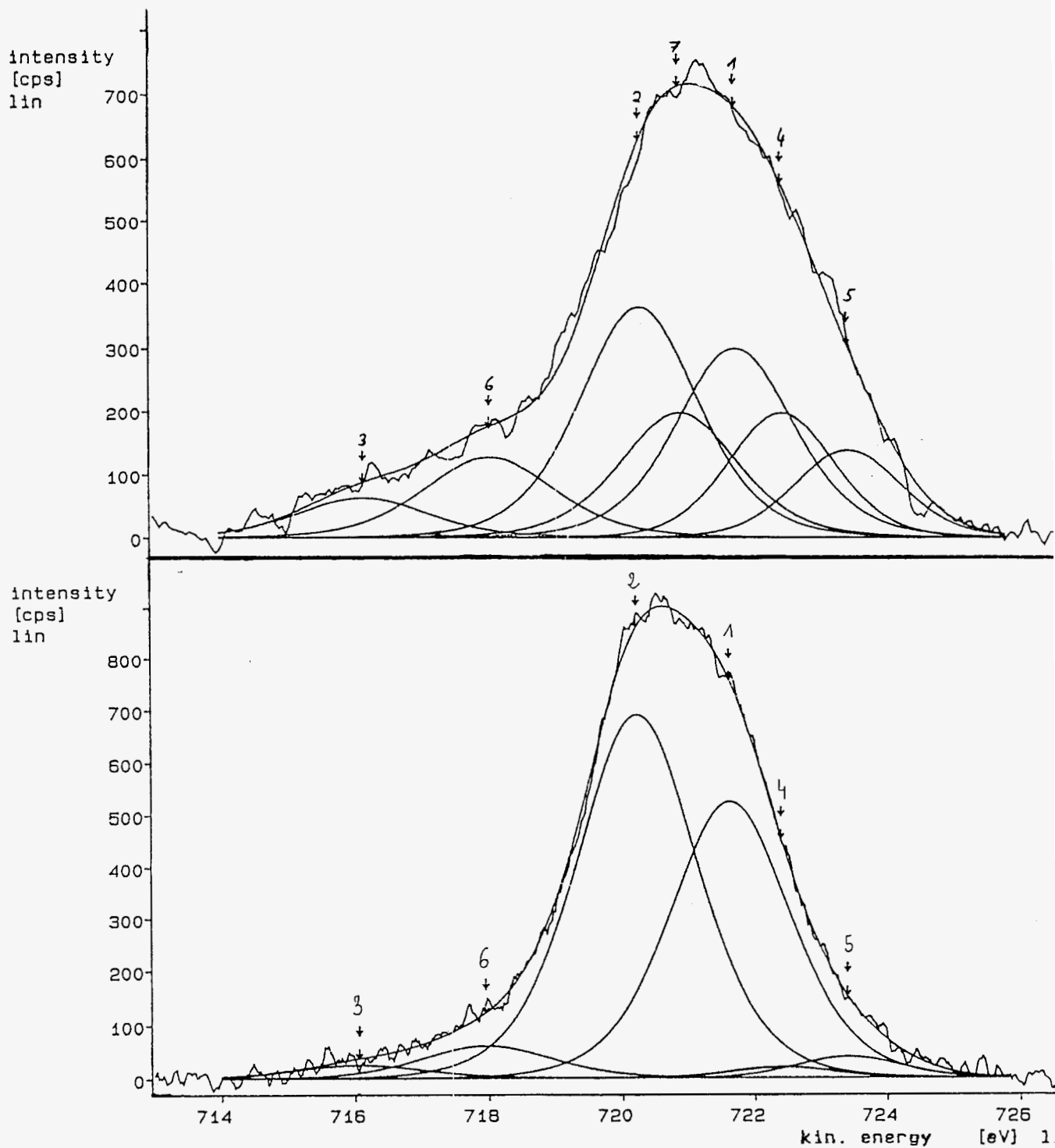


Figure 21: Signal de l'oxygène obtenu pour les suies sphériques (haut)
et pour le carbone pyrolytique (bas)

1 = double-liaison d'oxygène au carbone [$>CO$]

3 = gaz intercalé: CO

5 = O^{2-} (oxydes métalliques du porte échantillon)

7 = COC , [$\begin{array}{c} \text{C-OH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$] (ethers, acides)

2 = C-OH

4 = OH^- (hydroxydes métalliques du porte échantillon)

6 = gaz intercalé: CO_2

Annexe VIII

Analyse Thermogravimétrique

Etude des variations de la masse d'un corps en fonction de la température

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse qui consiste à étudier les variations de la masse d'un corps en fonction de la composition atmosphérique et de la température dans lesquelles il se trouve placé. Cette méthode est très souvent utilisée pour l'étude des réactions gaz-solide, car beaucoup de ces phénomènes hétérogènes se caractérisent par des variations de la masse initiale de l'échantillon.

Nous disposons au laboratoire d'une thermobalance L81 de chez LINSEIS, dont le schéma est détaillé sur la figure suivante:

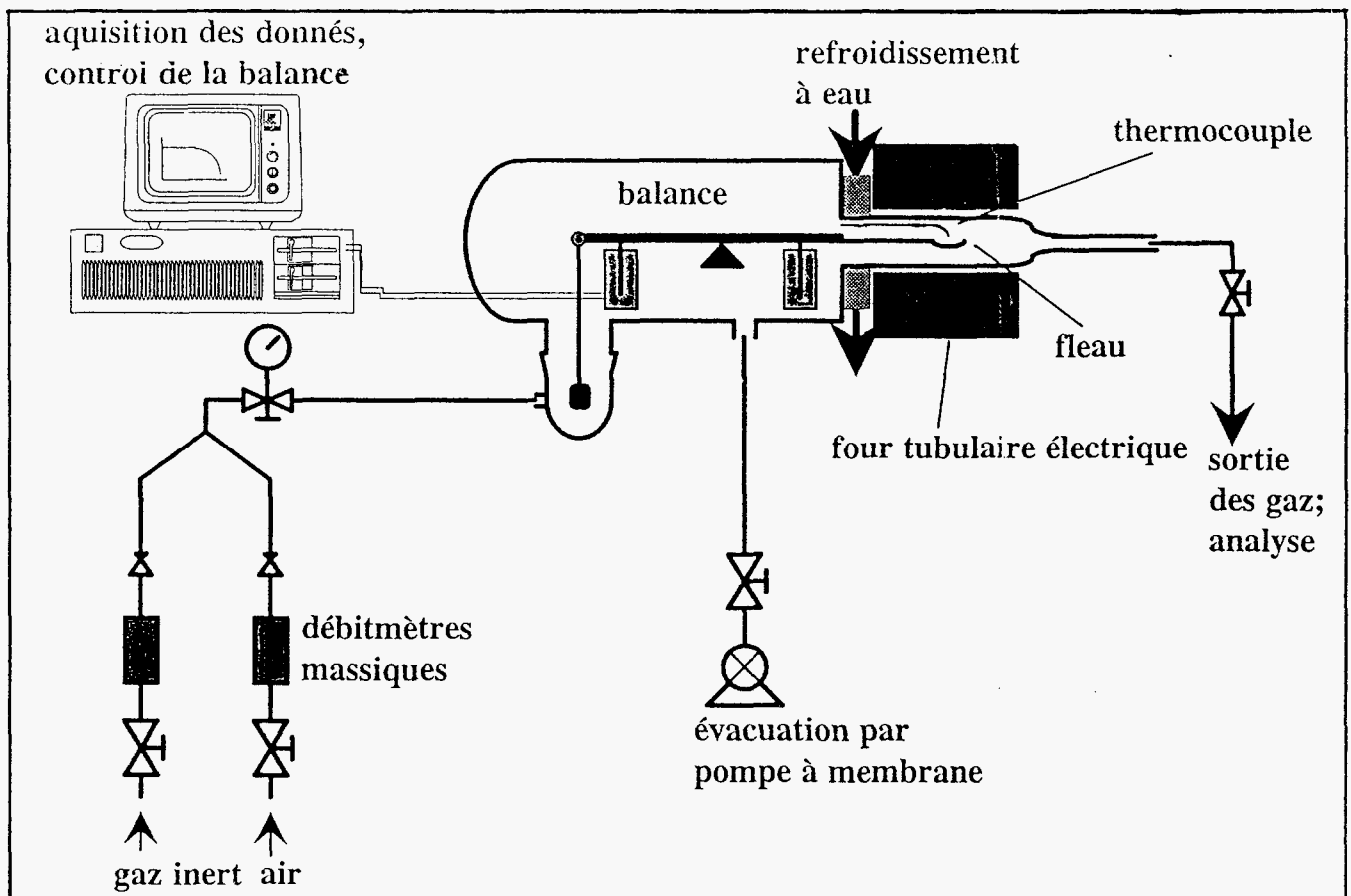


Figure A.22: Schéma du montage ATG (LINSEIS L81)

Elle se compose essentiellement:

- d'une balance électronique à enregistrement continu,
- d'un four électrique et de sa régulation permettant des programmations de température précises,
- d'un dispositif de conditionnement gazeux (balayage, vide primaire ou secondaire),
- d'un ensemble de traitement numérique permettant l'acquisition et le traitement des résultats.

La thermobalance LINSEIS L81 permet d'utiliser deux dispositifs distincts se différenciant par la position verticale et horizontale des fours. Le four vertical est surtout utilisé pour les hautes températures et l'analyse thermique différentielle. Nous avons préféré utiliser le dispositif horizontal et ce pour plusieurs raisons:

- La température maximale de 1000°C est suffisante pour notre étude,
- le fléau étant 2,5 fois plus long, il est plus sensible,
- il permet de travailler avec des vitesses de balayage plus importantes et
- la surface de l'échantillon exposée à l'atmosphère environnante est plus importante et le gaz léche parallèlement celle-ci.

Au cours des essais à température non constante, la variation de la masse volumique du gaz doit être prise en compte: lorsque la température augmente, la masse volumique diminue. Il en résulte que la poussée d'Archimède, exercée par le gaz sur le creuset, diminue; la balance enregistre alors un gain de masse fictif qui fausse les mesures. Pour parer à ce problème, nous avons réalisé des essais "à blanc", en plaçant des masses identiques à celles des divers échantillons à analyser d'un corps inerte (de l'alumine), dans les mêmes conditions de montées en températures. Ceci permet, en même temps, de compenser l'effet de dilatation thermique du fléau.

Il suffit alors de soustraire ces blancs aux divers thermogrammes bruts enregistrés pour obtenir des résultats cohérents.

Annexe IX

Complètement des tables utilisés pour le calcul de la composition à l'équilibre thermodynamique

Programmes THERM et THERGAS¹

A coté des essais d'identification des produits de la pyrolyse simple et oxydante par des moyens analytiques nous avons effectué des calculs avec un logiciel travaillant selon le principe de la minimisation de l'énergie libre à l'équilibre thermodynamique, utilisant pour ceci des méthodes numériques (Newton-Raphson; multiplicateurs de Lagrange).

Selon le deuxième principe de la Thermodynamique, un système fermé et isolé atteint un équilibre dans lequel ses caractéristiques ne changent plus. Pour un système d'espèces chimiques, à une température donnée, la composition ne changera plus à l'équilibre. Les calculs nécessitent la connaissance de trois grandeurs thermodynamiques (capacité calorifique, l'entropie et l'enthalpie) pour toutes les espèces participant à la réaction. Si, pour une de ces espèces, ces valeurs ne se trouvent pas dans les tables utilisées par le programme, il faut les estimer à l'aide des logiciels THERM ou THERGAS utilisant la théorie des groupes de BENSON².

Complètement de la table des données (table de JANAF)

Dans un premier temps nous avons essayé d'ajouter les molécules manquant à la base de données du programme de minimisation. Ces travaux n'ont pas pu être terminés dans le cadre de cette thèse. Par la suite de ce travail il convient d'estimer surtout les données thermodynamiques manquant pour quelques composés lourds mis en évidence dans le quatrième chapitre.

L'introduction des molécules dans THERGAS s'effectue linéairement en respectant une nomenclature précise. L'avantage par rapport à THERM est le fait que la connaissance de la symétrie de la molécule n'est pas indispensable. De plus le logiciel fournit le nombre de symétries externes et le nombre de symétries internes de la molécule. Le produit de ces deux valeurs donne le nombre de symétries total qui peut être utilisé pour THERM.

¹THERM: programme utilisé pour estimer des grandeurs thermodynamiques de radicaux et de molécules en phase gazeuse, reposé sur la théorie de groupes de BENSON; auteur principal: E.R.RITTER, New Jersey IT, 1990.

THERGAS: en principe comparable avec THERM, mais notation d'entrée et algorithme de calcul différents; auteurs: Département de Chimie Physique des Réactions, Université de Nancy

²Cf. aussi une publication récente: N.COHEN, S.W.BENSON: *Estimation of Heats of Formation of Organic Compounds by Additivity Methods*, Chem. Rev. 93, 1993. P.2419-2438.

THERM fait le calcul par additivité de groupes bien que $[C - (Cd)_2 (Cl)_2]$ ne soit pas tabulé dans BENSON (1976, [192]). Les auteurs de THERM ont apparemment réussi à l'estimer eux-mêmes. THERGAS n'a pu faire le calcul que par addition de liaisons, ce qui est très bon pour S° et C_p (aussi bon que pour les groupes), mais beaucoup moins, dans certains cas, pour ΔH_f° .

Comme THERGAS, THERM fait la correction de symétrie sur S° mais, une nouvelle fois, ne fait pas celle de cycle. Cette correction est considérable dans le cas du cyclopropène: 224,78 kJ/mol sur ΔH_f° et 140,64 J/mol/K sur S° (cf. BENSON (1976, [192]), tableau A1).

Concernant la chaleur spécifique, les valeurs ne sont pas tabulées. On peut les estimer faiblement négatives, de l'ordre de -12,55 J/mol/K.

Les valeurs pour l'entropie et la chaleur spécifique sont en accord avec les valeurs calculées par THERGAS mais l'enthalpie de formation est très différente. Concernant l'enthalpie de formation de cette molécule, il nous est difficile de choisir entre les deux valeurs.

 C_5Cl_6 :

ΔH_f° kJ/mol	S° J/mol/K	C_p J/mol/K							
		300	400	500	600	800	1000	1500	
-136,67	323,78	184,05	208,88	217,08	228,09	231,69	233,74		THERM
-33,32	111,43								THERGAS
-111,76									THERM corrigé

THERM fait le calcul par addition des groupes $[Cd - (Cd) (Cl)]$ et $[C - (Cd)_2 (Cl)_2]$ non tabulés. Ils ont été estimés par les auteurs, mais nous ne connaissons pas la validité de cette estimation. La méthode THERGAS utilise pour le calcul l'addition des groupes s'ils sont tabulés ou, sinon, par addition de liaisons. Il ne donne que -33,48 kJ/mol avec correction de cycle. THERM donne $\Delta H_f^\circ = -136,88$ kJ/mol mais, à nouveau, sans faire la correction de cycle, soit +25,11 kJ/mol. Le résultat est, à nouveau, très différent de celui de THERGAS. Il faut se méfier du calcul de THERGAS sur l'enthalpie de formation par addition des liaisons; le résultat de THERM est probablement meilleur.

 C_2Cl_6 :

ΔH_f° kJ/mol	S° J/mol/K	C_p J/mol/K							
		300	400	500	600	800	1000	1500	
-148,18	397,83	136,46	159,77	165,64	166,39	172,33	175,81		THERM
-147,76	397,76	136,88	150,69	160,32	154,08	172,88	176,23		THERGAS

L'accord entre THERM et THERGAS est excellent pour l'entropie et la chaleur spécifique. Une nouvelle fois, le premier n'a pas fait la correction "gauche" Cl-Cl, autour de la liaison carbone-carbone, sur ΔH_f° . En faisant 6 fois la correction de 4,186 kJ/mol on arrive à -148,18 kJ/mol ce qui représente un bon accord avec THERGAS et les deux tables indiquées.

C_3OCl_6 :

ΔH_f° kJ/mol	S° J/mol/K	C_p J/mol/K							
		300	400	500	600	800	1000	1500	
-164,09	-397,79	142,32	156,84	163,54	166,89	172,58	174,55		THERM
-306,41	466,61	147,34							THERGAS

THERGAS fait le calcul par addition de liaisons car le groupe [C - (CO) (Cl)₃] n'est pas tabulé dans le livre de BENSON (1976, [192]). Il faut, à nouveau, se méfier de la valeur de l'enthalpie de formation calculée par cette méthode. Pour l'instant l'écart important entre les entropies ne peut pas être expliqué.

 $C_{12}Cl_{10}$:

ΔH_f° kJ/mol	S° J/mol/K	C_p J/mol/K							
		300	400	500	600	800	1000	1500	
-151,11	722,92	313,95	366,94	403,61	428,64	459,66	471,76		THERM
-44,79	626,64	320,22	428,47	441,87	430,73	465,31	485,15		THERGAS
-56,51	609,9	297,2							THERM corrigé

THERM ne repère qu'un groupe [Cb - Cb] alors qu'il y en a deux; à nouveau, il ne fait pas les 8 corrections "ortho Cl-Cl". Les valeurs corrigées de THERM sont assez voisines des résultats de THERGAS.

De cette étude comparative, nous formulons les remarques suivantes:

- Lors que les groupes sont tabulés, THERGAS est bien supérieure à THERM puisque toutes les corrections sont faites automatiquement (sur ΔH_f , S et C_p : cycle, ortho, cis; sur ΔH_f : gauche; sur S: symétrie interne/externe et isomérisation optique).

- Les calculs obtenus pour l'entropie et les chaleurs spécifiques par la méthode THERGAS peuvent être utilisées sans crainte. Quand à l'enthalpie de formation, les valeurs trouvées peuvent dans certains cas être erronées, par exemple pour des molécules branchées ou possédant des groupements polaires.

Les résultats de calcul obtenus par la méthode THERM (estimation des groupes non tabulés) sont difficilement interprétables car nous ne savons pas comment ont-ils été faits.

Modification des données dans les tables de JANAF

Dans le paragraphe précédent nous avons montré que pour certains groupes, les valeurs calculées par THERM et par THERGAS différaient beaucoup. Dans le cas où aucun critère de choix n'est disponible pour estimer laquelle des deux méthodes est la meilleure, nous avons établi des tests pour les deux groupes de données.

A partir des tables de JANAF, l'enthalpie de formation, l'entropie de formation et la chaleur spécifique des espèces peuvent être connues pour une température donnée. Pour chaque molécule les fonctions thermodynamiques sont exprimées sous les formes suivantes préalablement mentionnées dans le chapitre III, page 107.

On obtient les coefficients a_1 à a_7 (deux fois pour 300-1000K et pour 1000-5000K) en appliquant le programme THERMFIT aux valeurs calculées par THERM et par THERGAS. Le programme prévoit trois types d'ajustement:

- 1) HOE - "Harmonic Oscillator Equation"
- 2) EXP - fonction exponentielle
- 3) WILHOIT - Polynomial

Les ajustements des 11 molécules ont été testés en utilisant le programme NASACOMB qui calcule ΔH_f° , S° et C_p en fonction de la température avec les trois équations. Dans le cas où les valeurs étaient aberrantes, et si les courbes tracées montraient des irrégularités, un autre ajustement a été appliqué. Concernant l'hexachlorobenzène, la valeur de -33,9 kJ/mol pour l'enthalpie de formation à 25°C a été prise en compte pour les calculs.