



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 90-0202/3A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**ÉTUDE DE LA PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION DES
ORGANOHALOGENES.
CAS D'UN SOLIDE : L'HEXACHLOROBENZENE**

novembre 1994

**G. PRADO et L. DELFOSSE - Laboratoire Gestion des Risques et Environnement
ENSC MULHOUSE**

<p style="text-align: center;">OBJECTIFS DE LA RECHERCHE</p>	<p>Etudier la physicochimie de la dégradation thermique, par pyrolyse, simple ou oxydante, d'un organochloré solide (l'hexachlorobenzène : "HCB") en vue d'une maîtrise accrue de l'incinération de cette famille de molécules.</p> <p>Obtenir des données fondamentales sur la destruction thermique de l'hexachlorobenzène et dégager des informations utilisables pour l'incinération de cette famille de molécules.</p>
---	---

<p style="text-align: center;">RESUMÉ DES ACQUIS TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES</p>	<p>La recherche bibliographique a montré qu'un grand nombre de paramètres sont à prendre en compte pour contrôler efficacement la dégradation des composés halogénés (Température, composition chimique, teneur en oxygène...). Il n'existe en particulier que très peu d'information sur les mécanismes de dégradation des composés comportant plus de deux atomes de carbone. Quant à l'hexachlorobenzène (HCB), peu d'études détaillées ont été faites.</p> <p>Le présent travail a permis de confirmer la haute stabilité thermique de l'HCB. Par l'analyse thermique (ATD, DSC...), il a été montré qu'il commence à réagir entre 500 et 600°C. La dégradation de l'HCB a ensuite été étudiée en réacteur dynamique (semi batch) entre 900 et 1200 °C avec un temps de séjour des gaz dans la zone chaude variant entre 0,5 et 12s, soit en absence d'oxygène (pyrolyse), soit dans l'air (pyrolyse oxydante). Ces études expérimentale et théoriques montrent qu'en pyrolyse il est nécessaire de travailler à 1200 °C pendant 2 secondes au moins pour obtenir une D.R.E. (Destruction and Removal Efficiency) supérieure à 99%.</p> <p>La présence d'oxygène augmente l'efficacité de la destruction pour les températures inférieures à 1150°C. La cinétique de réaction de pyrolyse conduit au calcul d'une constante de vitesse du premier ordre, avec une énergie d'activation de l'ordre de 125 kj/mole et un facteur préexponentiel de $3,16 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$.</p>
---	---

**RESUMÉ DES ACQUIS
TECHNIQUES
ET
SCIENTIFIQUES
(suite)**

La nature des produits de réaction est peu influencée par la présence d'oxygène (mis à part la formation de CO et CO₂). On trouve essentiellement du dichlore et du carbone sous forme de suies contenant environ 8% de chlore, cette valeur diminuant aux températures les plus élevées. Ces suies sont sphériques. Elles ont peu tendance à former des agrégats et leur taille moyenne est de 0,14 µm. Leur réactivité vis à vis de l'oxygène est supérieure à celle d'un noir de carbone. Celle-ci est d'autant moins importante que les suies sont formées à plus haute températures.

Les produits de combustion incomplète (P.C.I.) sont soit plus légers que l'HCB (C₂Cl₄, C₂Cl₆,...) soit beaucoup plus lourds. Ils sont alors formés par la condensation de cycles polychlorés dont le type principal est le perchloroacénaphthylène. La présence d'oxygène n'induit que peu ou pas de P.C.I. oxychlorés. Par contre un certain nombre de polychlorodibenzodioxines et de polychlorodibenzofuranes ont été mis en évidence dans l'air à 900°C.

La présence d'un donneur d'hydrogène dans le milieu en pyrolyse pure a aussi été envisagée. Le donneur d'hydrogène utilisé à titre de modèle était le méthane. En pyrolyse, la présence de méthane même à faible concentration fait chuter considérablement le rapport Cl₂/HCl. L'étude n'a pas pu dans le temps imparti prendre en compte l'effet des donneurs d'hydrogène en milieu oxydant.

<p>ANALYSE DU CONTENU DE L'ÉTUDE</p> <p>Points forts / Points faibles</p>	<p>Points forts :</p> <p>Les résultats obtenus constituent des informations précieuses quant au comportement d'un organochloré solide dans les conditions classiques d'une destruction thermique.</p> <p>Ainsi on a pu :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Déterminer des zones paramétrique de réactivité. - Analyser des produits de réaction. - Caractériser des suies. - Etudier les donneurs d'hydrogène. <p>Point faibles :</p> <p>Les systèmes simples faisant l'objet de ces études sont évidemment éloignés de la réalité industrielle. Il reste donc à étendre l'utilisation de ces modèles à des cas plus complexes. Certains mécanismes cinétiques sont encore à approfondir.</p>
---	---

<p>CONCLUSIONS GÉNÉRALES APPLICATION PRATIQUE ET DOMAINE D'UTILISATION</p>	<p>En conclusion, il faut retenir de cette étude que la grande stabilité de l'HCB, nécessite pour sa destruction :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une température d'environ 1200°C pour un temps de séjour des gaz dans la zone chaude de 2 secondes. - La présence d'oxygène favorise cette destruction. On aura donc intérêt à veiller à une bonne aération d'autant plus qu'en cas de formation de zones réductrices (effet de bouffée) des suies, fines et chlorées pouvant vraisemblablement adsorber des composés polyaromatiques chlorés se formeront. - La présence d'un donneur physique d'hydrogène (produit organique, eau etc...) est souhaitable pour éviter la formation de chlore. <p>Sur le plan fondamental, la cinétique de pyrolyse globale de la réaction a été étudiée. Elle semble être d'ordre 1. Les produits de combustion incomplète ont été identifiés et la structure ainsi que la réactivité des suies formées dans les zones réductrices caractérisée et mesurée.</p>
<p>MOTS CLEF</p>	<p>Incineration - Dérivés halogénés - Hydrocarbures - Cinétique- Thermodynamique - Pyrolyse - Furannes - Dioxines.- Suies - Oxydation - Hexachlorobenzène.</p>

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.....	xlviii