

Numéro d'ordre : 1154

50376
1993
222

50376
1993
222

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I
spécialité : spectrochimie, molécules, solides, réactivité

par



Michel KLAEYLE
Ingénieur E.N.S.C.L.



**ETUDE CINETIQUE DES PROCESSUS DE DEGRADATION
THERMIQUE DE LA METHYL ETHYL CETONE,
DE L'ACETATE D'ETHYLE, DE L'ISOPROPANOL,
DU n - HEXANE ET DU TOLUENE ENTRE 600 ET 900 °C
EN VUE DE LEUR INCINERATION**

soutenue le 10 Septembre 1993 devant la Commission d'Examen

Président du jury et rapporteur
Rapporteur

L. DELFOSSE
A. NAVARRO
R. GROS BONIVARD
E. PONCELET
P. HASEBROUCQ
J.F. PAUWELS
J.P. SAWERYSYN

Université de Haute Alsace
I.N.S.A. Lyon
Electricité de France Chatou
A.D.E.M.E. Angers
Cie Générale de Chauffe
C.N.R.S. Lille
Université de Lille I

Membres

**Science is always wrong.
It never solves a problem without creating ten more...**

George Bernard Shaw

**ETUDE CINÉTIQUE DES PROCESSUS DE DÉGRADATION THERMIQUE DE LA
MÉTHYL ÉTHYL CÉTONE, DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE, DE L'ISOPROPANOL,
DU n- HEXANE ET DU TOLUÈNE ENTRE 600 ET 900 °C
EN VUE DE LEUR INCINÉRATION.**

Le but de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension des processus de dégradation thermique de composés organiques volatils utilisés comme solvants dans l'industrie, ainsi que de déchets industriels polymériques.

Une étude bibliographique présente la problématique déchets et pollution atmosphérique sous ses divers aspects scientifiques et réglementaires, passe en revue les différentes techniques de traitement de déchets et de limitation des émissions de polluants atmosphériques, et examine plus particulièrement les méthodes d'incinération aussi bien sur le plan théorique que technologique.

Parmi les diverses techniques de traitement des déchets, l'incinération demeure une technique de choix pour l'élimination de déchets non recyclables mais susceptibles d'être valorisés thermiquement. Elle permet une réduction importante de volume sans transfert de pollution si elle est conduite dans de bonnes conditions

Nous avons conçu et développé une installation expérimentale permettant l'étude des processus responsables de la dégradation thermique de composés purs ou de mélanges solides, liquides ou gazeux. Les différents paramètres de marche sont visualisés en temps réel sur un micro ordinateur. Une méthodologie a été mise au point pour l'identification et le dosage chromatographique des divers produits de combustion.

L'incinération de cinq solvants organiques représentatifs de cinq familles de solvants parmi les plus utilisés industriellement a été étudiée. Il s'agit de la méthyl éthyl cétone, de l'acétate d'éthyle, de l'isopropanol, du n - hexane et du toluène. Les conditions paramétriques envisagées sont des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes, des températures de 500 à 950 °C et une concentration initiale en solvant de 1000 à 5000 ppm. Les conditions optimales d'incinération ont été déterminées pour ces cinq composés : une température de 700 à 950 °C est nécessaire pour obtenir la conversion totale du carbone en dioxyde de carbone (selon le composé, la concentration initiale et le temps de séjour désiré). Les produits majoritaires intermédiaires et finals ont été identifiés et dosés pour chacun des solvants étudiés, et un schéma réactionnel est proposé pour expliquer leur formation. L'influence conjuguée de la température et du temps de séjour a été observée dans tous les cas étudiés.

Un mécanisme cinétique a été mis au point dans le cas de l'incinération de l'isopropanol. Il comporte 44 espèces chimiques intervenant dans 238 réactions. L'accord entre expérience et modélisation est satisfaisant pour des températures comprises entre 600 et 900 °C. L'étude de sensibilité a permis de mettre en évidence les principales réactions intervenant dans la dégradation thermique de haute température de l'isopropanol.

MOTS CLES : Incinération

Déchets organiques et polymériques

Composés Organiques Volatils

Mécanisme chimique

Modèle cinétique

Méthyl éthyl cétone

Acétate d'éthyle

Isopropanol

n - Hexane

Toluène

**INCINERATING WASTES : KINETIC STUDY OF THERMAL DEGRADATION
PROCESSES OF METHYL ETHYL KETONE, ETHYL ACETATE,
ISOPROPNOL, n - HEXANE AND TOLUENE OVER THE
TEMPERATURE RANGE OF 600 - 900 °C**

Our purpose is to contribute to a better understanding of the thermal degradation processes of volatile organic compounds industrially used as solvents.

A bibliographic study presents the scientific and regulation aspects of the wastes and atmospheric pollution problems, reviews the different methods used for treating wastes and reducing atmospheric pollutant emissions. The incineration methods are specially inspected regarding their theoretical and technological aspects.

An experimental setup has been conceived and developed to study the processes responsible for the thermal degradation of pure or blended, solid, liquid or gaseous compounds. A methodology is proposed to indentify and chromatographically analyse the oxidation products.

The incineration of five industrially used organic solvents (methyl ethyl ketone, ethyl acetate, isopropanol, n - hexane and toluene) has been studied as a function of the residence time (0.5 - 3 s), the temperature (500 - 950 °C) and the initial solvent concentration (1000 - 5000 ppmv). The major intermediate and final products have been identified and analysed for every studied solvent. A reaction scheme is proposed to interpret their formation.

A mechanism (44 species and 238 reactions) has been elaborated for the incineration of isopropanol. A good agreement has been observed between experiments and modelling. The sensibility study enables us to determine the main reactions responsible for the thermal degradation of isopropanol at high temperature.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
---	---

CHAPITRE I DECHETS ET POLLUTIONS : ETAT DES LIEUX	3
--	---

I. DECHETS	3
------------	---

1. Déchets inertes	4
2. Déchets banals	4
3. Déchets spéciaux	5
4. Déchets dangereux ou toxiques	5
5. Déchets infectés	5
6. Déchets radioactifs	5

II. POLLUTION ATMOSPHERIQUE	6
-----------------------------	---

II.1. Les oxydes de carbone	7
II.2. Les composés halogénés	8
II.3. Les oxydes de soufre	9
II.4. Les oxydes d'azote	10
II.5. Poussières et métaux lourds	11
II.6. Composés organiques volatils (C.O.V.)	12

III. SOLUTIONS PROPOSEES	13
--------------------------	----

III.1. Niveau 0 : technologies propres	14
III.2. Niveau 1 : recyclage et valorisation	14
III.3. Niveaux 2 et 3	15

IV. CADRE LEGISLATIF	15
V. CONCLUSION	16
BIBLIOGRAPHIE	17

CHAPITRE II	
REVUE DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DE DECHETS	21

I. MISE EN DECHARGE	21
II. TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	23
II.1 Techniques d'agglomération et de fragmentation	23
II.2. Techniques de séparation - transfert de matière	23
II.2.1. <i>Techniques de filtration</i>	23
II.2.2. <i>Séparation par décantation et centrifugation</i>	23
II.2.3. <i>Electrofiltration</i>	24
II.2.4. <i>Techniques membranaires</i>	24
II.2.5. <i>Absorption - Lavage de gaz</i>	25
II.2.6. <i>Adsorption</i>	25
II.2.7. <i>Echange d'ions</i>	26
II.2.8. <i>Techniques d'extraction</i>	26
II.3. Stabilisation des déchets	27
II.4. Techniques par irradiation	28
II.4.1. <i>Utilisation d'un faisceau électronique</i>	28
II.4.2. <i>Irradiation par micro-ondes</i>	28
II.4.3. <i>Irradiation par infrarouges</i>	28
II.4.4. <i>Irradiation par ultraviolets</i>	29
III. TRAITEMENTS CHIMIQUES	29
III.1. Chloration	29
III.2. Neutralisation	30
III.3. Précipitation	30
III.4. Oxydo-réduction	30
III.5. Oxydation par voie humide	31
III.6. Oxydation par eau supercritique	31
III.7. Traitement par l'ozone et/ou le peroxyde d'hydrogène	32
IV. TRAITEMENTS BIOLOGIQUES	33
IV.1. Digestion aérobie - Compostage	33
IV.2. Digestion anaérobie - Méthanisation	34
IV.3. La biofiltration	34
IV.4. Techniques biologiques par génie génétique	35

V. TRAITEMENTS THERMIQUES	35
V.1. Techniques de séparation thermique	36
V.1.1. <i>Evaporation - Séchage</i>	36
V.1.2. <i>Distillation</i>	36
V.2 Techniques de destruction thermique	36
V.2.1. <i>Incinération - Pyrolyse</i>	36
V.2.2. <i>Vitrification</i>	36
VI. CONCLUSION	37
BIBLIOGRAPHIE	39

CHAPITRE III

SUIVI DE L'INCINERATION - APPROCHE THEORIQUE

43

I. RAPPELS ET DEFINITIONS	43
I.1. Limites d'inflammabilité (ou d'explosivité)	43
I.2. Pouvoirs calorifiques	44
I.3. Règle des 3 T	44
I.4. Efficacité	44
II. SUIVI DE L'EFFICACITE DE L'INCINERATION	46
II.1. Le monoxyde de carbone et l'efficacité de combustion	46
II.2. Le taux d'hydrocarbures totaux	49
II.3. Composé le plus stable	49
II.4. Additifs	49
III. CLASSEMENTS DES COMPOSES CHIMIQUES EN FONCTION DE LEUR INCINERABILITE	50
III.1. Approche thermodynamique	50
III.2. Auto inflammation	51
III.3. Mécanisme chimique détaillé	52
III.4. Combustion dans une flamme	52
III.5. Cinétique globale de décomposition thermique	53
IV. DEFINITION D'UN MODELE PERMETTANT DE CALCULER LES CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE TEMPS DE SEJOUR NECESSAIRES A L'INCINERATION D'UN COMPOSE	55

V. INFLUENCE DE LA COMPOSITION D'UN MELANGE SUR L'INCINERATION	57
VI. COMPARAISON DES DIVERSES METHODES DE CLASSEMENT	59
VII. CONCLUSIONS PRATIQUES	60
BIBLIOGRAPHIE	61

CHAPITRE IV	
REVUE DES TECHNIQUES D'INCINERATION	63

I. ASPECT THERMIQUE - APPORT DE CHALEUR	63
I.1. Brûleurs et chaudières	64
I.2. Chauffage électrique	65
I.3. Energie solaire	65
II. REVUE DES DIVERS TYPES D'INCINERATEURS	66
II.1. Incinérateurs à injection	66
II.2. Fours rotatifs	67
II.3. Incinération à très haute température	68
II.3.1. <i>Torche à plasma</i>	68
II.3.2. <i>Electrobrûleur</i>	70
II.4. Incinération catalytique	70
II.5. Oxy-incinération	71
II.6. Utilisation de déchets comme combustible	72
II.6.1. <i>Généralités</i>	72
II.6.2. <i>Filière cimenteries</i>	73
II.6.3. <i>Exemples de réalisations</i>	75
II.7. Traitements par bains de sel ou de métal fondu	75
II.8. Incinérateurs mobiles	75
II.8.1. <i>Incinérateurs mobiles terrestres</i>	75
II.8.2. <i>Incinération océanique</i>	76
II.9. Procédés avec lit fluidisé	77
II.9.1. <i>Le phénomène de fluidisation</i>	77
II.9.2. <i>Avantages et inconvénients</i>	78
II.9.3. <i>Lits fluidisés circulants</i>	79
II.9.4. <i>Applications à l'incinération de déchets</i>	80
II.9.5. <i>Traitement de surface par lit fluidisé</i>	80
III. CONCLUSION	81
BIBLIOGRAPHIE	83

DEUXIEME PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE 89

**CHAPITRE V
CONCEPTION ET REALISATION DE L'INSTALLATION
EXPERIMENTALE POUR L'ETUDE DE L'INCINERATION DE SOLVANTS
ORGANIQUES** 89

I. OBJECTIFS 89**II. CHOIX DES SOLVANTS** 90**III. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE** 90**III.1. Système d'alimentation en mélange air / solvant** 91*III.1.1. Air de combustion* 91*III.1.2. Introduction du solvant* 92**III.2. Incinération** 94*III.2.1. Réacteur* 94*III.2.2. Four de post combustion* 95*III.2.3. Caractérisation du champ de température du four* 95**III.3. Banc analytique** 96*III.3.1. Analyses en continu* 96*III.3.2. Analyses en discontinu* 98*III.3.2.1. Chromatographie en phase gazeuse* 98*III.3.2.2. Couplage GC / MS* 99**III.4. Système d'acquisition des données** 99**IV. METHODOLOGIE** 103**V. CONCLUSION** 104**BIBLIOGRAPHIE** 105

CHAPITRE VI	
INCINERATION DE LA METHYL ETHYL CETONE	107

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	107
II. ETUDES PRELIMINAIRES	108
II.1. Identification des produits formés	108
II.2. Consommation du solvant dans le préchauffage	110
III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES	110
IV. DISCUSSION	110
IV.1. Commentaire des profils de concentrations	110
IV.2. Mécanisme proposé	114
IV.2.1. <i>Dégradation de la méthyl éthyl cétone</i>	114
IV.2.2. <i>Dégradation de la méthyl vinyl cétone</i>	117
IV.2.3. <i>Evolution des radicaux formés</i>	117
IV.2.4. <i>Dégradation du méthane, de l'éthylène et du monoxyde de carbone</i>	118
IV.2.5. <i>Conditions optimales d'incinération</i>	120
V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE	121
VI. CONCLUSION	121
BIBLIOGRAPHIE	123

CHAPITRE VII	
INCINERATION DE L'ACETATE D'ETHYLE	125

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	125
II. ETUDES PRELIMINAIRES	126
II.1. Identification des produits formés	126
II.2. Consommation du solvant dans le préchauffage	128
III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES	128

IV. DISCUSSION	128
IV.1. Commentaire des profils de concentrations	128
IV.2. Mécanisme proposé	129
IV.2.1. <i>Dégradation de l'acétate d'éthyle</i>	132
IV.2.2. <i>Dégradation de l'acide acétique</i>	134
IV.2.3. <i>Dégradation de l'acétaldéhyde</i>	135
IV.2.4. <i>Conditions optimales d'incinération</i>	137
V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION	138
VI. CONCLUSION	138
BIBLIOGRAPHIE	141

CHAPITRE VIII	
INCINERATION DE L'ISOPROPANOL	143

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	143
II. ETUDES PRELIMINAIRES	143
II.1. Choix de la concentration initiale	144
II.2. Identification des produits formés	144
II.3. Consommation du solvant dans le préchauffage	144
III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES	146
IV. DISCUSSION	146
IV.1. Commentaire des profils de concentrations	146
IV.2. Mécanisme proposé	146
IV.2.1. <i>Dégradation de l'isopropanol</i>	146
IV.2.2. <i>Dégradation de l'acétone</i>	151
IV.3. Constante globale de décomposition thermique de l'isopropanol	154
V. DETERMINATION DES LIMITES D'INCINERATION COMPLETE	156
VI. CONCLUSION	158
BIBLIOGRAPHIE	159

CHAPITRE IX	
INCINERATION DU n - HEXANE	161

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	161
II. ETUDES PRELIMINAIRES	162
II.1. Identification des produits formés à 550 °C	162
II.2. Consommation du solvant dans le préchauffage	162
II.3. Système d'injection du solvant : modifications envisagées	163
II.4. Choix de la concentration initiale	163
III. ETUDE DE L'INCINERATION DU n - HEXANE	165
III.1. Identification des produits formés	165
III.2. Consommation du solvant dans le préchauffage	165
III.3. Profils de concentrations	170
IV. DISCUSSION	170
IV.1. Commentaire des profils de concentration	170
IV.2. Mécanisme proposé	171
V. DETERMINATION DES LIMITES D'INCINERATION COMPLETE	175
VI. CONCLUSION	177
BIBLIOGRAPHIE	179

CHAPITRE X	181
INCINERATION DU TOLUENE	

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	181
II. ETUDES PRELIMINAIRES	183
II.1. Choix de la concentration initiale	183
II.2. Identification des produits formés	183
III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES	184

IV. DISCUSSION	189
IV.1. Commentaire des profils de concentration	189
IV.2. Mécanisme proposé	190
V. DETERMINATION DES LIMITES D'INCINERATION COMPLETE	193
VI. CONCLUSION	194
BIBLIOGRAPHIE	195

CHAPITRE XI
CONCEPTION ET REALISATION DE L'INSTALLATION
EXPERIMENTALE POUR L'INCINERATION DE COMPOSES
SOLIDES POLYMERIQUES 197

I. OBJECTIFS	197
II. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE	198
II.1. Four à lit fluidisé	200
II.1.1. <i>Modifications nécessaires et installation</i>	200
II.1.2. <i>Position du thermocouple de régulation</i>	200
II.1.3. <i>Caractérisation : profils de température</i>	201
II.1.4. <i>Caractérisation théorique</i>	203
a) Minimum de fluidisation	203
b) Régime au minimum de fluidisation	204
II.1.5. <i>Conclusion</i>	205
II.2. Piégeage des particules : cyclone	206
III. ALIMENTATION EN PARTICULES	207
III.1. Polymère utilisé pour la mise au point	208
III.2. Réalisation d'un débit massique de particules	209
III.3. Contrôle du débit massique	210
III.4. Entraînement des particules vers le lit fluidisé	210
III.5. Création d'un nuage de particules	211
III.4.1. <i>Utilisation d'un lit fluidisé</i>	212
III.4.2. <i>Utilisation d'un ballon</i>	212
III.4.3. <i>Utilisation d'un système acoustique</i>	213
III.6. Solutions proposées	214

IV. VALIDATION	215
IV.1. Incinération en lit fluidisé, sans post combustion	215
IV.1. Incinération en lit fluidisé, sans post combustion	216
IV.2. Dévolatilisation en lit fluidisé - Incinération par post combustion	217
V. CONCLUSION	218
BIBLIOGRAPHIE	219

TROISIEME PARTIE : MODELISATION

221

CHAPITRE XII GENERALITES SUR LES CODES DE CALCUL UTILISES	221
--	-----

NOMENCLATURE	221
I. CHEMKIN	221
I.1. Structure de CHEMKIN	221
I.2. Les données thermodynamiques	222
II. SENKIN	225
III. AUTRES CODES DE CALCUL UTILISES	226
BIBLIOGRAPHIE	227

CHAPITRE XIII	
MODELISATION DE L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL	229

I. OBJECTIFS	229
II. VERS L'ELABORATION D'UN MODELE	229
III. COMPARAISON ENTRE MODELE ET EXPERIENCE	232
III.1. Profils de concentration à 600 °C	232
III.2. Profils de concentration à 650 °C	234
III.3. Profils de concentration à 700 °C	235
III.4. Profils de concentration à 750 °C	236
III.5. Profils de concentration à 800 °C	237
III.6. Profils de concentration à 850 et 900 °C	237
IV. ETUDE DE SENSIBILITE	238
IV.1. Sensibilité par rapport à l'isopropanol	238
IV.2. Sensibilité par rapport à l'acétone	238
IV.3. Sensibilité par rapport à l'acétaldéhyde	241
IV.4. Sensibilité par rapport au méthane	241
IV.5. Sensibilité par rapport à l'éthylène	243
IV.6. Sensibilité par rapport au propylène	244
IV.7. Sensibilité par rapport aux oxydes de carbone	245
V. CONCLUSION	247
BIBLIOGRAPHIE	249

CONCLUSION GENERALE	251
----------------------------	------------

ANNEXES	253
ANNEXE I CADRE LEGISLATIF EN MATIERE D'EMISSIONS DE POLLUANTS	253
ANNEXE II MODELE POUR L'ESTIMATION DE LA TEMPERATURE NECESSAIRE POUR OBTENIR UN TAUX DE DESTRUCTION DONNE	263
ANNEXE III INCINERATION DE LA METHYL ETHYL CETONE : TABLEAUX DE RESULTATS	265
ANNEXE IV INCINERATION DE L'ACETATE D'ETHYLE : TABLEAUX DE RESULTATS	269
ANNEXE V INCINERATION DE L'ISOPROPANOL : TABLEAUX DE RESULTATS	273
ANNEXE VI INCINERATION DU n-HEXANE : TABLEAUX DE RESULTATS	277
ANNEXE VII INCINERATION DU TOLUENE : TABLEAUX DE RESULTATS	281
ANNEXE VIII MODELE POUR L'OXYDATION DE HAUTE TEMPERATURE DE L'ISOPROPANOL	285
ANNEXE IX COMPARAISON DES PROFILS SIMULES ET EXPERIMENTAUX POUR L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL A 600 °C	291
ANNEXE X COMPARAISON DES PROFILS SIMULES ET EXPERIMENTAUX POUR L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL A 650 °C	293
ANNEXE XI COMPARAISON DES PROFILS SIMULES ET EXPERIMENTAUX POUR L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL A 700 °C	295
ANNEXE XII ETUDES DE SENSIBILITE	297

TABLE DES FIGURES

Figure	Légende	Page
III.1.	Corrélation entre DRE et taux de CO	47
III.2.	Corrélation entre la destruction du déchet et le CO	48
IV.1.	Schéma de principe d'un incinérateur à injection liquide	66
IV.2.	Schéma de principe du four rotatif	67
IV.3.	Schéma de la ligne de traitement de déchets de Porcheville	69
IV.4.	Les divers régimes de fluidisation	77
IV.5.	Perte de charge d'un lit fluidisé pour les divers régimes de fluidisation	79
IV.6.	Schéma de principe du lit fluidisé circulant	79
IV.7.	Schéma de principe du dispositif de décapage thermique	80
V.1.	Schéma de principe de l'installation expérimentale	91
V.2.	Schéma de l'installation expérimentale	93
V.3.	Schéma du réacteur de post combustion	94
V.4.	Profils de température axial et latéral en fonction du débit d'air	97
V.5.	Visualisation des paramètres en fonction quatre fenêtres	101
V.6.	Visualisation des paramètres en fonction zoom	102
VI.1.	Exemple de bulletin chromatographique des gaz brûlés de méthyl éthyl cétone	109
VI.2.	Profils de concentration des diverses espèces formées lors de l'incinération d'un mélange MEK 0,5 % / air	112 - 113
VI.3.	Contribution au bilan carbone des diverse espèces chimiques issues de la dégradation thermique de la méthyl éthyl cétone	111
VI.4.	Dégradation de la MEK en fonction du temps de séjour et de la température	114
VI.5.	Schéma réactionnel proposé pour la formation des produits organiques issus de la dégradation de haute température de la MEK	119
VI.6.	Incinération d'un mélange 0,5 % MEK / air - domaines dans lesquels on observe l'absence de monoxyde de carbone, de composés organiques et de méthyl éthyl cétone	120
VI.7.	Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la MEK	122

VII.1.	Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés d'acétate d'éthyle	127
VII.2.	Profils de concentration des diverses espèces formées dans l'incinération d'un mélange acétate d'éthyle 0,5 % / air	130 - 131
VII.3.	Contribution des diverses espèces au bilan carbone à 550 °C, 3 s	129
VII.4.	Schéma réactionnel proposé pour la formation des produits organiques issus de la dégradation de haute température de l'acétate d'éthyle	136
VII.5.	Incinération d'un mélange 0,5 % acétate d'éthyle / air - domaines dans lesquels on observe l'absence de monoxyde de carbone, de composés organiques et d'acétate d'éthyle	137
VII.6.	Effet de la concentration initiale sur la dégradation de l'acétate d'éthyle	139
VIII.1.	Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés de l'isopropanol	145
VIII.2.	Profils de concentration des produits formés dans l'incinération de l'isopropanol	147 - 149
VIII.3.	Schéma réactionnel proposé pour expliquer les formation des produits organiques majoritaires issus de la dégradation thermique de haute température de l'isopropanol	153
VIII.4.	Concentration en isopropanol en fonction du temps de séjour	154
VIII.5.	Détermination des paramètres d'Arrhénius de la constante de vitesse globale de dégradation thermique de l'isopropanol	155
VIII.6.	Domaines de conversion totale de l'isopropanol en CO ₂ et H ₂ O pour des concentrations initiales de 0,1 à 0,5 %	156
IX.1.	Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés du n - hexane	164
IX.2.	Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du n - hexane	166 - 169
IX.3.	Schéma réactionnel proposé pour la formation des produits majoritaires organiques issus de la dégradation de haute température du n - hexane	174
IX.4.	Domaines de conversion totale du n - hexane en CO ₂ et H ₂ O pour des concentrations initiales de 0,1 à 0,5 %	176
X.1.	Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés de toluène	182
X.2.	Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du toluène	185 - 188
X.3.	Schéma réactionnel proposé pour expliquer la formation des espèces aromatiques observées	192
X.4.	Domaines de conversion totale du toluène en CO ₂ et H ₂ O pour des concentrations initiales de 0,1 à 0,5 %	194
XI.1.	Schéma de principe de l'installation expérimentale utilisée pour l'étude de l'incinération de composés polymériques solides	198
XI.2.	Schéma du lit fluidisé et du cyclone	201

XI.3.	Profils de température du lit fluidisé pour divers débits d'air de fluidisation	202
XI.4.	Schéma du cyclone démontable	207
XI.5.	Schéma du principe du fonctionnement du micro doseur GERICKE	209
XI.6.	Schéma de principe de l'enceinte en plexiglas	211
XI.7.	Dispositif d'alimentation en particules utilisant un lit fluidisé	212
XI.8.	Schéma de principe de l'ensemenceur	213
XI.9.	Incinération totale du PEHD en lit fluidisé : somme des volumes de CO et CO ₂ en fonction de la masse introduite	217
XII.1.	Données thermodynamiques des espèces O ₂ et OH (format NASA)	223
XII.2.	Structure générale de CHEMKIN et SENKIN	224
XII.3.	Exemple de fichier de données initiales	225
XIII.1.	Comparaison modèle - expérience à 600 °C pour l'isopropanol et l'acétone	233
XIII.2.	Comparaison modèle - expérience à 600 °C pour les oxydes de carbone	233
XIII.3.	Comparaison modèle - expérience à 650 °C pour l'isopropanol et l'acétone	234
XIII.4.	Comparaison modèle - expérience à 650 °C pour les oxydes de carbone	234
XIII.5.	Comparaison modèle - expérience à 700 °C pour l'isopropanol et l'acétone	235
XIII.6.	Comparaison modèle - expérience à 700 °C pour les oxydes de carbone	236
XIII.7.	Comparaison modèle - expérience à 750 °C pour les oxydes de carbone	236
XIII.8.	Comparaison modèle - expérience à 800 °C pour les oxydes de carbone	237
XIII.9.	Comparaison modèle - expérience à 850 °C pour les oxydes de carbone	238
XIII.10.	Sensibilité par rapport à l'acétone à 700 °C	240
XIII.11.	Sensibilité par rapport à l'acétone à 750 °C	240
XIII.12.	Sensibilité de la réaction 20 en fonction du temps de séjour et de la température	242
XIII.13.	Sensibilité par rapport au méthane à 750 °C	243
XIII.14.	Sensibilité par rapport au propylène à 750 °C	244
XIII.15.	Sensibilité par rapport à CO ₂ aux diverses températures étudiées	246
Ann. IX	Comparaison des profils simulés et expérimentaux pour l'incinération de l'isopropanol à 600 °C (méthane, éthylène, propylène, acétaldéhyde)	291
Ann. X	Comparaison des profils simulés et expérimentaux pour l'incinération de l'isopropanol à 650 °C (méthane, éthylène, propylène, acétaldéhyde)	293
Ann. XI	Comparaison des profils simulés et expérimentaux pour l'incinération de l'isopropanol à 700 °C (méthane, éthylène, propylène, acétaldéhyde)	295

AVANT PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (Unité de recherche associée au C.N.R.S. n°876), avec la collaboration du département Environnement Aquatique et Atmosphérique du centre de recherche de Chatou d'Electricité de France.

Je tiens à remercier ici le directeur du laboratoire, Monsieur Louis René Sochet, Directeur de recherche au C.N.R.S., pour l'accueil qu'il a bien voulu m'accorder.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Lucien Delfosse, Professeur à l'Université de Haute Alsace et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury et d'en être rapporteur.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Alain Navarro, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur René Gros Bonivard, Chef du groupe "Qualité de l'Air" (Département Environnement Aquatique et Atmosphérique) du centre de recherches d'Electricité de France de Chatou, pour sa participation à ce jury.

J'adresse mes remerciements à Madame Elisabeth Poncelet, de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie ainsi qu'à Monsieur Patrick Hasebroucq, de la Compagnie Générale de Chauffage d'avoir bien voulu apporter leur concours à ce jury.

J'exprime mes chaleureux et amicaux remerciements à Monsieur Jean François Pauwels, Chargé de Recherche au C.N.R.S. pour les conseils qu'il m'a apportés et l'expérience dont il m'a fait profiter pour la partie modélisation de ce travail. Je tiens par ailleurs à le remercier d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Jean Pierre Sawerysyn, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, Directeur de ce travail, pour l'aide et les conseils scientifiques qu'il m'a apportés tout au long de cette thèse, et particulièrement pour le soin méticuleux qu'il a apporté à la correction de ce mémoire.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire et des services techniques de l'U.F.R. de Chimie pour les nombreux conseils et aides de toutes natures qu'ils m'ont donnés tant au plan scientifique que technique. J'exprime en particulier ma profonde gratitude à Mademoiselle Christiane Baillet pour m'avoir initié à la recherche, pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans les identifications de composés chimiques et pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues. De même, je tiens à remercier Monsieur Jean Jacques Lédée pour l'aide technologique et les conseils amicaux qu'il m'a apportés tout au long de ce travail, ainsi que pour les logiciels d'interfaçage de l'installation expérimentale qu'il a développé. J'adresse par ailleurs mes vifs remerciements à Monsieur Gabriel Maille pour ses qualités de souffleur de verre, à Messieurs Bernard Lhoyez et Serge Thiebois pour l'aide dans la réalisation de certaines des figures présentées dans cette thèse, à Messieurs Michel Clement, Daniel Claes et Hervé Trullard pour la réalisation de pièces en métal et en téflon, à Madame Christiane Calonne et Mademoiselle Valérie Berthe pour leur aide au niveau du secrétariat, à Mademoiselle Mariska Lemenu, Madame Béatrice Bailleul, Madame Eliane Parent, Madame Lucienne Saint Léger, Messieurs Michel Navrez, Johan Dhillit et Patrick Bartier pour les aides diverses et indispensables qu'ils m'ont apportées. Que tous trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Enfin, je ne saurais oublier mes collègues thésards et chercheurs du laboratoire qui ont toujours su entretenir l'humour et la bonne humeur tout au long de ces années passées au laboratoire. Je tiens à remercier particulièrement Mademoiselle Pascale Desgroux, Messieurs Eric Therssen, Fabrice Cazier, Fabrice Volckaert et Bertrand Bigan et je souhaite que l'amitié née pendant ces années durera bien après notre passage au laboratoire.

Ce travail n'aurait pu avoir lieu sans le soutien financier du groupe Qualité de l'Air d'Electricité de France (centre de recherches de Chatou). Je tiens à remercier particulièrement Mademoiselle Sylvie Soreau, Ingénieur du groupe Qualité de l'Air d'EDF pour la collaboration efficace qu'elle a apportée tout au long de ce travail. Que tous ceux qui ont apporté leur concours à cette collaboration soient chaleureusement remerciés.

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

Presque toutes les activités humaines génèrent des déchets solides, liquides ou gazeux. Si pendant des siècles la nature de ces rejets permettait leur biodégradation sans dommage notable pour l'environnement, l'avènement de l'ère industrielle s'est accompagné d'une profonde mutation en matière de déchets et de pollution de l'air, des sols et des eaux, tant au niveau de la quantité de rejets émise que par la diversité et la toxicité croissante des composés chimiques polluants émis à l'atmosphère ou mis en décharge.

Parmi les polluants de l'air, deux familles sont particulièrement préoccupantes : les composés organiques volatils (C.O.V.) et les oxydes d'azote (NOx). Outre leur toxicité propre, leur présence simultanée dans l'atmosphère induit par un mécanisme complexe la formation d'oxydants photochimiques agressifs pour le milieu naturel et pour l'homme.

Par ailleurs, les déchets deviennent aujourd'hui un enjeu majeur de l'avenir : de leur bonne gestion peut dépendre la sauvegarde de certains sites, de la pureté de l'eau et de l'air, de la faune et de la flore, et à long terme de la vie humaine. Il est donc aujourd'hui plus que jamais indispensable de mettre en place des dispositifs adaptés au traitement de l'ensemble des déchets produits par les activités humaines.

Les solvants sont utilisés dans presque tous les domaines et particulièrement dans l'industrie chimique, les traitements de surface (peintures) et l'imprimerie (encres). Ils constituent une part importante des émissions de composés organiques volatils.

Devant le problème grandissant des déchets, la mise en décharge devient aujourd'hui réservée au déchet ultime ou "déchet du déchet". D'autres techniques de traitement ont été développées visant à limiter au maximum la quantité de déchets à déposer en décharge. La réduction à la source de la quantité ou de la nocivité des déchets n'étant généralement pas suffisante, des techniques visant au recyclage ou à la valorisation des déchets ont été développées. Lorsqu'aucune autre valorisation n'est économiquement viable, l'incinération permet généralement de récupérer une bonne part de l'énergie libérée lors de la combustion des déchets.

En particulier, pour diminuer les émissions de C.O.V., l'incinération semble être une bonne méthode en raison de sa facile mise en oeuvre et sa grande versatilité. Pour éviter la formation de composés issus d'une combustion incomplète de déchets, il est important de connaître avec précision les conditions paramétriques nécessaires à une incinération totale. Il convient en effet de diminuer la toxicité et la nocivité des composés incinérés, et donc d'éviter tout transfert de pollution sous forme d'imbrûlés ou d'espèces intermédiaires susceptibles d'être plus nocives pour l'environnement et la santé de l'homme que les espèces de départ.

Après la présentation de la problématique "déchets et pollutions" et une revue bibliographique des principales techniques de traitement de déchets, l'incinération est abordée dans ses aspects théoriques et technologiques.

La deuxième partie est consacrée à l'installation expérimentale qui a été conçue et réalisée au laboratoire dans le but d'étudier l'incinération de composés organiques. Dans les deux versions présentées, cette installation permet d'étudier l'incinération de composés organiques solides, liquides ou gazeux. Les résultats obtenus pour l'incinération de cinq solvants organiques représentatifs des diverses familles de solvants les plus utilisés sont présentés.

La troisième partie est consacrée à l'élaboration d'un modèle cinétique des processus chimiques mis en jeu lors de l'incinération de l'un des cinq solvants étudiés : l'isopropanol.

PREMIERE PARTIE :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

DECHETS ET POLLUTIONS : ETAT DES LIEUX

Ce premier chapitre permet de faire "l'état des lieux" dans le domaine très important de la gestion des déchets et des pollutions diverses produites par les activités humaines.

I. DECHETS

La société moderne produit outre les biens de consommation, des quantités toujours plus importantes de déchets. Ceux-ci se présentent sous diverses formes, solides, liquides et gazeux.

La définition légale en France du déchet a été énoncée à l'article 1 de la loi du 15 juillet 1975 : "est déchet, tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon".

D'une manière moins juridique, on peut définir un déchet comme un résidu non recyclé.

Le tableau I.1 donne les quantités de déchets polluants émis par habitant dans quelques pays industrialisés :

Déchets Produits	Municipaux (kg/hab.)	Industriels (kg/PIB)
Canada	636	201
Etats Unis	744	203
France	272	70
Allemagne	318	65
Italie	265	71
Royaume Uni (Angleterre et Pays de Galles uniquement)	334	85
Japon	344	243

Tableau I.1. : Production de déchets industriels et ménagers pour les pays industrialisés en 1987/1988 (d'après Plan National pour l'environnement)

La quantité de déchets industriels considérés comme nocifs pour l'environnement produits aux Etats Unis est passée de 25 millions de tonnes par an en 1970 à 500 millions de tonnes par an en 1989 [Asante-Duah]. A cette augmentation quantitative, il faut ajouter l'augmentation de la toxicité des déchets produits.

Tous les déchets ne présentent pas les mêmes risques pour l'homme et l'environnement. Il convient donc de les classer en fonction de leurs caractéristiques. On peut distinguer six grandes familles de déchets :

1. les déchets inertes : ce sont essentiellement les gravats et déblais de démolition et les stériles des industries minières. Ils ne présentent pas de toxicité particulière et trouvent facilement une valorisation dans les secteurs du bâtiment et des travaux publics (soutènement).

2. les déchets banals : il s'agit principalement des ordures ménagères et de la fraction des déchets industriels qui peut y être assimilée. On y trouve par exemple les ferrailles et métaux non ferreux, les papiers et cartons, le verre, les matières plastiques, les caoutchoucs, les bidons et les fûts, les déchets et sous produits du bois.

La poubelle des français est actuellement estimée à environ 360 kg / an par habitant [Energie Plus n°105] contre 220 kg / an par habitant en 1960, atteignant même 500 kg / an par habitant pour les Parisiens. La composition moyenne des ordures ménagères françaises est donnée dans le tableau I.2 :

Composant	Pourcentage
Papiers, cartons	20 à 35 %
Matières végétales et animales	15 à 35 %
Verres	5 à 10 %
Métaux	5 à 8 %
Plastiques	3 à 6 %
Textiles	1 à 6%
Eléments fins (20 mm)	10 à 20 %
Divers	Complément à 100 %

Tableau I.2. : Composition moyenne des ordures ménagères (d'après Cayrol)

Les déchets banals peuvent être traités par diverses méthodes allant de la méthanisation à l'incinération.

3. les déchets spéciaux : ils sont spécifiques de l'activité industrielle et contiennent des éléments polluants à plus ou moins forte concentration. Ils présentent des risques pour l'environnement et doivent donc faire l'objet d'un traitement approprié. Ils se répartissent en trois familles :

- les déchets organiques : hydrocarbures, goudrons, solvants usagés...
- les déchets minéraux liquides ou pâteux : bains des industries de traitement de surface, acides de décapage...
- les déchets minéraux solides : cendres d'incinération, sables de fonderie, poussières issues du traitement de fumées...

4. les déchets dangereux ou toxiques : au sein des déchets spéciaux, ils présentent des risques particuliers : sels solubles de métaux lourds, sels de trempe cyanurés, composés arséniés, organo-mercuriels, composés du plomb tétraéthyle ou tétraméthyle... Ces composés font l'objet d'un contrôle administratif renforcé.

5. Les déchets infectés : Les sources de déchets infectés sont multiples et très dispersées : hôpitaux et cliniques, universités et écoles vétérinaires, laboratoires d'analyses médicales, centres de recherche... [Cross]. De par leur composition chimique, les déchets infectés sont généralement proches des ordures ménagères. Ils doivent cependant faire l'objet d'un traitement particulier pour éviter la transmission des virus et microbes dont ils sont éventuellement infectés. Celui-ci peut être de deux natures :

- l'incinération sur site, pour éviter des éventuelles contaminations pendant le transport : outre la destruction chimique des déchets, la chaleur a une action bactéricide reconnue et largement utilisée. Le taux de stérilisation dépend de la température, du temps de séjour et du taux d'humidité. Les conditions rencontrées dans un incinérateur permettent une stérilisation complète en conditions de marche normales. Par contre, en raison de la composition particulière des déchets hospitaliers, des émissions importantes de certains métaux et de composés chlorés ont été observées [Allen, Glasser, Kauppinen].

- la stérilisation par voie chimique ou par rayonnement ultra violet ou micro-ondes [Gardais p595]. Les déchets deviennent alors banals et peuvent rejoindre une filière de traitement d'ordures ménagères.

6. Les déchets radioactifs : aucune technique n'ayant réellement fait ses preuves, on se contente d'isoler les déchets par du plomb ou du béton pour éviter autant que possible la dissipation de la radioactivité dans le milieu ambiant.

En fait, les frontières entre les quatre premiers types de déchets sont quelquefois floues. Ainsi les ordures ménagères pourtant considérées comme déchets banals ne sont pas sans nocivité pour l'environnement et leur toxicité croît de manière sensible au fil des années : piles usagées, batteries, médicaments périmés, résidus de peinture, solvants ménagers divers...

En France, la répartition des déchets produits est la suivante (chiffres de 1984) :

Déchets		Quantité (10 ⁶ t / an)
Déchets industriels	déchets inertes	100
	déchets banals	32
	déchets spéciaux	18
Ordures ménagères		20.5
Déchets agricoles		400 (dont 280 de déjections animales)

Tableau I.3. : Répartition des sources de déchets en France
(d'après Energie Plus)

Ces chiffres rendent compte des déchets solides et liquides. Il convient d'y ajouter les rejets gazeux à l'atmosphère.

II. POLLUTION ATMOSPHERIQUE

L'atmosphère est constituée, en dehors des gaz permanents, d'une multitude de polluants issus de sources naturelles et anthropogéniques. Les principaux sont les suivants :

- les oxydes de carbone (CO et CO₂),
- les composés chlorés,
- les oxydes de soufre (SO_x) et autres composés soufrés (H₂S, S(CH₃)₂...),
- les oxydes d'azote (NO_x) et autres composés azotés (N₂O, HNO₃,...),
- les poussières et métaux lourds,
- les composés organiques volatils (C.O.V.).

Les concentrations moyennes atmosphériques des principaux polluants sont résumées dans le tableau suivant :

Constituant	Formule	Concentration (ppm)
Dioxyde de carbone	CO ₂	350
Méthane	CH ₄	1.67
Protoxyde d'azote	N ₂ O	0.30
Monoxyde de carbone	CO	0.19
Ozone	O ₃	0.04
Ammoniac	NH ₃	0.004
Dioxyde d'azote	NO ₂	0.001
Dioxyde de soufre	SO ₂	0.001
Monoxyde d'azote	NO	0.0005

Tableau I.4. : Concentration moyenne des principaux polluants de l'air (d'après Godish)

II.1. Les oxydes de carbone

Le monoxyde de carbone est produit naturellement lors des éruptions volcaniques, par photolyse du méthane et de terpènes et par activité biologique marine. Il est par ailleurs produit en grandes quantités par la combustion incomplète de composés organiques. Les émissions globales sont estimées entre 3×10^9 et 6.4×10^{11} tonnes par an pour les sources naturelles et 2.75×10^8 tonnes par an pour les sources anthropogéniques. La concentration moyenne de CO dans l'atmosphère est de 0,19 ppm, mais peut atteindre 50 à 60 ppm à certaines heures de la journée en milieu urbain [Godish].

Le monoxyde de carbone est très toxique car il complexe l'hémoglobine du sang en carboxy hémoglobine la rendant inactive pour le transport de l'oxygène : une exposition prolongée à 100 ppm de CO suffit à transformer 15 % de l'hémoglobine en carboxy hémoglobine [Chomiak chapitre 11]. L'affinité de l'hémoglobine pour CO est environ 200 à 240 fois supérieure à celle de l'oxygène. Le monoxyde de carbone peut donc dangereusement limiter le transport de l'oxygène dans le sang amenant à l'asphyxie des tissus s'il est inhalé en concentration importante. Il est très toxique à partir d'une concentration de 1000 ppm mais peut amoindrir les facultés mentales à partir d'une concentration de 20 ppm [Newell].

Le dioxyde de carbone est un gaz chimiquement non toxique. Il pose cependant un problème à long terme en raison de l'augmentation régulière de sa concentration dans l'atmosphère : la concentration moyenne actuelle est de l'ordre de 350 ppm et elle augmente en moyenne de 1,5 ppm par an [Godish].

Les rayons solaires qui atteignent la terre ont des longueurs d'onde comprises entre 0,2 et 4 μm , couvrant l'ultraviolet, le visible et le proche infra rouge. La terre absorbe cette énergie et en

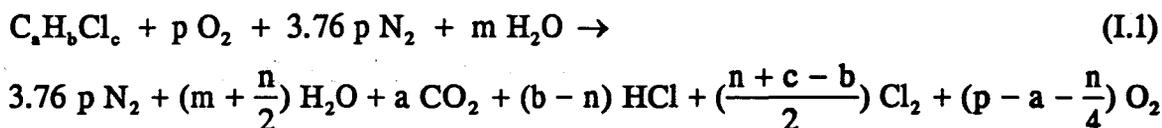
réémet une part. La longueur d'onde des radiations émises par la terre se situant dans l'infra rouge moyen et lointain (entre 4 et 50 μm), le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et quelques autres gaz sont relativement transparents dans le visible et le proche infra rouge mais absorbent davantage dans l'infra rouge plus lointain, réchauffant ainsi l'atmosphère. Ce phénomène désigné par "effet de serre" est nécessaire à la planète : sa température moyenne serait de l'ordre de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ en son absence complète. Cependant l'augmentation de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère a fait augmenter la température moyenne d'un demi degré au cours du dernier siècle, alors qu'elle n'a augmenté que de $5\text{ }^\circ\text{C}$ pendant les 150000 dernières années [Lea]. Il paraît donc important de limiter autant que possible les émissions de dioxyde de carbone. Les moyens à utiliser peuvent passer par le choix des combustibles produisant le moins de CO_2 pour une même quantité d'énergie libérée, mais aussi par une augmentation de l'efficacité énergétique (diminution des pertes de chaleur). Si tous les pays développés atteignaient le niveau d'efficacité énergétique de la France, les émissions de CO_2 se trouveraient aussitôt réduites de 40 % [Bouvet].

L'une des principales techniques de destruction de déchets - l'incinération - a pourtant pour but de transformer tout le carbone constitutif des déchets en CO_2 . La contradiction n'est cependant qu'apparente puisque l'incinération bien menée des déchets permet une diminution importante de la toxicité globale. A choisir entre deux maux, on préfère le moindre !

II.2. Les composés halogénés

Un grand nombre de composés halogénés sont susceptibles d'être relâchés dans l'atmosphère. Les composés chlorés, fluorés ou bromés sont généralement beaucoup plus stables que l'hydrocarbure non halogéné correspondant. Certains dérivés halogénés sont considérés comme extrêmement toxiques comme par exemple les dioxines et les poly chloro biphényls (PCB). Leur incinération exige des conditions de température et de temps de séjour sévères ($1200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 secondes d'après les normes, voir annexe I) et dégage du chlore principalement sous deux formes : HCl et Cl_2 .

La réaction globale de combustion d'un composé chloré est donnée par la réaction suivante :



Les productions respectives de Cl_2 et d' HCl sont régies par l'équilibre de Deacon :



D'après cet équilibre, la concentration en dichlore diminue lorsque la concentration en eau augmente et si la température augmente. A haute température, la plus grosse partie du chlore issu de la combustion est émis sous forme de chlorure d'hydrogène [Levasseur].

En raison de la toxicité et de la participation du chlorure d'hydrogène à l'acidification de l'air et de l'eau, les incinérateurs sont généralement pourvus de systèmes de piégeage du dichlore et du chlorure d'hydrogène.

Enfin, notons que certains composés chlorés tels que les chlorofluorocarbures (CFC) sont fortement impliqués dans la destruction partielle de la couche d'ozone au niveau de la stratosphère, où, par photolyse, ils libèrent des atomes de chlore qui contribuent au cycle catalytique de destruction de l'ozone selon les réactions :

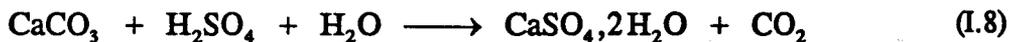
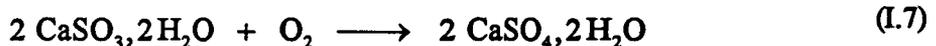


II.3. Les oxydes de soufre

Parmi les oxydes de soufre connus, seul le dioxyde de soufre est présent en quantités importantes dans la troposphère. Il est émis lors de l'oxydation du soufre contenu dans les combustibles fossiles. Les fiouls et les charbons peuvent en contenir des quantités importantes. Le soufre est présent dans les cheminées essentiellement sous la forme de SO_2 et en quantités beaucoup plus faibles sous la forme de SO_3 . Le dioxyde de soufre peut s'oxyder en SO_3 , puis est rapidement converti en acide sulfurique H_2SO_4 en raison de son affinité pour l'eau.

Le dioxyde de soufre est un gaz incolore qui peut être détecté olfactivement à une concentration de 0.38 à 1.15 ppm dans l'air [Godish]. A une concentration supérieure à 3 ppm, ce gaz est très irritant. Cependant, la plus grande toxicité des composés soufrés est due aux effets très irritants des dépôts secs des aérosols de composés formés à partir des oxydes de soufre, principalement l'acide sulfurique.

Plusieurs phénomènes sont attribués à la présence d'acides dont l'acide sulfurique dans l'air et l'eau, en particulier le dépérissement des forêts par les pluies acides et la dégradation des pierres calcaires par les processus suivants :



Le gypse (sulfate de calcium di hydraté) obtenu par ces réactions est soluble dans l'eau et est donc progressivement éliminé par les eaux de pluie [Caluwaerts, Target].

Pour limiter les émissions d'oxydes de soufre, plusieurs actions ont été entreprises :

- la diminution de la teneur en soufre des combustibles,
- le piégeage in-situ des composés soufrés par injection d'adsorbants à base de calcium dans la chambre de combustion [Cowell].
- le piégeage des composés soufrés présents dans les fumées issues des installations de combustion par diverses techniques de lavage de gaz et de neutralisation. De nombreuses techniques

existent par voie humide (lavage par lait de chaux), injection de chaux dans le foyer, adsorption ou lit fluidisé [Energie Plus n°95]. L'efficacité du piégeage est fonction du rapport Ca/S et de la concentration en composés soufrés [Lindgren].

II.4. Les oxydes d'azote

Les polluants azotés présents dans l'atmosphère sont principalement les oxydes d'azote, l'ammoniac, les acides nitreux et nitrique, le nitrate de peroxyacétyle (P.A.N.). Les oxydes d'azote (NOx) existent principalement sous deux formes réactives : NO et NO₂. Ils proviennent pour l'essentiel des processus de combustion par oxydation de l'azote moléculaire de l'air à très haute température (NOx thermique) ou de l'azote contenu dans les combustibles (NOx combustible).

Le monoxyde d'azote est un gaz incolore peu toxique. Il est produit par des processus biologiques, et surtout par les processus de combustion. Il est régi par l'équilibre suivant :



Le monoxyde d'azote formé est facilement oxydé en NO₂ par réaction avec l'oxygène, l'ozone, des radicaux peroxydiques

Les NOx sont dangereux par deux actions :

- leur toxicité propre : même à concentration peu élevée, le dioxyde d'azote peut être la cause d'infections des voies respiratoires,

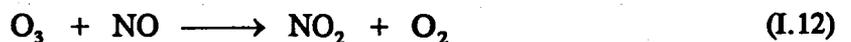
- leur participation à la pollution photochimique par la formation de polluants secondaires tels que l'ozone troposphérique par les réactions suivantes :



L'ozone peut être détruit selon deux processus principaux :

- par dépôt sec,

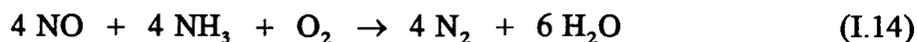
- par réactions en phase gazeuse telles que :



La réaction avec NO est prépondérante sur la photolyse de l'ozone. Cependant, lorsque la concentration en NO est faible, la photolyse de l'ozone peut être importante. L'action polluante des oxydes d'azote est accrue par la présence de composés organiques volatils dans l'atmosphère.

Pour limiter la pollution par les oxydes d'azote, plusieurs voies ont été explorées :

- destruction des NOx produits dans des chaudières ou des incinérateurs par irradiation [Jordan] ou par réduction par l'ammoniac :



Ces réactions sont réalisées sans catalyseur à 900 °C. L'emploi d'un catalyseur à base de titane ou de vanadium permet de travailler entre 280 et 380 °C [Salomez].

La réduction du monoxyde d'azote par le méthane a été récemment mise en évidence. La réaction a lieu à 400 °C sur un catalyseur à base de cobalt. D'après Li, la réaction globale de réduction de NO en présence de méthane serait :



La réduction de NO est proportionnelle à la pression partielle de méthane et approche 100 % pour une concentration en méthane de 2000 ppm.

- conception de brûleurs dits "bas NOx" limitant la production d'oxydes d'azote par étagement des injections d'air et de combustible [Pillard]. Cette technique permet de brûler la majeure partie du combustible dans une fraction de l'air comburant, et d'injecter le reste de l'air plus loin dans la flamme. Ce mode de combustion est peu favorable à la production de NO du fait d'une part de l'existence d'une zone primaire pauvre en oxygène, et d'autre part, d'une zone secondaire, qui bien qu'opérant en milieu oxydant, possède une température suffisamment faible pour limiter la formation de NO [Flahaut].

II.5. Poussières et métaux lourds

Les poussières sont issues de phénomènes naturels (pollens, sable...) et de processus d'origine anthropogénique : suies, cendres, rouille... La granulométrie de ces particules varie de 0.001 à 100 µm environ.

Les problèmes posés par les poussières sont liés d'une part à leur taille et d'autre part à leur toxicité propre :

- de par leur taille, les poussières fines peuvent être à l'origine de nombreux désagréments allant d'une baisse de la visibilité à des infections des voies respiratoires telle que la silicose du mineur,

- les émissions de particules des installations industrielles sont souvent riches en composés de toutes sortes. De nombreuses études réalisées sur les émissions de centres d'incinération de déchets et de diverses industries ont mis en évidence des émissions de nombreux métaux lourds toxiques : chrome, cobalt, nickel, manganèse, vanadium, mercure, béryllium, titane, cadmium... [Greenberg 1978a et b, Natusch]. La plupart des métaux lourds sont des polluants importants de l'environnement par suite de leur pouvoir d'accumulation dans les êtres vivants et les sédiments [Sahu, Bhosale]. Plusieurs métaux sont cancérogènes et / ou immunotoxiques [Picot].

Les émissions de poussières dues aux activités humaines (industries, transports, chauffage...) sont passées en France de 427 à 280 kilotonnes de 1980 à 1988 [Canh]. Pour les limiter, des systèmes de filtration sont généralement installés sur les conduits de gaz issus de procédés industriels. Diverses techniques existent, allant des séparateurs par décantation aux électrofiltres et aux lavages de gaz. En raison de leur richesse en métaux lourds, les poussières sont mises en décharge de classe I, éventuellement après inertage.

II.6. Composés organiques volatils (C.O.V.)

Les composés organiques volatils (C.O.V.) sont très nombreux dans l'atmosphère. Ils sont issus de sources naturelles et de sources humaines. De ce fait, on retrouve dans l'atmosphère les composés chimiques utilisés dans tous les secteurs de l'industrie. Le tableau I.5 donne les émissions de COV estimées en 1985 pour la France :

	Quantité émise (kilo tonne)	répartition (%)
TOTAL DES EMISSIONS	2900	100
Sources naturelles	1000	35
Activités humaines	1900	65
ACTIVITES HUMAINES	1900	100
- Transports	1000	53
- Procédés industriels	630	33
- Activités domestiques	130	7
- Combustion	50	2.5
- Agriculture	40	2
- Autres	50	2.5
PROCEDES INDUSTRIELS	630	100
- Application de peinture	230	36.5
- Chimie de base, chimie fine et para chimie	106	17
- Raffinage et stockage du pétrole	60	9.5
- Utilisation des CFC	48	7
- Dégraissage métallique	46	7
- Façonnage du caoutchouc	24	4
- Imprimerie	23	3.5
- Production de boissons alcoolisées	18	3
- Production de pain	18	3
- Utilisation de colles et adhésifs	14	2
- Nettoyage à sec	14	2
- Autres	29	5

Tableau I.5. : émissions de composés organiques volatils en France en 1985 (source CITEPA 1985)

Ce tableau montre l'importance considérable des émissions de COV issus des activités humaines. Plusieurs centaines de composés organiques ont été identifiés dans l'air ambiant [Rosell, Cornille, Nelson]. Les transports sont responsables de la plus grande part des émissions d'origine anthropogénique. Dans le domaine industriel, les industries qui utilisent des solvants (revêtement de surface, imprimerie, colles, nettoyage à sec...) sont responsables de la plus grande part des émissions de composés organiques volatils dans l'atmosphère.

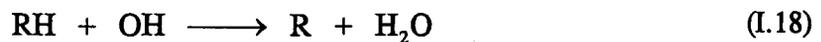
Parmi les effets néfastes des COV présents dans l'air, deux sont prépondérants :

- *les effets sur la santé* : la plupart des COV présentent une toxicité importante. La législation allemande les range en trois classes en fonction de leur toxicité [Soreau 1990]. Cependant les effets à moyen et long terme sont encore souvent mal connus.

- *leur participation à la pollution photochimique* par la formation de radicaux peroxydiques : en présence d'un milieu pauvre en NO, la réaction de photo dissociation de l'ozone est prépondérante. Les atomes O(¹D) formés réagissent avec l'eau pour former des radicaux OH :



Ces radicaux jouent un rôle important dans la chimie troposphérique en réagissant avec les composés organiques volatils pour former des radicaux alcoyles (R). Ceux-ci réagissent rapidement avec le dioxygène de l'air pour former des radicaux peroxydes :



Ces radicaux peroxydes sont les précurseurs de nombreux composés toxiques ou irritants tels que le nitrate de peroxyacétyle en milieu pollué.

Pour limiter les émissions de composés organiques volatils, un grand nombre de solutions peuvent être envisagées. Le contrôle des émissions de COV n'est cependant pas facile car les producteurs sont extrêmement dispersés géographiquement et dans tous les secteurs d'activité.

III. SOLUTIONS PROPOSEES

Devant le problème posé par les déchets, le ministère de l'environnement indique quatre approches complémentaires qui doivent être successivement étudiées :

- Niveau 0 : réduction à la source de la quantité et/ou de la toxicité des déchets produits.
- Niveau 1 : recyclage et valorisation des déchets et sous produits.
- Niveau 2 : traitement ou pré traitement des déchets (traitements physico chimiques, incinération...).
- Niveau 3 : mise en décharge des déchets.

Les deux premiers niveaux sont préférables chaque fois que cela est possible. Les déchets non recyclables ou valorisables peuvent faire l'objet d'un traitement physico-chimique ou thermique de manière à ne déposer en décharge que le déchet ultime soit le "déchet du déchet".

Les exemples de réalisations sont nombreux. Les premières dispositions prises ont été en général le réemploi de solvants après traitement de purification.

Dans le domaine très vaste des peintures et revêtements, de nombreuses études ont visé à modifier la formulation des peintures pour diminuer la part des solvants organiques au profit de l'eau.

III.1. Niveau 0 : technologies propres

L'enjeu d'une action au niveau zéro est la réduction de la quantité de déchets produits ou la diminution de la toxicité des déchets produits.

Cette approche est quelquefois difficile car elle suppose souvent une remise en question des procédés de production : substitution d'un solvant par un autre moins dangereux, changements dans les modes de production,... Des réductions importantes de quantités de déchets produits ont été observées dans diverses industries comme l'industrie des peintures [Lorton], des composants électroniques [Foecke], des métaux [Hunt]... Une diminution de la quantité de déchets produits peut dans certains cas devenir économiquement rentable par l'économie de matière première réalisée. Elle peut également induire des changements dans la formulation de produits, par exemple le développement des peintures en poudre à délayer dans l'eau à la place des peintures traditionnelles utilisant des solvants [Viber] ou dans l'utilisation pour l'emballage de polymères biodégradables ou photodégradables pour l'emballage [Cole, Gilead, Klemchuk].

Le plan national pour l'environnement préconise le développement des écoproduits. Tout producteur devra étudier les moyens d'élimination d'un produit avant de le mettre sur le marché et fournir des informations aux utilisateurs. Il convient cependant d'étudier l'ensemble des émissions de polluants durant les différentes phases de la vie d'un produit (production, utilisation et élimination). Ces critères font apparaître que tout produit est source d'émissions, et qu'il n'en existe pas de véritablement propre [Bongaerts].

Les solutions permettant une diminution des quantités de déchets et de leur nocivité sont multiples et sont pour beaucoup encore à inventer.

III.2. Niveau 1 : recyclage et valorisation

Le recyclage et la valorisation se trouvent au point de rencontre de trois composantes du problème éventuellement opposées :

- la faisabilité technique d'un système de recyclage,
- l'aspect économique, prix de revient du procédé et du ramassage,
- le respect de l'environnement.

Le recyclage des métaux existe depuis longtemps par tout un réseau de ferrailleurs. En France, le recyclage des ferrailles et fontes représente environ 9 millions de tonnes par an, dont 4 millions proviennent des chutes des usines de transformation et 5 millions proviennent d'objets hors d'usage. Il faut ajouter environ 4 millions de tonnes par an de déchets métalliques recyclés directement par leurs producteurs. La fabrication d'une tonne d'acier à partir de minerai nécessite deux fois plus d'énergie que si elle est fabriquée à partir de ferrailles recyclées. A cette économie d'énergie s'ajoute une économie de matière première.

La récupération de métaux non ferreux est une source importante d'approvisionnement de métaux non ferreux : recyclage des canettes en aluminium, affinage du plomb des batteries usagées (le plomb produit par cette voie représente environ 40 % des besoins), recyclage de l'argent des bains photographiques....

Le recyclage s'est par ailleurs beaucoup développé dans le domaine des solvants. Deux approches complémentaires permettent des économies importantes : l'utilisation en cascade des solvants (un solvant de grande pureté usagé peut être repris ultérieurement comme solvant de dégraissage...) et la régénération des solvants par exemple par distillation.

Au niveau du grand public, le recyclage du papier et du verre sont devenus usuels. On estime qu'une tonne de papier recyclé permet l'économie de 200 kg de pétrole, 100 m³ d'eau et de 2 tonnes de bois [Energie plus n°103]. Le recyclage du PVC permet de limiter l'apport de déchets dans les décharges, d'économiser de l'énergie (1,2 tep par tonne de PVC recyclé) et de réduire les émissions de chlorure d'hydrogène issus de l'incinération de ce composé. Dans tous ces cas, le recyclage permet d'une part une économie de matière première et d'énergie, et d'autre part diminue la quantité de déchets à traiter par les méthodes habituelles.

Le ramassage séparé des ordures ménagères (collecte des déchets recyclables dans une poubelle séparée) avec tri à la source développé depuis quelques mois à Dunkerque semble être une solution prometteuse car elle permet le ramassage et le recyclage du verre, des emballages métalliques et PVC, du papier et du carton. Une information et une prise de conscience du grand public est nécessaire pour la réussite de ce type de projets.

La déchetterie est sans aucun doute un bon moyen de récupérer des déchets dangereux comme les solvants, les huiles de vidange ou les piles usagées. Pour ces déchets souvent très dangereux et produits en quantités relativement faibles, il est nécessaire de proposer au consommateur une solution de proximité facile pour lui, de manière à l'amener à ne pas se débarrasser de certains déchets particulièrement dangereux dans les ordures ménagères. Le plan national pour l'environnement prévoit la création de 1000 déchetteries en France en cinq ans. Des composteurs individuels peuvent compléter le dispositif en vue de limiter la quantité globale de déchet à traiter par la collectivité locale [Deschamps].

Les industriels peuvent parfois détenir des déchets qui par leur composition peuvent devenir la matière première d'autres industriels. Un exemple est l'extraction de l'oxyde de titane des laitiers issus de l'industrie sidérurgique. Ce cas est typique d'un déchet qui rapporte plus d'argent par sa valorisation que le produit fini dont la fabrication a induit la production de ce déchet.

III.3. Niveaux 2 et 3

Les techniques de traitement de déchets et de mise en décharge sont abordées dans le chapitre suivant.

IV. CADRE LEGISLATIF

Une législation en matière d'émissions de polluants est par nature délicate à établir. Le législateur se heurte tout d'abord au nombre très important de produits chimiques existants, donc susceptibles d'être émis dans l'atmosphère ou dans les eaux sous forme gazeuse, liquide ou particulaire. Il paraît illusoire de vouloir établir des limitations de rejets pour les quelques millions de composés chimiques connus à ce jour. Le législateur peut regrouper les polluants par familles : composés organiques volatils, métaux lourds, poussières, oxydes d'azote, oxydes de soufre, ... Dans la pratique, la législation se limite généralement aux produits les plus dangereux parmi ceux qui sont le plus couramment rencontrés.

La valeur de la limite autorisable de rejet est souvent difficile à estimer car elle doit tenir compte de la toxicité propre des espèces chimiques. Celle-ci n'est cependant pas toujours bien connue : en 1987, seulement 25 % des quelque 70000 molécules organiques de fabrication industrielle avaient fait l'objet d'une étude écotoxicologique [Ramade]. Par ailleurs, certains composés peuvent former des pollutions secondaires ayant des conséquences bien plus graves que la toxicité propre des polluants primaires.

Les normes peuvent également tenir compte de propriétés particulières de certains polluants, détectables olfactivement et donc gênants même à des concentrations très faibles et très inférieures au seuil de toxicité.

En pratique, les valeurs limites sont souvent déterminées au niveau qu'il est possible d'atteindre en fonction des technologies existantes économiquement viables. Les normes d'émissions de polluants seront donc dans l'avenir sans doute de plus en plus sévères.

Les principales réglementations ayant trait aux émissions de polluants sont regroupées à l'annexe I. La réglementation de divers pays européens y est par ailleurs présentée, ainsi que des éléments du projet de loi français en matière de rejets de polluants.

V. CONCLUSION

Le problème des déchets tant industriels que ménagers est complexe en raison de la multiplicité des espèces chimiques concernées. Il convient d'étudier dans chaque cas quel sera le meilleur compromis acceptable écologiquement et économiquement.

Le recyclage est souvent possible, mais demande à être organisé de manière performante. Il apparaît également important de former le grand public et les décideurs à la nécessité future de recycler au maximum pour limiter la consommation des ressources naturelles. Les déchets doivent être considérés non plus comme des résidus, mais comme des gisements de matières premières ou d'énergie.

Dans certains cas, seule une technique de destruction de déchets est possible. Elle ne doit être envisagée que si toutes les autres possibilités se sont avérées être sans solution viable. Elle doit toujours être réalisée en accord avec les normes d'émissions de pollution.

BIBLIOGRAPHIE DU PREMIER CHAPITRE

Allen R.J., Brenniman G.R., Darling C., *Air Pollution Emissions from the Incineration of Hospital Waste*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 36, n° 7, 1986, pages 829-831

Asante-Duah D.K., Saccomanno F.F., Shortreed J.H., *The hazardous Waste Trade : can it be controlled ?*, Environmental Science and Technology, vol 26, n° 9, 1992, pages 1684-1693

Bhosale U., Sahu K.C., *Heavy metal pollution around the island city of Bombay, India. Part II : distribution of heavy metals between water, suspended particles and sediments in a polluted aquatic regime*, Chemical Geology, vol 90, 1991, pages 285-305

Bongaerts J.C., Roncerel A., *Technologies et produits propres : l'expérience de la République Fédérale d'Allemagne*, Rapport réalisé pour CREARE, Institut pour une Politique Européenne de l'Environnement, Bonn, 1988

Bouvet J., *Energie et environnement : parlons solutions*, Revue de l'énergie, n° 411, 1989, pages 419-422

Caluwaerts J., *La cathédrale St Rombaut "maigrit"*, Algemeen Gastijdschrift - Revue Générale du Gaz, n°1, 1989, pages 5-15

Canh D.Q., *Evolution des émissions de polluants atmosphériques en France de 1980 à 1988*, CITEPA, Etudes documentaires, n° 92, 1989

Cayrol F., Barthélémy H., *Une valorisation énergétique et agronomique des déchets qui respecte l'environnement : le procédé Valorga*, Revue Générale de Thermique, n°303, 1987, pages 222-227

Chomiak J., *Combustion, A Study in Theory, Fact and Application*, Gordon and Breach Science Publishers, 1990

Cole M.A., Leonas K.K., *Degradability of Yard Waste Collection Bags*, Biocycle, vol 3, 1991, pages 56-63

Cornille A., *Pollution photochimique de la troposphère : mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse des composés organiques volatils*, Thèse, Lille, 1992

Cowell L.H., Wen C.S., Lecren R.T., *Experimental Evaluation of Sorbents for Sulfur Control in a Coal-Fueled Gas Turbine Slagging Combustor*, Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Bruxelles, 1990, n° 90-GT-7

Cross F.L., Robinson R., *Infectious-Waste Incineration*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 8.213-8.222

Deschamps D.L., *Le projet Montréalais en matière de gestion des déchets solides et des matières récupérables : un défi d'avenir*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, vol 1, n° IU-6B.10

Energie Plus, n°105, 1991, page 32

Flahaut M., *Prévention des émissions de poussières, SO₂, NOx, - Brûleurs performants*, Journée d'étude Pollution de l'air et Maîtrise de l'énergie, ATEE, Lille, 1990

Foecke T.L., *Waste Minimization in the Electronics Products Industries*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 38, n° 3, 1988, pages 283-291

Gardais D., Reynaud J.F., Guellard B., Dri D., *Environnement et Electricité - Les procédés électriques de traitement des rejets industriels*, Ed. Dopee, Avon, 1990

Gilead D., *Photodegradable Films for Agriculture*, Polymer Degradation and Stability, vol 29, 1990, pages 65-71

Glasser H., Chang D.P.Y., Hickman D.C., *An Analysis of Biomedical Waste Incineration*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol 41, 1991, pages 1180-1188

Godish T., *Air Quality*, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 2^e édition, 1991

Greenberg R.R., Zoller W.H., Gordon G.E., *Composition and Size Distributions of Particles Released in Refuse Incineration*, Environmental Science & Technology, vol 12, n° 5, 1978a, pages 566-573

Greenberg R.R., Zoller W.H., Gordon G.E., *Composition of Particles Emitted from the Nicosia Municipal Incinerator*, Environmental Science & Technology, vol 12, n° 12, 1978b, pages 1329-1332

Hunt G.E., *Waste Reduction in the Metal Finishing Industry*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 38, n° 5, 1988, pages 672-680

Jordan S., *Flue Gas Cleaning : on the state of art of flue gas cleaning by irradiation with fast electrons*, Radiat. Phys. Chem, vol 35, n° 1-3, 1990, pages 409-415

Kauppinen E.I., Pakkanen T.A., *Mass and Trace Element Size Distributions of aerosols emitted by a Hospital Refuse Incinerator*, Atmospheric Environment, vol 24A, n° 2, 1990, pages 423-429

Klemchuk P.P., *Degradable Plastics : a Critical Review*, Polymer Degradation and Stability, vol 27, 1990, pages 183-202

Lea C., *Solvent alternatives for the 1990s*, Electronics & Communication Engineering Journal, n°4, 1991, pages 53-62

Levasseur H., *Les différents procédés de traitement des gaz issus d'unités d'incinération de déchets industriels*, Pollution atmosphérique, vol 126, 1990, pages 146-152

Li Y., Armor J.N., *Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen*, Applied Catalysis B : Environmental, vol 1, 1992, pages L31-L40

Lindgren E.R., Pershing D.W., Kirchgessner D.A., Drehmel D.C., *Fuel Rich Sulfur Capture in a Combustion Environment*, Environmental Science and Technology, vol 26, n°7, 1992, pages 1427-1433

Lorton G.A., *Waste Minimization in the Paint and Allied Products Industry*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 38, n° 4, 1988, pages 422-427

Natusch D.F.S., *Size Distributions and Concentrations of Trace Elements in Particulate Emissions from Industrial Sources*, VDI-Berichte, n° 429, 1982, pages 253-260

Nelson P.F., Quigley S.M., *Non-Methane Hydrocarbons in the Atmosphere of Sydney, Australia*, Environmental Science and Technology, vol 16, 1982, pages 650-655

Newell R., Reichle H., Seiler W., *Le monoxyde de carbone dans l'atmosphère*, Pour la Science, n°146, 1989, pages 24-30

Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, Edition Lavoisier, Paris, 1992, page 34-35

Pillard J.C., *Nouveaux Brûleurs Industriels à Faibles NOx*, Energie Plus, n° 95, 1990, pages 54-61

Plan national pour l'environnement, supplément spécial à environnement actualité, n°122, 1990

Ramade F., *La pollution diffuse*, Le courrier du CNRS, n°72, 1989, page 16

Rosell A., Grimalt J.O., Rosell M.G., Guardino X., Albaigés J., *The composition of volatile and particulate hydrocarbons in urban air*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol 339, 1991, pages 689-698

Sahu K.C., Bhosale U., *Heavy metal pollution around the island city of Bombay, India. Part I : quantification of heavy metal pollution of aquatic sediments and recognition of environmental discriminants*, Chemical Geology, vol 91, 1991, pages 263-283

Salomez, *Prévention des émissions de poussières, SO₂ et NOx*, Journée d'étude Pollution de l'air et Maîtrise de l'énergie, Lille, ATEE, 1990

Soreau S., *Sélection de quelques composés organiques destructibles par incinération électrique*, EDF, rapport interne, 1990

Target A., *Altération des monuments pierreux : l'exemple de monuments alsaciens*, Pollution Atmosphérique, n°129, 1991, pages 73-76

Viber M., *Les systèmes de broyage en évolution*, Information chimie, n° 319, 1990, pages 140-143

CHAPITRE II

REVUE DES TECHNIQUES DE TRAITEMENT DE DECHETS

Nous présentons ici quelques unes des principales techniques les plus utilisées pour l'extraction, le conditionnement et le traitement des déchets. Un exposé des techniques de dépollution ne saurait être exhaustif, puisqu'un nouveau déchet pourra initier des recherches pour trouver un nouveau mode de traitement adapté. Les techniques liées à l'incinération sont détaillées dans le chapitre IV.

I. MISE EN DECHARGE

Historiquement, le premier moyen utilisé pour se débarrasser d'un déchet a été de l'abandonner dans la nature, sous forme dispersée ou accumulée (décharge). L'usage des décharges a été possible pendant de très nombreux siècles en raison de la nature des déchets qui y étaient entreposés. Les déchets étaient alors composés principalement de produits d'origine naturelle (bois et ses dérivés, fibres textiles, déchets animaliers...) qui se dégradent généralement sans causer de dommage à l'environnement, et de produits manufacturés inertes (céramiques, verres, objets métalliques...). L'ère industrielle a été accompagnée de l'apparition de très nombreux produits chimiques, pour certains particulièrement toxiques. Par ailleurs, la société de consommation induit une très large utilisation de produits très divers, souvent à usage unique. La quantité de déchets en constante augmentation et la présence de produits toxiques non ou peu biodégradables a amené les pouvoirs publics à prendre des mesures législatives. Une bonne gestion et un contrôle continu des décharges sont aujourd'hui nécessaires pour éviter des transferts de pollution vers le sol, l'eau ou l'air.

En France, les décharges sont classées en trois catégories en fonction de la géologie du sol (circulaire du 22 Janvier 1980 relative à la mise en décharge des déchets industriels) :

- les sites de classe III dits "perméables" : elles autorisent une migration rapide des lixiviats dans le sous sol et sont donc réservées aux déchets inertes (gravats, déchets de démolition.)

- les sites de classe II dits "semi-perméables" : elles peuvent recevoir les déchets industriels banals qui peuvent être assimilés aux ordures ménagères. Le sous sol doit avoir une certaine capacité à épurer les déchets et à limiter la vitesse d'infiltration des lixiviats.

- les sites de classe I dits "imperméables" : elles doivent assurer un bon confinement et peuvent accueillir certains déchets spéciaux. Sont interdits dans les décharges de classe I les déchets liquides (huiles de coupe, boues riches en hydrocarbures, bains de traitement de surface, solvants, poly chloro biphényles.), les sels solubles de métaux lourds, les sels cyanurés, les explosifs et les substances radioactives.

Les sites de décharges contrôlées sont généralement aménagés en alvéoles indépendantes les unes des autres et peuvent faire l'objet de traitements préalables en vue d'imperméabiliser le sol (installation d'un revêtement étanche) [Wright, Hovater]. Ce revêtement, constitué pour l'essentiel d'argile compactée et de polyéthylène, peut atteindre une épaisseur supérieure au mètre. Une telle installation est très onéreuse, de l'ordre du million de dollars à l'hectare [Bohy].

L'eau qui a pu percoler à travers la masse de déchets entraîne une charge polluante minérale et organique qui résulte de leur évolution bio-physico-chimique. Ces lixiviats doivent être épurés avant leur restitution au milieu naturel. Le gaz contenant du méthane que peut produire la décharge par évolution biologique peut être extrait pour être valorisé ou brûlé sur place.

Une variante à la mise en décharge est l'utilisation de puits d'injection [Warner]. Cette technique consiste à injecter un effluent liquide dans le sol à grande profondeur (supérieure à 1000 mètres). On ne cherche pas à confiner les déchets dans une poche étanche, mais à ce qu'ils puissent se diluer sous la nappe phréatique sans remontée possible. On utilise dans la mesure du possible des puits et des cavités souterraines existants comme d'anciens puits de pétrole ou de gaz ou d'anciennes mines de sel ou de potasse [Stone]. Une étude de sol est nécessaire pour s'assurer qu'il n'y aura pas la création d'une pollution secondaire.

La mise en décharge n'est en aucun cas la solution complète au problème des déchets. En 1989, plus de 500.000 tonnes de déchets ont été enfouis en France. Les décharges contrôlées existantes sont par nature limitées : il n'existe actuellement que 11 décharges de classe I en France et une seule pour une grande région industrielle comme le Nord - Pas de Calais (située à Menneville 62). Les décharges contrôlées ne peuvent être implantées que sur des sites géologiquement compatibles dont les caractéristiques doivent être bien connues au préalable. De plus, elles sont soumises par le biais d'arrêtés préfectoraux d'autorisation à des règles de plus en plus précises au niveau de l'aménagement initial, des catégories de déchets admissibles, des procédures d'acceptation des déchets, des moyens de contrôle des déchets réceptionnés, des conditions d'exploitation, de la mise en oeuvre de l'aménagement final et du suivi du site après la fin de l'exploitation. Les populations locales, très sensibilisées aux risques potentiels liés à une décharge, sont en général extrêmement réticentes à l'ouverture d'une décharge près de chez eux. Cette attitude, désignée sous le nom de syndrome de NIMBY (Not In My Back Yard) est un frein très important au développement des décharges contrôlées : une décharge, même bien gérée, est par nature une pollution de l'environnement [Cabana].

Pour les raisons citées ci-dessus, on a cherché depuis longtemps à éliminer les déchets par d'autres techniques, dont les principales sont présentées dans la suite. Aujourd'hui on cherche à ne mettre en décharge que le déchet du déchet, c'est à dire ce qui reste lorsque le processus de détoxification est achevé.

II. TECHNIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

Nous présentons ici les principales techniques physico chimiques utilisées dans le traitement et l'épuration de déchets solides, liquides ou gazeux. Pour la plupart, elles ne constituent pas des techniques d'élimination des déchets, mais représentent un complément indispensables de techniques de destruction ou de valorisation de déchets (pré concentration, traitement des fumées...).

II.1. Techniques d'agglomération et de fragmentation

Ces techniques constituent souvent le premier maillon de la chaîne de traitement et d'élimination des déchets de toutes natures. Elles sont souvent nécessaires pour pouvoir envisager la valorisation de certains types de déchets.

II.2. Techniques de séparation - transfert de matière

II.2.1. Techniques de filtration

La filtration est la séparation entre une phase discontinue solide ou liquide et une phase continue liquide ou gazeuse. Celle-ci est obtenue en interposant sur le parcours du fluide [Gardais p 56, Liang] :

- un support (grille, toile...) qui retient les particules à sa surface pour former un gâteau. C'est le cas notamment du filtre presse très utilisé dans l'industrie.

- une masse poreuse (lit de sable, particules agglomérées...) qui retient les particules en les piégeant dans sa masse par colmatage : on parle alors de filtration en profondeur.

L'utilisation principale des techniques de filtration en matière de déchets est le dépoussiérage des fumées issues de centrales thermiques et d'usines d'incinération de déchets. La filtration a lieu le plus souvent sur un support tissé. Le coton et la laine utilisés autrefois sont aujourd'hui souvent remplacés par des fibres synthétiques, surtout quand les effluents à filtrer sont acides ou à température supérieure à 120°C. Les filtres doivent régulièrement être décolmatés, souvent simplement par soufflage d'air à contre courant ou par secouage.

Des nouvelles matières sont utilisées pour un piégeage de particules jusqu'au micron tels que des poreux, (Filtration sur couches poreuses), des céramiques (filtration à haute température) ou des fibres polarisées (les champs électrostatiques internes facilitent la captation des particules) [Gardais p358].

La filtration doit parfois être précédée de pré traitements tels que l'ajout de flocculants (agglomération des particules très fines) voire électrofloculation.

II.2.2. Séparation par décantation et centrifugation

La décantation est le déplacement de particules ou de gouttes de liquide non miscibles, sous l'action de la pesanteur.

La séparation de deux phases par décantation ou filtration classique utilise la pesanteur. L'opération peut être accélérée et / ou améliorée par la centrifugation (augmentation du champ de

pesanteur dû à l'accélération centrifuge). Les principaux dispositifs sont les suivants [Gardais p 80] :

- Dépoussiéreurs cyclones (solide / gaz) et hydrocyclones (solide / liquide) : les cyclones se caractérisent par une entrée tangentielle de l'effluent à purifier dans une enceinte conique. Les particules sont recueillies au bas du cyclone et les gaz sont aspirés par le haut. La séparation des particules est améliorée quand la vitesse d'entrée augmente. La limite de séparation pour un cyclone dimensionné au mieux est de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. L'efficacité de la séparation peut être améliorée en installant plusieurs cyclones en série.

- Centrifugeuses : ces appareils fonctionnant en continu peuvent atteindre pour certains une accélération radiale équivalente à plusieurs milliers de fois l'accélération de la pesanteur. Elles servent à toutes sortes de séparations et sont notamment employées pour le traitement de boues résiduaires (élimination de l'eau).

La séparation par centrifugation ou flottation (remontée à la surface de particules moins denses que le liquide par différence de gravité) est la première étape du traitement des boues (élimination grossière de l'eau), de la séparation des eaux huileuses dans les raffineries, de la purification des eaux usées dans l'industrie agro-alimentaire et chimique.

II.2.3. Electrofiltration

L'electrofiltration est une technique de dépoussiérage des gaz. Dans un électrofiltre, les particules et gouttelettes présentes dans un effluent gazeux sont piégées par l'action d'un champ électrique élevé que créent entre elles une électrode "collectrice" reliée à la terre et une électrode "émissive" portée à un haut potentiel négatif (40 à 110 kV).

Lorsque l'on applique une différence de potentiel élevée entre deux tubes concentriques de diamètres très différents, l'électrode négative émet des électrons. Ce phénomène appelé "effet couronne" permet d'ioniser les gaz pour donner des ions négatifs. Ceux-ci vont à leur tour rapidement charger négativement les particules de poussières qui se collent alors sur l'électrode collectrice, attirées par le champ électrique. La tension de fonctionnement ne doit pas dépasser la "tension de claquage" au risque de voir apparaître des arcs électriques.

Les électrofiltres sont performants quand ils sont bien utilisés : la concentration en poussières à la sortie de l'appareil peut varier de 10 à 150 mg/m^3 pour un rendement de captation pouvant dépasser 99 % et sont efficaces sur des gaz jusqu'à 200 à 300 °C ni trop poussiéreux, ni trop corrosifs. Ils sont adaptés à des volumes de gaz importants. Ils trouvent de nombreux usages en sidérurgie et métallurgie, dans les cimenteries, dans l'industrie chimique et pétrolière ainsi que dans l'incinération des déchets.

II.2.4. Techniques membranaires

Les techniques membranaires sont toutes basées sur le passage de l'un ou de plusieurs composés d'un mélange à travers une membrane. La vitesse de transfert est fonction principalement de la nature de la membrane, de la température et du paramètre qui induit le transfert : gradient de concentration (dialyse), pression différentielle (piézodialyse), ou champ électrique (électrodialyse) [Gardais p 65].

Des techniques membranaires permettent la filtration extrême telle que la micro filtration (filtration de particules de 0,05 à 3 μm sous gradient de pression par effet de tamisage), l'ultrafiltration (technique identique à la micro filtration pour des particules de 0,002 à 0,5 μm) et l'osmose inverse (transfert de solvant sous un gradient de pression à travers une membrane qui retient les particules de la taille des ions) [MacNeil].

Le transfert d'espèces chimiques peut être complété par une évaporation des espèces chimiques sur l'autre face de la membrane (pervaporation), ou par une réaction chimique de type oxydoréduction.

Les techniques membranaires trouvent de multiples applications dans la purification d'effluents industriels et domestiques. L'une de ses principales utilisations est la désalinisation de l'eau de mer et la purification des eaux résiduaires industrielles (par exemple en papeterie [Clarissou]).

II.2.5. Absorption - Lavage de gaz

Ces techniques permettent l'absorption d'un gaz ou de poussières par un liquide, ou l'absorption d'un liquide par un solide [Gardais p 72 et 127].

L'absorption est un phénomène physique par lequel un corps pénètre à l'intérieur d'une substance et y reste retenu. La rétention est obtenue soit dans un liquide par solubilisation, soit dans un solide poreux généralement polymérique. La capacité à piéger un composé est fonction de l'affinité du substrat pour ce composé. Les produits piégés peuvent suivant les dispositifs être récupérés directement. Dans d'autres cas, le polymère chargé de polluant est incinéré après usage.

Les principaux domaines d'utilisation sont la récupération d'huiles et de produits pétroliers, et le lavage des gaz en sortie de procédé industriel. En particulier, le lavage de gaz est très utilisé pour la purification des gaz issus de processus de combustion. Il est dans ce cas généralement réalisé avec du lait de chaux (Ca(OH)_2) pour piéger le chlorure d'hydrogène et les oxydes de soufre. Dans de nombreux cas, la pollution n'est pas diminuée mais seulement transférée du gaz à un liquide. Le lavage des gaz impose donc le traitement des eaux résiduaires avant rejet dans la nature.

II.2.6. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur une surface. Elle met en jeu des forces de Van de Waals de faible intensité qui ne modifient en rien la structure chimique du composé adsorbé [Gardais p 130].

L'adsorption est une technique de séparation faisant toujours intervenir une surface solide. Elle s'applique à un effluent généralement monophasique, liquide ou gazeux, pour lequel on recherche une purification très poussée. L'adsorption intervient donc souvent à la suite d'autres techniques de purification.

L'adsorption étant un phénomène de surface, on utilise en général des solides finement divisés pour avoir une surface spécifique aussi importante que possible. La surface spécifique d'un solide peut être déterminée par la méthode "B.E.T" (des noms de ses trois auteurs : Brunauer, Emmett et Teller). Elle consiste à déterminer le volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire d'azote à la température de l'azote liquide. Ce volume est proportionnel à la surface spécifique. Les adsorbants naturels (argiles, zéolithes...) ont de faibles surfaces spécifiques (50 à 200 m^2 par gramme) et donc une faible capacité d'adsorption. Les

meilleurs adsorbants industriels comme les fibres de carbone activées atteignent une surface spécifique de 2400 m² par gramme [Foster].

Les adsorbants utilisés sont principalement de trois types : les charbons actifs (forme micro poreuse du carbone) [Voice], les adsorbants minéraux (gels de silice, alumines, zéolithes naturels, tamis moléculaires), les adsorbants synthétiques. Il est à noter que le piégeage par tamis moléculaire est en fait une persorption (piégeage volumique d'un composé à l'intérieur de micropores calibrés).

L'adsorption offre l'avantage d'être un phénomène réversible. La régénération des adsorbants peut avoir lieu par les méthodes suivantes :

- régénération thermique : elle est aujourd'hui la plus utilisée. Le chauffage peut être limité à la température de vaporisation de l'adsorbé, ou peut être poussé jusqu'au grillage superficiel de l'adsorbant.

- régénération chimique : elle est possible dans certains cas. Elle ne dépasse cependant pas 60 % et entraîne une fuite importante de polluant.

- régénération par solvant : l'adsorbé est extrait par un solvant. La récupération de l'adsorbé peut être réalisée par distillation.

- régénération par dépressurisation : une baisse de pression désorbe le composé adsorbé.

Les composés adsorbables sont très nombreux et spécifiques d'un adsorbant. Gardais donne un classement de 90 produits pouvant être adsorbés sur charbon actif. L'adsorption est influencée par les énergies de liaisons, la structure des molécules, la solubilité et la concentration des espèces et le pH du milieu, et est régie par des lois d'équilibre entre la concentration dans la phase porteuse fluide et la pseudo concentration à la surface du solide (isotherme d'adsorption). Un adsorbant peut donc atteindre une limite au delà de laquelle il ne va plus rien adsorber, étant arrivé à l'équilibre.

Les applications essentielles de l'adsorption sont la désodorisation, la purification poussée de gaz, la désulfuration des fumées, la protection respiratoire individuelle (masque à gaz), l'élimination de composés toxiques dans l'eau (phénols, huiles, nitrates...), la récupération de produits industriels dans les effluents liquides ou gazeux.

II.2.7. Echange d'ions

L'échange d'ions est une technique de purification d'un liquide. Cette opération modifie la composition ionique du liquide, tout en maintenant l'électroneutralité de l'ensemble. Les échangeurs d'ions sont en général des résines synthétiques (ou plus rarement des zéolithes naturels). Lorsque l'eau à épurer percole à travers la résine, certains ions sont captés et remplacés par d'autres ions de même charge électrique globale. La résine doit périodiquement être régénérée par lavage ou neutralisation [Gardais p 70 et 249]. Les résines utilisées permettent d'échanger soit les cations, soit les anions. L'affinité d'une résine n'est pas la même pour tous les anions ou cations [Brown].

La principale application de cette technique est la purification de l'eau (adoucissement, décarbonatation, déminéralisation), mais peut également être utilisée dans la récupération des métaux lourds solubles.

II.2.8. Techniques d'extraction

L'extraction liquide - liquide est basée sur la distribution d'espèces entre deux phases non miscibles. Un composé, présent dans la phase A passe dans la phase B non miscible en raison de sa plus grande solubilité dans cette phase lorsque les deux phases sont mises en contact intime [Gardais

p 80 et 321]. L'extraction est régie par la vitesse de transfert, la capacité des produits composant chacune des phases à solubiliser un composé, la sélectivité du solvant, la viscosité des deux phases et la tension superficielle. Il faut par ailleurs que les deux phases aient une masse volumique différente pour faciliter leur séparation ultérieure. Aucun produit n'étant rigoureusement insoluble dans un autre, l'extraction liquide/liquide n'est pas un procédé absolu.

Les applications des techniques d'extraction sont multiples en chimie préparative, mais se développent concernant le traitement de déchets par exemple par l'extraction en discontinu de polluants organiques de terres après des pollutions accidentelles, le recyclage des solvants, la récupération de métaux lourds ou de produits organiques dans les eaux résiduaire ou les acides en vue de leur recyclage [Berkowitz].

II.3. Stabilisation des déchets

La solidification et la stabilisation sont des traitements réalisés dans le but de faciliter la manutention ou les propriétés physiques, de diminuer la surface de contact pour limiter le transfert de pollution par lixiviation ou de limiter la solubilité du déchet [Wiles]. Elle s'applique en particulier aux déchets riches en métaux lourds.

Les principales voies utilisées pour la stabilisation de résidus sont les suivantes [Pojasek] :

- à partir de ciment ou de silicates,
- à partir de chaux,
- à partir de composés organiques polymériques,
- à partir de céramiques,
- par encapsulation.

Ces différentes techniques doivent être ajustées en fonction de la nature du déchet à solidifier. Les quantités des ajouts peuvent ainsi varier selon le déchet considéré.

Dans les dernières années, des recherches ont été entreprises pour pouvoir utiliser les boues asséchées comme matériau de construction. Des tests ont montré que l'on pouvait utiliser jusqu'à 40 % en poids de boues asséchées mélangées avec de l'argile. Des cendres d'incinération peuvent également entrer dans la composition de matériaux de construction jusqu'à 50 % en poids.

Des recherches sont en cours pour comprendre la nature des interactions qui existent entre le ciment minéral et des composés organiques qui n'ont généralement qu'une affinité limitée [Montgomery 1991a et b].

Un ciment peut être fabriqué en mélangeant de la chaux au résidu obtenu par dessiccation de boues, avant calcination (≈ 1000 °C) pendant plusieurs heures [Tay]. Le ciment ainsi fabriqué a des propriétés mécaniques légèrement différentes du ciment ordinaire, mais permet son utilisation sans problème pour presque toutes ses applications usuelles.

Une méthode ne nécessitant pas de chauffage est développée depuis quelques années. Elle permet de transformer les déchets en un matériau monolithique très peu soluble [Pichat]. Les archéologues ont montré que seuls des produits minéraux offrent une stabilité à long terme, à l'exception des milieux maintenus de façon permanente en absence d'humidité (déserts, glaciers...). Par ailleurs, l'histoire nous montre que des blocs monolithiques supportent facilement l'assaut de l'eau pendant des siècles, comme par exemple les piles de ponts romains. Il peut paraître intéressant d'inclure des déchets dans une structure chimique comparable à celle des ciments utilisés dans l'antiquité (silicates hydratés).

Dans ce but, on ajoute des silicates anhydres aux déchets en solution aqueuse. Les molécules d'hydrates se forment entourant puis liant progressivement les particules de déchets. Il peut se former plusieurs oxydes tels que la tobermorite (CaO , SiO_2 , H_2O) ou de l'ettringite (3 CaO , Al_2O_3 , 3 CaSO_4 , $32 \text{ H}_2\text{O}$). Par ailleurs, des métaux lourds peuvent être piégés par formation de silicates métalliques simples ou complexes.

Le résultat de cette technique est un matériau monolithique de densité de l'ordre de 1,8 qui selon ses inventeurs satisfait aux tests de lixiviation. Sa résistance à la compression peut atteindre 200 kg/cm^2 , ce qui autorise le stockage par empilement. Cette technique augmente cependant la quantité de déchets à mettre en décharge.

II.4. Techniques par irradiation

II.4.1. Utilisation d'un faisceau électronique

L'utilisation d'un faisceau électronique a fait ses preuves dans la destruction d'oxydes de soufre et d'azote [Jordan]. Les électrons de haute énergie ionisent les gaz issus de processus de combustion pour former des radicaux comme OH et HO_2 . Ceux-ci oxydent SO_2 et NO_x en acides sulfurique et nitrique. Ces acides sont alors transformés en sels d'ammonium par l'injection d'ammoniac.

Cette technique a fait l'objet d'essais dans la destruction de composés organiques en faibles concentrations dans l'air. Paur et Mätzing [1990a, 1990b] ont irradié un flux d'air chargé en polluants avec des électrons d'énergie 300 keV. Les essais ont été réalisés pour des concentrations initiales de benzène et de toluène de 30, 50 et 100 ppmv. L'efficacité de destruction augmente avec la dose d'irradiation et diminue avec la concentration. La destruction du toluène est plus importante que celle du benzène dans les mêmes conditions de concentration et d'irradiation. Des calculs de modélisation ont montré que plus de 99 % de l'énergie apportée par le flux électronique est absorbée par les gaz permanents (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2) pour former des radicaux initiateurs de réaction (OH, HO_2 ,...). La production de OH a été observée proportionnelle à la dose absorbée. Le taux de destruction maximal observé dans cette étude est de l'ordre de 60 %.

II.4.2. Irradiation par micro-ondes

Un procédé de destruction de PCB utilisant un catalyseur en lit fluidisé chauffé par micro-ondes en présence d'oxygène est en cours de développement aux Etats Unis. Une autre utilisation est la désinfection des déchets hospitaliers par micro-ondes après humidification. Par suppression du risque d'infection, ces déchets peuvent alors être incinérés comme des ordures ménagères ordinaires [Gardais p 399].

II.4.3. Irradiation par Infra rouges

Une source infrarouge permet le chauffage jusqu'à 1000°C . Le chauffage est radiatif, ce qui permet d'initier des réactions d'oxydation de composés organiques à une température et une concentration en oxygène plus faible que celles nécessaires lors d'une incinération classique.

Le chauffage par infrarouge associé à des catalyseurs est utilisé industriellement dans la destruction de vapeurs de solvants dans les tunnels de peinture. L'incinération de composés solides est avantageuse par infra rouge car elle produit peu de cendres volantes du fait de la faible turbulence. Cette technique est particulièrement utilisée aux Etats Unis dans le traitement des boues [Gardais p397].

II.4.4. Irradiation par ultra violets

Le rayonnement ultraviolet est connu pour son effet bactéricide. Il est utilisé pour la stérilisation des eaux propres ou résiduaires en couche mince (la pénétration des rayonnements UV est peu importante).

Une application possible est la purification d'effluents aqueux faiblement chargés en polluants organiques : les rayons ultraviolets solaires activent un catalyseur d'oxyde de titane permettant par exemple d'abaisser la concentration en trichloroéthylène de 5000 à 5 ppb pour un temps de séjour de 2 à 5 minutes [Tyner]. Cette technique a également prouvé son efficacité dans le cas du dichlorométhane [Tanguay]. L'intérêt de cette technique est l'absence de produits de combustion incomplète en raison de la sélectivité du catalyseur : les produits formés sont l'eau, le chlorure d'hydrogène, les oxydes de carbone et l'hydrogène. Cette technique est simple à mettre en oeuvre, de faible coût et de faible encombrement. Elle ne communique aux effluents traités ni goût, ni odeur, ni propriété corrosive, irritante, cancérogène ou allergénique. De plus, elle remplace des produits chimiques comme l'eau de Javel ou le chlore dans le traitement des eaux [Gardais p595].

III. TRAITEMENTS CHIMIQUES

Ce chapitre est consacré aux techniques nécessitant l'ajout d'un réactif chimique pour diminuer voire supprimer la toxicité ou la nocivité d'un déchet.

III.1. Chloration

La chloration est une technique très utilisée dans la désinfection des eaux. Différents composés chlorés peuvent être utilisés : le chlore gazeux, l'hypochlorite de sodium (eau de Javel), l'acide hypochloreux ou le dioxyde de chlore. Le composé chloré se dissout dans l'eau pour donner des composés fortement bactéricides, fongicides et phytocides. L'oxydation produite par cette réaction peut d'autre part être à l'origine de dégradation de certains polluants tels que les phénols [Gardais p 74 et 271].

Le dichlore peut également être créé in situ par électrolyse de la solution si celle-ci comporte une concentration importante en ions chlorures.

L'effluent doit être prétraité avec soin pour éviter la formation de composés organochlorés toxiques par réaction avec la matière organique initialement présente dans l'effluent.

III.2. Neutralisation

Par l'ajout d'un acide ou d'une base, on ramène le pH d'un effluent au voisinage de la neutralité. Cette opération a généralement lieu dans un bassin brassé dans lequel le réactif est ajouté en continu. Le traitement d'une solution acide est réalisé avec de la soude, de la chaux ou des carbonates. Le traitement d'une solution alcaline est réalisé par le dioxyde de carbone, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique [Gardais p 74].

Le traitement d'effluents gazeux peut également être réalisé par lavage des gaz dans une solution adéquate. Cette technique est notamment utilisée pour piéger les gaz acides issus de la combustion de déchets ou de combustibles fossiles.

Dans certains incinérateurs tels que ceux mettant en oeuvre des lits fluidisés, les gaz acides peuvent être piégés in situ par l'ajout continu et régulier d'un composé alcalin comme la chaux.

Les réactions acide - base des opérations de neutralisation entraînent la formation de sels. Cette minéralisation doit être compatible avec l'usage auquel est destiné l'effluent traité.

III.3. Précipitation

Par l'ajout d'un réactif approprié, un polluant se transforme en un composé insoluble. Le ou les précipités formés sont alors éliminés par une des techniques de séparation solide / liquide.

Les dispositifs utilisés doivent permettre la mise en contact optimum de l'effluent avec l'agent précipitant et les germes de précipitation dans une zone à forte turbulence.

Cette technique est utilisée principalement pour l'élimination du magnésium, du calcium ou du silicium, de fluorures et de phosphates et des ions métalliques par précipitation d'hydroxydes [Chung, Gardais p 76].

Cette technique n'est pas universelle car tous les composés ne forment pas des précipités. Par ailleurs, la précipitation induit une modification de la composition ionique de la solution qui risque de modifier certaines propriétés de l'effluent traité.

III.4. Oxydo - réduction

Les changements d'état d'oxydation d'un polluant contenu dans un effluent gazeux peuvent permettre soit sa transformation en une ou plusieurs formes chimiques moins nocive(s) pour l'environnement, soit son recyclage. C'est le cas par exemple pour l'oxydation de la fonction cyanure ou la réduction du chrome VI [Fochtman].

Lorsque la cinétique d'oxydo - réduction est trop lente, on cherche à l'accélérer par l'emploi de catalyseurs : par exemple l'oxydation du méthanol sur catalyseur de platine, le traitement de l'hydrogène sulfuré sur catalyseurs d'alumine ou de bauxite, ou la réduction des oxydes d'azote [Gardais p 75 et 270, Armor] et des oxydes de soufre [Armor]. Une autre utilisation bien connue est le pot d'échappement catalytique désormais obligatoire sur les automobiles neuves.

Les réactions d'oxydo - réduction peuvent également être produites par électrolyse (électrodétoxication) ou facilitées par un ajustage de la température ou l'usage d'un catalyseur associé de rayonnements ultraviolets [Matthews].

III.5. Oxydation par voie humide

Les polluants organiques et minéraux présents sont oxydés à une température de 150 à 325 °C sous forte pression (jusqu'à 200 bars). L'efficacité du procédé est due à l'accélération de la cinétique de réaction liée à la température et à l'augmentation de la concentration des espèces due à la pression [Copa].

L'utilisation majeure de tels procédés concerne la purification d'effluents aqueux de procédés dans l'industrie chimique.

III.6. Oxydation par eau supercritique

Le procédé de traitement de déchets par eau super critique est l'oxydation de composés organiques avec de l'air ou de l'oxygène en présence d'eau en concentration importante dans des conditions de température et de pression supérieures à celles du point critique de l'eau (374°C, 218 bars). En pratique, l'oxydation a lieu à une température comprise entre 400 et 650 °C et à une pression de l'ordre de 250 atmosphères.

Le point critique de l'eau représente un état où le liquide et la vapeur ont la même masse volumique et se mêlent intimement. Lorsque la température et la pression dépassent le point critique de l'eau, certaines propriétés de ce composé changent : en particulier, les composés organiques deviennent solubles dans l'eau et donc miscibles en toutes proportions, de même que les gaz. Au contraire, certains sels deviennent insolubles [Modell]. Cette propriété permet l'oxydation de composés organiques dans un système monophasique, ce qui évite une limitation liée aux vitesses de transfert de matière à une surface [Barner]. Le procédé industriel peut se résumer par les diverses étapes suivantes :

- les déchets à traiter sont pressurisés et chauffés en présence d'eau jusqu'aux conditions supercritiques,
- de l'oxygène ou de l'air comprimé est introduit dans le réacteur,
- les déchets sont oxydés rapidement (le temps de séjour est de 0.5 à 10 secondes) [Merry 1989] avant d'être envoyés vers un cyclone pour la séparation des sels inorganiques insolubles,
- le mélange réactionnel est dépressurisé (avec récupération d'énergie) pour séparer la phase gazeuse de la phase liquide.

La phase gazeuse peut être directement libérée à l'atmosphère : les produits principaux de réaction sont le dioxyde de carbone et l'eau. La concentration du monoxyde de carbone est généralement inférieure à 50 mg/m³, et les émissions d'oxydes d'azote et de soufre de l'ordre du mg/m³ [Barner].

L'avantage principal de cette technique est lié à l'utilisation d'un système fermé. On peut donc facilement contrôler la composition des gaz avant de les libérer à l'atmosphère. Le système est facilement transportable et peut générer suffisamment d'énergie par la dégradation des déchets pour fonctionner sans apport énergétique extérieur.

Les taux de destruction obtenus sur des installations pilotes sont généralement supérieurs à 99.9% pour divers composés hydrocarbonés, aromatiques, oxygénés, nitrés et halogénés [Modell], et peuvent dépasser 99.9999% pour certains composés. Les PCB sont détruits à plus de 99.99%.

III.7. Traitement par l'ozone et/ou le peroxyde d'hydrogène

L'ozone est l'un des oxydants les plus puissants, par ailleurs bactéricide et virulicide. Il est multifonctionnel :

- il détruit les composés toxiques tels que les cyanures et les phénols,
- dans certaines conditions, il précipite le fer et le manganèse à l'état d'hydroxydes,
- il attaque les colorants responsables de la coloration des eaux,
- il oxyde les composés organiques présents dans l'eau et les rend plus faciles à décomposer par des procédés biologiques,
- il élimine les mauvaises odeurs dont sont responsables même en faibles quantités certains composés tels que certains composés soufrés, les dérivés azotés, les cétones, les aldéhydes...

L'ozonisation concerne principalement les stations d'épuration, de compostage, de traitement d'ordures ménagères, ainsi que les industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires. L'ozone permet par ailleurs de limiter l'impact sur l'environnement d'une décharge en traitant les lixiviats de celle-ci [Leclerc].

L'ozone est produit par décharge électrique dans un flux d'air ou d'oxygène préalablement séché. Dans un tel dispositif, une partie de l'oxygène présent se transforme en ozone. Celui-ci réagit avec l'effluent à traiter, l'ozone résiduel étant détruit par la suite pour éviter une pollution photochimique [Novak, Gardais p75 et 459].

Le traitement de composés organiques volatils dilués dans l'air est possible par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Le taux de conversion obtenu dans des conditions de température et de temps de séjour données augmente avec la concentration initiale en oxydant [Clausen, Cooper]. Ce comportement s'explique par la libération rapide de radicaux dans le milieu réactif issu de la destruction de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène selon les réactions :



Ces réactions peuvent être initiées thermiquement ou par un rayonnement ultraviolet [Yue]. A concentration égale, le peroxyde d'hydrogène est généralement plus actif que l'ozone. Cette différence de réactivité peut être expliquée par la stoechiométrie des deux réactions ci-dessus : la décomposition du peroxyde produit deux radicaux, alors que la décomposition de l'ozone n'en produit qu'un [Clausen].

L'efficacité de l'oxydation peut être améliorée en utilisant un mélange d'ozone et de peroxyde d'hydrogène. L'efficacité est maximale lorsque les deux oxydants sont en concentrations identiques [Bellamy].

IV. TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Le traitement des déchets par procédés biologiques regroupe plusieurs modes d'action des micro-organismes. Cette technique est la plus ancienne, puisqu'elle opère depuis toujours dans le milieu naturel et dans les décharges. Elle est aujourd'hui très utilisée et bien maîtrisée pour le traitement contrôlé de nombreux déchets, en particulier des déchets aqueux. En 1984, 253 millions de tonnes ont été traités aux Etats Unis par procédés biologiques dont 99.4 % d'effluents aqueux [Irvine].

Un microbe est une cellule vivante qui a besoin pour vivre d'une source d'énergie et d'une source d'alimentation. La source d'énergie peut être suivant les micro-organismes soit le soleil, soit certains composés minéraux existants sous une forme réduite (par exemple l'ion ferreux) ou des composés organiques.

Les tissus cellulaires contiennent un grand nombre d'éléments tels que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, du phosphore et du soufre. Certaines protéines, jouant le rôle d'enzyme, nécessitent la présence de traces de métaux tels que le fer, le magnésium ou le calcium. Certains microbes demandent la présence dans le milieu de culture d'éléments organiques essentiels. Par ailleurs, un micro-organisme ne peut se développer que dans une gamme de température et de pH.

Les micro-organismes ne peuvent donc se développer et vivre que dans un milieu adapté. Un écart de l'un ou plusieurs des paramètres par rapport aux conditions optimales, peut se traduire par une inactivation totale ou partielle du microbe considéré, pouvant aller jusqu'à la mort de celui-ci.

En pratique, les micro-organismes sont utilisés soit sous la forme d'une suspension dans un liquide, soit sous la forme de biofiltres, les microbes étant fixés à un support.

Les microbes se servent des produits organiques comme source de matière et les transforment en tissus cellulaires. Il est donc nécessaire que le microbe possède l'information génétique responsable de la fabrication des enzymes qui permet de transformer les produits organiques présents en éléments utilisables par le microbe pour son développement.

IV.1. Digestion aérobie - Compostage

La digestion aérobie est le cas le plus souvent rencontré dans la nature. L'oxygène est nécessaire au développement des micro-organismes qui dégradent les composés organiques. Le compostage, traitement aérobie contrôlé des déchets, très utilisé pour des déchets d'origine naturelle (résidus agricoles, déjections animales...) peut également être utilisé dans certains cas pour des déchets industriels pour la destruction de composés comme le DDT ou le lindane [Savage].

Diverses études ont été conduites pour optimiser les dispositifs de compostage par aération forcée, contrôle de la température et du pH [Couillard]. Les procédés aérobies ont comme tous les procédés biologiques une zone de fonctionnement optimal.

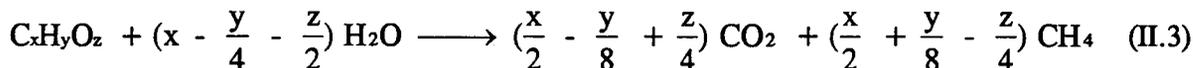
Van Durme [1992] donne une liste de 29 composés organiques volatils identifiés et dosés dans des gaz issus de l'aération de dispositifs de compostage. Les composés dosés sont représentatifs de plusieurs familles de produits chimiques : alcanes, alcools, cétones, acides, dérivés aromatiques, dérivés chlorés et fluorés, ammoniac, dérivés sulfurés. Les concentrations rencontrées sont très faibles (généralement inférieures à 2 mg/m³) mais certains des produits concernés étant

souvent très odorants, il est souhaitable de disposer d'un système de purification des gaz ayant servi à l'aération du système de compostage.

La digestion aérobie peut également être appliquée au traitement d'effluents liquides par diffusion d'air dans l'eau polluée. Cette technique est particulièrement efficace en puits profond (33 à 150 mètres) : le puits comporte une partie descendante et une partie ascendante. Les effluents à traiter sont mis en circulation entre la surface et le fond du puits avec une vitesse telle que l'air insufflé dans la partie descendante est entraîné vers le fond. La solubilité de l'oxygène dans l'eau est décuplée au fond du puits par rapport à celle qui se produit à la surface en raison de la pression hydraulique. Un fort pourcentage d'oxygène est ainsi disponible aux micro-organismes pour oxyder les composés organiques présents. [Jones]

IV.2. Digestion anaérobie - Méthanisation

La digestion anaérobie est un procédé par lequel des composés hydrocarbonés sont convertis, en absence d'oxygène, d'une molécule complexe à une molécule plus simple, et finalement en dioxyde de carbone et en méthane selon la réaction globale :



Cette dégradation se produit en fait en trois étapes principales successives :

- l'hydrolyse des macromolécules (protides, lipides, glucides),
- l'attaque de ces produits produisant des acides gras volatils, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène : l'acidogénèse,
- la production de méthane par consommation de ces intermédiaires métaboliques et dégagement de biogaz, mélange de méthane et de dioxyde de carbone : la méthanogénèse [Cayrol].

Ce procédé présente l'avantage de générer environ 20 fois moins de produits solides que la digestion en présence d'air, ainsi que des taux de conversion très élevés. Le biogaz obtenu est composé de 65 à 70 % de méthane, de 25 à 30 % de dioxyde de carbone, et en quantités variables (quelques %) de monoxyde de carbone, d'azote, d'hydrocarbures et de sulfure d'hydrogène et peut généralement être valorisé [Cayrol] éventuellement après épuration pour le concentrer en méthane et l'adapter aux contraintes qualitatives d'un réseau de distribution. La matière fermentée, composée essentiellement de composés organiques, peut généralement être valorisée dans l'agriculture après affinage.

Les procédés anaérobies permettent de traiter de nombreux types de déchets d'origine animale ou agricole [Hédit], mais aussi les ordures ménagères [Goodman, Barlaz, Cayrol] et les eaux usées riches en composés organiques [Audic] ou chargées de composés chlorés [Corapcioglu].

IV.3. La biofiltration

Cette technique consiste à faire passer un gaz ou un liquide sur un lit fixe qui sert de support à une culture de micro-organismes. Les deux moyens d'action principaux sont la biodégradation et la sorption.

• La biodégradation est un procédé de séparation particulièrement avantageux, car les composés polluants sont directement minéralisés en CO_2 , H_2O , Cl^- ... Par ailleurs, la biodégradation s'auto-entretient et ne nécessite pas l'utilisation de produits chimiques, d'énergie ou de haute technologie [Rittmann]. Elle demande cependant la présence d'un micro-organisme adapté, en quantité suffisante et dans un environnement adapté à son développement et à son métabolisme.

• Le deuxième mécanisme, la sorption ne détruit pas le composé organique mais le retire de flux liquide ou gazeux en le retenant à l'intérieur ou à la surface des micro-organismes. La régénération ou le remplacement des micro-organismes est nécessaire dans ce cas.

L'utilisation de biofiltres est possible pour la purification d'effluents pour éliminer des composés organiques comme le phénol [Zilli], organosoufrés [Degorce-Dumas], mais aussi de composés minéraux comme le sulfure d'hydrogène [Boutakhamt] et dans le domaine des polluants odorants comme les amines [Perrin, Martin].

IV.4. Techniques biologiques par génie génétique

La dégradation de produits chimiques par micro-organismes fait l'objet actuellement de nombreuses recherches en génie génétique dans le but d'optimiser les micro-organismes utilisés. Celles-ci sont nées principalement de recherches fondamentales en enzymologie liées à l'acide désoxyribonucléique (A.D.N.).

Ces manipulations consistent à greffer des plasmides (parties de gènes) responsables de la dégradation de polluants sur des micro-organismes hôtes et éventuellement à les multiplier à l'intérieur du génome (chromosome) d'une même bactérie [Johnston].

Les manipulations génétiques permettent d'améliorer la stabilité du micro-organisme, d'augmenter son activité et de permettre à une même bactérie de détruire plusieurs types de molécules.

Un micro-organisme qui se montre très efficace en laboratoire n'aura cependant pas nécessairement la même activité en milieu naturel ou en bioréacteur car son fonctionnement optimal requiert des conditions précises de pH, de température, la présence de certains éléments nécessaires à leur métabolisme et l'absence de substances toxiques pour eux [Pierce].

V. TRAITEMENTS THERMIQUES

Ce chapitre est consacré aux techniques de traitement de déchets opérant à température élevée. Il s'agit de techniques de séparation (évaporation, séchage, distillation) et de techniques de destruction (pyrolyse, incinération, vitrification). Ces dernières seront détaillées dans les chapitres III (aspects théoriques) et IV (aspects technologiques).

V.1. Techniques de séparation thermique

V.1.1. Evaporation - Séchage

L'évaporation d'un solvant permet d'augmenter la concentration des divers solutés présents dans un liquide. Celle-ci peut être poussée jusqu'à l'évaporation de l'eau liée (calcination).

L'une des principales applications en matière de déchets est le séchage des boues. Les procédés mécaniques précédemment cités (décantation, filtration...) ne peuvent généralement pas abaisser le taux d'humidité en dessous de 50 %. Ce taux est suffisant pour une mise en décharge des boues, mais rend difficile l'incinération de ces produits. Après séchage, le résidu se présente sous la forme de granulés ou de poudre.

V.1.2. Distillation

La distillation est une technique de séparation bien connue basée sur la différence de points d'ébullition des différents constituants d'un mélange.

La distillation est avant tout utilisée pour le recyclage de solvants, mais trouve également son application dans la séparation de mélanges et la récupération sélective de certains des composés organiques [Hassan]. Elle est par ailleurs très utilisée conjointement avec des techniques d'extraction liquide/liquide [Gardais p 83 et 238].

V.2. Techniques de destruction thermique

Les techniques citées ici sont reprises et explicitées dans la suite.

V.2.1. Incinération - Pyrolyse

L'incinération est souvent le dernier stade de la chaîne de traitement d'un déchet quand aucune valorisation, récupération ou solution d'attente n'est possible ou économiquement viable.

La pyrolyse, conduite en absence d'oxydant, permet la scission des liaisons intramoléculaires. Elle permet d'obtenir un grand nombre de composés et trouve son application dans la transformation de polluants en produits valorisables (oléfines) ou plus faciles à détruire par d'autres méthodes. La pyrolyse demande souvent un prétraitement (broyage, compactage, hydrolyse, gazéification).

V.2.2. Vitrification

La vitrification consiste à liquéfier les cendres d'incinérateurs ou d'autres déchets pulvérulents en les portant à haute température pour les transformer en une masse cristalline offrant un volume réduit et une bonne stabilité chimique. Cette technique nécessite des températures très élevées, et donc souvent un chauffage par torche à plasma ou électrobrûleur.

VI. CONCLUSION

Comme on peut s'en rendre compte, les techniques de traitement des déchets sont extrêmement nombreuses. Chacune d'elles est particulièrement adaptée à un nombre limité de types de déchets. Dans la plupart des cas, le traitement d'un déchet fait successivement appel à diverses techniques.

L'incinération, et plus généralement les procédés thermiques sont souvent le dernier maillon de la chaîne de traitement avant la mise en décharge des résidus. L'incinération permet une réduction importante du volume des déchets à mettre en décharge. Depuis quelques années, les processus d'incinération font l'objet de nombreuses recherches à travers le monde, essentiellement pour incinérer les déchets au meilleur coût, sans occasionner de transfert de pollution vers le milieu naturel.

BIBLIOGRAPHIE DU DEUXIEME CHAPITRE

Armor J.N., *Environmental catalysis*, Applied Catalysis B : Environmental, vol 1, 1992, pages 221-256

Audic J.M., Bebin J., Nicol R., Faup G.M., *Intensification des procédés de méthanisation des effluents industriels*, Revue Générale de Thermique, n°303, 1987, pages 217-221.

Barlaz M.A., Ham R.K., Schaefer D.M., *Microbial, chemical and methane production characteristics of anaerobically decomposed refuse with and without leachate recycling*, Waste Management & Research, vol 10, 1992, pages 257-267

Barner H.E., Huang C.Y., Johnson T., Jacobs G., Martch M.A., *Supercritical water oxidation : an emerging technology*, Journal of Hazardous Materials, vol 31, 1992, pages 1-17

Bellamy W.D., Hickman G.T., Mueller P.A., Ziemba N., *Treatment of VOC-contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation*, Research Journal WPCF, Vol 63, n° 2, pages 120-128

Berkowitz J.B., *Solvent Extraction*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed Mc Graw Hill, 1989, pages 6.77-6.89

Bohy M., *Waste Management : nos déchets l'intéressent*, Information Chimie; n° 318, 1990, pages 206-209

Boutakhamt N., Kowal S., Fanlo J.L., Degorce-Dumas J.R., Le Cloirec P., *Elimination d'H₂S sur filtre : cas d'un support biologique et d'un support adsorbant*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, n° IU-18C.05

Brown C.J., *Ion Exchange*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 6.59-6.75

Cabana S., *Le défi du syndrome pas dans ma cour*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, n° IU-2B.03

Cayrol F., Barthélémy H., *Une valorisation énergétique et agronomique des déchets qui respecte l'environnement : le procédé Valorga*, Revue Générale de Thermique, n°303, 1987, pages 222-227

Chung N.K., *Chemical Precipitation*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 7.21-7.31

Clarissou Y., *Dépollution en papeterie*, Les cahiers de l'ingénierie, n°38, 1990, pages 6-11

Clausen C.A., Cooper C.D., Hewett M., Martinez A., *Enhancement of organic vapor incineration by using ozone*, Journal of Hazardous Materials, vol 31, 1992, pages 75-98

Copa W.M., Gitchel W.B., *Wet Oxidation*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 8.77-8.90

Cooper C.D., Clausen C.A., Tomlin D., Hewett M., Martinez A., *Enhancement of organic vapor incineration using hydrogen peroxide*, Journal of Hazardous Materials, vol 27, 1991, pages 273-285

Corapcioglu M.Y., Hossain M.Akh., Hossain M.Akr., *Methanogenic Biotransformation of Chlorinated Hydrocarbons in Ground Water*, Journal of Environmental Engineering, vol 117, n° 1, 1991, pages 47-65

Couillard D., Gariépy S., *Traitement et Valorisation des Eaux Usées Agro-alimentaires : Faisabilité du Procédé Aérobic Thermophile pour un Effluent d'Abattoir*, Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 68, Décembre 1990, pages 1018-1023

Degorce-Dumas J.R., Fanlo J.L., Le Cloirec P., *Aspects microbiologiques de l'oxydation de composés soufrés sur biofiltre*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, n° IU-18C.06

Fochtman E.G., *Chemical Oxidation and Reduction*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 7.41-7.51

Foster K.L., Fuerman R.G., Economy J., Larson S.M., Rood M.J., *Adsorption Characteristics of Trace Volatile Organic Compounds in Gas Streams onto activated Carbon Fibers*, Chemistry of Materials, vol 4, 1992, pages 1068-1073

Gardais D., Reynaud J.F., Guellard B., Dri D., *Environnement et Electricité - Les procédés électriques de traitement des rejets industriels*, Ed. Dopee, Avon, 1990

Goodman B.J., Walter D.K., *Opportunities for Energy from Municipal Waste Technology*, Energy Sources, vol 13, 1991, pages 179-188

Hassan S.Q., Timberlake D.L., *Steam Stripping and Batch Distillation for the Removal and / or Recovery of Volatile Organic Compounds from Industrial Wastes*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol 42, n° 7, 1992, pages 936-943

Hédut M., *Méthanisation des déjections animales, Dépollution et production d'énergie*, Revue Générale de Thermique, n°303, 1987, pages 228-235

Hovater L.R., *Synthetic Lining*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 10.25-10.40

Irvine R.L. et Wilderer P.A., *Aerobic Processes*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, 1989, pages 9.3 -9.18

Johnston J.B., Robinson S.G., *Opportunities for development of new detoxication processes through genetic engineering*, Detoxication of Hazardous Waste, Ann Arbor, 1982, pages 301-314

Jones R.B., *Le puits profond fait ses preuves*, Informations Chimie, n° 347, 1993, pages 95-97

Jordan S., *Flue Gas Cleaning : on the state of art of flue gas cleaning by irradiation with fast electrons*, Radiat. Phys. Chem, vol 35, n° 1-3, 1990, pages 409-415

Leclerc O., Petit L., *L'ozone : un produit naturel pour la protection de l'environnement et un réactif pour la synthèse chimique*, Les cahiers de l'Ingénierie, n° 46, 1992, pages 3-7

Liang L.S., *Filtration and Separation*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 7.3-7.19

MacNeil J., McCoy D.E., *Membrane Separation Technologies*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 6.91-6.106

Martin G., Lemasle M., Taha S., *Traitement des odeurs : bioépuración - Innovations technologiques*, Pollution Atmosphérique, n° 136, 1992, pages 128-133

Matthews R.W., *Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water : An aid to environmental preservation*, Pure and Applied Chemistry, vol 64, n°9, 1992, pages 1285-1290

Merry J.L., *Destruction thermochimique des déchets. Des substituts à l'incinération*, L'eau, l'industrie, les nuisances, n° 133, 1989, pages 52-54

Modell M., *Super Critical-Water Oxidation*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 8.153-8.8.168

Montgomery D.M., Sollars C.J., Perry R., Tarling S.E., Barnes P., Henderson E., *Treatment of organic contaminated industrial wastes using cement based stabilization/solidification I- Microstructural analysis of cement-organic interactions*, Waste Management & Research, vol 9, 1991a, pages 103-111

Montgomery D.M., Sollars C.J., Perry R., Tarling S.E., Barnes P., Henderson E., *Treatment of organic contaminated industrial wastes using cement based stabilization/solidification II- Microstructural analysis of the organophilic clay as a pre-solidification adsorbent*, Waste Management & Research, vol 9, 1991b, pages 113-125

Novak F.C., *Ozonation*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 7.65-7.76

Paur H.R. et Mätzing H., *Irradiation of Aromatics Hydrocarbons in Air by Accelerated Electrons*, Aerosols Science, Industry, Health and Environment, vol 1, Proceedings of the third International Aerosol Conference, Kyoto, Japan, Editerus Masuda S. et Takahashi K., 1990a, pages 164-167

Paur H.R., Jordan S., Mätzing H., *Abluftreinigung durch Elektronenbestrahlung*, Chem. Ing. Tech, vol 62, n° 4, 1990b, pages 321-3232

Perrin M.L., Jezequel M., Le Garreres I., *Evaluation par olfactométrie des performances du procédé d'épuration biologique avec équilibrage nutritionnel*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, n° IU-18C.07

Pichat P., *Traiter sans nuisance les déchets non valorisés*, Journée d'étude sur la destruction des déchets difficiles, ATEE-ATG, Marcq en Baroeul, 1992

- Pierce G.E., *Potencial Role of genetically engineered microorganisms to degrade toxic chlorinated hydrocarbons*, Detoxication of Hazardous Waste, Ann Arbor, 1982, pages 315-322
- Pojasek R.B., *Using Solidification as a waste detoxification process*, Detoxication of Hazardous Waste, Ann Arbor, 1982, pages 109-115
- Rittman B.E. et Kobayashi H., *Microbiological separation for trace-organics removal*, Detoxication of Hazardous Waste, Ann Arbor, 1982, pages 323-347
- Stone R.B., *Disposal in mines and salt domes*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 10.73-10.83
- Tanguay J.F., Coughlin R.W., Suib S.L., *Photodegradation of dichloromethane with titanium catalysts*, Novel Materials in heterogeneous Catalysis, Baker R.T.K et Murell L.L. éditeurs, Washington D.C., 1990, pages 114-118
- Tay J.H., Show K.Y., *Properties of cement made from sludge*, Journal of Environmental Engineering, vol 117, n°2, 1991, pages 236-246
- Tyner C.E., *Application of solar thermal technology to the destruction of hazardous wastes*, Solar Energy Materials, vol 21, 1990, pages 113-129
- Van Durme G.P., McNamara B.F., McGinley C.M., *Bench-scale removal of odor and volatile organic compounds at a composting facility*, Water Environment Research, vol 64, n°1, 1992, pages 19-27
- Voice T.C., *Activated Carbon Adsorption*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 6.3-6.21
- Warner D.L., *Subsurface Injection of Liquid Hazardous Wastes*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 10.41-10.53
- Wiles C.C., *Solidification and stabilization Technology*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 7.85-7.101
- Wright T.D., Ross D.E., Tagawa L., *Hazardous-Waste Landfill Construction : The State of the Art*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 10.3-10.23
- Yue P.L., *Degradation of Organic Pollutants by Advanced Oxidation*, TransIChemE, vol 70, part B, 1992, pages 145-148
- Zilli M., Lodi A., Rubino L., Converti A., Ferraiolo G., *Biological Degradation of Phenol in a one-stage biofilter using different pseudomonias strains*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, n° IU-18C.09

CHAPITRE III

SUIVI DE L'INCINERATION - APPROCHE THEORIQUE

Ce chapitre introduit diverses notions importantes liées à l'incinération. L'une d'elles, l'efficacité, a une importance toute particulière pour des raisons tant écologiques (rejets de polluants) qu'économiques (récupération de la chaleur de combustion). Les diverses définitions de l'efficacité sont présentées. Enfin, les moyens de suivre l'efficacité de l'incinération en temps réel sont discutés.

I. RAPPELS ET DEFINITIONS

I.1. Limites d'inflammabilité (ou d'explosivité)

Une combustion ne peut s'entretenir et se propager que si la concentration du combustible dans le mélange gazeux se situe entre deux valeurs limites : les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité (ou d'explosivité) dénommées respectivement L.I.E. et L.S.E. Pour un mélange combustible / air ou combustible / oxygène pur, ces limites correspondent respectivement aux concentrations minimale et maximale du combustible entre lesquelles une flamme peut être allumée et se propager.

Pour un mélange donné, les valeurs de ces limites peuvent varier en fonction de la pression, de la température initiale et de la concentration de gaz inertes dans le mélange [Picot].

Pour comparer les valeurs de L.I.E. pour divers composés, il est d'usage de prendre la valeur de ce paramètre exprimée à température ambiante et pression atmosphérique pour un mélange gazeux dans l'air.

Pour des raisons de sécurité évidentes, la concentration en produits organiques dans l'air ambiant doit toujours rester très en dessous de la L.I.E. L'évolution de la L.I.E. en fonction de la température n'étant généralement pas connue, il convient de prendre une "marge de sécurité" et de limiter la concentration des composés organiques à la moitié, voire le dixième de la L.I.E.

I.2. Pouvoirs calorifiques

Le pouvoir calorifique d'un composé est la quantité d'énergie libérée par la combustion totale de ce composé, ramenée à l'unité de masse pour les composés solides et liquides, et à l'unité de volume pour les combustibles gazeux. Cette grandeur peut être déterminée à volume constant ou à pression constante. Dans la pratique, seul le pouvoir calorifique à pression constante est utilisé. Il est exprimé en kilocalories ou en kilojoules par kilogramme pour les combustibles solides ou liquides, ou par m^3 pour les composés gazeux.

La combustion totale d'un composé hydrocarboné transforme tous les atomes d'hydrogène en eau, ce qui impose la définition des deux grandeurs suivantes :

- le $(Pci)_p$ ou I_p : pouvoir calorifique inférieur à pression constante, correspondant à la chaleur libérée par la combustion complète d'un combustible, l'eau produite restant sous forme de vapeur,

- le $(Pcs)_p$ ou P_p : pouvoir calorifique supérieur à pression constante, correspondant à la chaleur libérée par la combustion complète d'un combustible ajoutée à l'enthalpie de condensation de la vapeur d'eau produite par cette combustion (eau produite par la combustion + humidité).

A la différence des chaleurs de combustion, les pouvoirs calorifiques sont des grandeurs positives car elles sont définies par rapport à l'utilisateur.

Les incinérateurs ne permettant pas toujours de récupérer l'énergie de la condensation de la vapeur d'eau, les utilisateurs d'incinérateurs de déchets utilisent généralement le $(Pci)_p$ de préférence au $(Pcs)_p$. Les ordures ménagères ont un $(Pci)_p$ généralement compris entre 1200 et 1900 kcal/kg. A titre de comparaison, le pétrole a un $(Pci)_p$ de l'ordre de 10000 kcal/kg.

I.3. Règle des 3 T

La vitesse globale de décomposition thermique d'un composé dépend essentiellement de :

- la température : les constantes de vitesse sont généralement fonction de la température par la loi d'Arrhénius,
- le temps de séjour : pour une vitesse de réaction donnée, le taux de conversion est fonction du temps de séjour,
- la turbulence : elle rend compte de l'homogénéité du milieu. Une bonne turbulence permet d'augmenter les concentrations locales des espèces jusqu'à leur valeur optimale et favorise par ailleurs les transferts thermiques.

On admet qu'une déficience de l'un des trois paramètres peut, dans une certaine mesure, être compensée par une amélioration de l'un ou des deux autres paramètres.

I.4. Efficacité

La conduite d'un incinérateur nécessite de suivre en continu l'efficacité de l'incinération. Plusieurs définitions de l'efficacité peuvent être données.

Une première approche consiste à suivre la dégradation du composé initialement introduit. L'efficacité de destruction notée DRE (Destruction and Removal Efficiency) de ce composé est donnée par la relation :

$$DRE = \frac{W_{\text{entrée}} - W_{\text{sortie}}}{W_{\text{entrée}}} = 1 - \frac{W_{\text{sortie}}}{W_{\text{entrée}}} \quad (\text{III.1})$$

où $W_{\text{entrée}}$ et W_{sortie} sont respectivement les débits massiques entrant et sortant de l'installation pour chacun des polluants introduits dans un incinérateur. Cette définition est très utilisée, particulièrement aux Etats Unis, où les textes législatifs relatifs à l'incinération de déchets utilisent cette définition de l'efficacité de destruction des composés toxiques.

Celle-ci ne rend compte que de la dégradation du composé initial, sans se soucier de son devenir. Elle est déterminée pour chacun des composés organiques volatils reconnus comme POHC (Principal Organic Hydrocarbon Compound) introduits dans un incinérateur.

L'incinération de composés polluants ne peut se limiter à cette approche, car, si le but est la transformation totale de tout le carbone en CO_2 , l'expérience montre que cette transformation n'est pas directe mais passe généralement par un grand nombre d'espèces intermédiaires pour certaines bien plus toxiques que le composé initialement introduit. C'est le cas notamment du monoxyde de carbone, hautement toxique (cf chap I, § II.1), intermédiaire normal dans les processus d'oxydation complète de composés hydrocarbonés. Ces considérations ont amené les utilisateurs de chaudières à définir l'efficacité CE (Combustion Efficiency) comme suit :

$$CE = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \quad (\text{III.2})$$

Cette définition impose de connaître les taux respectifs des oxydes de carbone dans les fumées. Ceux ci sont faciles à mesurer en continu avec des analyseurs à infra rouge non dispersif. La relation précédente peut s'écrire :

$$1 - CE = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \quad (\text{III.3})$$

Dans des conditions normales de marche d'un incinérateur ou d'une chaudière, le taux de CO est très inférieur au taux de CO_2 . L'expression de l'efficacité de combustion s'écrit alors :

$$CE = 1 - \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} \quad (\text{III.4})$$

La relation précédente est significative lorsque le taux de conversion est proche de 100 %, c'est à dire si quasiment tout le carbone initialement introduit par l'intermédiaire de composés organiques volatils dans un procédé de chauffage est transformé en CO ou en CO_2 . Elle peut être généralisée en définissant $[\text{CO}_2]_{\text{th}}$ comme la concentration de CO_2 que l'on obtiendrait dans les fumées si tout le carbone était intégralement oxydé en CO_2 . L'efficacité peut alors s'écrire :

$$E = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]_{\text{th}}} \quad (\text{III.5})$$

C'est cette relation que nous avons retenue dans notre étude pour la définition de l'efficacité d'incinération (exprimée en %). Cette définition est adaptée dès lors que l'on connaît la quantité de carbone introduite dans l'installation de combustion. Elle rend compte non pas de la destruction du composé initial, mais de la transformation en dioxyde de carbone. Elle est donc significative de la réaction d'oxydation complète.

II. SUIVI DE L'EFFICACITE DE L'INCINERATION

Les effluents industriels sont généralement des mélanges complexes de divers composés chimiques dont la composition n'est pas toujours très bien connue. Il apparaît dès lors nécessaire de disposer d'une méthode pour évaluer le rendement de l'incinération de manière à éviter un transfert de pollution vers le milieu extérieur.

Vouloir suivre en détail chacun des composés est illusoire, en raison de la multiplicité des espèces chimiques présentes et des techniques qui devraient être mises en oeuvre. Une démarche consisterait à s'intéresser à un nombre limité de composés dont la concentration est représentative de l'avancement de la réaction. Ces produits étant difficiles à définir, il apparaît souhaitable de suivre la concentration des produits toxiques les plus difficiles à détruire. Cette approche est basée sur le postulat que dès lors que le produit le plus difficile à détruire est détruit, tous les autres le sont également.

Dellinger et Hall [1986b] définissent un "surrogate" comme un composé dont l'évolution de la concentration peut être suivie et corrélée à l'efficacité de l'incinérateur. Par extension, on désigne par ce même mot un paramètre de l'incinération corrélé avec l'efficacité. Pour compléter cette définition, il est nécessaire de préciser si un composé surrogate est valable uniquement pour un incinérateur donné et un mélange de composés à incinérer donné, ou s'il peut être utilisé dans d'autres conditions. Les premiers "surrogates" proposés sont le monoxyde de carbone et le taux d'hydrocarbures totaux. Ils offrent l'avantage de pouvoir être suivis facilement en continu respectivement par des analyseurs à infra rouge non dispersif et par un détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène.

II.1. Le monoxyde de carbone et l'efficacité de combustion

La combustion totale d'un hydrocarbure se traduit par la formation des composés thermodynamiquement les plus stables, à savoir le dioxyde de carbone et l'eau. Il est cependant généralement admis que la formation de CO_2 passe par l'intermédiaire de la formation du CO . La réaction de formation du CO est généralement rapide par rapport à l'oxydation du CO en CO_2 . Le mécanisme quasi global peut donc s'écrire de la manière suivante :



Les premiers moyens proposés pour le suivi de l'incinération ont été le taux de CO et l'efficacité de combustion CE . Si l'efficacité de combustion CE est proportionnelle à la grandeur DRE , on obtient la relation suivante :

$$\text{CE} = k \text{ DRE} \quad (\text{III.7})$$

où k est le facteur de proportionnalité. La relation précédente peut s'écrire :

$$1 - \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = k \left(1 - \frac{W_{\text{sortie}}}{W_{\text{entrée}}} \right) \quad (\text{III.8})$$

$$\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = k \frac{W_{\text{sortie}}}{W_{\text{entrée}}} + C_1 = k \text{ DRE} + C_2 \quad (\text{III.9})$$

où C_1 et C_2 sont des constantes. En régime stable, on considère que la concentration en CO_2 dans les fumées est pratiquement constante [Daniels], ce qui permet de simplifier la relation III.9 :

$$[\text{CO}] = k' \text{ DRE} + C \quad (\text{III.10})$$

où k' et C sont des constantes. Dans le cas d'une alimentation continue, la concentration en CO dans les gaz brûlés serait donc indicatrice de l'efficacité de l'incinération comme le montre la figure III.1 :

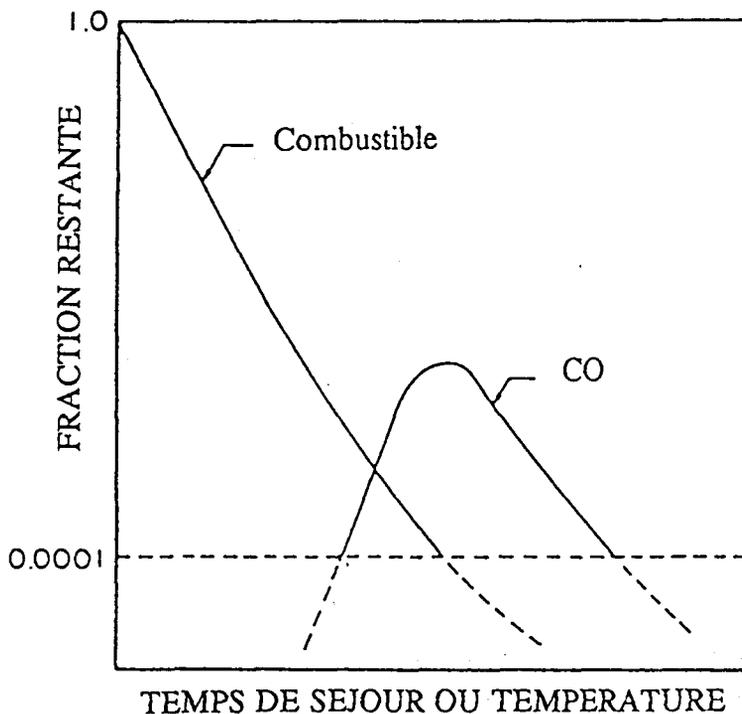


Figure III.1. : corrélation entre DRE et taux de CO (d'après Dellinger 1986b)

Cette corrélation a été mise en évidence par Kramlich [1990] reprenant des travaux plus anciens. La corrélation entre taux de CO et taux de destruction d'un composé est établie pour quelques composés, mais le facteur de proportionnalité est différent d'un composé à l'autre.

Si un grand nombre de travaux concernant l'incinération de polluants pris séparément indique leur rapide transformation en CO, rien n'a été prouvé dans le cas d'un mélange complexe constitué de nombreux composés halogénés ou comportant des hétéro atomes. Dans ce cas, il est possible que l'oxydation soit limitée par le passage par des étapes très lentes :



Le passage par des composés intermédiaires est susceptible de retarder l'apparition du monoxyde de carbone. Même si ce n'est pas le cas, rien ne prouve que l'évolution du taux de CO peut être corrélée avec l'efficacité de destruction du déchet initialement introduit.

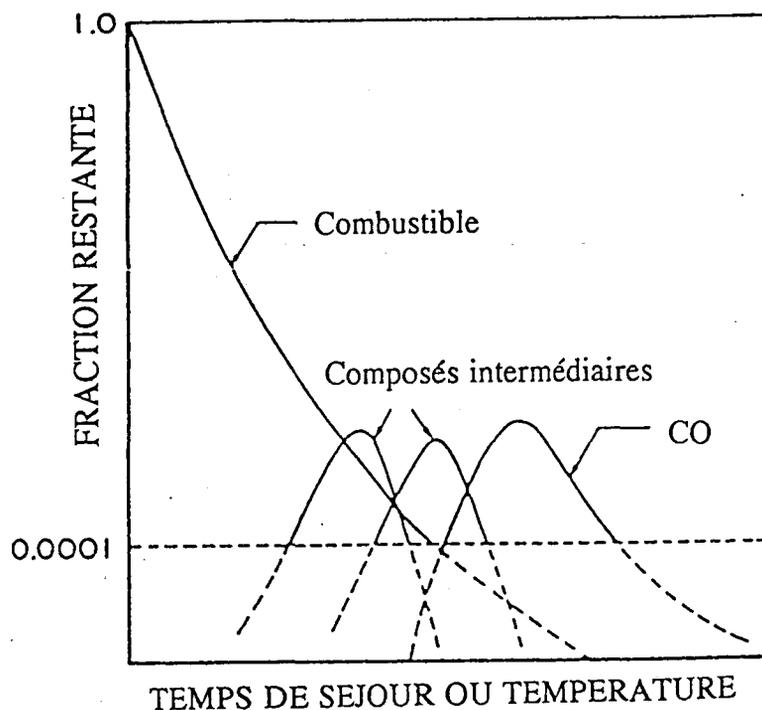


Figure III.2. : Corrélation entre la destruction du déchet et le CO (d'après Dellinger 1986b)

Une étude menée sur six composés organochlorés a montré qu'il n'existe pas dans les cas étudiés de corrélation entre la concentration du monoxyde de carbone dans les fumées et l'efficacité de l'incinérateur [Staley]. Ce résultat a été confirmé par une étude réalisée sur un four rotatif de taille industrielle [Daniels]. Cette corrélation entre taux de CO et efficacité n'est donc pas une règle générale.

La DRE est le résultat de plusieurs processus compétitifs, contrairement à CE qui n'informe que sur l'apparition du CO, composé intermédiaire relativement stable, sans donner la moindre information sur la destruction du combustible. De ce fait, le choix du paramètre CE pour suivre l'état d'avancement d'une incinération paraît peu judicieux.

Il est par ailleurs intéressant de noter que le taux de CO mesuré dans les fumées ne reflète pas uniquement la destruction du déchet si celui-ci est injecté dans une enceinte alimentée par un combustible auxiliaire. Dans un tel cas, la quantité de déchet injectée est souvent faible par rapport à la quantité du combustible utilisé par ailleurs. Le taux de CO rend compte pour l'essentiel de l'oxydation du combustible et ne peut être corrélé à la dégradation effective du déchet injecté.

Il convient cependant de mesurer en continu le taux de monoxyde de carbone dans les fumées pour deux raisons principales :

- si le taux de CO n'indique rien quant à la destruction des POHC, il est cependant un indicateur sensible de variations dans le régime de combustion. Un taux stable de CO indique un régime d'incinération stable [Daniels].

- en raison de sa forte toxicité, il convient de ne pas libérer du monoxyde de carbone en grandes quantités ou en grandes concentrations (le CO est toxique à une concentration de 1000 ppm).

II.2. Le taux d'hydrocarbures totaux

Le terme "hydrocarbures totaux" est lié à l'emploi d'un analyseur utilisant un détecteur F.I.D. (Flame Ionisation Detector) semblable à celui couramment mis en oeuvre comme détecteur en chromatographie. La réponse d'un tel détecteur est proportionnelle au nombre de liaisons C-C et C-H présentes dans une molécule. Il n'a de ce fait pas de réponse à des composés tels que le dioxygène, le diazote, les oxydes de carbone, le CS₂, l'eau...

Un analyseur d'hydrocarbures totaux donne une valeur globale puisqu'il détecte en même temps un mélange non séparé de composés. L'analyse des gaz brûlés donne une estimation du taux de composés incomplètement oxydés présents dans les gaz rejetés à l'atmosphère, donc indirectement une estimation de l'efficacité de l'incinération.

La difficulté majeure au développement de cette approche est l'influence déterminante de la composition des effluents sur la réponse de l'appareil. Celui-ci a une réponse nettement plus faible pour les composés halo carbonés que pour les hydrocarbures : le niveau apparent d'imbrûlés diminue lorsque le taux de composés halo carbonés augmente. Les composés halo carbonés étant généralement beaucoup plus toxiques que leurs homologues hydrocarbonés, cette approche paraît peu fiable [Dellinger 1986b].

II.3. Composé le plus stable

Cette approche suppose le choix du composé le plus stable présent dans un effluent, et le suivi en continu de la concentration de ce produit [Hesketh]. Pour déterminer le composé le plus stable, il est nécessaire de disposer d'un classement des composés chimiques en fonction de leur incinérabilité, c'est à dire leur aptitude à être décomposés thermiquement.

Le classement de composés chimiques en fonction de leur incinérabilité n'est pas chose aisée en raison du nombre de facteurs qu'il convient de prendre en compte. Les différents classements proposés dans la littérature seront discutés plus loin.

La validité de cette approche est évidemment liée au choix judicieux du composé le plus stable. Ce choix peut être fait soit par des études en laboratoire, soit sur site industriel par des tests d'incinération par identification et dosage des composés présents dans les fumées pour différentes conditions d'incinération.

Le développement de cette approche suppose, soit que les conditions d'alimentation de l'incinérateur soient constantes, soit que les tests soient réalisés dans tous les cas susceptibles de se produire en fonctionnement normal. Par ailleurs, il est souhaitable de disposer d'une technique d'analyse spécifique à un composé permettant le contrôle en continu [Dellinger 1986b].

II.4. Additifs

L'utilisation d'additifs permet de s'affranchir de la plupart des objections rencontrées dans le paragraphe précédent. La technique consiste à ajouter une quantité connue d'un composé ou d'un groupe de composés à l'effluent à incinérer et à suivre sa dégradation. La difficulté d'un tel procédé réside dans le choix du ou des additifs.

A priori, un additif idéal devrait être non toxique, ne donner aucun produit toxique par dégradation, être facile à doser en continu, et être plus stable que tous les autres composés présents. Pour des raisons économiques évidentes, il est préférable que le composé choisi ne soit que légèrement plus stable que tous les autres composés présents.

Divers composés ont été proposés comme additif. Il s'agit principalement de composés chlorés ou fluorés : CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , CF_3Cl , $C_2F_3Cl_3$ et SF_6 [Dellinger 1986b, Mournighan, Smith]. Tous ces composés sont plus stables que la majorité des composés hydrocarbonés à traiter, en raison de la solidité des liaisons C-F, C-Cl et S-F. Il est cependant souhaitable de faire une étude systématique de la stabilité thermique de ces composés dans différentes conditions avant de pouvoir en sélectionner un ou plusieurs.

Il serait par ailleurs souhaitable que les processus de dégradation thermique de l'additif utilisé ne soient pas influencés par la composition du déchet. Sa concentration en sortie ne serait donc fonction que de la température et du temps de séjour. Dans la mesure où une hétérogénéité du milieu de combustion entraîne une diminution du rendement global de l'incinération, la concentration en additif dans les gaz brûlés indique le niveau minimum d'efficacité atteint. Le désavantage est que l'additif n'indique pas réellement le taux de transformation. En raison d'une faible destruction de l'additif, les conditions d'incinération pourront être forcées, donc induire un surcoût, alors que l'incinération des déchets est correcte.

D'un autre côté, un additif dont la dégradation varie en fonction des conditions d'incinération présente également des intérêts. L'augmentation du taux d'additif dans les gaz brûlés indique dans ce cas une défaillance ou une hétérogénéité du système d'incinération. Cette propriété est particulièrement utile dans le cas de l'incinération de composés pour lesquels l'efficacité de la transformation est fortement influencée par les conditions rencontrées dans l'incinérateur [Dellinger 1986b].

Suivre l'état d'avancement de l'incinération demande la connaissance simultanée de nombreux paramètres : températures, débits, composition des effluents. Disposer d'une classification des composés rencontrés dans les effluents à incinérer en fonction de leur incinérabilité serait d'une aide précieuse dans la gestion au quotidien d'un incinérateur. Diverses méthodes de classement ont été proposées et sont discutées dans la suite : elles sont basées sur diverses approches du problème particulièrement complexe posé par la réactivité d'un grand nombre de composés dans les conditions thermiques diverses rencontrées dans les incinérateurs.

III. CLASSEMENT PAR INCINERABILITE

Diverses méthodes ont été proposées pour définir un classement des composés chimiques toxiques les plus souvent rencontrés dans les effluents à incinérer. Les diverses méthodes présentées ont comme base des approches différentes du problème :

- Chaleur de combustion : approche thermodynamique,
- Température et délai d'auto inflammation,
- Mécanisme chimique détaillé,
- Efficacité de l'incinération dans une flamme non idéale
- Cinétique globale de décomposition thermique.

III.1. Approche thermodynamique

La première méthode proposée pour classer les produits selon leur incinérabilité est l'utilisation de la chaleur de combustion par unité de masse en supposant qu'un composé sera d'autant plus facile à incinérer que sa chaleur de combustion est élevée. Cette méthode est basée sur la combustion dans une flamme adiabatique, la température de cette flamme étant théoriquement liée

à la chaleur de combustion d'un combustible donné. En conséquence, plus l'enthalpie de combustion sera élevée, plus la température de flamme sera élevée, plus l'efficacité de destruction sera élevée. Au contraire, plus la chaleur de combustion sera faible, plus la température de flamme sera basse, moins bonne sera l'efficacité de l'incinération. Pour calculer l'enthalpie de combustion ($\Delta H_c/g$), on suppose que la réaction du déchet avec l'oxygène est complète [Dellinger 1986c].

Cette méthode offre un avantage très important : les déterminations expérimentales de $\Delta H_c/g$ sont accomplies dans des conditions standards contrôlées et selon une méthode précise. Par ailleurs, un grand nombre de données ont déjà été publiées. De plus, si des valeurs ne sont pas disponibles, elles peuvent être calculées à partir des tables des chaleurs de formation des réactifs et des produits avec une incertitude raisonnable [Cardozo].

Malgré les avantages certains de cette méthode, trois objections importantes peuvent être faites quant à l'application de celle-ci :

1. Tout d'abord, cette méthode ne tient aucun compte de la cinétique de réaction pour un système qui n'atteint pas une réaction complète. Un exemple typique est le cas de la nitroglycérine : la chaleur de combustion est très faible ce qui pourrait laisser penser que ce produit est difficile à incinérer. Le fait que la nitroglycérine soit un explosif, donc facile à décomposer, montre l'influence déterminante de la cinétique sur le procédé de décomposition.

2. Le classement est réalisé à partir de mesures de $\Delta H_c/g$ et de températures de la flamme qui en résulte, dans le cas de produits purs. Les déchets à incinérer sont en général des mélanges complexes de produits organiques. Par ailleurs, lorsqu'un produit est injecté dans un incinérateur, la combustion de celui-ci a lieu en général avec un combustible auxiliaire pour entretenir la température. La température de la flamme est donc contrôlée par la chaleur libérée par la combustion d'un mélange complexe de composés. De ce fait, chacun des composés est soumis à une température qui n'est pas atteinte par sa seule chaleur de combustion. Tous les composants en un point du système sont donc soumis à une même température, et les données cinétiques des diverses réactions deviennent encore plus importantes. Dans ces conditions, c'est le composé qui a la cinétique de dégradation la plus rapide qui sera détruit, quelles que soient les données thermodynamiques.

3. Cette méthode ne prend pas en compte les réactions qui ne se passent pas dans une flamme. La destruction obtenue dans une région externe à la flamme, ou dans le cas d'une combustion sans flamme, est régie essentiellement par la règle des trois T : température, temps de séjour et turbulence. De ces trois paramètres, seule la température joue un rôle dans ce classement.

III.2. Auto inflammation

Cette approche prend en compte deux paramètres déterminés en supposant que la destruction d'un déchet a lieu exclusivement dans la flamme. Il s'agit de la température d'auto inflammation et du délai d'auto inflammation [Dellinger 1986c].

La température d'auto inflammation est généralement définie comme la température minimale d'inflammation spontanée (sans mode d'ignition) obtenue avec des mélanges combustible / air à la pression atmosphérique. Cette notion peut également être définie pour des mélanges combustible / oxygène et à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Pour la déterminer, on chauffe lentement un échantillon du composé étudié jusqu'à la température à laquelle l'auto inflammation peut être observée.

Le délai d'auto inflammation d'un composé ou d'un mélange est défini comme l'intervalle de temps qui sépare une exposition de l'échantillon à une augmentation brutale de température et la

principale exothermicité de la réaction, repérée par une augmentation rapide de la température et de la pression (apparition d'une auto inflammation).

La température d'auto inflammation et le délai d'auto inflammation sont deux grandeurs en lien direct avec le phénomène d'inflammation. Cette approche de classement l'incinérabilité permet de classer des composés purs comme des mélanges. On suppose que la combustion est d'autant plus facile que la température d'autoinflammation est basse ou que le délai d'autoinflammation est bref. Les classements sont fonction de la facilité avec laquelle une molécule se décompose lorsqu'elle est soumise à une excitation lente (détermination de la température d'autoinflammation) ou brutale (détermination du délai d'autoinflammation).

Un classement de 65 composés en fonction de la température d'autoinflammation a été proposé par Cudahy.

L'approche par combustion dans une flamme utilise des résultats de mesures réalisées sur des incinérateurs de la taille semi-industrielle. De ce fait, elles sont réalisées en présence de flammes pas nécessairement parfaitement contrôlées, et donc susceptibles d'être influencées par des phénomènes physiques et/ou chimiques extérieurs. Par conséquent, on ne peut pas être sûr que toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions. De plus, le système expérimental est suffisamment petit pour empêcher un passage aisé au stade industriel. Par ailleurs, comme dans le cas de l'approche thermodynamique, les réactions situées dans une zone hors flamme ne sont pas prises en compte. Les approches mettant en jeu température et délai d'autoinflammation sont basées sur des mesures expérimentales réalisées avec des mélanges homogènes composé organique / air. Elles ne tiennent donc pas compte de la réalité d'un incinérateur dans lequel le pré mélange n'a généralement pas lieu [Du].

III.3. Mécanisme chimique détaillé

Cette méthode uniquement théorique est basée sur l'utilisation des données cinétiques des réactions élémentaires mises en jeu lors de l'incinération d'un composé. Cette méthode suppose que l'on connaisse les constantes de vitesses de toutes les réactions élémentaires concernées afin de pouvoir réaliser une simulation du comportement d'un composé lorsqu'on le porte à haute température. Les données cinétiques doivent être, soit déterminées expérimentalement, soit dans certains cas estimées [Dellinger 1986a].

Seul un petit nombre de composés peut être classé par cette méthode en raison du nombre limité de données disponibles. Des données cinétiques ont pour l'essentiel été déterminées expérimentalement dans le cas de réactions mettant en jeu des produits légers. Si l'on modélise la décomposition thermique de produits plus lourds, les premières étapes sont très importantes car elles génèrent les espèces intermédiaires qui réagissent par la suite. Les données cinétiques expérimentales de ces premières étapes ne sont en général pas disponibles, ce qui oblige à les estimer. Dans ces conditions, le modèle peut conduire à des prédictions erronées en raison de l'incertitude très importante dont les données cinétiques sont entachées. Il convient donc de confronter le modèle à l'expérience pour le valider, ce qui limite l'intérêt de cette approche théorique pour le classement de composés chimiques en fonction de leur incinérabilité.

III.4. Combustion dans une flamme

L'approche "Experimental Flame Failure Mode" est généralement basée sur la détermination expérimentale de l'efficacité d'incinération sur des installations de taille réduite. Ce classement suppose que la dégradation a lieu entièrement dans la flamme.

L'efficacité d'un incinérateur peut être considérablement abaissée par l'existence d'une zone "froide" ou une instabilité de la flamme. On a donc cherché à corrélérer les imperfections de la flamme avec la baisse de réactivité observée correspondante pour divers composés chimiques. Les imperfections de l'incinération dans une flamme sont au nombre de quatre :

- La nébulisation : un déchet liquide injecté dans un incinérateur passe en phase gazeuse avant d'être oxydé. La durée de vie d'une gouttelette est fonction du carré de son diamètre [Law]. Des gouttes de déchets trop grosses empêchent la volatilisation rapide de l'intégralité du déchet, limitant le temps de séjour à haute température en phase gazeuse de celui-ci, et donc sa consommation. Kramlich a étudié l'influence de la taille des gouttes sur le taux de destruction de plusieurs composés [1984,1986,1988].

- Chaleur : une flamme au départ bien stabilisée devient moins stable dès lors qu'elle est soumise à des variations de l'alimentation, soit par l'introduction de composés à très haut pouvoir calorifique, soit au contraire par une alimentation trop importante en air (refroidissement de la flamme).

- La réaction est limitée ou arrêtée par l'entrée de gaz froids ou le contact d'une paroi froide ("quenching").

Des tests ont montré que des écarts relativement faibles à la flamme idéale peuvent faire chuter l'efficacité de 99,99 % à 99 %, voire moins de 90 %, soit trois ordres de grandeur [Dellinger 1986c].

Un classement d'incinérabilité de polluants a été proposé en étudiant l'efficacité de l'incinération lorsque l'on s'éloigne des conditions idéales d'incinération [Dellinger 1988a].

Du et Law ont proposé un indice de classement d'incinérabilité I défini comme suit :

$$I = R T_{ad} / E_a \quad \text{(III.12)}$$

où R est la constante des gaz, T_{ad} la température de la flamme adiabatique issue de la combustion du composé considéré et E_a l'énergie d'activation de la réaction globale d'oxydation. L'indice I étant l'inverse de l'exposant dans l'expression d'Arrhénius, il traduit la dépendance thermo-cinétique du système.

Tous ces classements basés sur le comportement des composés chimiques par rapport à leurs caractéristiques d'auto inflammation ne sont pas utilisables dès que l'oxydation est réalisée en absence de flamme ou en partie dans la zone post flamme.

III.5. Cinétique globale de décomposition thermique

Dans cette approche, le classement de produits chimiques en fonction de leur incinérabilité fait intervenir la température et le temps de séjour [Dellinger 1984].

Dans les conditions généralement rencontrées dans un incinérateur (température de 600 à 1400 °C, concentration en oxygène de 0 à 21 %), la décomposition d'un composé organique s'effectue principalement selon deux voies : la pyrolyse, supposée indépendante de la concentration en oxygène d'une part, et l'oxydation dépendant à la fois des concentrations de l'oxygène et de celle du composé à détruire d'autre part.

On admet que l'expression de la vitesse globale de décomposition thermique d'une molécule M peut s'écrire sous la forme suivante :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1[M]^\alpha + k_2[M]^a[O_2]^b \quad (\text{III.13})$$

où k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse globales de pyrolyse et d'oxydation, $[M]$ et $[O_2]$ les concentrations des espèces M et O_2 , et α , a et b sont respectivement les ordres partiels de réaction par rapport à M pour la pyrolyse, par rapport à M et O_2 pour l'oxydation. En fait, l'expérience montre que ces trois exposants sont en général proches de l'unité.

La décomposition thermique ayant généralement lieu en présence d'un très gros excès d'air par rapport au déchet considéré, on se trouve en dégénérescence d'ordre par rapport à l'oxygène moléculaire, ce qui permet de définir une constante de vitesse de pseudo premier ordre k'_2 exprimée comme suit :

$$k'_2 = k_2 [O_2] \quad (\text{III.14})$$

L'équation III.13 devient alors :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k [M] \quad (\text{III.15})$$

avec $k = k_1 + k'_2$.

Pour une réaction simple, la dépendance de la constante de vitesse par rapport à la température peut être paramétrée par la loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{III.16})$$

avec : E_a : énergie d'activation de la réaction,
 A : facteur pré exponentiel de l'expression d'Arrhénius,
 R : constante des gaz parfaits.

L'expression intégrée de l'équation de vitesse de réaction devient alors :

$$f_r = \exp(-k \bar{t}_r) \quad (\text{III.17})$$

où \bar{t}_r est le temps de séjour moyen et f_r la fraction non consommée de l'espèce M.

Cette expression combinée avec l'équation III.16 permet d'obtenir l'expression de la température nécessaire pour atteindre un taux de destruction souhaité avec un temps de séjour déterminé :

$$T_{DE} = 503 E_a \left[\ln \left(\frac{-A \bar{t}_r}{\ln f_r} \right) \right]^{-1} \quad (\text{III.18})$$

où : T_{DE} est la température nécessaire pour avoir le taux de destruction DE (K),
 E_a exprimée en kcal. mol⁻¹, A en s⁻¹ et \bar{t}_r en secondes.

Pour un composé donné, on calcule les trois températures correspondant à une destruction de 99 %, 99,9 % et 99,99 % du composé initial pour un temps de séjour de deux secondes (temps de séjour généralement considéré dans les textes législatifs). Ces températures sont généralement

notées $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$. Un classement a été publié dans un premier temps pour 20 composés [Dellinger 1984] puis étendus à 320 composés [Taylor 1990].

Les classements de composés en fonction de leur incinérabilité réalisés selon les trois températures $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$ sont généralement peu différents. Un classement pourrait être établi de la même manière avec un temps de séjour différent de 2 secondes et / ou des taux de conversion différents, mais dans la pratique, on utilise principalement la valeur de $T_{99/2}$ pour le classement de composés selon leur incinérabilité [Dellinger 1988b].

Le classement d'incinérabilité obtenu par cette méthode n'est pas parfait car il ne tient aucun compte de la manière dont un composé se décompose. Deux composés qui ont le même $T_{99/2}$ peuvent cependant présenter des différences de comportement quand ils sont placés à haute température. Par ailleurs, ce classement ne tient pas compte de la concentration initiale d'un composé donné, alors que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de ce composé élevée à un ordre pouvant être différent de l'unité (équation III.13).

Les valeurs de températures ont été calculées en supposant que les réactions sont du pseudo-premier ordre. Les valeurs de $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$, $T_{99,99/2}$ déterminées expérimentalement montrent pour certains composés un écart à la cinétique d'ordre 1 supposée dans cette approche théorique. Dellinger propose d'ajouter ou de retrancher une correction aux valeurs de températures pour tenir compte de cet écart.

Des études récentes [Dellinger 1988a] ont montré que la stabilité thermique d'un composé varie en fonction de la composition de l'effluent dans lequel il se trouve, et de la concentration en oxygène. Dès lors, on définit deux nouveaux classements expérimentaux de stabilité thermique : TSHiO₂ en milieu riche en oxygène (Thermal Stability in High O₂) et TSLoO₂ en milieu pauvre en oxygène (Thermal Stability in Low O₂).

IV. DEFINITION D'UN MODELE PERMETTANT DE CALCULER LES CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE TEMPS DE SEJOUR NECESSAIRES A L'INCINERATION D'UN COMPOSE.

Lee et col [1982] proposent une corrélation permettant de calculer les conditions requises pour détruire certains composés. Pour ce faire, les températures nécessaires pour avoir une destruction de 99, 99,9 et 99,99 % pour des temps de séjour de 0,5, 1, 1,5 et 2 secondes ont été calculées d'après les données cinétiques expérimentales pour 23 composés de nature chimique différente (voir Annexe II). Ces températures ont été corrélées avec les données caractéristiques des différents composés considérés, la température auto inflammation, et le temps de séjour.

Les variables de ce modèle sont les suivantes :

- le nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule,
- l'aromaticité ou la non aromaticité du composé
- le nombre de doubles liaisons C=C,
- le nombre d'atomes d'azote présents dans la molécule,
- la température d'auto inflammation,
- le nombre d'atomes d'oxygène présents dans la molécule,

- le nombre d'atomes de soufre présents dans la molécule,
- le rapport H/C
- la présence ou l'absence d'un groupement allyle,
- le nombre de doubles liaisons en interaction avec un atome de chlore,
- le logarithme népérien du temps de séjour.

Ce modèle suppose que l'on est en présence d'un pré-mélange idéal d'un composé organique dans l'air, et ne tient donc aucun compte de la turbulence. Les résultats obtenus à partir du modèle doivent donc être confirmés par des données expérimentales sur site pour tenir compte de l'effet négatif du manque d'homogénéité du mélange air/déchets.

Ce modèle très simple permet de calculer la température nécessaire pour détruire 99, 99,9 ou 99,99 % d'un des composés utilisés pour établir la corrélation. Celle-ci est linéaire en fonction de chacun des onze paramètres cités précédemment. On observe que les éléments de molécules qui stabilisent la molécule (cycle aromatique,...) font augmenter la valeur des températures $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$, $T_{99,99/2}$.

La température d'autoinflammation s'est avérée être le facteur qui a le plus d'influence sur les valeurs de $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$. Ce classement est valable dans le cas de séries homologues comme le montre le tableau suivant :

Composé	Liaison	Energie de dissociation (kcal / mol)	$T_{99,99/2}$ (°C)
Méthane	H-CH ₃	104	808
Ethane	H-C ₂ H ₅	98	720
Propane	iH-C ₃ H ₇	95	704
Benzène	H-C ₆ H ₅	103	717
Toluène	H-CH ₂ C ₆ H ₅	85	702
Ethylène	H-C ₂ H ₃	103	694
Propylène	H-CH ₂ CH=CH ₂	85	675

Tableau III.1. : Corrélation entre l'énergie de dissociation de la liaison la plus fragile et la température nécessaire pour avoir 99,99 % de destruction avec un temps de séjour de deux secondes (d'après Lee).

Ce modèle très simple semble être une bonne approche des conditions nécessaires pour détruire un composé à 99, 99,9 ou 99,99 %. Des liens semblent exister entre ces valeurs de température, la température d'autoinflammation et l'énergie de la liaison la plus fragile [Lee].

Cependant, ce modèle se limite à la destruction du produit initialement introduit, et ne s'intéresse en rien aux composés organiques intermédiaires formés souvent plus toxiques que le produit initial. Il convient de développer des études plus poussées pour déterminer les conditions de température et de temps de séjour nécessaires pour détruire non seulement le composé initial, mais aussi tous les composés intermédiaires formés lors de la réaction.

V. INFLUENCE DE LA COMPOSITION D'UN MELANGE SUR L'INCINERATION

Les effluents à incinérer sont en général des mélanges complexes de nombreux composés chimiques. L'étude du comportement thermique de chacun des composés pris indépendamment doit être complétée par l'étude de l'incinération d'un mélange de composés. L'influence des autres constituants du mélange, présents même en faibles quantités, peut dans certains cas être déterminante. De nombreuses réactions chimiques se trouvent en concurrence, ce qui est susceptible de modifier certaines vitesses de réaction.

Graham et col [1986] ont étudié l'incinération d'un mélange composé de 2,5 % de chlorobenzène (C_6H_5Cl), 2,5 % de tétrachlorure de carbone (CCl_4), 2,5 % de trichloroéthylène (C_2HCl_3), de 2,5 % de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (fréon 113, $CFCl_2-CF_2Cl$), et de 90 % de toluène ($C_6H_5CH_3$). Le mélange de gaz passe dans un réacteur en silice porté à une température pouvant aller jusqu'à 1100 °C. Le temps de séjour qu'il est possible d'atteindre est situé entre 0,5 et 6,0 secondes. Ce système est couplé à un chromatographe en phase gazeuse. L'étude a été menée en excès d'air (richesse 0,06), aux conditions stoechiométriques et en défaut d'air (pyrolyse), pour un temps de séjour de 2 secondes. Les températures nécessaires pour avoir une destruction des divers composés de 99 % avec un temps de séjour de 2 secondes sont données dans le tableau III.2., à titre de comparaison est également donnée l'enthalpie de combustion en calories par gramme.

Composés	ΔH_c cal/g	$T_{99/2}$ dans le mélange (°C)			$T_{99/2}$ des composés purs (°C)	
		Excès d'air	Stoechiométrique	Pyrolyse	Stoechiométrique	Excès d'air
Fréon 113	0.11	770	780	780	780	780
CCl_4	0.24	670	680	680	750	750
C_2HCl_3	1.74	730	780	920	800	780
C_6H_5Cl	6.60	730	800	> 1000	900	700
Toluène	10.14	670	750	820	820	680

Tableau III.2. : Chaleur de combustion et Température nécessaire pour obtenir une destruction de 99% de divers composés en deux secondes dans le cas du mélange étudié et dans le cas des produits purs. (d'après Graham)

L'examen de ce tableau montre que les composés étudiés peuvent être divisés en deux classes : ceux dont la dégradation est indépendante de la composition du milieu tels que le fréon 113 et le tétrachlorure de carbone (composés aliphatiques halogénés), et ceux dont la stabilité augmente avec la diminution de la concentration en oxygène tels que le trichloroéthylène, le chlorobenzène et le toluène (composés éthyléniques ou aromatiques).

Le fréon 113 a, aux erreurs de mesure près, le même comportement dans tous les cas étudiés. Au contraire, le chlorobenzène, peu stable en milieu oxydant, devient très stable en absence d'air.

Les comportements de ces espèces peuvent être expliqués par l'étude des réactions élémentaires mises en jeu lors des premières étapes de la dégradation. Une décomposition unimoléculaire correspond généralement à la rupture de la liaison la plus faible de la molécule. Ce

mode de décomposition n'est pas toujours observable en raison de l'énergie de dissociation trop importante pour certains composés. Une réaction bimoléculaire peut correspondre soit à une réaction d'abstraction (par exemple l'arrachement d'un hydrogène par un radical OH pour former de l'eau), soit à une réaction d'addition (addition de radicaux libres sur une liaison oléfinique ou un noyau aromatique).

L'étude des énergies de liaisons donne des indications sur le mode thermodynamiquement favorisé. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Molécule, liaison dans la molécule	Energie de dissociation (kcal/mol)
CCl ₄ , liaison C-Cl	70
C ₆ H ₅ Cl, liaison C-Cl	95
C ₆ H ₅ Cl, liaison C-H	110
C ₂ HCl ₃ , liaison C-Cl	≤ 84*
C ₂ HCl ₃ , liaison C-H	> 100*
Fréon 113, liaison C-Cl	< 78*
Toluène, liaison C-H du groupement CH ₃	85

Tableau III.3. : Energies de dissociation des liaisons ; * : valeurs estimées. (d'après Graham)

En raison de l'énergie relativement faible de la liaison C-Cl pour CCl₄ et le fréon 113, on peut s'attendre à une dégradation unimoléculaire pour ces deux composés. Au contraire, le trichloroéthylène, le chlorobenzène et le toluène ont des liaisons relativement plus fortes, mais disposent par ailleurs d'une structure électronique susceptibles d'être attaquée par des groupements électrophiles tels que OH, O ou H. La concentration de ces radicaux est fonction des concentrations des autres espèces, ce qui explique l'influence du milieu dans lequel se produit la décomposition (concentration en oxygène, présence d'autres composés).

D'après Graham, si les profils de consommation de CCl₄ pur et dans le mélange étudié présentent la même allure, le profil observé avec le mélange se trouve à une température inférieure de 70 °C environ à celle caractérisant la décomposition de CCl₄ pur. Ce comportement laisse penser que la réaction de destruction de CCl₄ est plus rapide dans le mélange car elle met en jeu des espèces intermédiaires (radicaux H, OH par exemple...) générées par la présence de donneurs d'atomes d'hydrogène.

Un comportement très différent peut donc caractériser un composé suivant le milieu dans lequel il est incinéré. Un classement "idéal" de composés par incinérabilité devrait tenir compte des autres composés présents dans le mélange considéré. La concentration de chaque espèce pouvant intervenir de manière importante, ce classement s'avère très difficile à réaliser car on ne peut pas en pratique envisager de tester l'incinérabilité d'une infinité de mélanges de déchets. Taylor [1988] et Dellinger sont arrivés à la même conclusion en étudiant la dégradation dans diverses conditions de mélanges de CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ et CH₃Cl.

VI. COMPARAISON DES DIVERSES METHODES DE CLASSEMENT

Comparer des résultats obtenus dans des conditions différentes n'est pas sans risque d'erreur. Dellinger [1986a] a établi quelques règles à suivre.

Des données déterminées en laboratoire ou en unité industrielle ne peuvent être comparées qu'avec beaucoup de précautions. En effet, les études de laboratoire sont généralement réalisées dans des conditions bien établies, ce qui n'est pas forcément le cas sur site industriel. Par ailleurs, il existe même dans un petit réacteur des hétérogénéités de température et de pression qui induisent des réactivités différentes. De même, dans un incinérateur, on peut observer des écarts de température supérieurs à 1000 °C entre la flamme et les parois, ainsi que des hétérogénéités importantes dans les temps de séjour et dans les concentrations des diverses espèces mises en jeu. On retrouve donc ici l'importance de la prise en compte des trois paramètres température, temps de séjour et turbulence dont le couplage définit la règle des trois T. Ces trois paramètres n'étant jamais connus avec précision dans tous les points de l'incinérateur, il apparaît que l'on ne peut établir facilement des comparaisons d'incinérabilité que dans le cas où les études sont effectuées avec le même incinérateur et dans les mêmes conditions de marche [Dellinger 1986a].

Certains incinérateurs permettent d'atteindre un taux de destruction des composés traités variant de 99,99 % à 99,999 %. La fraction non détruite pour chacun des composés est donc comprise entre 0,001 % et 0,01 %. Dans ces conditions, un écart de consommation d'un composé à l'autre paraît difficile à mettre en évidence. Pour tester la validité d'un classement par incinérabilité réalisé par une méthode quelconque, il convient de n'opérer que sur des incinérateurs pour lesquels le taux de destruction n'est pas trop important. Dellinger [1986a] en fixe la limite à 99,995 %.

Pour dix installations industrielles différentes (une cimenterie et neuf incinérateurs de déchets industriels de types différents) et 28 composés polluants, Dellinger et coll. [1986a] ont réalisé une étude comparative des classements d'incinérabilité à partir des critères suivants :

- chaleur de combustion (ΔH_c),
- température d'autoinflammation,
- délai d'autoinflammation,
- mécanisme chimique détaillé,
- combustion dans une flamme non idéale,
- cinétique globale de décomposition thermique dans l'air,
- cinétique globale de décomposition thermique en milieu riche en oxygène,
- cinétique globale de décomposition thermique en milieu pauvre en oxygène.

La comparaison des taux de destruction obtenus pour chaque composé dans les incinérateurs étudiés permet d'établir un classement de stabilité des produits pour chaque incinérateur. Les dix classements expérimentaux sont comparés aux classements obtenus selon les critères énoncés ci-dessus. Dellinger et coll. constatent alors que le classement d'incinérabilité des composés basé sur l'emploi du critère "cinétique globale de décomposition thermique en milieu pauvre en oxygène" est conforme à celui déterminé expérimentalement pour 7 incinérateurs sur 10.

Un classement "idéal" et unique ne peut être établi pour l'instant en raison du manque de connaissances sur l'ensemble des paramètres intervenant dans la dégradation des composés chimiques. C'est pourquoi il est nécessaire de développer des études en incinération aussi bien en laboratoire que sur site industriel.

VII. CONCLUSIONS PRATIQUES

Dans un incinérateur, pour éviter les émissions de polluants vers le milieu extérieur, il faut non seulement détruire complètement les composés initialement introduits, mais également tous les composés intermédiaires organiques et le monoxyde de carbone. La définition de l'efficacité qui paraît à cet égard la plus représentative est le rapport de la concentration en dioxyde de carbone mesurée en sortie de l'installation à la concentration que l'on aurait si tout le carbone introduit était transformé en CO_2 .

Pour un temps de séjour moyen donné, une dévolatilisation trop lente diminue le temps de séjour des composés en phase vapeur à haute température. Le taux de conversion est donc de ce fait lui aussi diminué. Pour éviter ce type de problèmes, il peut être préférable de séparer l'étape de volatilisation des composés et celle de leur incinération.

L'utilisation d'un "surrogate" présent dans le mélange de déchets à traiter ou ajouté peut être une bonne solution pour s'assurer de la dégradation thermique des composés chimiques introduits. Un autre moyen est le suivi en continu du taux de monoxyde de carbone. Lorsque l'efficacité de l'incinération est proche de 100 %, le dernier polluant présent dans les effluents est généralement le monoxyde de carbone. La destruction complète de celui-ci doit être recherchée pour assurer un transfert de pollution aussi faible que possible. Cependant, il est préférable de connaître aussi précisément que possible la nature chimique des effluents à incinérer et leurs processus de dégradation. Ce type d'études est présenté dans la deuxième partie.

Les approches d'incinérabilité et d'efficacité abordées dans ce chapitre ne prennent pas en compte les aspects environnementaux liés à l'émission éventuelle des oxydes d'azote, de soufre et de gaz acides (HCl , HF ...) bien que ces émissions fassent l'objet de textes réglementaires.

Enfin, les dimensions et les formes des incinérateurs ne sont pas sans conséquence sur l'efficacité de combustion des divers composés incinérés. La présentation des principaux dispositifs existants fait l'objet du quatrième chapitre.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

Cardozo R.L., *Enthalpies of Combustion, Formation, Vaporization and Sublimation of Organics*, AIChE Journal, vol 37, n°2, 1991, pages 290-298

Cudahy J.J., Troxler W.L., *Autoignition temperature as an indicator of thermal oxidation stability*, Journal of Hazardous Materials, vol 8, 1983, pages 59-68

Daniels S.L., Martin D.R., Johnson R.A., Potoff A.D., Jackson J.A., Locke R.H., *Experience in continuous monitoring of a large rotary kiln incinerator for CO, CO₂ and O₂*, présenté au 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Detroit, Michigan, 1985, n° 85-78.5

Dellinger B., Torres J.L., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L., Carnes R.A., *Determination of the Thermal Stability of Selected Hazardous Organic Compounds*, Hazardous Waste, vol 1, n°2, 1984, pages 137-157

Dellinger B., Graham M.D., Tirey D.A., *Predicting Emissions from the Thermal Processing of Hazardous Wastes*, Hazardous Waste and Hazardous Materials, Vol 3, n°3, 1986a, pages 293-307

Dellinger B et Hall D.L., *The Viability of using Surrogate Compounds for Monitoring the Effectiveness of Incineration Systems*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 36, n°2, 1986b, pages 179-183

Dellinger B., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L., *Incinerability of Hazardous Wastes*, Hazardous Waste & Hazardous Materials, vol 3, n°2, 1986c, pages 139-150

Dellinger B., Graham J.L., Hall D.L., Rubey W.A., *Examination of Fundamental Incinerability Indices for Hazardous Waste Destruction*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988a, pages 109-117

Dellinger B., Torres J.L., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L., Carnes R.A., *Determination of the thermal decomposition properties of 20 selected hazardous organic compounds*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988b, pages 319-325

Du D.X., Law C.K., *Droplet Extinction and Combustibility Ranking Indices of Chlorinated Hydrocarbons*, Hazardous Waste and Hazardous Materials, vol 7, n° 1, 1990, pages 7-19

Graham J.L., Hall D.L., Dellinger B., *Laboratory Investigation of Thermal Degradation of a Mixture of Hazardous Organic Compounds.*, Environment Science and Technology, vol 20, n° 7, 1986, pages 703-710

Hesketh H.E., Cross F.L., Tessitore J.L., *Incineration for Site Cleanup and Destruction of Hazardous Wastes*, Lancaster, Pennsylvania, 1990, pages 45-64

Kramlich J.C., Heap M.P., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *Flame-mode destruction of hazardous waste compounds*, 20th Symposium (International) on Combustion, 1984, pages 1991-1999

Kramlich J.C., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *Influence of atomization quality on the destruction of hazardous waste compounds*, 21st Symposium (International) on Combustion, 1986, pages 593-599

Kramlich J.C., Poncelet E.M., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *A laboratory study on the effect of atomization on destruction and removal efficiency for liquid hazardous wastes*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 341-348

Kramlich J.C., *Observations on Waste Destruction in Liquid Injection Incinerators*, Combustion Science and Technology, vol 74, 1990, pages 17-30

Law C.K., *Considerations of Droplet Processes in liquid Hazardous Waste Incineration*, Combustion Science and Technology, vol 74, 1990, pages 1-15

Lee K.C., Morgan N., Hansen J.L., Whipple G.M., *Revised Model for the Prediction of the Time-Temperature Requirements for Thermal Destruction of Dilute Organic Vapors and its Usage for Predicting Compounds Destructability*, présenté au 75th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New Orleans, Louisiana, 1982, n° 82-5.3

Mournighan R.E., Olexsey R.A., *Surrogate Compounds as Indicators of Hazardous Waste Incinerator Performance*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 119-122

Picot A., Grenouillet P., *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*, Edition Lavoisier, Paris, 1992, page 34-35

Smith O.I., Marchant R., Willis J., Lee L.M., Logan P., Karagozian A.R., *Incineration of Surrogate Wastes in a Low Speed Dump Combustor*, Combustion Science & Technology, vol 74, 1990, pages 199-210

Staley L.J., *Carbon Monoxide and DRE : How well do they correlate ?*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 101-107

Taylor P.H. et Dellinger B., *Thermal Degradation Characteristics of Chloromethane Mixtures*, Environment Science and Technology, vol 22, n°4, 1988, pages 438-447

Taylor P.H., Dellinger B., Lee C.C., *Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compounds Incinerability*, Environment Science and Technology, vol 24, n°3, 1990, pages 316-328

CHAPITRE IV

REVUE DES TECHNIQUES D'INCINERATION

La plupart des dispositifs d'incinération sont constitués des éléments suivants :

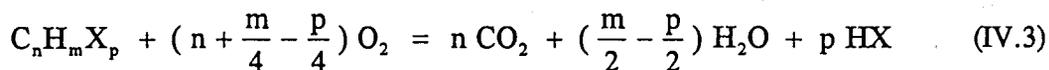
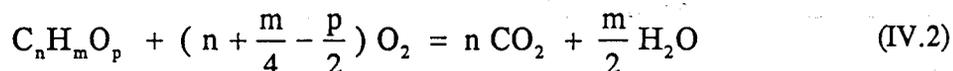
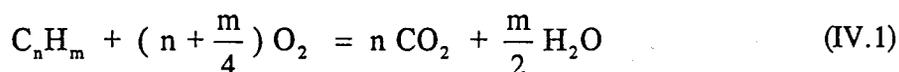
- une chambre de dévolatilisation travaillant parfois en défaut d'air,
- une chambre d'incinération portée à haute température dite de "post combustion". Certains procédés ne comportent cependant qu'une seule chambre.
- un système d'épuration des fumées (élimination des gaz acides et des poussières).

Les chambres de dévolatilisation et de post combustion peuvent avoir des caractéristiques diverses quant à leur forme, leur hydrodynamique et leur moyen de chauffage.

L'incinération est selon le dictionnaire la réduction en cendres. Ce terme trouve cependant aujourd'hui une acceptation plus large, et on parle d'incinération pour toute technique faisant intervenir la combustion sous air ou air enrichi en oxygène de la partie organique d'un déchet.

L'oxydation thermique a pour objet d'éliminer les composés organiques en craquant les chaînes carbonées et en oxydant le carbone en dioxyde de carbone. Cette oxydation s'accompagne de la production d'eau si les composés organiques sont hydrogénés.

Cette transformation peut se traduire par les équations stoechiométriques suivantes :



Ces réactions peuvent être endothermiques ou plus généralement exothermiques. Dans la pratique cependant, la plupart des traitements thermiques nécessitent un apport calorifique extérieur. En effet, les déchets comportent souvent un mélange de composés organiques et minéraux et le bilan enthalpique des réactions mises en jeu peut être négatif ou en tout cas nécessiter un apport calorifique pour initier les réactions ou obtenir une efficacité suffisante pour respecter les normes d'émissions.

Pour minimiser l'apport énergétique coûteux, et pour bénéficier au maximum du pouvoir calorifique des déchets, on voit apparaître de plus en plus fréquemment des procédés qui séparent la phase craquage de la phase oxydation proprement dite.

Des déchets solides comportant des produits organiques sont portés en défaut d'air à une température qui permet le craquage des polymères qui se subliment sous forme gazeuse et dont les

effluents sont ensuite oxydés et éliminés à plus haute température. L'apport de chaleur extérieur est ainsi limité au seul chauffage de la chambre de post combustion. Le pouvoir calorifique des déchets est parfois suffisant pour entretenir la température de sublimation et de craquage dans la première chambre.

L'apport énergétique nécessaire à une bonne incinération peut être amené de diverses manières : par le charbon, le fioul, le gaz, l'électricité, le soleil, ou la combinaison de plusieurs de ces sources d'énergie.

I. ASPECT THERMIQUE - APPORT DE CHALEUR

I.1. Brûleurs et chaudières

Le moyen le plus répandu pour obtenir de la chaleur est de brûler un combustible fossile dans un dispositif adapté. Les principales sources d'énergie utilisées sont les suivantes :

- le gaz naturel, le propane ou le butane
- le fioul
- le charbon

Le choix de l'utilisation de l'un ou l'autre de ces moyens de chauffage est fonction des prix de revient de l'énergie et des installations nécessaires ainsi que des caractéristiques des combustibles (pollution générée par la combustion). Le tableau IV.1. donne les teneurs maximales autorisées en soufre, exprimées en mg/kWh :

Nature du combustible	Teneurs réglementaires maximales (mg/kWh)	Teneurs pratiques (mg/kWh)
Gaz naturel	13	≈0.9
Propane	3.6	≈0.5 à 2
Fioul Domestique	250	≈250
Fioul Lourd TBTS (Très Basse Teneur en Soufre)	870	≈870
Fioul Lourd BTS (Basse Teneur en Soufre)	1760	≈1760
Fioul Lourd Normal	3630	≈3630

Tableau IV.1. : Teneurs en soufre des combustibles gazeux et liquides (d'après Locanetto)

Les combustibles gazeux ont l'avantage d'être d'une utilisation très souple et sont le plus utilisés dans l'industrie [Joigneault]. Par ailleurs, ils génèrent peu d'oxydes de soufre et d'azote [Locanetto], peu ou pas de poussières, moins de CO₂ pour une même énergie fournie que d'autres combustibles comme le montre le tableau suivant :

	CO ₂ émis (kg/kWh)	Emission par rapport au gaz
Gaz Naturel	0.19	1.0
Pétrole	0.29	1.53
Charbon	0.33	1.74
Lignite	0.4	2.11

Tableau IV.2. : Emission de CO₂ pour divers combustibles (d'après Leygonie 1990)

Le charbon est aujourd'hui utilisé généralement sous la forme de poudre, ou sous la forme de mélange charbon pulvérulent / eau [Pariel] ou charbon / déchet organique [Norton].

Les températures maximales atteintes sont celles des températures de flammes. Une flamme méthane / air peut atteindre une température de 2300°C dans les conditions adiabatiques.

I.2. Chauffage électrique

Le chauffage électrique par effet Joule, largement répandu dans le secteur de l'habitation, est relativement peu utilisé dans l'industrie en raison principalement du prix élevé de l'énergie électrique. L'électricité permet de chauffer un four jusqu'à 2200 °C [Merry 1989], sans produire de gaz brûlés, donc sans induire la formation d'effluents éventuellement toxiques. Le chauffage électrique offre par ailleurs l'avantage d'être très facile d'usage et de régulation.

Le chauffage par effet Joule se développe essentiellement dans les domaines où l'électricité apporte un plus quant à la qualité du produit obtenu ou au temps nécessaire à la production. L'une des applications est le séchage de boues en utilisant la faible conductivité électrique de celles-ci. Le courant traverse les boues qui sont ainsi chauffées uniformément jusqu'à la température d'ébullition de l'eau [Murphy].

Le chauffage par l'électricité se développe cependant davantage dans des secteurs où le chauffage par rayonnement permet une augmentation de la qualité du chauffage. Par ailleurs, sont développées de nouvelles techniques permettant le traitement de déchets à très haute température : la torche à plasma (électricité seule) et l'électrobrûleur (électricité et gaz).

I.3. Energie solaire

Les rayons solaires focalisés en un point peuvent porter celui-ci à une température supérieure à 1200°C. La transformation de cette énergie en électricité ou son utilisation pour le chauffage des habitations est devenue courante [Weinberg]. La température atteinte rend l'utilisation du soleil possible pour la destruction de déchets même dans des régions peu ensoleillées [Becker, Tyner]. L'énergie solaire n'étant pas disponible 24 heures sur 24 sur la terre, l'incinération solaire de déchets dans l'espace est étudiée par la NASA [Oberacker].

II. REVUE DES DIVERS TYPES D'INCINERATEURS

II.1. Incinérateurs à injection

En matière de destruction de déchets toxiques, les incinérateurs à injection liquide représentent la majorité des dispositifs de traitement.

Les incinérateurs à injection liquide sont généralement composés d'une unique chambre équipée d'un brûleur alimenté par le déchet à incinérer ou un combustible auxiliaire (gaz naturel ou fioul) comme le montre la figure suivante :

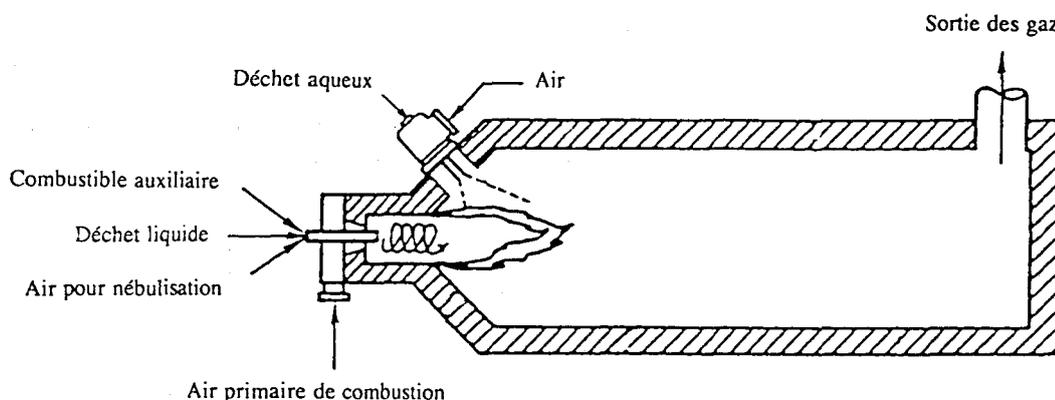


Figure IV.1. : Schéma de principe d'un incinérateur à injection liquide (d'après Oppelt)

La température de fonctionnement varie de 1000 à 1700 °C [Santoleri]. Le temps de séjour peut varier de quelques millisecondes à quelques secondes. Le déchet liquide est injecté par des buses qui assurent également la nébulisation du déchet. Celui-ci est ensuite facilement vaporisé sous l'effet de la température avant de brûler.

Les réactions d'oxydation ont lieu pour l'essentiel en phase gazeuse. Une molécule de déchet doit donc s'évaporer avant d'être oxydée. Le temps nécessaire à l'évaporation d'une goutte de liquide est proportionnelle au carré de son diamètre dans des conditions données. Une augmentation du diamètre des gouttelettes induit une augmentation du temps nécessaire pour son évaporation. Le temps de séjour étant constant, le temps de séjour réel de la molécule à haute température en phase gazeuse se trouve donc diminué. On observe alors une dégradation moins bonne des composés organiques injectés. Dans les cas les plus défavorables, les composés organiques ne sont pas entièrement volatilisés à la sortie du réacteur. De nombreuses études ont permis d'améliorer la conception des nébuliseurs et de quantifier les baisses d'efficacité liées au passage d'un nébuliseur bien conçu ("On design") à un nébuliseur mal conçu ("Off design") [Kramlich 1984, 1986, 1988, 1990, Law]. Les nébuliseurs actuels peuvent fournir des micro gouttelettes de diamètre 1 μm [Oppelt].

Cette technique peut également s'appliquer à l'incinération de produits divisés. Le produit solide pulvérulent est injecté directement dans une flamme à haute turbulence, bénéficiant ainsi de l'effet dit "Gaz-contact" [Gaurier].

Plusieurs applications sont possibles pour ce procédé comme la régénération des sables de fonderie, le déshuilage des copeaux métalliques en vue de leur recyclage, la décyanuration des poussières, l'incinération de déchets d'isolants électriques, de boues de cataphorèse...

II.2. Fours rotatifs

Les trois principaux paramètres de l'incinération sont la température, le temps de séjour et la turbulence. Les deux premiers sont faciles à maîtriser et dépendent pour l'essentiel de la taille du réacteur, du débit d'air et de la puissance de chauffe. On peut améliorer l'incinération en jouant sur le troisième paramètre par l'utilisation d'un four rotatif (figure IV.2). De par la rotation du four (1 à 5 tours par minute) [Oppelt], les déchets solides sont en permanence en mouvement, facilitant le contact avec l'air et donc la combustion. Par ailleurs, le brassage continu favorise les transferts de chaleur entre les composés à incinérer et le four : des mesures ont montré que la température radiale est isotherme [Owens].

L'incinération en four rotatif est particulièrement adaptée aux matériaux solides, aux liquides et aux boues. De la chaux ou d'autres bases faibles peuvent être introduites en continu avec les déchets dans le four pour neutraliser in situ les gaz acides produits.

La légère inclinaison des fours rotatifs (quelques degrés) permet un glissement progressif des cendres vers un endroit où elles seront récupérées ou vitrifiées. Le temps de séjour des solides est généralement de l'ordre de l'heure à une température pouvant atteindre 1100 °C [Shaefer]. La température est maintenue par un ou plus généralement plusieurs brûleurs répartis le long du four.

Le four rotatif peut être utilisé seul ou couplé à une chambre de post combustion. Une des utilisations du four rotatif est la destruction d'adsorbants et de récipients en matière plastique souillés par des solvants aromatiques [Lester 1990,1991]. Sa grande versatilité permet cependant son utilisation dans le traitement de presque tous les types de déchets [Oppelt]. Certaines réalisations de fours rotatifs peuvent atteindre des tailles gigantesques, tel l'incinérateur des ordures ménagères de la ville de Chicago (32000 tonnes/an).

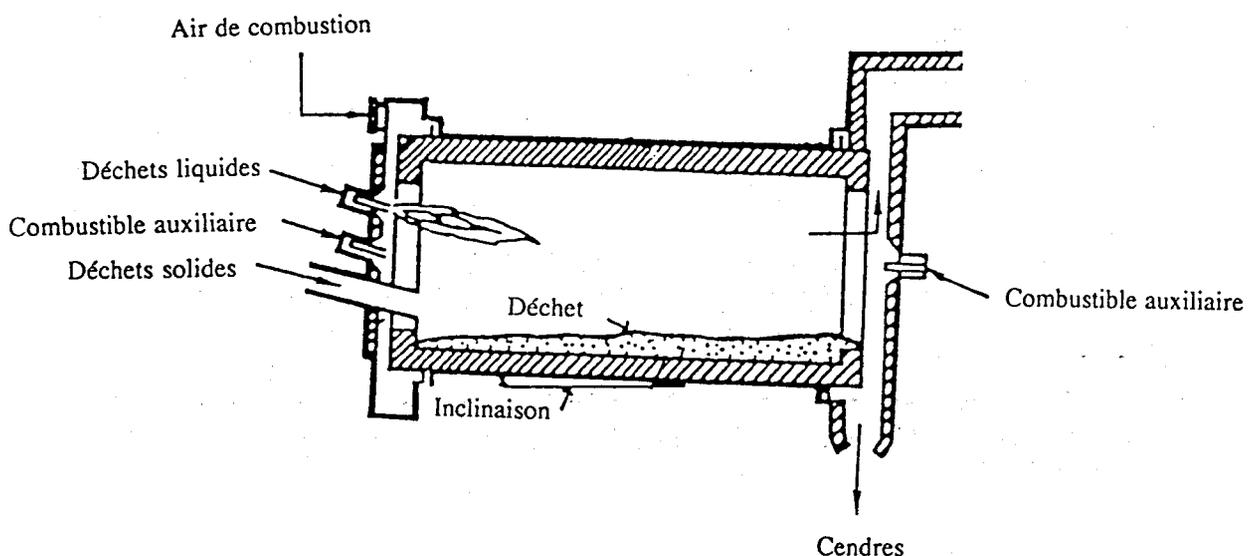


Figure IV.2. : schéma de principe du four rotatif (d'après Oppelt)

II.3. Incinération à très haute température - vitrification

II.3.1. Torche à plasma

Le plasma est un état particulier de la matière marqué par une ionisation des espèces en présence qui sont ainsi très réactives. On peut distinguer des plasmas "froids" comme ceux que l'on utilise pour émettre de la lumière au sein de certains gaz (tubes d'éclairage), et des plasmas "chauds" servant par exemple à la soudure sous atmosphère contrôlée. Pour créer un plasma chaud, on fait traverser un courant gazeux par un arc électrique dans un espace confiné. La forme des électrodes, leur disposition, permet d'assurer un échauffement et une ionisation régulière des gaz [Merry 1990]. Les électrodes en cuivre sont refroidies par eau pressurisée à très grande vitesse pour éviter leur fusion (un pied d'arc électrique peut atteindre une température de 20 à 30.000 °C). Une torche à plasma permet d'atteindre une température de l'ordre de 4000 °C. Une installation comporte normalement les quatre parties essentielles suivantes [Bourdil] :

- le système hydraulique de refroidissement des électrodes,
- le système pneumatique qui alimente la torche en air plasmagène sec,
- le système d'alimentation électrique haute tension
- le système de commande.

La nature chimique du fluide plasmagène utilisé a peu d'influence sur le fonctionnement du système, mais affecte les produits formés [Lee]. Des tests ont été réalisés avec de nombreux gaz susceptibles d'être utilisés comme fluides plasmagènes tels que des gaz neutres (argon, azote, hélium) ou oxydants (air, oxygène, argon/oxygène) [Eschenbach]. L'air est généralement utilisé dans le cas d'une utilisation de la torche à plasma dans le domaine de la destruction de déchets.

Un système plasma présente les avantages suivants :

- La puissance thermique transmise par radiation est fonction de la puissance quatre de la température. La torche à plasma travaillant à très haute température, ce transfert de chaleur est amélioré par rapport à une flamme classique [Lee].
- L'excitation des composés organochlorés par des rayonnements ultraviolets permettent leur dégradation. Ces radiations sont présentes en grandes quantités dans une torche à plasma.
- Le système plasma est petit et compact, ce qui le rend éventuellement mobile.

Les défauts principaux du système sont les suivants :

- En raison de la haute température, la durée de vie des électrodes et des matériaux réfractaires risque d'être sensiblement écourtée.
- Dans la mesure où un arc électrique est sensible à de nombreux paramètres, un système plasma demande une grande rigueur d'utilisation [Lee].

La torche à plasma trouve des applications chaque fois qu'une température très élevée est requise, comme par exemple la destruction de déchets très stables et la vitrification de déchets nucléaires [Funfschilling, Hebecker].

Les fûts contenant les déchets peuvent être introduits en l'état dans le four chauffé à 1600°C par la torche à plasma (Figure IV.3). Sous l'effet du jet d'air chaud issu de la torche à plasma, l'ensemble des déchets et leur emballage sont détruits thermiquement, gazéifiés ou fondus. La partie combustible est brûlée avec l'air issu de la torche ou l'air secondaire introduit. Cette opération est cependant menée en défaut d'air, pour éviter une augmentation trop importante de la température dans le four (de l'ordre de 30% de l'air théorique). Les parties minérales et une part importante des métaux lourds sont fondus et coulées sous forme de granulés. Ceux-ci peuvent trouver une utilisation dans les soubassements de structures routières. Les gaz issus de la volatilisation sont incinérés dans une chambre de post combustion avec de l'air supplémentaire introduit. Une unité de traitement des fumées par voie humide permet de limiter les émissions de polluants dans l'atmosphère.

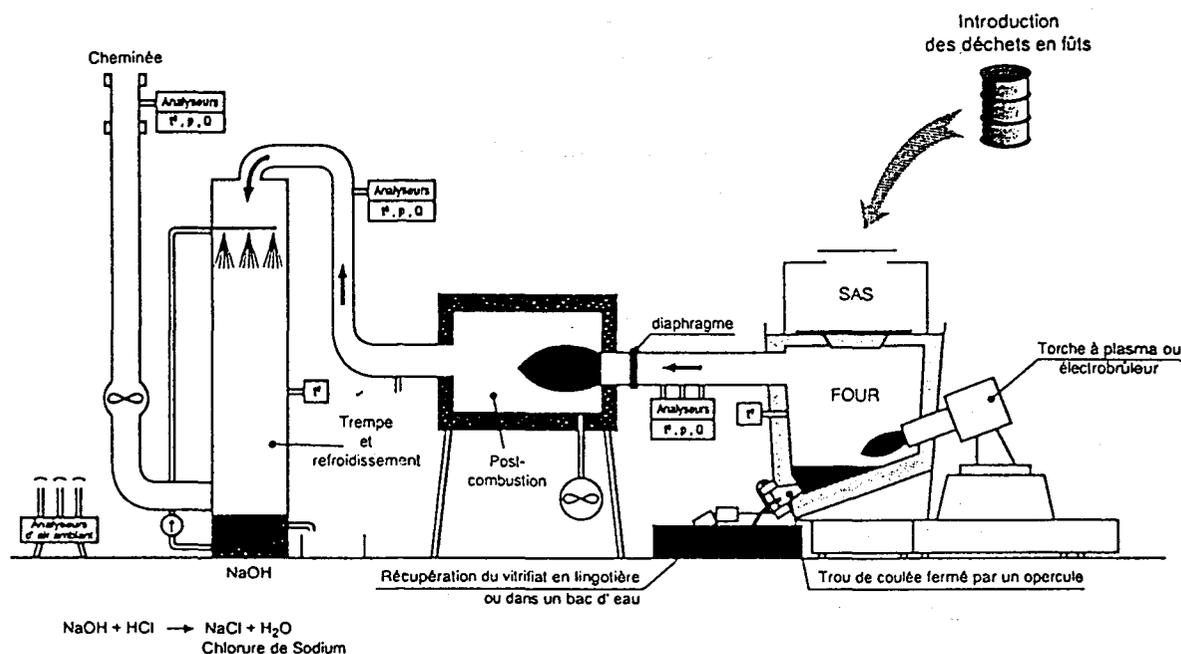


Figure IV.3. : Schéma de la ligne de traitement de déchets de Porcheville (d'après document EDF)

Une unité pilote, opérationnelle sur le site de Porcheville (Figure IV.3) depuis 1990 a permis d'obtenir un compactage thermique de l'ordre de 20 pour des déchets technologiques du type de ceux produits par des centrales nucléaires.

La torche à plasma semble également efficace pour l'inertage de l'amiante. Le résidu obtenu est totalement inerte et peut donc trouver une utilisation dans l'industrie de la construction.

Les métaux lourds se trouvent généralement pour une grande part emprisonnés dans la structure cristalline sous forme de silico - aluminates métalliques. Les rejets à l'atmosphère sont très faibles.

Un système mobile utilisant une torche à plasma a également été développé au Canada. Les déchets sont portés à haute température par une torche à plasma en défaut d'air. La pyrolyse ainsi obtenue produit des gaz acides neutralisés par lavage de gaz, des combustibles gazeux et du carbone finement divisé. L'efficacité de ce procédé, testé pour divers composés tels que des polychlorobiphényles est supérieure à 99.9999 % [Kolak].

Le prix très élevé de cette technique la réserve à des applications particulières et le traitement thermique de déchets nécessitant obligatoirement des températures très élevées. Les autres applications trouvent un meilleur prix de revient dans l'utilisation d'un électrobrûleur.

II.3.2. *Electrobrûleur*

L'électrobrûleur se présente comme un brûleur à gaz classique doté d'un ouvreau conique en céramique réfractaire dont la flamme est dopée par un arc électrique. Dans l'axe du brûleur sont donc disposées deux électrodes en cuivre refroidies par eau et alimentées en courant continu. Celles-ci sont dotées d'aimants permanents permettant de les mettre en rotation à très grande vitesse. La cathode, située à l'arrière de l'ouvreau est fixe; l'anode, située dans la partie frontale est mobile et peut venir en contact avec la cathode pour amorcer l'arc électrique. La distance entre les électrodes détermine la puissance électrique dissipée dans la flamme [Trepaud, Fournier].

Un brûleur stoechiométrique alimenté au gaz naturel peut atteindre une température de flamme de l'ordre de 1450°C. Celle-ci augmente de façon quasi - linéaire en fonction de la puissance électrique dissipée jusqu'à 2700°C pour un rapport des puissances électrique / gaz égal à un.

Les systèmes de destruction de déchets utilisant un électrobrûleur comme source de chaleur sont sensiblement identiques aux dispositifs plasma. La différence essentielle entre les deux systèmes est la température atteinte et donc le prix de revient tant à l'investissement qu'à l'exploitation. L'électrobrûleur est moins fragile et moins délicat à mettre en oeuvre qu'une torche à plasma et produit moins d'oxydes d'azote (température de travail moins élevée).

II.4. Incinération catalytique

L'utilisation d'un catalyseur dans un incinérateur permet dans certains cas d'abaisser la température nécessaire au traitement thermique, réduisant le coût énergétique. L'action du catalyseur peut être améliorée par un rayonnement ultraviolet (incinération photo catalytique) [Tanguay, Matthews]. La nature du catalyseur peut orienter certaines réactions de pyrolyse [Ivanova].

Les catalyseurs utilisés sont de natures diverses selon le type de composé que l'on souhaite oxyder : à base de métaux nobles comme le platine, le palladium, l'argent ou le rhodium [Ross], de pentoxyde de vanadium [Jin], de molybdène, de magnésium [Spivey] de titane [Tanguay], de chrome [Kolaczowski]...

L'activité catalytique ayant toujours lieu à la surface entre le catalyseur et la phase gazeuse, on cherche soit à augmenter la surface (utilisation de mousses de platine), soit à augmenter la turbulence (utilisation de lits fluidisés ou de lits fluidisés circulants). Le catalyseur est également souvent utilisé sous la forme d'un lit fixe ou sur un support sous forme de grille (support d'alumine en général).

Dans la pratique, la plupart des catalyseurs perdent progressivement leurs propriétés catalytiques pour les raisons suivantes :

- une surchauffe accidentelle locale ou générale peut induire un changement de l'état de surface du catalyseur, et donc diminuer l'action catalytique,

- les catalyseurs vieillissent en raison de la recristallisation partielle du catalyseur ou de son support amenant des dégradations irréversibles de l'état de surface ou la fragmentation du support.

- la désactivation par empoisonnement des sites actifs par des composés comme le chlore ou le soufre (catalyseurs à base de métaux nobles) [Van der Vaart 1991a], le plomb, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le cadmium, le zinc, le bismuth, le mercure,... [Kosusko].

- les particules et les aérosols peuvent masquer les catalyseurs en se déposant à leur surface. La nature et la granulométrie des particules sont déterminantes dans cette désactivation.

La température de travail d'un catalyseur est généralement de l'ordre de 150 à 500°C, celle limitant son utilisation voisine de 870 °C. L'efficacité augmente avec la température et la concentration initiale en composé organique, mais accepte mal des variations importantes dans l'alimentation (chute de l'efficacité). Un système d'incinération catalytique ne peut donc être envisagé pour traiter tous les types d'effluents. Par ailleurs, les déchets solides ne peuvent être traités par ce type de méthodes. Un système catalytique de destruction de déchets peut être rentable si le remplacement du catalyseur désactivé n'est pas trop onéreux, soit par son faible coût intrinsèque (catalyseurs à base de composés courants), soit par un faible taux de remplacement.

Comme dans le cas d'incinérateurs thermiques, il est impossible d'estimer avec précision à priori les conditions paramétriques nécessaires pour obtenir le taux de conversion souhaité. Celles-ci dépendent à la fois du composé organique à traiter et de la nature du catalyseur.

Un système d'oxydation catalytique n'est pas toujours plus rentable qu'un système d'incinération thermique. En effet, l'économie énergétique réalisée peut être compensée par le prix de remplacement du catalyseur empoisonné [Van der Vaart 1991b].

De nombreuses applications existent comme par exemple la dégradation de solvants utilisés dans certaines colles dans l'industrie de la chaussure de sport : des taux de destruction de 91 à 99,5 % sont obtenus sur un catalyseur de platine entre 250 et 400°C pour la méthyl éthyl cétone, l'acétone, l'acétate d'éthyle et le toluène. [Abbott]. Salvi obtient des taux de destruction de 96 à 99 % dans l'incinération catalytique d'un mélange de divers solvants organiques (isopropanol, méthyl éthyl cétone, acétone, toluène, xylène, méthanol, éthanol, méthyl isobutyl cétone). Un taux de destruction supérieur à 95 % peut être obtenu à 130°C sur un mélange à l'état de traces de benzène, toluène et xylène [Chuang]. L'incinération catalytique peut être utilisée en complément d'une technique de séparation [Cheng].

II.5. Oxy-incinération

Dans l'incinération de déchets, il est souvent nécessaire de travailler avec un gros excès d'air pour obtenir une destruction satisfaisante des déchets et l'absence de rejets d'imbrûlés.

L'incinération avec de l'air enrichi en oxygène (taux d'oxygène de 21 à 100 %) est facilitée par les faits suivants :

- la vitesse de propagation d'une flamme combustible / oxygène est plus rapide que celle d'une flamme combustible / air, ce qui tend à stabiliser la flamme,

- la température d'une flamme adiabatique de pré mélange augmente avec la concentration en oxygène par la diminution de la fraction d'azote, gaz diluant de la combustion, chauffé mais ne produisant pas de chaleur. La température de la flamme peut augmenter de plus de 50 °C par % d'oxygène supplémentaire lorsque l'enrichissement est faible [Ho].

- la température d'autoinflammation des déchets est plus basse dans l'oxygène que dans l'air et le domaine d'inflammabilité s'élargit avec la concentration en oxygène.

Le traitement des déchets par incinération en présence d'air enrichi en oxygène offre les avantages suivants :

- une économie d'énergie notable est réalisée, en raison du volume plus faible de gaz à échauffer : le volume d'oxygène nécessaire pour obtenir une certaine richesse est environ cinq fois plus faible que le volume qui serait nécessaire pour obtenir la même richesse avec de l'air. Cette économie est d'autant plus importante que la température est plus élevée.

- la substitution de l'air par de l'oxygène diminue le débit global de gaz entrant dans la chambre de combustion. Pour une installation donnée, on peut facilement améliorer l'un ou plusieurs des paramètres de marche suivants :

- augmenter la capacité horaire de traitement de l'installation : celle ci peut être augmentée de 10 à 20 % par un enrichissement en oxygène de quelques % [Ho],

- diminuer la température de travail en augmentant le temps de séjour des déchets (règle des trois T), soit une diminution supplémentaire de la consommation d'énergie,

- augmenter le taux de destruction des déchets par augmentation du temps de séjour.

- Les installations de dépollution des fumées (piégeage des gaz acides, des poussières...) sont de taille plus réduites que celles qui seraient nécessaires pour une installation de même capacité fonctionnant à l'air.

Le reproche important fait à cette technique est l'augmentation importante de la quantité d'oxydes d'azote émis lorsque la concentration en oxygène augmente. Ce phénomène est surtout visible pour les faibles enrichissements en oxygène. En particulier, le taux d'oxydes d'azote peut être multiplié par 20 lorsque la concentration en oxygène passe de 21 à 35 % pour atteindre 1500 ppm (valeur corrigée à 7 % d'oxygène). Le taux de NOx diminue éventuellement jusqu'à zéro lorsque la concentration en oxygène avoisine 100 %. Dans ce cas, les oxydes d'azote ne sont formés qu'à partir de l'azote contenu dans les déchets incinérés.

Les incinérateurs pouvant être utilisés en "oxycombustion" ne varient guère quant à leur conception par rapport aux incinérateurs conventionnels utilisant l'air. La rentabilité de l'oxycombustion dépend essentiellement du prix de revient de l'oxygène.

II.6. Utilisation de déchets comme combustible

II.6.1. Généralités

Dès lors qu'un déchet industriel a un pouvoir calorifique important, il peut être un bon candidat pour être utilisé comme combustible secondaire dans un brûleur industriel. Cette utilisation des déchets tend à se répandre en raison des économies réalisées : le traitement des déchets peut allier un avantage économique au progrès écologique réalisé. L'intérêt est double : à l'économie de combustible réalisée vient s'ajouter l'économie représentée par l'absence de traitement spécifique du déchet (transport, incinération...). Cette technique a permis de détruire 700 000 tonnes de déchets aux Etats Unis en 1983 [Mason].

Les déchets valorisés par cette méthode sont en général liquides, pour la plupart issus de l'industrie chimique. Les brûleurs doivent être spécialement conçus pour optimiser la destruction du déchet et la récupération de la chaleur. Le problème majeur rencontré est le manque de stabilité de la flamme lié au manque d'homogénéité des déchets incinérés. La régulation d'une chaudière industrielle est de ce fait plus délicate que si elle ne brûle que des combustibles traditionnels. L'efficacité de la destruction du déchet doit être contrôlée et l'installation doit éventuellement être complétée par des dispositifs de purification des fumées. Les essais réalisés aux Etats Unis montrent des taux de destruction de 99.5 à plus de 99.999 % pour des déchets tels que le toluène et des composés chlorés (tétrachlorure de carbone, tri et tétrachloroéthylène, chlorobenzène et pentachlorophénol [Castadini, De Rosier]. Un autre secteur important dans l'utilisation de cette technique est la destruction des huiles de vidange : l'incinération est réalisée avec un mélange fioul lourd / huiles usagées de l'ordre de 80 / 20. La combustion simultanée de ces deux combustibles permet d'obtenir des taux d'imbrûlés et d'émissions de particules inférieurs à ceux observés dans la combustion de chacun de ces combustibles pris séparément. Ces bons résultats ont été attribués à l'activité catalytique des métaux résiduels présents dans les huiles de vidange [Audibert].

Une telle méthode permet également de se débarrasser d'air chargé de polluants organiques volatils à faible, voire très faible concentration : dans ce cas, on utilise l'air pollué comme air de combustion d'une flamme alimentée par un combustible traditionnel. On estime en pratique que l'on peut utiliser un mélange air / composé organique comme comburant si sa concentration en oxygène est au moins égale à 18 % [Morillon].

L'utilisation de déchets comme combustibles s'est particulièrement développée chez les cimentiers en raison de la haute température et des temps de séjour élevés nécessaires à la fabrication du ciment.

II.6.2. Filière cimenteries

Le ciment est une poudre obtenue par mélange de clinker broyé et d'ajouts. Le clinker est lui-même obtenu par cuisson d'un mélange dosé de carbonate de calcium, de silice, de fer et d'aluminium généralement présents dans les calcaires et argiles extraits des carrières. Trois procédés existent : voie humide, semi - humide ou sèche.

La clinkerisation correspond à une réaction chimique de combinaison de chaux, silice, fer et aluminium en silicates de chaux, réaction qui ne peut se produire qu'à température très élevée (1450 °C). Le clinker est ensuite refroidi à contre courant par de l'air qui, porté de la sorte à une température pouvant dépasser 800 °C, devient air secondaire de combustion. Dans ces conditions, la température de la flamme peut atteindre 2000 °C. Le clinker est en quelque sorte une roche artificielle issue du refroidissement d'une lave dont les constituants ont été judicieusement dosés [Weil].

Une préoccupation importante des cimentiers est la diminution du coût de l'énergie qui entre pour environ 20 % dans le prix de revient du ciment. Pour cette raison, parallèlement aux actions liées aux économies d'énergie, les cimentiers ont commencé en 1977 à substituer en partie des déchets au combustible fossile précédemment utilisé. L'apport énergétique lié à l'incinération de déchets représente actuellement en Europe une économie de combustible de 500.000 à 750.000 tonnes d'équivalent pétrole. La même utilisation de déchets peut être réalisée dans des fours à chaux [Day].

Compte tenu, d'une part, de la très haute température de flamme, et d'autre part du fonctionnement à contre courant avec un temps de contact assez long entre gaz et matière - il faut approximativement 7 secondes aux produits de combustion pour que leur température passe de 2000 à 1000 °C - le four de cimenterie se révèle particulièrement efficace pour la destruction de déchets.

Le tableau IV.3 suivant indique les conditions que doivent remplir les déchets pour pouvoir être incinérés en cimenterie :

Caractéristiques des déchets	Limites acceptables
Soufre	1 à 3 %
Cendres	5 à 12 %
Eau	1 à 10 %
Chlore	3 à 10 %
pH	4 à 11
Plomb	moins de 4000 ppm
Chrome	1500 à 3000 ppm
Zinc	1000 à 3000 ppm
Baryum	moins de 3000 ppm
Titane	moins de 6000 ppm
Mercure	moins de 10 ppm
Arsenic	moins de 10 ppm

Tableau IV.3. : Caractéristiques des déchets nécessaires pour l'incinération par la filière cimentière. (d'après Vogel)

Le four de cimenterie offre par ailleurs trois avantages importants [Drousseau] :

- il peut absorber des combustibles difficiles à brûler tels que des combustibles solides à haute teneur en cendres (schistes) ou à basse teneur en matières volatiles (coke de pétrole), des combustibles liquides hors normes d'origine pétrolière à haute teneur en asphaltènes (goudrons de vapocraquage) et enfin des déchets industriels particulièrement visqueux. Des tests ont montré pour divers polluants que le taux de destruction est en général supérieur à 99.9 % [Branscome].

- c'est un piège à polluants très efficace : il a été prouvé expérimentalement que le soufre est piégé avec une efficacité de 75 à 95 %, le chlore est retenu avec un rendement voisin de 100 % et les métaux lourds sont captés avec un taux de piégeage souvent supérieur à 95 %. Cette bonne efficacité est liée au lavage des gaz acides grâce au contact de ceux-ci avec l'énorme quantité de matière basique lors de l'échange de chaleur à contre-courant.

- peu d'émissions de poussières : depuis 25 ans, tous les fours de cimenterie français sont construits avec des électrofiltres efficaces pour retenir les poussières. Des tests menés aux Etats Unis ont mis en évidence des émissions de poussières inférieure à 180 mg/m³, maximum autorisé pour une usine d'incinération dans ce pays [Peters].

II.6.3. Exemples de réalisations

Derousseau et Etoc citent un nombre important de valorisations énergétiques de déchets par la filière cimentière. La souplesse d'utilisation permet d'éliminer des déchets dont le Pci est compris entre 2000 et 9000 kcal / kg : boues de peinture et d'hydrocarbures, huiles usées non régénérables, fonds de cuves, queues de distillation, solvants, résines, pneumatiques, huiles solubles à teneur en eau supérieure à 85 %, eaux résiduaires de traitements chimiques. Les cimenteries conviennent particulièrement bien à l'élimination des pneumatiques au prix d'un contrôle poussé, car le fer constitutif de la carcasse du pneumatique (environ 15 % de la masse du pneumatique) se retrouve intégralement dans le clinker. Il doit donc en être tenu compte dans la constitution de la matière crue.

L'élimination de déchets par la voie cimentière est sans doute appelée à se développer en raison du double gain considérable de combustible pour le cimentier, et d'investissements pour des installations d'élimination de déchets pour le producteur de déchets ou la collectivité publique.

II.7. Traitements par bains de sel ou de métal fondu

Les bains de sel fondu sont utilisés dans des domaines où il est important d'obtenir un chauffage rapide et uniforme d'un échantillon. Cette même propriété peut être utilisée dans le traitement de déchets. Les déchets sont injectés dans un bain de sel fondu dans lequel circule par ailleurs de l'air. La composition des sels permet de piéger in-situ une partie des polluants émis, en particulier les composés soufrés [Merry 1989 et 1990]. Par ailleurs, certains sels ont une activité catalytique lors de la gazéification : les sels de potassium sont réputés pour accroître la vitesse de gazéification du carbone.

Les bains de métal fondu présentent les mêmes avantages thermiques que les sels, mais par leur nature (du fer en général) les réactions sont menées à plus haute température.

II.8. Incinérateurs mobiles

II.8.1. Incinérateurs mobiles terrestres

Pour remédier à la pollution générée par les décharges sauvages, l'Agence pour la Protection de l'Environnement (E.P.A.) américaine a étudié depuis 1982 le moyen de nettoyer des sites pollués. Des essais ont été réalisés dans le but d'incinérer les déchets toxiques sur place, pour éviter d'avoir à les transporter jusqu'à un incinérateur existant. Une décharge sauvage existante n'étant pas liée à une production continue de déchets, il est apparu souhaitable de disposer d'un incinérateur mobile, facilement transportable vers un autre site à nettoyer.

Le "Mobile Incineration System" (M.I.S.) est constitué d'un four rotatif, d'une chambre de post combustion et d'un système de nettoyage des fumées. Ces trois parties sont installées sur trois semi-remorques. Les systèmes de commande et de contrôle sont installés sur un quatrième.

Les déchets sont introduits dans le four rotatif. Les produits minéraux et cendres sont récupérés au bas de ce four pour être mises en décharge, éventuellement sur place. Les gaz produits par vaporisation et oxydation partielle des déchets sont envoyés vers la chambre de post combustion portée à une température pouvant atteindre 1200 °C. Les gaz brûlés sont refroidis par eau jusqu'à

90 °C environ avant de passer dans un système de piégeage électrostatique des particules par voie humide. Les gaz acides sont neutralisés par passage dans un milieu alcalin.

Cet appareil a été modifié en 1987 dans le but de l'alimenter en air enrichi en oxygène [Gupta]. Cette technique a déjà fait la preuve de son efficacité, en particulier grâce à la réduction de volume des fumées, de la baisse de la consommation de combustible et par l'augmentation de l'efficacité de combustion liée à une température et des temps de séjour plus importants. Par ailleurs, la diminution du débit de gaz dans le four rotatif a comme conséquence une vitesse des gaz plus faible et donc un moindre entraînement des particules dans le flux gazeux : le fonctionnement à l'oxygène pur apporte une diminution de la vitesse des gaz de l'ordre de 60 %.

L'incinérateur mobile de l'E.P.A. a traité plus de 5 millions de tonnes de déchets sur plusieurs sites contaminés par des dioxines entre 1985 et 1989. Les taux de destruction peuvent aller jusqu'à 99.999996 % pour des échantillons contenant des polychlorobiphényles avec une capture de l'acide chlorhydrique formé supérieure à 99.9 % [Ho].

Dans la mesure où la capacité de traitement ne peut être augmentée de façon importante sans nuire à la mobilité de l'installation, il est envisagé la construction d'incinérateurs modulaires destinés à des campagnes de traitement de une à trois années et démontées par la suite [Freestone].

Le principe de l'incinérateur mobile est maintenant repris par divers industriels qui proposent des incinérateurs de différentes tailles selon les besoins pour des capacités pouvant aller jusqu'à quelques tonnes à l'heure.

II.8.2. Incinération océanique

Pour éviter un contact direct des fumées issues d'usines d'incinération avec la population, l'incinération des déchets sur des navires a été utilisée en Europe depuis 1969, particulièrement dans la mer du Nord [Oppelt]. Les techniques d'incinération sont les mêmes que celles utilisées sur la terre ferme.

Les déchets concernés doivent faire l'objet d'une analyse détaillée préalable et être mis dans des fûts adaptés. Il s'agit principalement de :

- déchets organiques (solvants, résidus de distillation),
- déchets de pesticides et herbicides,
- déchets de l'industrie pétrolière.

L'incinération en mer est menée par campagnes de deux semaines pendant lesquelles environ 7500 tonnes de déchets sont incinérés en continu pendant 10 jours. Le prix de revient de l'incinération est de l'ordre de 145 \$ la tonne (prix 1985) [Johnson].

Les fumées d'incinération sont libérées dans l'atmosphère sans lavage de gaz. Les gaz acides émis sont neutralisés en raison de l'effet tampon de la mer. Des mesures ont été réalisées par diverses équipes et n'ont pu mettre en évidence ni des variations de la qualité de l'eau (pH, salinité, concentrations en métaux), ni la présence de déchets dans l'eau (organochlorés,...) [Ackerman].

Cependant, la conférence internationale de Londres sur la protection de la mer du Nord (1987) a décidé l'arrêt de l'incinération en mer des déchets chlorés au plus tard le 31 Décembre 1994.

II.9. Procédés avec lit fluidisé

Le principe de fonctionnement du lit fluidisé est très utilisé depuis sa découverte en 1879. Il est depuis devenu l'un des procédés standards pour un grand nombre d'opérations industrielles comme la gazéification du charbon ou de schistes [Carter], le craquage des huiles lourdes, la calcination, le séchage et la combustion. De ce fait, la fluidisation trouve également des usages dans le domaine de l'incinération des déchets. Le phénomène de fluidisation a fait l'objet de nombreuses études qui permettent aujourd'hui de quantifier les divers paramètres qui régissent un lit fluidisé.

II.9.1. Le phénomène de fluidisation

La fluidisation est un procédé par lequel un ensemble de particules solides sont transformées en une phase fluide par l'action d'un gaz ou d'un liquide. Dans la pratique, la fluidisation est réalisée en faisant passer un fluide de bas en haut à travers une grille sur laquelle se trouvent des particules. Celles-ci sont généralement composées de sable ou d'alumine.

Lorsque le débit de fluide est faible, celui-ci percole à travers les espaces laissés libres par les particules. On parle alors de lit fixe ou stationnaire. La perte de charge croît avec la vitesse du gaz. Pour une vitesse de fluide plus importante, on atteint un point où toutes les particules sont maintenues en suspension dans le fluide : le minimum de fluidisation. Si l'on augmente encore la vitesse du fluide, on passe successivement par les stades de fluidisation laminaire homogène, de fluidisation bouillonnante, et enfin à l'entraînement des particules comme le montre la figure suivante :

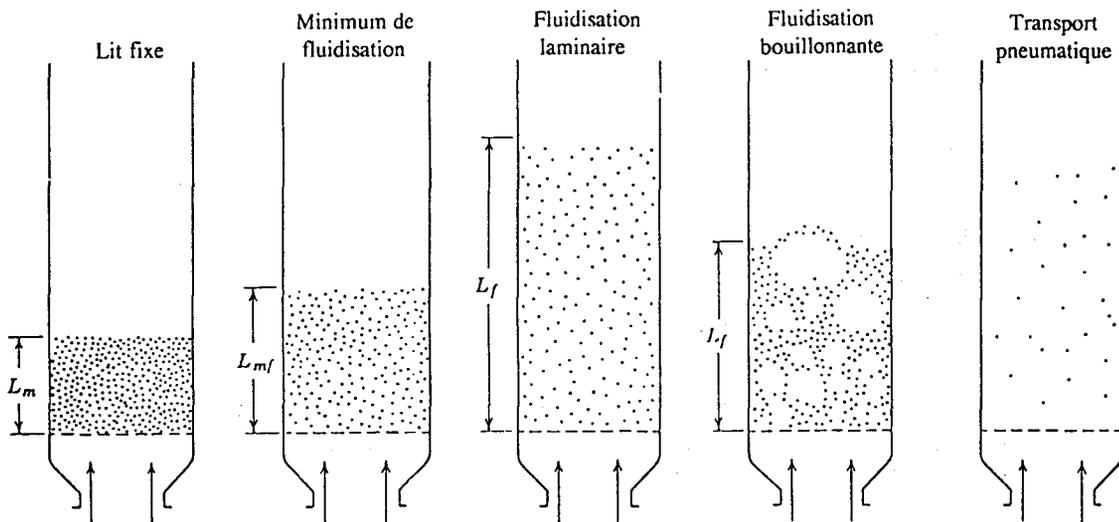


Figure IV.4. : Les divers régimes de fluidisation (d'après Kunii)

II.9.2. Avantages et inconvénients

Le lit fluidisé offre les avantages suivants :

a) Il permet le travail aussi bien en continu qu'en mode impulsif. De ce fait il est bien adapté aux opérations industrielles.

b) L'attrait essentiel de cette technique est le très bon contact qui existe entre la phase solide et la phase fluide. Dans le cas de la combustion d'un combustible ou de déchets, ce très bon contact se traduit par un rendement amélioré ou une température de travail abaissée sans perte de productivité [Sevon]. Cette température plus basse limite le coût énergétique et diminue par ailleurs les émissions d'oxydes d'azote.

c) Le troisième avantage de cette technique est la très grande stabilité thermique du lit fluidisé. Au contraire d'un four traditionnel, la température est stable souvent au degré près sur des très grandes longueurs. L'agitation continue qui règne dans le lit fluidisé homogénéise en permanence la température au moyen d'échanges de chaleur internes. La stabilité de la température est très importante pour certaines applications telles que le décapage thermique de pièces métalliques à réutiliser (pas de déformation mécanique liée à une augmentation de la température).

d) Dans le cas de l'incinération de déchets, certains polluants produits tels que les gaz acides (acides chlorhydrique et sulfurique) peuvent être piégés in situ par ajout en continu d'une base faible telle que la chaux. Des taux de désulfuration de 90 % peuvent être atteints [Le Goux, Leygonie 1989]. On peut éviter ainsi l'installation d'unités de piégeage de chlore et de soufre.

e) Les transferts de chaleur entre le lit fluidisé et un matériau qui y est introduit sont en général plus rapides que les autres modes de contact.

Le lit fluidisé présente par ailleurs les inconvénients suivants :

a) Le mélange très rapide des solides dans le lit implique un temps de séjour des solides non uniforme : les particules les plus légères sont en parties entraînées par le fluide.

b) Si des particules friables constituent le lit, les chocs mécaniques auxquels elles sont soumises peuvent entraîner leur pulvérisation et leur entraînement par le fluide. Il faut alors les remplacer. Par ailleurs, il est généralement nécessaire d'utiliser un dispositif de séparation des particules dans la phase fluide à la sortie du lit fluidisé.

c) L'érosion du lit fluidisé et des systèmes attenants (échangeurs de chaleur,...) liée à l'abrasion par les particules est quelquefois importante, en fonction des caractéristiques de l'installation (vitesse de fluidisation, granulométrie, porosité du lit) [Bouillard].

Le paramètre essentiel de la fluidisation est la vitesse du fluide. La perte de charge due à un lit fluidisé est stable dans le temps pour un régime donné. Elle est représentée sur la figure suivante :

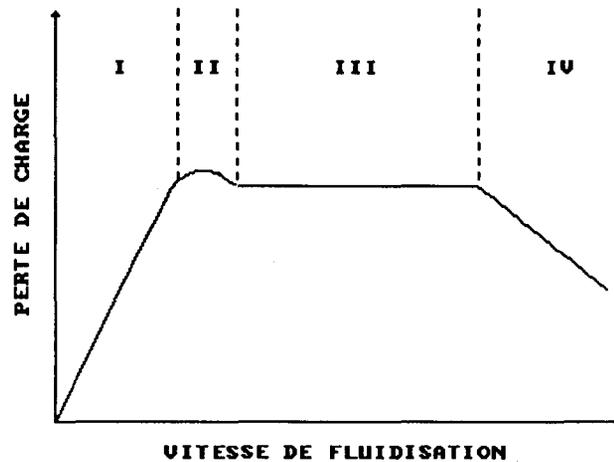


Figure IV.5. : Perte de charge d'un lit fluidisé pour les divers régimes de fluidisation
 I : lit fixe, II : Début de fluidisation, III : Fluidisation homogène, IV : Transport pneumatique
 (d'après Rasmussen)

II.9.3 Lits fluidisés circulants

L'augmentation de la vitesse des gaz dans un lit fluidisé augmente la turbulence, mais aussi l'entraînement des particules. Il est alors en général nécessaire de piéger ces particules et de les réintroduire dans le lit fluidisé.

Le lit fluidisé circulant réalise cette opération en continu en associant un cyclone au lit fluidisé : il fonctionne avec une vitesse de gaz telle que l'entraînement des particules est important. Celles-ci sont collectées par un cyclone et réintroduites en continu au pied du lit fluidisé comme le montre le schéma de principe suivant :

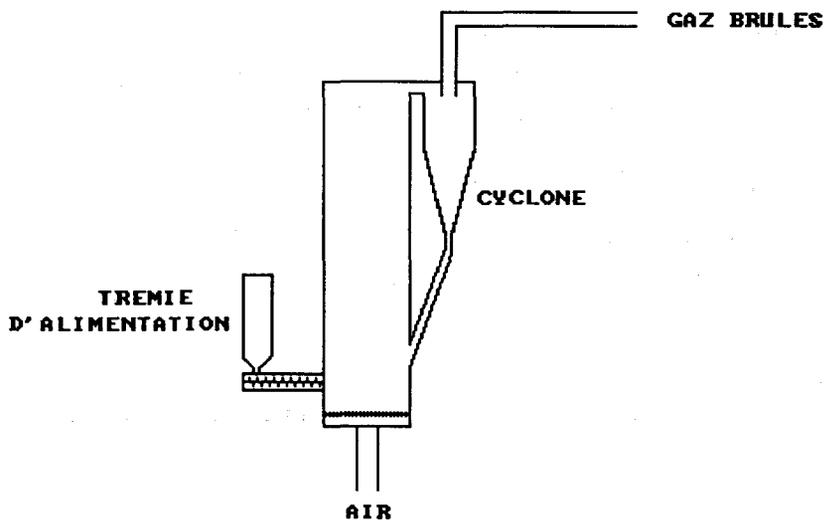


Figure IV.6. : Schéma de principe du lit fluidisé circulant

II.9.4. Applications à l'incinération de déchets

L'incinération de déchets dans les lits fluidisés se développe en raison de ses qualités de transfert thermique et de stabilité de température. C'est le cas par exemple pour l'incinération de résines échangeuses d'ions [Valkiainen] ou la volatilisation de déchets celluloseux [Corella]. Le lit fluidisé est également bien adapté à l'incinération de boues ou de liquides [Cammara] ainsi qu'aux traitements de surface.

II.9.5. Traitements de surface par lit fluidisé

Dans l'industrie du traitement de surface (cabines de peinture,...), de nombreuses pièces (balancelles, caillebotis, luges,...) se recouvrent progressivement, lors de leur utilisation, de multiples couches de peinture. Avec le temps, on obtient des couches trop épaisses qui nuisent au bon fonctionnement de l'installation, et il devient nécessaire de décaper ces pièces. Traditionnellement, le décapage est réalisé par traitement chimique, ce qui n'est pas sans poser de problèmes d'ordre écologique (pollution des eaux par des acides).

Une autre technique est parfois employée : le décapage thermique, soit par brûlage à la flamme, soit par calcination en étuve.

Une nouvelle technique est en exploitation depuis quelques années à Caen [Soreau 1992] et à Rennes [Toutant]. Les pièces à décaper sont plongées dans un lit fluidisé de sable chauffé à une température de 380 à 450 °C. La peinture, sous l'action de la chaleur et de l'abrasion du sable est attaquée puis finalement volatilisée. Les fumées ainsi produites contiennent de grandes quantités de produits organiques volatils, la température de 450 °C n'étant pas suffisante pour obtenir une conversion totale du carbone en CO₂. Ces fumées passent alors dans une seconde chambre dite de "post combustion" portée à une température de l'ordre de 750 à 900 °C. Les pièces retirées du lit fluidisé sont par la suite nettoyées par lavage classique si nécessaire.

Dans le cas de ces installations industrielles, le lit fluidisé et la chambre de post combustion sont chauffées par des résistances électriques ou au gaz naturel. L'installation est par ailleurs munie d'un cyclone pour la récupération des particules entraînées dans les fumées. Le schéma de principe de l'installation est donc le suivant :

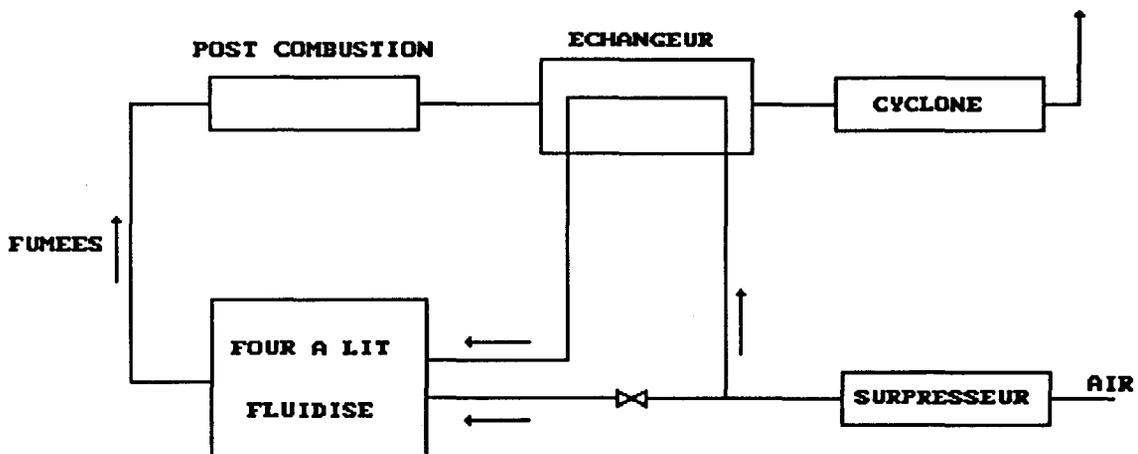


Figure IV.7 : Schéma de principe du dispositif de décapage thermique (d'après document EDF)

Des mesures de pollution à l'émission ont été réalisées par la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France dans le but de caractériser l'incinération des peintures. Elles ont

montré que l'installation est conforme aux normes de pollution à l'émission si l'installation est correctement pilotée. Il est apparu nécessaire de les compléter par des études plus fondamentales en laboratoire sur l'incinération de produits purs. Ce travail fait l'objet de la présente thèse.

III. CONCLUSION

Les installations utilisées dans l'incinération de déchets sont comme on le voit de natures diverses. Les procédés existants sont très nombreux, et nous nous sommes limités ici aux principaux modes de fonctionnement. Si de nombreux paramètres sont à définir pour chaque installation, chaque incinérateur rassemble les éléments suivants :

- un moyen de chauffage,
- un système d'injection,
- un ou plusieurs fours,
- un dispositif d'épuration des fumées.

La conception d'un incinérateur doit tenir compte de nombreux paramètres, au nombre desquels il faut compter les normes de rejets de composés polluants, la nature des composés à incinérer, les impératifs économiques. Pour rentabiliser l'incinération des déchets, les incinérateurs sont souvent reliés à des réseaux de chaleur, permettant le chauffage de locaux avec l'énergie libérée par la combustion des déchets. Par ailleurs, la cogénération semble promise à un bel avenir : l'énergie produite par la combustion des déchets est complétée si nécessaire par des brûleurs alimentés par un combustible traditionnel pour produire de la vapeur surchauffée dans le but de produire de l'électricité au moyen d'une turbine. La vapeur détendue ou l'eau recondensée obtenue en aval de la turbine sert au chauffage de locaux.

Pour limiter au maximum les transferts de pollution lors de l'incinération de déchets, il est important de poursuivre des recherches tant en génie des procédés qu'en chimie de la dégradation des composés à incinérer. Ces dégradations sont le fait d'un grand nombre de réactions élémentaires successives ou concurrentes qu'il est utile de connaître pour ajuster au mieux les conditions d'incinération aux impératifs économiques et écologiques.

BIBLIOGRAPHIE DU QUATRIEME CHAPITRE

Abbott S.G., Denton M.F., *Catalytic combustion of solvent vapours from adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol 12, n°3, 1992, pages 211-213

Ackerman D.G., Venezia R.A., *Oceanic Incineration*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 8.105-8.120

Audibert F., *Elimination d'huiles usagées noires par combustion en mélange avec du fuel lourd n°2*, Revue Générale de Thermique, n°370, 1992, pages 546-554

Becker M., *Solarthermische Kraftwerke und Erzeugung von Hochtemperaturprozeßwärme*, Chem. Ing. Tech., vol 64, n° 7, 1992, pages 594-605

Bouillard J.X., Lyczkowski R.W., *On the erosion of Heat Exchanger Tube Banks in Fluidized Bed Combustors*, Multiphase Transport and Particulate Phenomena, vol 3, Hemisphere Publishing Corporation, 1990, pages 419-428

Bourdil, *La ligne de traitement des déchets alimentée par la torche à Plasma transportable*, (Document EDF), Compte Rendu de la journée de travail sur la destruction des déchets difficiles, ATEE-ATG, Marcq en Baroeul, 1992

Branscome M., Westbrook W., Mournighan R., Bolstad J., Chehaske J., *Summary of Testing At Cement Kilns Co-Firing Hazardous Waste*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 185-190

Camarotta A., D'Amore M., Donsi G., Massimilla L., *Fluidized Bed Incineration of a slurry waste from caprolactam production*, 18th Symposium (International) on Combustion, Waterloo, 1980, pages 257-264

Carter S.D., Robl T.L., Rubel A.M., Taulbee D.N., *Processing of eastern US oil shale in a multistaged fluidized bed system*, Fuel, vol 69, 1990, pages 1124-1128

Castaldini C., Mason H.B., De Rosier R.J., Unnasch S., *Field Tests of Industrial Boilers Co-Firing Hazardous Wastes*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 149-154

Cheng S., Chuang K.T., *Simultaneous Methanol Removal and Destruction from Wastewater in a Trickle-Bed Reactor*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 70, 1992, pages 727-733

Chuang K.T., Cheng S., Tong S., *Removal and Destruction of Benzene, Toluene and Xylene from Wastewater by Air Stripping and Catalytic Oxidation*, I&EC Research, vol 31, 1992, pages 2466-2472

Corella J., Aznar M.P., Delgado J., Aldea E., *Steam Gasification of Cellulosic Wastes in a Fluidized Bed with Downstream Vessels*, Ind. Eng. Chem. Res., vol 30, 1991, pages 2252-2262

Day D.R., Mournighan R.E., *Evaluation of Hazardous Waste Incineration in a Lime Kiln*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 219-226

Derousseau F. et Etoc P., *Filière cimentière de destruction des déchets*, Revue Générale de Thermique, n°303, 1987, p 203-209

De Rosier R.J., Mason H.B., Spannagel U., Wolbach C.D., *Nonsteady Industrial Boiler Waste Co-Firing Tests*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 169-175

Eschenbach R.C., *Plasmox Toxic Centrifugal Reactor*, Document commercial

Fournier G., Hoesz M., Faramond G., *Destruction de déchets à très haute température*, Energie Plus, n° 109, 1992, pages 20-22

Freestone F., Hazel R., Wilder I., Brugger J., Yezzi J., Miller R., Pfrommer C., Helsel R., Alperin E., *Evaluation of on-site incineration for cleanup of dioxin-contaminated materials*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 285-303

Funfschilling M.R., Bernhard W., Bretscher H., Felix H., Rippstein J.C.M., *Plasmox, An Ultra High-Temperature plasma technology for the destruction of highly toxic waste, the production of consolidated slag and energy recuperation*, Seminar on Air Pollution Control in Engineering Industries, Genève, 1990

Gaurier L., *Applications du procédé Gaz-Contact au traitement des déchets industriels*, Revue Générale de Thermique, n° 303, 1987, pages 211-216

Gupta G.D., *Mobile Incinerator for toxic wastes*, Environment Science & Technology, vol 24, n° 12, 1990, pages 1776-1780.

Hebecker D. et Winter C., *Plasmachemische Vernichtung von toxischen Abfällen*, Chem. Ing. Tech, vol 64, n° 5, 1992, p 448-452

Hesketh H.E., Cross F.L., Tessitore J.L., *Incineration for Site Cleanup and Destruction of Hazardous Wastes*, Lancaster, Pennsylvania, 1990, pages 45-64

Ho M.D., Ding M.G., *The use of oxygen in hazardous waste incineration - a state of art review*, presented at the HMCRI'S 9th National Conference and Exhibition Superfund, Washington D.C., 1988

Ivanova S.R., Gumerova E.F., Minsker K.S., Zaikov G.E., Berlin A.A., *Selective catalytic degradation of polyolefins*, Prog. Polym. Sci, vol 15, 1990, pages 193-215

Jin L., Abraham A., *Low Temperature Catalytic Oxidation of 1,4 - Dichlorobenzene*, I&EC Research, vol 29, 1991, pages 89-95

Johnson R.J., Weller P.J., Martinez L.A., Oberacker D.A., Neighbors M.L., *Shipboard At-Sea Incineration of Hazardous Chemical Wastes*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 89-99

Joigneault J.C., *Destruction des déchets difficiles : le traitement thermique des déchets et résidus par le gaz naturel*, Compte Rendu de la journée de travail sur la destruction des déchets difficiles, ATEE-ATG, Marcq en Baroeul, 1992

Kolaczowski S.T., Crittenden B.D., Ullah U., Sanders N., *Catalytic Combustion - the search for efficient commercial techniques for the destruction of polychlorinated biphenyls*, Manag. Hazardous Waste, 1987, pages 489-502

Kolak N.P., Barton T.G., Lee C.C., Peduto E.F., *Hazardous Waste Destruction Using Plasma Arc Technology*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 279-283

Kosusko M., Numez C.M., *Destruction of Volatile Organic Compounds Using Catalytic Oxidation*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol 40, n°2, 1990, pages 254-259

Kramlich J.C., Heap M.P., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *Flame-mode destruction of hazardous waste compounds*, 20th Symposium (International) on Combustion, 1984, pages 1991-1999

Kramlich J.C., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *Influence of atomization quality on the destruction of hazardous waste compounds*, 21st Symposium (International) on Combustion, 1986, pages 593-599

Kramlich J.C., Poncelet E.M., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *A laboratory study on the effect of atomization on destruction and removal efficiency for liquid hazardous wastes*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 341-348

Kramlich J.C., *Observations on Waste Destruction in Liquid Injection Incinerators*, Combustion Science and Technology, vol 74, 1990, pages 17-30

Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization Engineering*, R. E. Krieger Publishing Company Inc., Malabar, Floride, 1987

Law C.K., *Considerations of Droplet Processes in liquid Hazardous Waste Incineration*, Combustion Science and Technology, vol 74, 1990, pages 1-15

Lee C.C., *Plasma Systems*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Mc Graw Hill, 1989, pages 8.169-8.177

Le Goux J.Y. *Application de la technologie LFC en combustion de déchets*, Journée d'étude sur combustion et valorisation des déchets, Société Française des Thermiciens, Paris, 1990

Lester T.W., Cundy V.A., Montestruc A.N., Leger C.B., Acharya S., Sterling A.M., *Dynamics of Rotary Kiln Incineration of Toluene/Sorbent Packs*, Combustion Science and Technology, vol 74, 1990, pages 67-82

Lester T.W., Cundy V.A., Sterling A.M., Montestruc A.N., Jackway A.L., Lu C., Leger C.B., *Rotary Kiln Incineration. Comparison and Scaling of Field-Scale and Pilot-Scale Contaminant Evolution Rates from Sorbent Beds*, Environmental Science and Technology, vol 25, 1991, pages 1142-1152

Leygonie R., Bouscaren R., *L'exemple français : énergie nucléaire, lits fluidisés et traitement des gaz contre la pollution SO₂*, Revue de l'énergie, n° 412, 1989, pages 501-508

Leygonie R., *La réduction des gaz à effet de serre*, Ingénieurs et Scientifiques de France - Le Progrès Technique, n°3, 1990, pages 7-12

Locanetto P., *La combustion du gaz naturel et l'environnement*, Revue Générale de Thermique, n° 314, 1988, pages 119-123

Mason H.B., Olexsey R.A., *Hazardous Waste as Fuel for Boilers*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Mc Graw Hill, 1989, pages 8.41-8.55

Matthews R.W., *Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water : an aid to environmental preservation*, Pure and Applied Chemistry, vol 64, n°9, 1992, pages 1285-1290

Merry J.L., *Destruction thermochimique des déchets. Des substituts à l'incinération*, L'eau, l'industrie, les nuisances, n° 133, 1989, pages 52-54

Merry J.L., *Destruction thermochimique des déchets*, Journée d'étude sur combustion et valorisation des déchets, Société Française des Thermiciens, Paris, 1990

Morillon R., Crosnier B., *Une installation expérimentale pour l'étude du traitement par combustion des fumées industrielles*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol 31, n° 1, 1976, pages 131-148

Murphy A.B., Powell K.J., Morrow R., *Thermal treatment of sewage sludge by ohmic heating*, IEE Proceedings, Part A, Vol 138, n°4, 1991, pages 242-248

Norton G.A., *A Review of Trace Element Emissions from the Combustion of Refuse-Derived Fuel with Coal*, Environmental Progress, vol 11, n° 2, 1992, pages 140-144

Oberacker D.A., *Conventional and innovative land-based technologies for waste combustion*, Waste Management & Research, vol 9, 1991, pages 395-400

Oppelt E.T., *Incineration of Hazardous Waste. A Critical Review*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 37, n° 5, 1987, pages 558-586

Owens W.D., Silcox G.D., Lighty J., Deng X.X., Pershing D.W., Cundy V.A., Leger C.B., Jackway A.L., *Thermal Analysis of Rotary Kiln Incineration : Comparison of theory and Experiment*, Combustion and Flame, vol 86, 1991, pages 101-114

Pariel J.M., *Procédé Fluocarbelf de préparation et de combustion de mélanges charbon-eau et déchets-eau*, Revue Générale de Thermique, n°303, Mars 1987, pages 190-196

- Peters J.A., Mournighan R.E., *Effects of Disposal of Hazardous Wastes in Cement Kilns on Conventional Pollutant Emissions*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 211-217
- Rasmussen G.F., Benedict R.W., Young C.M., *Fluidized Bed Thermal Oxidation*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 8.31-8.40
- Ross R.D., *Incineration of Solvant-Air Mixtures*, Chemical Engineering Progress, vol 68, n° 8, 1972, pages 59-64
- Salvi G., *Aspetti dell'incenerimento termico e catalitico di correnti gassose inquinate*, La termotecnica / Gennaio, 1985, pages 19-34
- Santoleri J.J., *Liquid-injection Incinerators*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Mc Graw Hill, 1989, pages 8.3-8.18
- Shaefer C.F., Albert A.A., *Rotary Kilns*, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Ed. Mc Graw Hill, 1989, pages 8.19-8.30
- Sevon D.W., Cooper D.J., *Experimental Investigation of Combustion Efficiency in a Circulating Fluidized Bed Organic Waste incinerator*, Trans IChemE, vol 68, part B, 1990, pages 277-285
- Soreau S., Lერიკიერი Y., Klaeylé M., Louis F., Baillet C., Sawerysyn J.P., *L'incinération par chauffage électrique : une nouvelle technique de traitement thermique des effluents gazeux*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, vol 4, pages IU-18A.07
- Spivey J.J., *Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics*, I&EC Research, vol 26, 1987, pages 2165-2180
- Tanguay J.F., Coughlin R.W., Suib S.L., *Photodegradation of dichloromethane with titanium catalysts*, Novel Materials in heterogeneous Catalysis, Baker R.T.K et Murell L.L. éditeurs, Washington D.C., 1990, pages 114-118
- Toutant *Le décapage thermique des pièces supports des chaînes de peinture "oxydation ménagère"*, Journée d'étude sur les déchets difficiles, ATEE-ATG, Marcq en Baroeul, 1992
- Trepaud, *Traitement de déchets à haute température*, Compte rendu de la journée de travail sur la destruction de déchets difficiles, ATEE-ATG, Marcq en Baroeul, 1992
- Tyner C.E., *Application of solar thermal technology to the destruction of hazardous wastes*, Solar Energy Materials, vol 21, 1990, pages 113-129
- Valkiainen M., Nykyri M. *Incineration of ion-exchange resins in a Fluidized Bed*, Nuclear Technology, vol 58, 1982, pages 248-255
- Van der Vaart D.R., Vatvuk W.M., Wehe A.H., *Thermal and catalytic Incinerators for the Control of VOCs*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol 41, n°1, 1991a, pages 92-98
- Van der Vaart D.R., Vatavuk W.M., Wehe W.M., *The Cost Estimation of Thermal and Catalytic Incinerators for the Control of VOCs*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol 41, n°4, 1991b, pages 497-501

Vogel G.A., Golfarb A.S., Zier R.E., Jewell A., Licit I., *Incinerator and Cement Kiln capacity for Hazardous Waste Treatment*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M.Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, 1988, pages 83-87

Weil B., *Les cimenteries au service de l'environnement*, exposé présenté lors du séminaire Incinération/Valorisation thermique, Association des Entreprises pour l'environnement, 1992

Weinberg C.J., Williams R.H., *Energy from the sun*, Scientific American, vol 263, n°3, 1990, pages 146-155

DEUXIEME PARTIE :
ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V : CONCEPTION ET REALISATION

DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE POUR

L'ETUDE DE L'INCINERATION DE SOLVANTS ORGANIQUES

I. OBJECTIFS

L'objectif scientifique de ce travail est double :

- élucider le mécanisme de formation des espèces intermédiaires générées lors de l'oxydation de haute température d'un certain nombre de composés organiques d'intérêt industriel (solvants, matériaux polymériques),
- établir les conditions paramétriques optimales assurant la transformation de ces composés organiques en CO_2 et H_2O .

Pour atteindre ces objectifs, il est nécessaire de :

- déterminer les profils de concentration des diverses espèces chimiques intermédiaires et finales formées en fonction du temps de séjour et de la température,
- en déduire les conditions d'incinération nécessaires à une conversion totale du carbone en CO_2 , ce qui correspond à la disparition des composés organiques et du CO,
- définir et valider un modèle cinétique de l'incinération de ces composés.

Pour conduire l'étude de l'incinération de solvants organiques, nous avons réalisé une installation expérimentale de laboratoire permettant :

- de volatiliser tous les composés liquides étudiés,
- d'étudier leur incinération à une température de 500 à 900 °C voire 950 °C,
- d'atteindre un temps de séjour à haute température de 0,5 à 3 secondes,
- une large gamme de concentration initiale en composés organiques,
- l'analyse qualitative et quantitative des gaz issus de l'incinération.

Dans la seconde partie de notre travail expérimental, nous avons couplé un lit fluidisé au four "hautes températures" utilisé pour le traitement thermique des solvants afin d'effectuer la

dévolatilisation préalable de composés solides de type polymérique. La perspective de ce couplage a introduit des contraintes sur le dimensionnement de l'installation expérimentale mise en oeuvre pour les solvants :

- gamme de débits d'air variant de 200 à 2000 l / h nécessaire à la fluidisation du lit de sable,
- volume du réacteur assurant des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes pour la gamme de débits d'air envisagée.

II. CHOIX DES SOLVANTS

Cinq solvants représentatifs de cinq familles différentes de composés organiques ont été retenus en raison de leur utilisation importante dans l'industrie. Il s'agit (les chiffres indiqués sont donnés pour la France en 1980 [Soreau]) :

- d'une cétone : la **méthyl éthyl cétone**, solvant utilisé dans la plupart des peintures (8000 t/an), dans les colles epoxydiques (6000 t/an), dans les encres (1000 t/an) et comme solvant de nettoyage (3000 t/an).

- d'un ester : l'**acétate d'éthyle**, solvant utilisé principalement dans les adhésifs (8000 t/an) et les peintures et vernis (6000 t/an), mais aussi dans les encres (1100 t/an).

- d'un alcool : l'**isopropanol**, solvant utilisé principalement dans certaines peintures (4000 t/an), dans les adhésifs (2300 t/an) et comme solvant de dilution et de nettoyage (2000 t/an). L'isopropanol est par ailleurs souvent utilisé comme solvant en synthèse chimique.

- d'un hydrocarbure aliphatique : le **n-hexane**. Les hydrocarbures aliphatiques sont utilisés dans les peintures (74500 t/an), les encres (14000 t/an), les adhésifs (24000 t/an) et le nettoyage (35000 t/an). Les hydrocarbures aliphatiques utilisés sont nombreux et utilisés souvent sous la forme de mélanges (white spirit, essences...). Le n-hexane a été choisi comme représentant de cette famille.

- d'un aromatique : le **toluène**. Il rentre dans la composition de nombreux peintures et vernis (22000 t/an) et sert de solvant de dégraissage (12000 t/an). Le toluène est le solvant aromatique le plus utilisé.

III. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

L'installation expérimentale se compose de quatre parties essentielles (Figure V.1):

- l'alimentation en mélange air / solvant,
- l'incinération de ce mélange,
- l'analyse des effluents gazeux,
- le système d'acquisition des données.

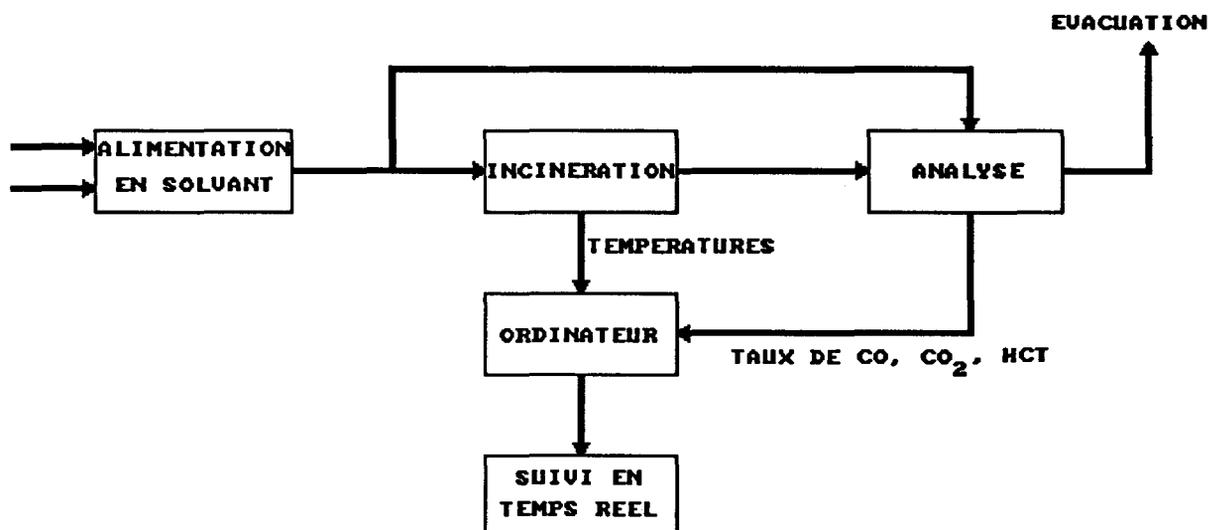


Figure V.1. : Schéma de principe de l'installation expérimentale

L'installation expérimentale que nous avons réalisée au laboratoire est représentée de façon plus détaillée sur la figure V.2 et sur la photo V.1. Les divers éléments qui la constituent sont décrits dans les paragraphes suivants.

III.1. Système d'alimentation en mélange air / solvant

III.1.1. Air de combustion

L'air alimentant le dispositif expérimental est fourni par le réseau d'air comprimé du laboratoire. Il est purifié par un jeu de trois filtres BALSTON montés en série afin de piéger l'huile éventuellement émise par le compresseur sous forme de micro gouttelettes.

Ces filtres sont équipés d'un témoin d'usure (mesure différentielle de la perte de charge au fur et à mesure du colmatage du filtre). La pression dans les filtres est celle du réseau, de l'ordre de 5 à 7 bars.

Compte tenu de la gamme élevée de débits d'air imposée par l'emploi d'un lit fluidisé dans la seconde partie de notre étude (200 à 2000 l / h), les débits d'air sont fixés et mesurés par la technique du col sonique. Il s'agit d'une technique simple de mise en oeuvre, peu coûteuse et bien adaptée à la mesure de débits relativement élevés. Son principe de fonctionnement est le suivant : dans des conditions d'obtention d'un régime sonique pour un écoulement gazeux traversant un orifice de section fixée, (rapport de pression amont / aval supérieur à 2 pour les gaz usuels), le débit massique de l'écoulement gazeux est directement proportionnel à la pression amont du col, à température et composition de gaz données. Pour chaque col utilisé, un calibrage a été réalisé à l'aide d'un compteur volumétrique. Trois cols soniques ont été utilisés pour couvrir toute la gamme de débits.

III.1.2. Introduction du solvant

Notre but est de disposer d'un mélange air / solvant de concentration connue. La gamme de concentration est de l'ordre de 0,1 à 0,5 %, concentration toujours très inférieure à la limite inférieure d'explosivité. La méthode employée doit être adaptable à n'importe quel solvant. Parmi les différentes méthodes possibles, nous avons choisi d'utiliser un pousse seringue.

Cet appareil assure l'avancée régulière d'un piston de seringue qui, en se déplaçant, permet l'introduction régulière du solvant liquide dans un écoulement rapide d'air. Les conditions d'écoulement réalisées favorisent une évaporation rapide du solvant.

Cette méthode nous a paru la plus fiable et la plus facile à mettre en oeuvre. Moyennant un calibrage, celle-ci nous permet d'accéder directement au débit massique de solvant introduit dans le flux d'air par la connaissance des données géométriques des seringues utilisées et des propriétés des solvants étudiés (masse volumique et masse molaire). Le calibrage a montré une bonne linéarité du débit moyen de liquide en fonction du temps pour des vitesses de consigne allant de 0,1 à 100 % de la vitesse maximale d'avancée du piston. Cette technique permet d'accéder à une gamme étendue de débits massiques de solvant et donc de concentrations initiales en solvant par l'utilisation de seringues de tailles différentes.

Afin d'éviter les fuites de solvant observées avec des seringues en verre entre le corps de la seringue et le piston, nous avons utilisé des seringues à usage unique en polypropylène de 5 à 20 ml.

Différents tests ont été réalisés pour optimiser l'évaporation du solvant. Une chambre d'évaporation chauffée a pu être remplacée sans problème par un système composé d'une aiguille qui délivre le solvant dans un tube métallique étroit balayé par l'air. La vitesse importante de l'air ainsi obtenue assure la nébulisation du solvant, et par suite facilite son évaporation, même à température ambiante.

Un analyseur d'hydrocarbures totaux nous a permis de vérifier la régularité de l'alimentation en solvant. Les tests ont été réalisés pour des débits d'air de 200 à 2000 l/h avec de la méthyl éthyl cétone pour des concentrations allant de 0,1 à 0,5 % volumique. Le pousse seringue étant actionné par un moteur pas à pas, on constate que la concentration en solvant dans le flux d'air peut osciller autour de sa valeur moyenne de 5 à 20 % suivant la vitesse de déplacement du piston du pousse seringue. Divers dispositifs ont successivement été testés pour remédier à ce problème. Ils consistent à :

- introduire le solvant dans une chambre de volatilisation chauffée pour faciliter l'évaporation,
- introduire le solvant dans un milieu agité mécaniquement,
- faire passer le mélange air / solvant sur des billes de verre ou un garnissage...
- introduire un volume mort permettant l'homogénéisation de la concentration par diffusion.

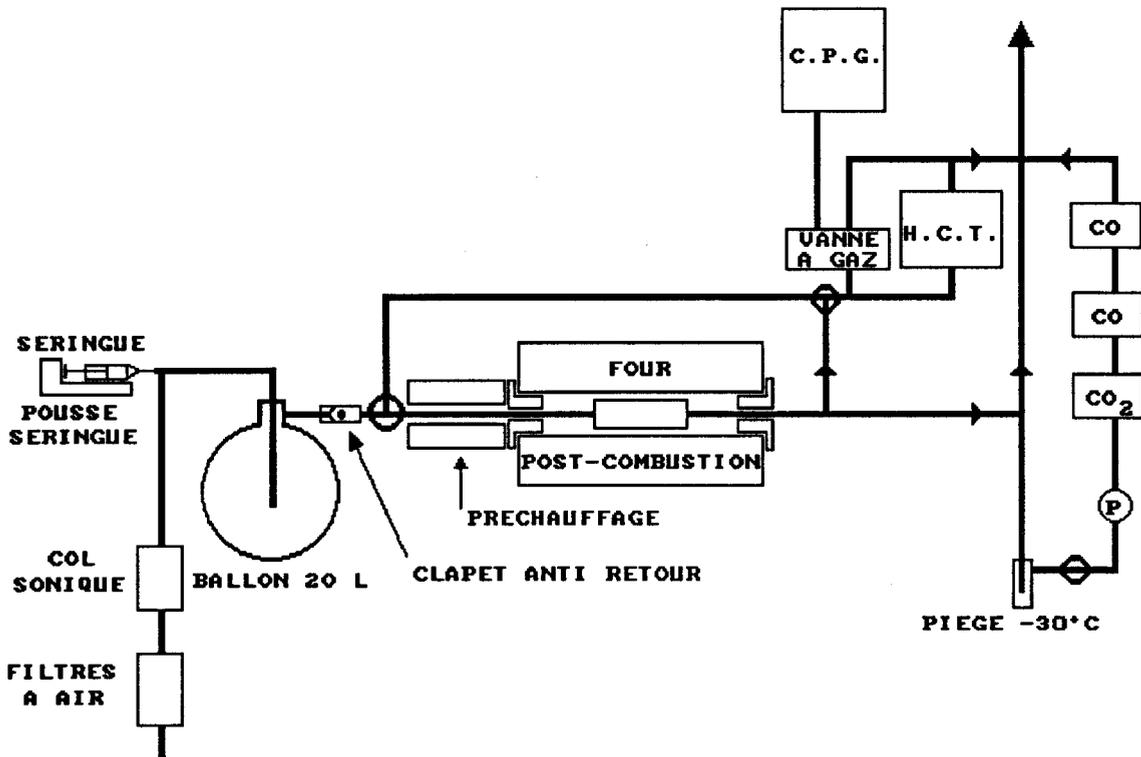


Figure V.2. : Schéma de l'installation expérimentale

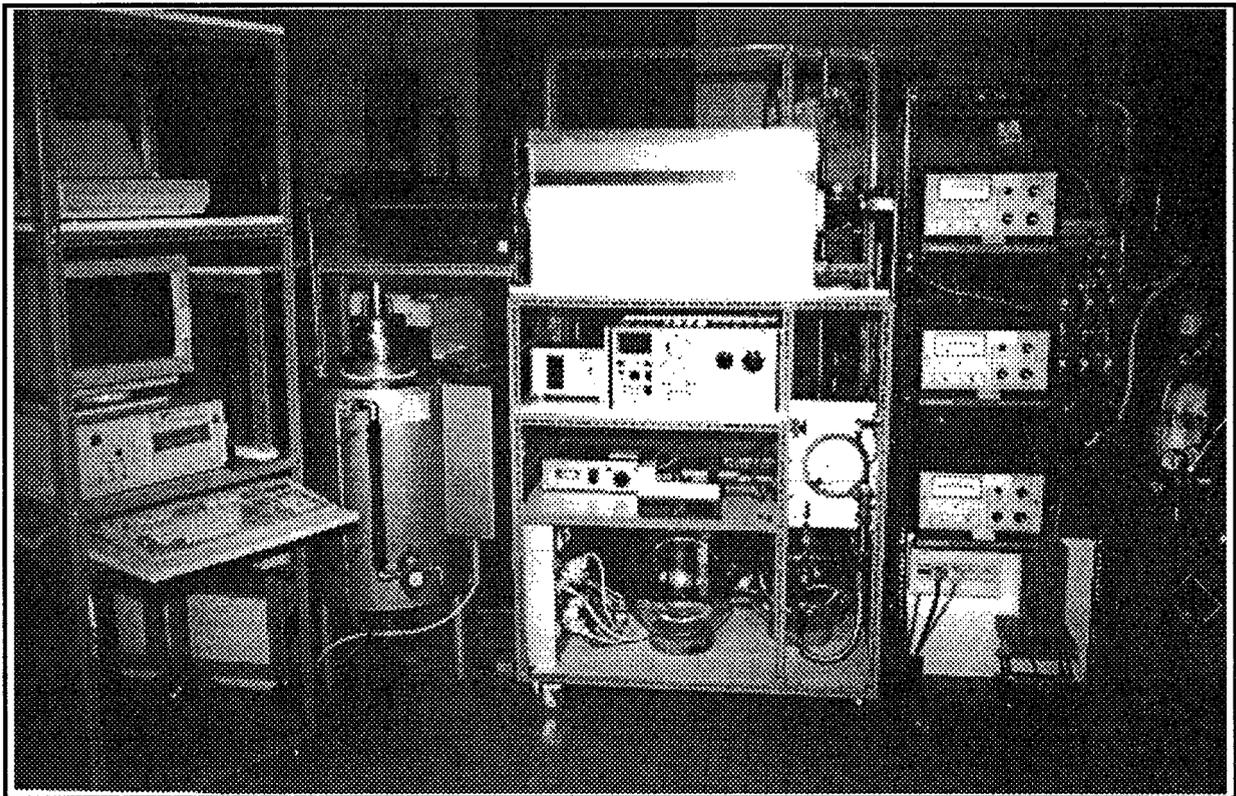


Photo V.1. : Photographie de l'installation expérimentale utilisée pour l'étude de l'incinération de solvants organiques.

Seule cette dernière solution a donné satisfaction. Un volume mort a été introduit entre le pousse seringue et le four de combustion, sous la forme d'un ballon de 20 litres. A la sortie de ce ballon, la concentration du solvant suivie par l'analyseur d'hydrocarbures totaux est stable à 2 % près. Le signal obtenu dans ces conditions ne diffère pas de la valeur moyenne obtenue sans ballon avec un dispositif d'évaporation porté à 150 °C (température supérieure à la température d'ébullition), ce qui suggère l'absence de toute condensation de solvant à température ambiante dans les conditions de marche. Ceci a été confirmé par la détermination en chromatographie en phase gazeuse de la concentration initiale de chaque solvant qui a permis de retrouver la valeur prédite par le calcul basé sur l'exploitation du pousse seringue.

Un clapet anti retour a été installé en sortie du ballon pour des raisons de sécurité.

III.2. Incinération

III.2.1. Réacteur

Le réacteur de post combustion a été réalisé en silice en raison de la grande inertie chimique de ce matériau. En raison des débits d'air utilisés (200 à 2000 l/h) et de la gamme de temps de séjour que l'on veut étudier (de 0.5 à 3 secondes), le volume interne du réacteur a été choisi égal à 800 ml. Comme le montre la figure V.3, il dispose :

- à son entrée, d'un système de mise en rotation des gaz assurant une meilleure homogénéisation thermique des gaz. Les réactifs gazeux entrent dans le réacteur tangentiellement à la paroi à une vitesse élevée par quatre buses de 2 mm de diamètre.

- d'un doigt de gant axial permettant la mesure de la température en divers points du réacteur sans intrusion directe dans le milieu réactionnel. La mesure est réalisée par cinq thermocouples chromel-alumel blindés de diamètre extérieur 1 mm répartis sur la longueur du réacteur comme indiqué sur la figure V.3 :

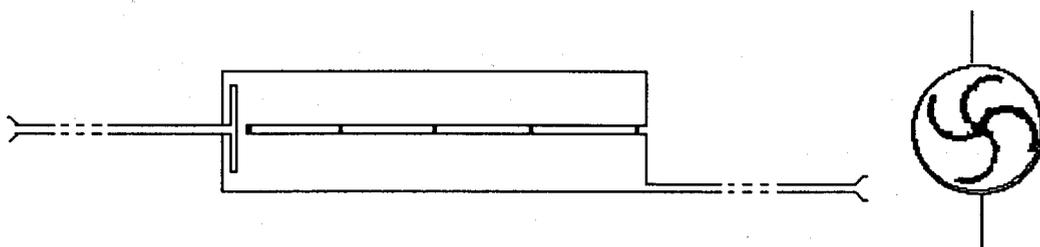


Figure V.3. : Schéma du réacteur de post combustion, doté d'un système de mise en rotation des gaz (vue latérale et axiale)

Le réacteur occupe la partie centrale du four de post combustion.

III.2.2. Four de post combustion

Le four de post combustion utilisé est un four tubulaire construit par la société ERALY. Il offre les caractéristiques suivantes :

- diamètre : 100 mm, longueur : 750 mm
- puissance électrique : 3 kW
- zone homogène de chauffage au repos : 25 cm à $1000\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$
- régulation P.I.D. (Proportionnelle, intégrale, dérivée)

Pour réduire au maximum les pertes thermiques aux extrémités du four, des bouchons isolants en "caposil" ont été tournés et ajustés.

III.2.3. Caractérisation du champ de température du réacteur

La température peut avoir une grande influence sur les cinétiques de réaction. Il est donc important de connaître les profils de température pour les débits de gaz et températures utilisés. Nous souhaitons avoir un gradient de température aussi faible que possible entre l'entrée et la sortie du réacteur.

On détermine les profils axiaux et latéraux dans le réacteur de post combustion avec un thermocouple de type K (chromel-alumel) placé alternativement dans le doigt de gant axial et dans le réacteur. Cette étude a été réalisée dans les conditions de chauffe les plus sévères, soit à 900 °C .

L'étude de la température réelle des gaz à l'entrée du réacteur en fonction du débit d'air nous montre que le four de post combustion ne permet pas à lui seul d'obtenir un profil de température acceptable dans le réacteur. L'ajout d'un four de préchauffage des gaz est donc inévitable. Celui-ci est muni d'un serpentín en silice dans lequel les gaz sont échauffés à une température de l'ordre de 300 °C en 0.02 seconde environ. L'installation d'un préchauffage nous oblige à vérifier la non consommation en sortie de préchauffage de chacun des solvants étudiés.

Les profils axiaux et latéraux sont représentés sur la figure V.4. On constate que :

- pour les gaz au repos, les profils axiaux et latéraux sont très proches,
- pour l'air en écoulement, la différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur est d'autant plus prononcée que le débit est élevé.

Le préchauffage permet de réduire de manière importante le gradient de température observé dans le réacteur de post combustion jusqu'à un écart d'environ 10 °C pour les débits de 500 et 1000 l/h. Pour les débits plus élevés, correspondant aux temps de séjour plus faibles, un écart de 30 °C a été observé le long de l'axe du réacteur, malgré l'utilisation de la puissance maximale du four de préchauffage.

Divers constructeurs ont été contactés dans le but d'augmenter le chauffage du four de post combustion du côté de l'entrée des gaz. Aucune solution technologique remplissant toutes les conditions de sécurité n'a pu être trouvée.

III.3. Banc analytique

III.3.1. Analyses en continu

Le banc analytique de l'installation expérimentale est constitué des quatre analyseurs continus suivants :

- Trois analyseurs à infra rouge non dispersif de marque BECKMANN, modèle 864 pour la mesure en continu des concentrations en CO et CO₂. Ils sont pourvus des gammes suivantes :

- pour le CO : 0 - 1000 ppm, 0 - 5000 ppm, 0 - 1 %, 0 - 5 %,

- pour le CO₂ : 0 - 5 %, 0 - 20 %.

Ces mesures doivent être réalisées sur gaz secs. Un piège refroidi à -30 °C a donc été installé en amont des analyseurs pour le piégeage de l'eau et des éventuels composés hydrocarbonés non gazeux à cette température. Le débit de gaz traversant successivement ces appareils est de 40 l/h.

- Un analyseur d'hydrocarbures totaux (H.C.T.) de marque COSMA modèle RS 55 pour le contrôle de la concentration globale en composés hydrocarbonés. La mesure est donnée en "équivalent propane". L'appareil dispose de quatre gammes : 0-10, 0-100, 0-1000, 0-10000 ppm. Le principe de cet appareil est basé sur l'emploi d'un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) sans séparation préalable des divers constituants du mélange gazeux analysé. Le détecteur est alimenté par des gaz de grande pureté (air reconstitué et hydrogène purs à 99.9995 %). Il est sensible aux liaisons C-C et C-H. Cependant, son facteur de réponse n'est pas rigoureusement proportionnel au nombre d'atomes de carbone présents dans une molécule. Des tables donnant le facteur de réponse de l'appareil ont été publiées pour des composés purs [Hartman, Blanco, Kuhn]. La valeur donnée par l'appareil n'est donc qu'indicative du taux de carbone organique, sauf dans le cas où un mélange contenant un seul composé hydrocarboné est analysé par l'appareil. De ce fait, cet appareil nous sert donc essentiellement à contrôler la stabilité de la concentration du mélange air / solvant entrant dans le four.

Une étude de l'influence du taux d'oxygène présent dans l'effluent gazeux analysé par cet appareil nous a permis de constater que, pour une concentration fixée en méthyl éthyl cétone, le signal fourni par l'analyseur passe par un minimum entre 5 et 15 % d'oxygène. La variation du signal exprimé en "équivalent propane" peut varier de 10 à 20% pour un effluent gazeux dont la teneur en oxygène serait comprise entre 0 et 20 %. Afin de limiter l'influence de l'oxygène sur la réponse du détecteur F.I.D., le constructeur recommande d'abaisser la température de la flamme en employant un mélange Hydrogène / Hélium. Il propose d'utiliser un mélange 40 % Hydrogène / 60 % Hélium.

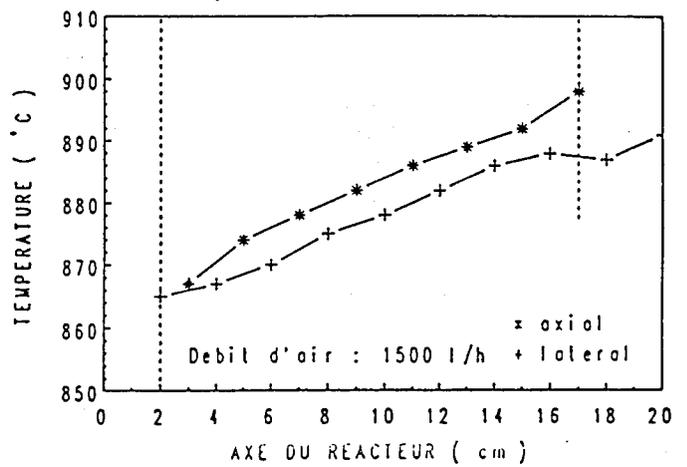
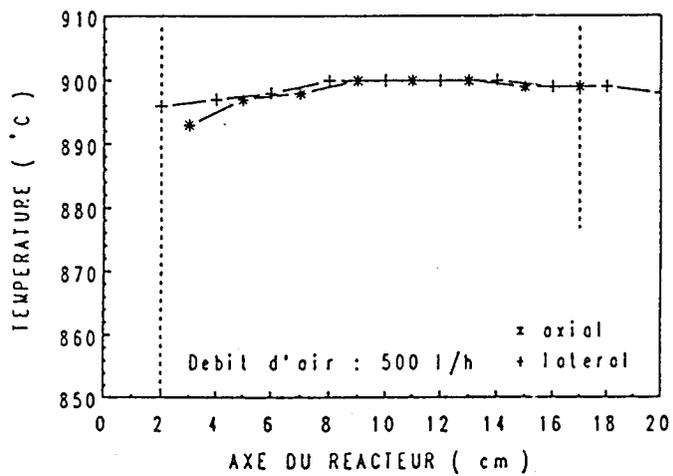
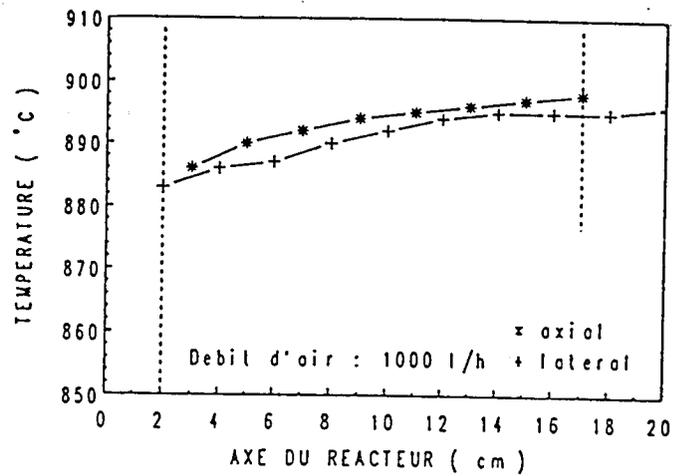
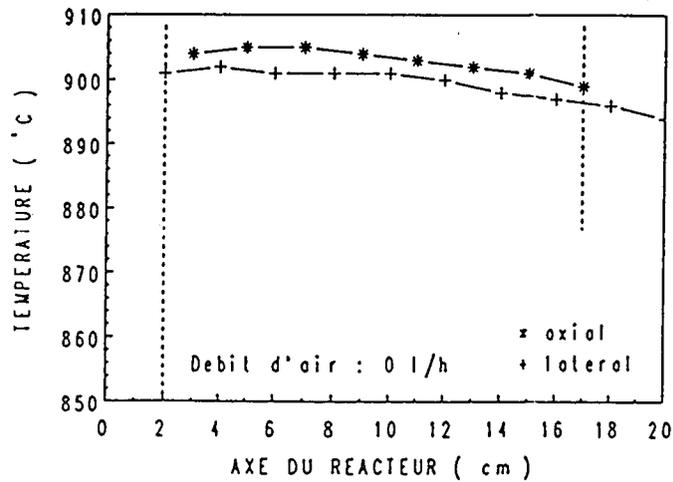


Figure V.4. : Profils de température axial et latéral du réacteur en fonction du débit d'air. L'emplacement du réacteur est signifié par les pointillés. (Four de post combustion, consigne 900 °C)

III.3.2. Analyses en discontinu

III.3.2.1 Chromatographie en phase gazeuse

Afin de mettre en évidence les composés intermédiaires formés en cours de traitement, l'analyse des taux de CO, CO₂ et hydrocarbures totaux doit être complétée par une analyse plus fine réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

Nous disposons d'un chromatographe en phase gazeuse SHIMATZU GC-14 équipé de :

- deux injecteurs dont un injecteur split / splitless,
- deux détecteurs (F.I.D. et T.C.D.),
- diverses colonnes capillaires,
- une vanne à gaz éventuellement chauffée, permettant l'injection d'effluents prélevés avant ou après le four.

Cet appareil est couplé à un intégrateur SHIMATZU CR-4A.

La vanne à gaz est balayée en continu soit par le mélange air / solvant entrant dans le réacteur haute température, soit par les gaz sortants de ce même réacteur. Un système de chauffage de cette vanne jusqu'à 175 °C a été installé pour éviter la condensation dans les lignes des produits de combustion incomplète. Nous disposons de diverses boucles d'échantillonnage de volume compris entre 10 µl et 1 ml.

Le fonctionnement de la vanne à gaz a été contrôlé par une série de tests réalisés avec du méthane et un mélange étalon de 9000 ppm de propane dans l'air. Le temps de rétention sur une série de 10 injections successives est reproductif à 0.5 % près, l'aire du pic à 4 % près. Nous avons par ailleurs réalisé une série de 30 injections successives du mélange air / méthyl éthyl cétone dans les conditions utilisées pour notre étude. On a observé un temps de rétention constant à 1 % près et une aire de pic dont la fluctuation maximale est de l'ordre de 3 %.

Les caractéristiques des diverses colonnes testées pour la séparation des produits de combustion dans le cas de l'étude de l'incinération de la méthyl éthyl cétone sont rassemblées dans le tableau suivant :

Type de colonne	Longueur x diamètre	épaisseur de la phase stationnaire	Température maximale d'utilisation
DB 1	15 m x 0,311 mm	1 µm	325 °C
DB 17	15 m x 0,32 mm	0,25 µm	280 °C
Al ₂ O ₃ /KCl	25 m x 0,53 mm	5 µm	200 °C
PoraPLOT Q	25 m x 0,53 mm	20 µm	250 °C

Tableau V.1. : Caractéristiques des diverses colonnes chromatographiques testées pour la séparation des composés formés dans l'oxydation de haute température de la méthyl éthyl cétone.

La colonne PoraPLOT Q s'est avérée être la plus adaptée à la séparation des composés organiques formés dans l'incinération incomplète des solvants étudiés. Nous avons travaillé en mode split avec un détecteur F.I.D.

III.3.2.2 Couplage Chromatographie en phase gazeuse / Spectrométrie de masse



Pour commencer l'étude de l'incinération d'un composé organique, nous nous plaçons à la suite de quelques essais prospectifs dans des conditions paramétriques où la production de composés organiques intermédiaires est importante. Un piégeage cryogénique à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet de récupérer les composés organiques avant de les analyser par spectrométrie de masse couplée à un chromatographe en phase gazeuse. Cette méthode ne permet d'analyser que les composés liquides à température ambiante. Les composés plus légers s'évaporent lors du réchauffement de l'échantillon jusqu'à température ambiante. Leur identification se fait par comparaison des temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse.

Nous disposons d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard HP 5890 équipé d'un injecteur split / splitless, prévu pour travailler avec des colonnes capillaires. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium de grande pureté (99.9995 %) avec un débit dans la colonne de l'ordre du cm^3 / min .

Le détecteur est un spectromètre de masse MSD HP 5971 A. Il permet de travailler par impact électronique (énergie 70 eV), ou par chimionisation. La séparation des ions fragmentaires ou moléculaires est réalisée par un quadripôle. Cet appareil permet de balayer entre 10 et 650 unités de masse atomique avec une résolution de $0,5 \pm 0,05\text{ uma}$.

Le système est couplé à un micro ordinateur permettant l'acquisition des spectres et leur exploitation sous WINDOWS. L'identification des composés analysés est réalisée par comparaison avec les spectres de la bibliothèque NBS (49000 spectres en mémoire).

Pour toutes nos analyses, nous avons utilisé une colonne PoraPLOT Q de diamètre 0,32 mm et de longueur 50 mètres. L'utilisation de cette colonne non greffée s'est avérée délicate car des particules peuvent se détacher de la paroi interne de la colonne et contaminer la chambre d'ionisation, et par suite le spectre de masse observé. De plus, les conditions de séparation n'étant pas identiques à celles utilisées pour l'analyse quantitative (diamètre de la colonne, débit de gaz vecteur, programmation de température...), les temps de rétention s'en trouvent modifiés, mais l'ordre d'élution reste inchangé.

III.4. Système d'acquisition des données

Le système d'acquisition réalisé permet de visualiser en temps réel les différents paramètres de l'installation expérimentale (températures, signaux des analyseurs...) sous forme graphique et tabulaire. Il est particulièrement utile pour suivre l'évolution des divers paramètres au cours du temps, et s'assurer de l'équilibre atteint par les divers éléments au moment de la mesure.

Le logiciel développé au laboratoire a été écrit en QUICKBASIC puis compilé. Il inclue des captures d'images réalisées avec le logiciel DRGENIUS, et des modules graphiques en assembleur.

Les signaux des thermocouples de type K sont amplifiés par une carte dotée d'un multiplexeur 16 voies, ainsi que le signal de l'analyseur d'hydrocarbures (gain 5).

Les signaux 0-5 V sont transformés par un convertisseur 12 bits.

Le système d'acquisition a été conçu pour être utilisé pour l'étude de l'incinération de solides ou de liquides en mode continu ou impulsif. En conséquence, il permet de visualiser notamment le signal de la balance initialement prévue pour mesurer le débit massique de composés polymériques alimentant en continu le lit fluidisé. La baisse du signal de la balance donne dans ce cas la perte de masse du système qui délivre un débit massique constant de poudre de polymère.

La balance est reliée par une deuxième voie série RS232, la première étant réservée à la souris. En raison des temps de réponse importants des analyseurs, la vitesse a été fixée à une acquisition par seconde pour chaque paramètre. Le logiciel permet d'afficher en même temps les valeurs brutes des signaux des analyseurs et leurs valeurs corrigées par les courbes de calibrage des divers analyseurs.

Le système permet d'acquérir les signaux délivrés par :

- initialement 6 thermocouples, dont 5 contenus dans le doigt de gant du réacteur de postcombustion. Le nombre de thermocouples interfacés a été porté à 8 par la suite (contrôle de la température des lignes chauffées).
- 1 analyseur de CO₂ - Gammes 0-5% - 0-20%
- 2 analyseurs de CO - Gammes 0-1000 ppm - 0-5000 ppm
0-1% - 0-5%
- 1 analyseur d'hydrocarbures totaux
- 1 balance.

Ce logiciel permet de calculer en temps réel la perte de masse par unité de temps de la balance, ainsi que de calculer les intégrales des signaux issus des divers analyseurs. L'intégrale en fonction du temps du signal par exemple de l'analyseur de CO₂ donne le volume de CO₂ émis pendant un temps donné. Lorsque l'on travaille en mode impulsif, l'ordinateur calcule les volumes de CO et CO₂ produits lors de l'incinération d'une quantité donnée de polymère.

Le logiciel permet par ailleurs de sauvegarder les acquisitions sur fichiers sur le disque dur. Les noms des fichiers sont définis par une nomenclature systématique tenant compte de la nature du signal (T1 à T8, A1 à A4, B), de la date et d'un numéro d'ordre.

Le logiciel permet d'acquérir et d'enregistrer tous les signaux pendant environ une heure. Un numéro situé dans la partie droite du haut de l'écran permet à tout moment de visualiser le nombre d'acquisitions réalisées. Les échelles d'affichage graphique sont choisies par l'utilisateur. Le logiciel permet d'afficher graphiquement en temps réel quatre signaux choisis par l'utilisateur. Par l'intermédiaire de la souris, il est possible de passer en mode zoom (un seul signal tracé plein écran) et inversement. La tare de la balance, l'arrêt de l'acquisition ou l'acquisition dans un nouveau fichier peut également être réalisée avec la souris. Le démarrage et l'arrêt de l'intégration des signaux des analyseurs est obtenue à l'aide de touches de fonction.

Ce logiciel ayant été développé au laboratoire, il est évolutif et permettra assez facilement d'acquérir les signaux d'éventuels capteurs ou analyseurs supplémentaires. Les figures V.5 et V.6 donnent des exemples de visualisation respectivement en 4 fenêtres et en fonction zoom.

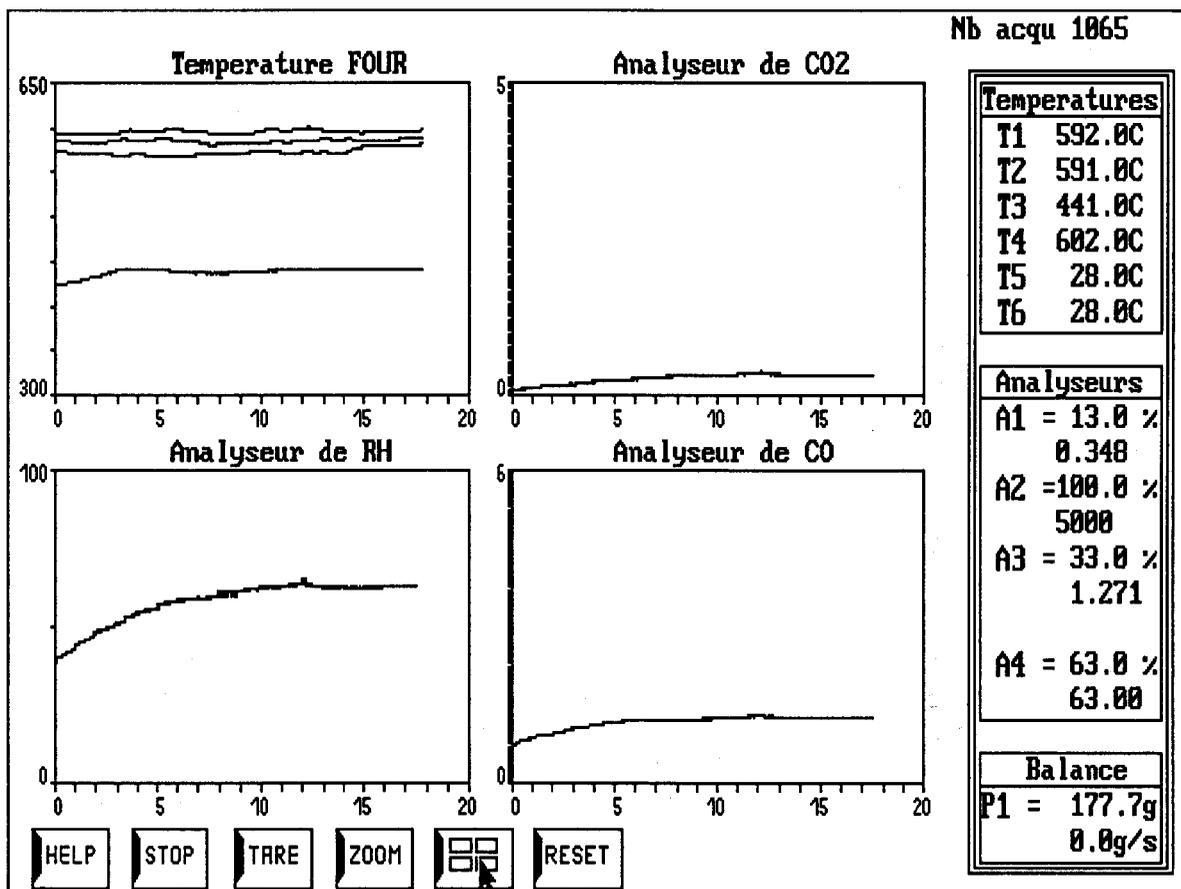


Figure V.5. : exemple de visualisation des divers paramètres de l'installation expérimentale en fonction 4 fenêtres : T1 à T6 : température mesurée en divers points de l'installation, A1 et A2 : analyseurs de monoxyde de carbone (gamme de mesure différentes), A3 : analyseur de dioxyde de carbone, A4 : analyseur d'hydrocarbures totaux, B : balance

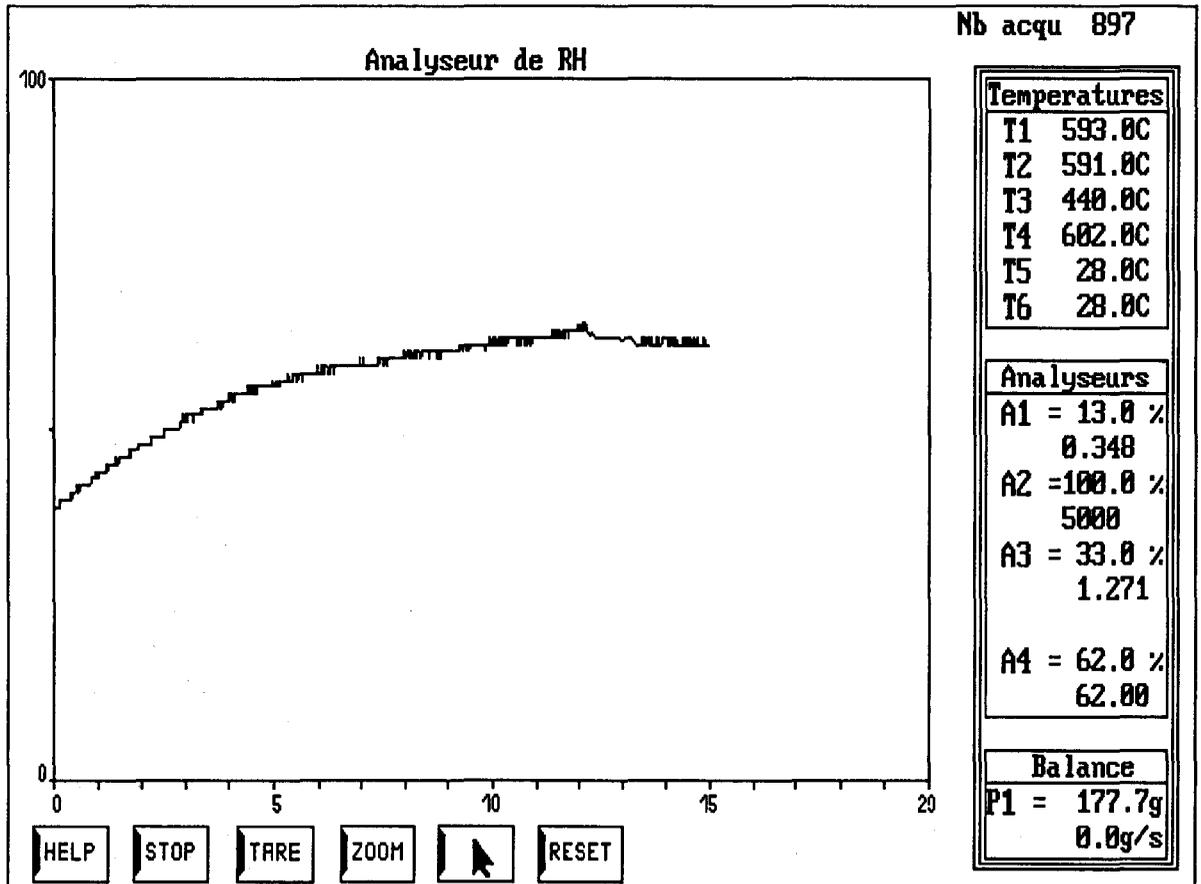


Figure V.6. : exemple de visualisation des divers paramètres de l'installation expérimentale en fonction zoom : le paramètre choisi (ici le signal de l'analyseur d'hydrocarbures totaux) est affiché plein écran.

IV. METHODOLOGIE

Pour remplir les objectifs cités précédemment, nous avons été amenés à mettre au point une méthodologie. Elle se compose des étapes successives suivantes :

- **Etudes exploratoires** : on réalise quelques expériences pour diverses températures (généralement entre 550 et 650 °C) et pour divers temps de séjour. On peut ainsi trouver de manière empirique des conditions de température et de temps de séjour pour lesquelles la production de composés organiques intermédiaires issus de l'oxydation incomplète du solvant étudié est importante.

Les études exploratoires peuvent mettre en évidence des instabilités dans la combustion d'un composé. Lorsque de tels phénomènes sont rencontrés, on abaisse la concentration initiale en solvant pour les éviter.

- **Identification** : les gaz brûlés obtenus dans les conditions précédemment déterminées sont piégés à -100 °C. Les condensats, réchauffés à température ambiante sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, pour identification. En général, plusieurs injections sont nécessaires pour identifier les composés. L'eau, toujours formée dans les processus de combustion, est souvent source de problèmes lors de l'analyse. Une pré concentration des condensats peut s'avérer nécessaire, de même qu'une extraction par solvant. Seuls les composés non gazeux à température ambiante peuvent être piégés et identifiés par cette méthode. Les composés plus légers sont identifiés par comparaison des temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse : il s'agit principalement des alcanes et alcènes comportant de un à quatre atomes de carbone. Ces composés n'étant pas très nombreux, leur identification n'a pas posé de problème particulier.

- **Calibrage** : les composés identifiés sont injectés sous forme de solutions ou de mélange de gaz dans l'hélium ou l'azote. Chaque fois que la solubilité dans l'eau des composés est suffisante, l'eau est préférée à tout autre solvant car il ne donne lieu à aucune réponse du détecteur F.I.D. utilisé.

- **Préchauffage** : pour maîtriser les conditions d'incinération à haute température, il convient d'opérer dans des conditions de préchauffage réduisant au mieux la consommation du solvant utilisé. Afin de s'assurer du taux de destruction du composé traité au niveau de son préchauffage, les gaz en sortie de préchauffage sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et avec les analyseurs d'oxydes de carbone.

- **Etude systématique** : les profils de concentration des diverses espèces moléculaires intermédiaires et finales sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et pour des températures de 500 °C à la température nécessaire pour avoir une conversion totale du carbone en CO₂ pour un temps de séjour de 0,5 seconde (plus petit temps de séjour envisagé). Le pas de mesure est de 0,5 seconde pour le temps de séjour et de 50 °C pour la température.

V. CONCLUSION

Nous disposons donc au laboratoire d'un outil performant pour l'étude de l'incinération de composés liquides ou gazeux. L'incinération de composés solides nécessite d'autres investigations et l'utilisation d'un dispositif expérimental adapté. Celui-ci est présenté au chapitre 11.

L'acquisition des signaux sur micro ordinateur s'impose lorsque l'on étudie l'incinération en mode impulsionnel. En régime continu, comme c'est le cas pour l'incinération des solvants, la visualisation permet de suivre en temps réel la mise en régime (stabilisation de la concentration initiale en solvant et des diverses températures) et de repérer immédiatement les éventuels dysfonctionnements de l'installation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

Blanco C.G., Canga J.S., Dominguez A., Iglesias M.J., Guillen M.D., *Flame ionization detection relative response factors of some polycyclic aromatic compounds*, Journal of Chromatography, vol 607, 1992, pages 295-302

Hartman M., Blackard A., Stackhouse C., *Volatile Organic Compound Response Characterization for Flame Ionization Analysers*, Contrat n° 68-02-3545, US E.P.A., 1983

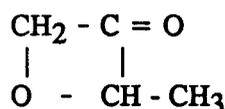
Kuhn L.A., *Flame Ionization Detector Response Factors for Paints Solvents : Measuring Emissions of Volatile Organic Compounds*, Plating and Surface Finishing, 1992, pages 16-17

Soreau S., *Sélection de quelques composés organiques destructibles par incinération électrique*, EDF, rapport interne, 1990

CHAPITRE VI : INCINERATION DE LA METHYL ETHYL CETONE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'oxydation de la méthyl éthyl cétone (MEK, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$) a fait l'objet d'un nombre restreint de travaux. Des études relativement anciennes [Barnard, Hoare 1966] ont été réalisées à des températures inférieures à 450 °C et à des pressions inférieures à une atmosphère par la méthode du réacteur fermé. Sur le plan phénoménologique, elles ont montré l'existence de deux régimes d'oxydation dits de "basse" et de "haute" température séparés par une zone dite "de coefficient négatif de température" [Akbar, Barnard]. Cette zone intermédiaire se caractérise par le fait que la vitesse globale de la réaction diminue quand la température augmente. Sur le plan analytique, Hoare [1968a et b] a suivi l'évolution temporelle des différents produits moléculaires formés au cours de l'oxydation d'un mélange méthyl éthyl cétone / oxygène dans le rapport 1 : 1 à 400 °C sous une pression de 100 torr. Les profils de concentration des espèces suivantes sont présentés : méthyl éthyl cétone, O_2 , CO , CO_2 , H_2O_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCHO , CH_3CHO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, CH_3OH , CH_3COCH_3 , CH_3COOH , oxydes d'éthylène et de propylène. A plus basse température (365 °C), ces auteurs ont observé la formation majoritaire de la méthyl vinyl cétone et d'un hétérocycle de formule :



Plus récemment, Le Roux et coll ont entrepris une étude comparative du mécanisme d'oxydation de basse température de la méthyl éthyl cétone et celui de l'acétone et de la diéthylcétone.

L'incinération de la méthyl éthyl cétone peut être réalisée avec un catalyseur métallique (platine ou oxydes de fer et de chrome) entre 300 et 400 °C. Cette incinération catalytique est utilisée par exemple dans la destruction de vapeurs de solvants utilisés dans les adhésifs [Abbott]. Les rendements de destruction peuvent être les suivants :

Température d'entrée	Taux de destruction
200 °C	91 %
310 °C	99 %

Tableau VI.1. : Taux de destruction catalytique de la méthyl éthyl cétone en fonction de la température (d'après Abbott)

L'auteur indique l'apparition d'une odeur désagréable, particulièrement aux basses températures. Ces données sont cependant peu exploitables car elles sont établies dans le seul but de répondre à un problème concret d'ordre industriel, sans chercher à élucider les processus mis en jeu.

L'oxydation de la méthyl éthyl cétone n'a, à notre connaissance, pas été étudiée à une température supérieure à 500 °C. L'étude de l'oxydation de haute température complète donc les travaux entrepris sur le mécanisme de dégradation de ce composé.

A titre indicatif, rappelons les grandeurs physico chimiques caractérisant la combustion de la méthyl éthyl cétone [Institut National de Recherche et de Sécurité] :

- température d'autoinflammation : 515,6 °C
- limite inférieure d'inflammabilité (L.I.E.) : 1,8 %
- Enthalpie de combustion : $\Delta H_c = - 582,6$ kcal / mol.

II. ETUDES PRELIMINAIRES

Dans une première étape, nous avons été conduits à identifier les produits d'incinération et à vérifier la non consommation du solvant dans le four de préchauffage.

II.1. Identification des produits formés

L'identification des composés organiques "légers" a été réalisée par comparaison des temps de rétention des gaz brûlés et de produits de référence directement injectés en chromatographie gazeuse. La figure VI.1 présente un exemple de bulletin d'analyse des gaz brûlés de la méthyl éthyl cétone réalisée en isotherme 150 °C avec une colonne PoraPLOT Q. Les produits légers suivants ont été identifiés :

- méthane,
- éthylène,
- éthane,
- propylène,
- acétaldéhyde.

L'abaissement de la température de la colonne de 150 à 50 °C permet de séparer l'éthane et l'éthylène qui, à 150 °C, contribuent tous les deux au pic ayant un temps de rétention de 1,93 minute. On constate alors que l'éthane ne représente qu'une part infime (moins de 1 %) du pic double. Pour cette raison, et afin de maintenir la durée d'analyse dans des limites raisonnables (< 15 minutes), nous n'avons pas jugé utile de suivre la concentration de l'éthane.

L'identification des composés condensables a été menée à l'aide de l'appareil de GC/MS du laboratoire. Elle a permis d'identifier :

- la méthyl éthyl cétone (MEK) et la méthyl vinyl cétone (MVK), sans problème en raison de leur concentration importante. La méthyl vinyl cétone, par ailleurs facilement reconnaissable à son odeur particulièrement désagréable, semble être le premier produit issu de la dégradation

thermique de la méthyl éthyl cétone. La méthyl vinyl cétone est très probablement responsable de l'apparition de l'odeur désagréable rapportée par Abbott.

- l'acétaldéhyde et le propanal, de même que les acides formique et acétique.

Par contre, le propylène et l'acide 2-méthyl propanoïque n'ont pu être identifiés avec certitude en raison du bruit de fond.

A l'exception du propanal et des acides formique et acétique présents en quantités trop faibles pour être dosés, les produits identifiés ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse (Figure VI.1).

C-R4A CHROMATOPAC CH=1 REPORT No.=7 CHROMATOGRAM=2:CHROMQ.C07 28/05/91 16:27:26

Analysis File : MIKL

INCINERATION DE LA METHYL ETHYL CETONE

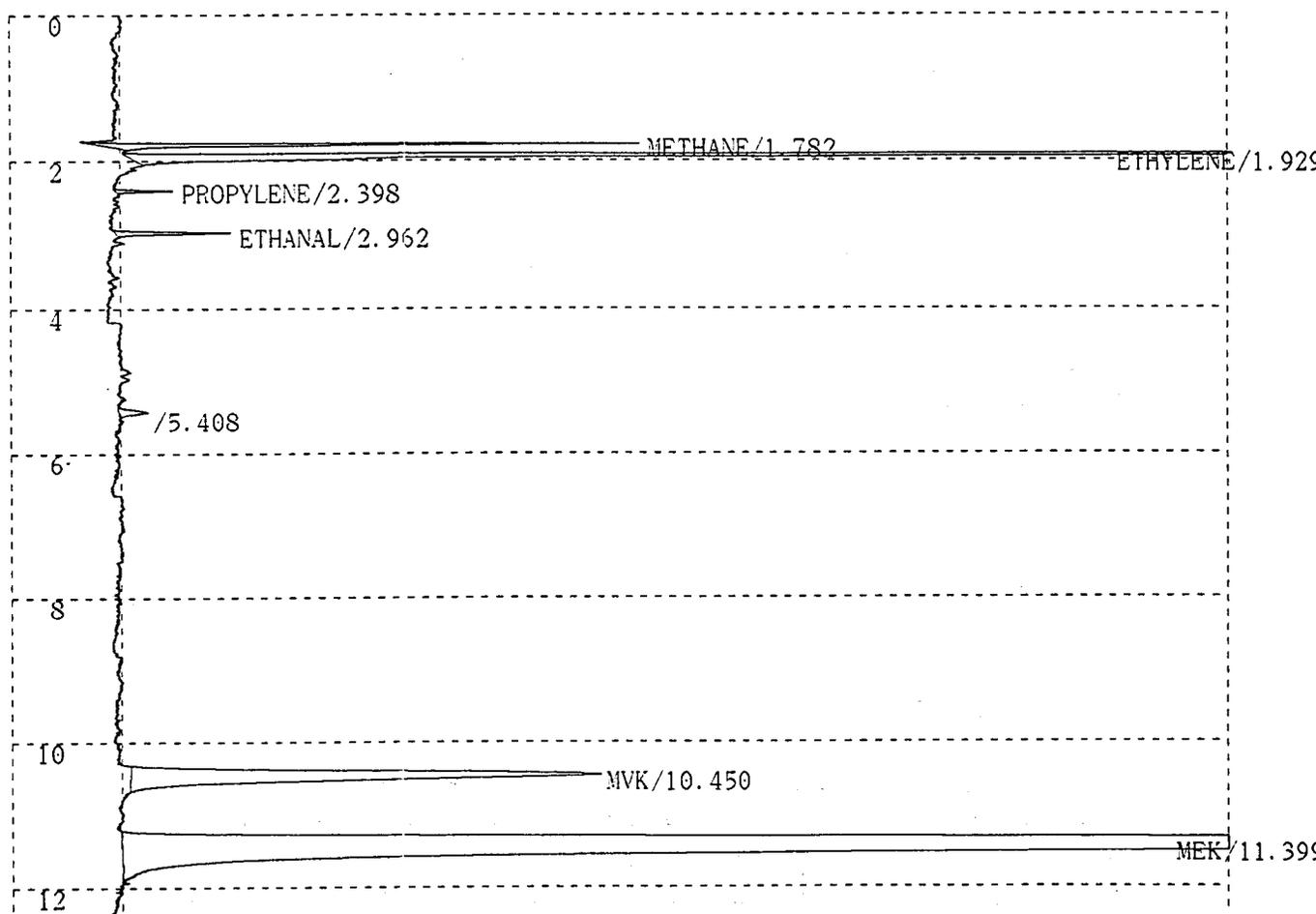


Figure VI.1. : Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés de méthyl éthyl cétone (600 °C, temps de séjour 0,5 sec). Séparation réalisée sur colonne PoraPLOT Q, 25 mètres x 0,53 mm, e = 20 µm, en isotherme 150 °C, détecteur FID.

II.2. Consommation du solvant dans le préchauffage

Les gaz sortant du préchauffage ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par les différents analyseurs. L'absence de monoxyde de carbone et les quantités très faibles d'hydrocarbures observées (méthane et éthylène, représentant moins de 1 % du carbone), pour les temps de séjour étudiés, montrent que la méthyl éthyl cétone n'est pas consommée de façon appréciable dans le préchauffage. L'analyseur de CO₂ indique par ailleurs une valeur non significative de la concentration en dioxyde de carbone (concentration lue inférieure ou égale à la concentration moyenne du CO₂ dans l'air).

III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES

L'étude a été effectuée pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et des températures de 500, 600, 650, 700, 750, 800 et 850 °C. La concentration initiale a été de 0,5 % volumique. Par ailleurs, pour estimer l'influence de la concentration initiale sur la vitesse d'oxydation, l'incinération de la méthyl éthyl cétone a été étudiée à 600 °C pour une concentration initiale de 0,25 %.

Les évolutions de concentrations des diverses espèces sont représentées sur la figure VI.2. Les valeurs numériques correspondantes sont récapitulées sous forme tabulaire à l'annexe III.

IV. DISCUSSION

IV.1. Commentaire des profils de concentrations

L'examen des profils de concentrations des diverses espèces intermédiaires et finales nous a conduits à faire les remarques suivantes :

- la disparition de la méthyl éthyl cétone reste faible pour une température de 500 °C et la fraction détruite du solvant est inférieure à 20 % après trois secondes. A 600 °C, au contraire, la consommation du solvant devient importante. On observe la disparition totale du solvant à 700 °C pour un temps de séjour de une seconde.

- les premiers produits organiques issus de la dégradation sont la méthyl vinyl cétone (MVK) et l'éthylène. La MVK ne diffère du solvant initial que par deux atomes d'hydrogène. Il apparaît dès 600 °C en grandes quantités. La méthyl vinyl cétone est détruite par la suite au profit du méthane, de l'éthylène et du monoxyde de carbone. Ces deux composés organiques présentent à 600 °C le même profil : une augmentation brutale de la concentration entre 0,5 et 1 s puis une concentration stationnaire. La présence de méthane et d'éthylène dans les gaz brûlés traduit la présence de radicaux CH₃ et C₂H₅ dans le milieu réactionnel.

- le monoxyde de carbone est produit en très grandes quantités dès 600 °C. A cette température, pour un temps de séjour de 3 secondes, CO représente plus de la moitié du carbone introduit sous forme de méthyl éthyl cétone comme le montre la figure VI.3. Cette apparition précoce montre que la plus grande partie du monoxyde de carbone détecté est issue de processus de pyrolyse de la méthyl éthyl cétone ou de la méthyl vinyl cétone.

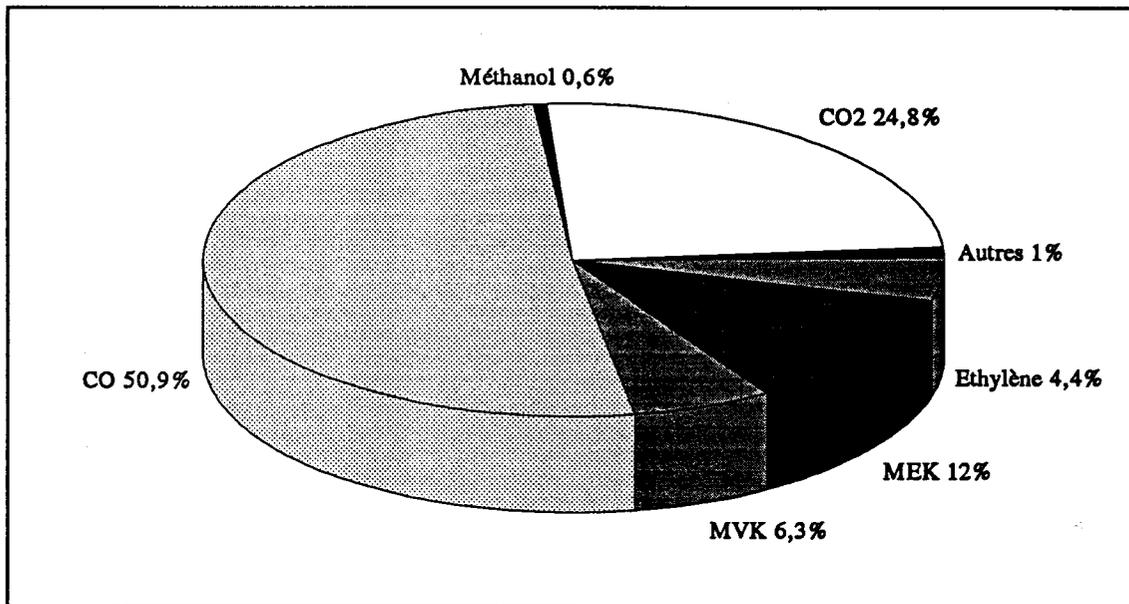
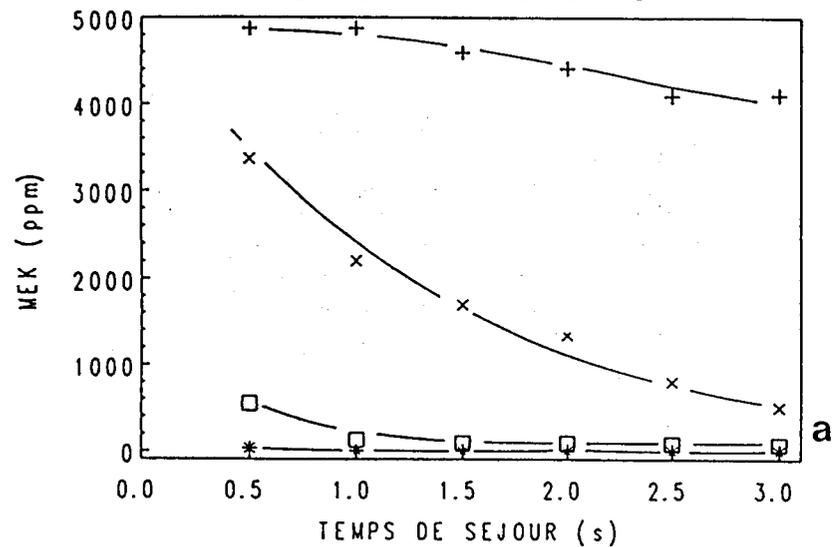
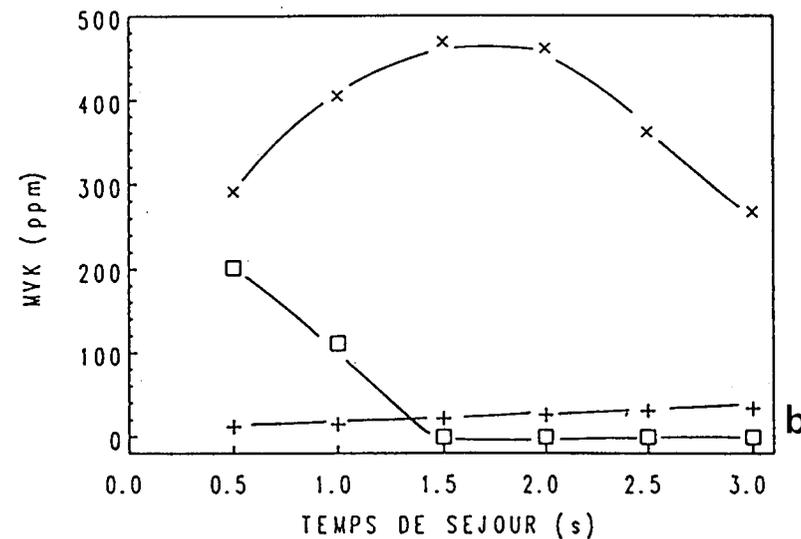
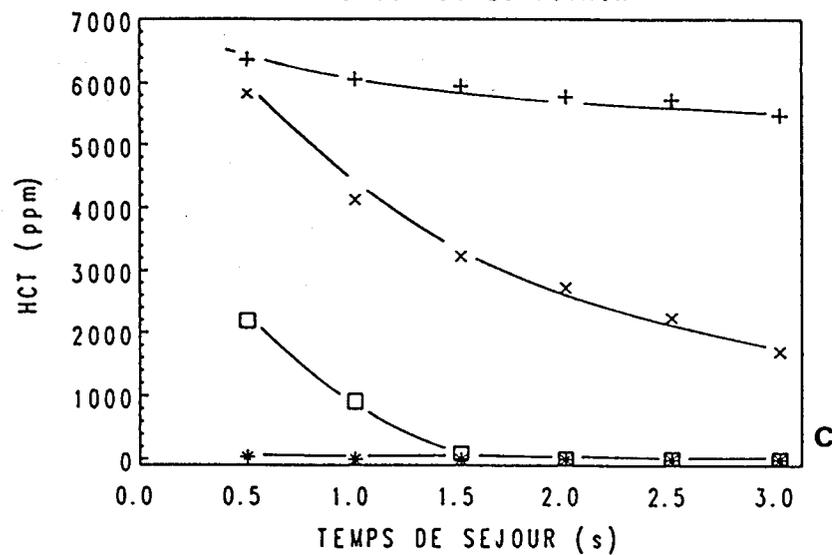
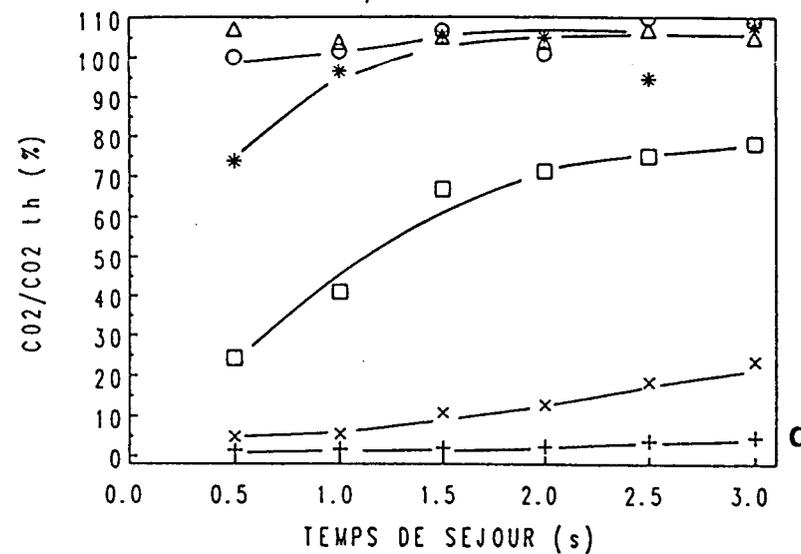


Figure VI.3 : Contribution au bilan carbone des diverses espèces chimiques issues de la dégradation thermique de la méthyl éthyl cétone (température 600 °C, temps de séjour 3 secondes)

- l'oxydation du monoxyde de carbone devient importante à 650°C, mais les concentrations des oxydes de carbone se stabilisent pour des temps de séjour de 2 à 3 secondes.

La concentration des divers composés intermédiaires passe par un maximum observé ou non dans nos expériences. Ce maximum correspond à l'égalité des vitesses d'apparition et de disparition de ce composé.

On observe par ailleurs le couplage entre temps de séjour et température de réaction pour toutes les espèces. Une représentation en trois dimensions de la concentration en méthyl éthyl cétone en fonction du temps de séjour et de la température permet de mettre en évidence l'influence conjuguée de la température et du temps de séjour sur la dégradation du solvant (Figure VI.4).

EVOLUTION DE LA CONCENTRATION
EN METHYL ETHYL CETONEEVOLUTION DE LA CONCENTRATION
EN METHYL VINYL CETONEEVOLUTION DU SIGNAL
HYDROCARBURES TOTAUXEVOLUTION DU RAPPORT
CO2/CO2 THEORIQUE

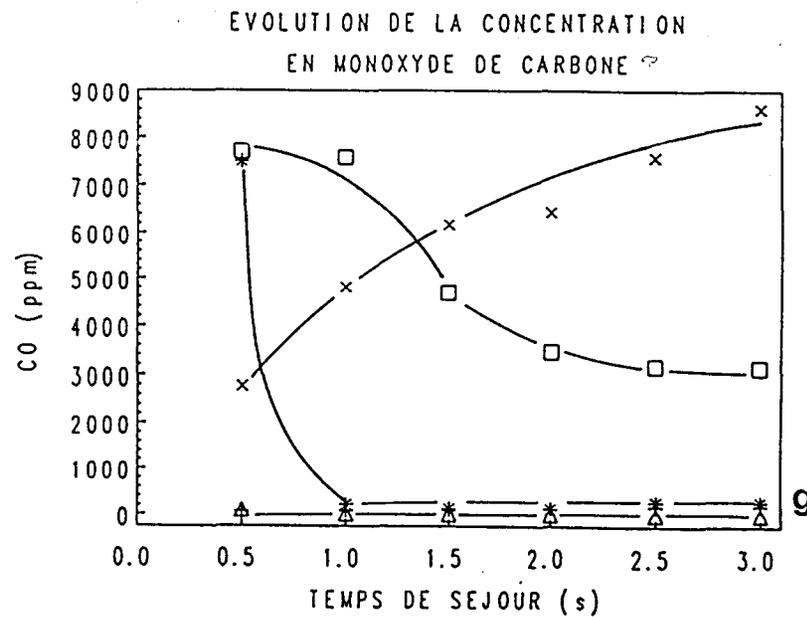
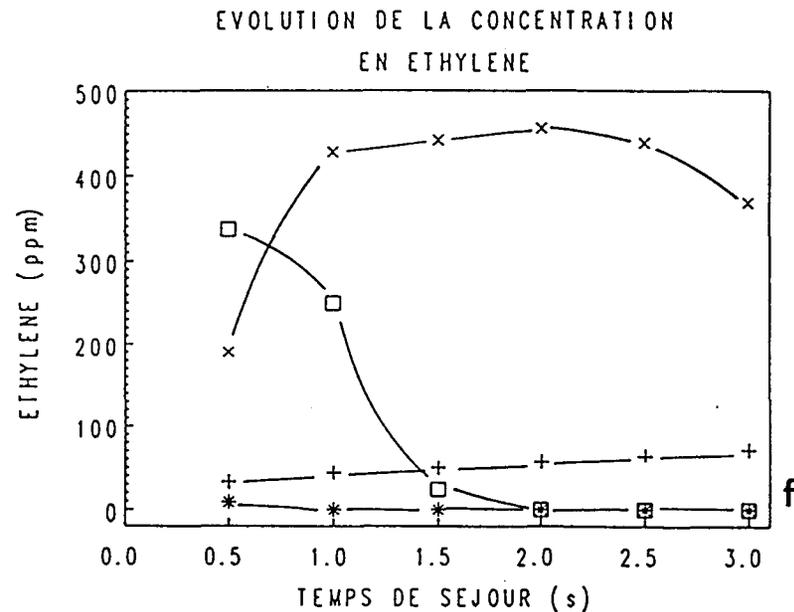
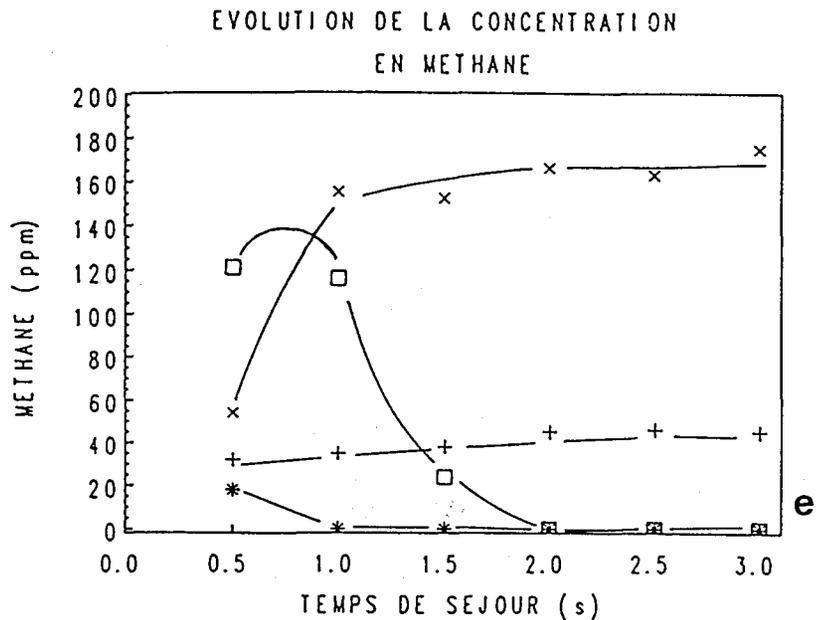


Figure VI.2. : Profils de concentration des diverses espèces formées lors de l'incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air.
 a : méthyl éthyl cétone, b : méthyl vinyl cétone, c : signal hydrocarbures totaux, d : rapport CO_2/CO_{2th} ,
 e : méthane, f : éthylène, g : monoxyde de carbone.
 Températures : + : 500 °C, x : 600 °C, □ : 650 °C,
 * : 700 °C, Δ : 750 °C, o : 800 °C

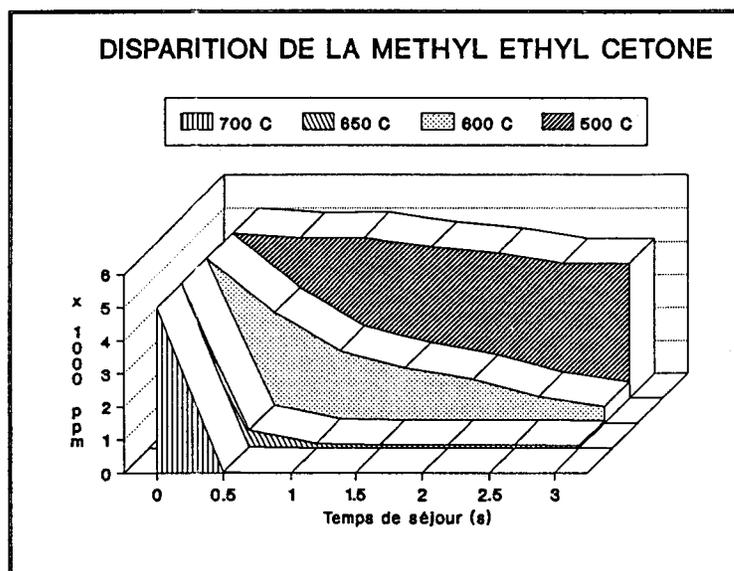


Figure VI.4. : Dégradation de la méthyl éthyl cétone en fonction de la température et du temps de séjour.

IV.2. Mécanisme proposé

L'oxydation de haute température de la méthyl éthyl cétone résulte d'un grand nombre de réactions successives et / ou concurrentes. En se basant sur les espèces chimiques dosées, on peut envisager les réactions suivantes. Pour la clarté de l'écriture des réactions, on note par "X" un radical quelconque ou la molécule de dioxygène.

IV.2.1. Dégradation de la méthyl éthyl cétone

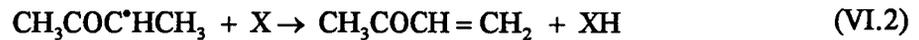
Les processus de dégradation de la méthyl éthyl cétone mettent en jeu deux types de réactions : des réactions de décomposition thermique admettant un ordre cinétique égal à un et des réactions d'abstraction ou d'addition bimoléculaires d'ordre 2. Pour interpréter la formation des produits majoritaires dosés, on peut envisager :

- *l'abstraction d'un atome d'hydrogène*

Celle ci peut avoir lieu à priori sur tous les atomes d'hydrogène de la molécule par l'oxygène moléculaire ou un radical quelconque X :

- l'abstraction d'un atome d'hydrogène en α du groupement carbonyle conduit à la formation de la méthyl vinyl cétone selon les réactions successives suivantes :

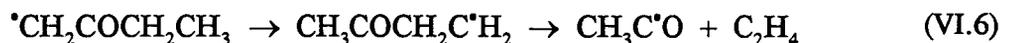




- l'abstraction d'un atome d'hydrogène en β du groupement carbonyle conduit à la formation de l'éthylène et du radical CH_3CO selon les réactions :



- l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le groupement méthyle peut conduire aux mêmes produits par un réarrangement intra moléculaire :



Les énergies de liaisons C-H correspondant aux trois types d'atomes d'hydrogène de la molécule sont données dans le tableau suivant :

Liaison	Energie de liaison (kcal / mol)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{H})_2 - \text{H}$	- 98,4
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3) - \text{H}$	- 92,4
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{H})_2 - \text{H}$	- 100,3*

Figure VI.2. : Energies des liaisons C-H dans la molécule de méthyl éthyl cétone (calculées d'après Le Roux; * : valeur dans le cas de l'éthane)

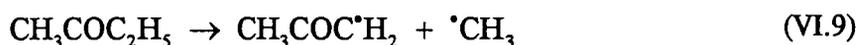
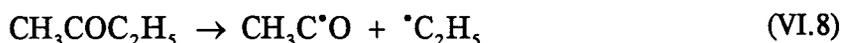
L'examen de ce tableau montre que l'abstraction des atomes d'hydrogène du groupement méthylène est thermodynamiquement favorisée par rapport à l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupement méthyle.

Il faut cependant noter que la molécule de méthyl éthyl cétone possède 6 atomes d'hydrogène portés par des carbones primaires, pour seulement 2 atomes d'hydrogène portés par le carbone secondaire. En conséquence, la probabilité de réaction d'un radical X avec un atome d'hydrogène appartenant aux groupements méthyle est trois fois plus importante que dans le cas d'une réaction avec un hydrogène porté par le carbone secondaire.

Dans la pratique, on observe simultanément la production de méthyl vinyl cétone et d'éthylène en quantités presque équivalentes. Les deux processus mis en jeu ont donc probablement une importance analogue.

• *la pyrolyse*

Elle peut conduire à divers radicaux par rupture de liaisons C-C selon les réactions suivantes :



A partir des enthalpies de formation des diverses espèces chimiques mises en jeu dans ces trois dernières réactions, on peut calculer les énergies des liaisons C-C rompues dans les réactions VI.7 à VI.9 :

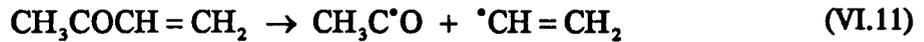
Liaison	Energie (kcal / mol)
$\text{CH}_3 - \text{COC}_2\text{H}_5$	- 80,6
$\text{CH}_3\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$	- 79,7
$\text{CH}_3\text{COCH}_2 - \text{CH}_3$	- 86,4

Tableau VI.3. : Energie de liaisons C-C dans la molécule de méthyl éthyl cétone (calculées d'après McMillen)

D'après les énergies des liaisons présentées dans ce tableau, les réactions de rupture de liaison en α du carbonyle sont facilitées par rapport à la rupture de liaison C-C dans le groupement éthyle. L'absence d'acétone dans les gaz brûlés confirme l'absence ou la faible quantité du radical $\text{CH}_3\text{COCH}_2\cdot$, en accord avec les énergies des liaisons C-H.

IV.2.2. Dégradation de la méthyl vinyl cétone

La dégradation de la méthyl vinyl cétone procède principalement par pyrolyse selon les réactions :



La recombinaison du radical C_2H_3 issu de la réaction VI.11 avec un radical méthyle explique la formation du propylène. Comme pour la formation des alcanes légers, la formation du propylène est faible car elle est concurrencée par des réactions d'addition d'hydrogène, et d'oxydation du radical C_2H_3 .

IV.2.3. : Evolution des radicaux formés

Les radicaux formés peuvent subir trois types de réactions :

- réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène à partir d'un donneur moléculaire HX : ces réactions permettent d'expliquer notamment la formation du méthane (à partir du radical CH_3), de l'acétaldéhyde (à partir du radical CH_3CO) et du propanal (à partir du radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$).

- les réactions de recombinaison radicalaire : ces réactions permettent d'expliquer la formation d'éthane, de propane et de butane. Ces réactions sont moins probables que les réactions d'oxydation des radicaux précurseurs, car elles mettent en jeu deux espèces en concentration très faible.

- les réactions de pyrolyse du type



permettent d'expliquer l'apparition de monoxyde de carbone en très grandes concentrations pour un faible avancement de la réaction. Les enthalpies de réactions sont données dans le tableau suivant pour les trois cas rencontrés :

Radical R-CO	Enthalpie de la réaction VI.10 (kcal / mol)
$\text{CH}_3 - \text{CO}$	14,3
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}$	11,7
$\text{C}_2\text{H}_3 - \text{CO}$	19,6

Tableau VI.4 : Enthalpies des réactions de décomposition des radicaux carbonyles issus de la méthyl éthyl cétone et la méthyl vinyl cétone. (calculées d'après Handbook et Baulch)

L'examen de ce tableau montre que la décomposition du radical C_2H_5CO paraît la plus favorisée thermodynamiquement. Les énergies de liaisons rompues par les réactions VI.7 et VI.8 étant du même ordre de grandeur, il apparaît que le monoxyde de carbone libéré directement par pyrolyse pourrait être issu essentiellement de la pyrolyse du radical C_2H_5CO .

IV.2.4. Dégradation du méthane, de l'éthylène et du monoxyde de carbone

L'oxydation du méthane et de l'éthylène ayant été étudiées par de nombreuses équipes, elles ne seront pas détaillées ici. Elle met en jeu des réactions de pyrolyse et d'oxydation permettant d'obtenir les diverses formes oxydées de ces hydrocarbures : alcool, aldéhyde ou cétone, acide carboxylique, monoxyde et finalement dioxyde de carbone. On admet généralement que la principale réaction d'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone est la suivante :



Il est intéressant de noter que le monoxyde de carbone est toujours le dernier composé intermédiaire dans l'oxydation de haute température de composés hydrocarbonés. Pour cette raison, on définit les conditions optimales d'incinération d'un composé hydrocarboné quelconque comme la température et le temps de séjour minima nécessaires pour obtenir la disparition totale du monoxyde de carbone.

La figure VI.5 résume le schéma réactionnel supposé pour l'oxydation de la méthyl éthyl cétone dans nos conditions.

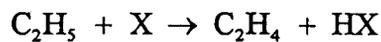
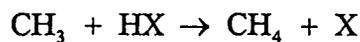
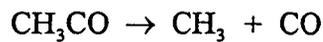
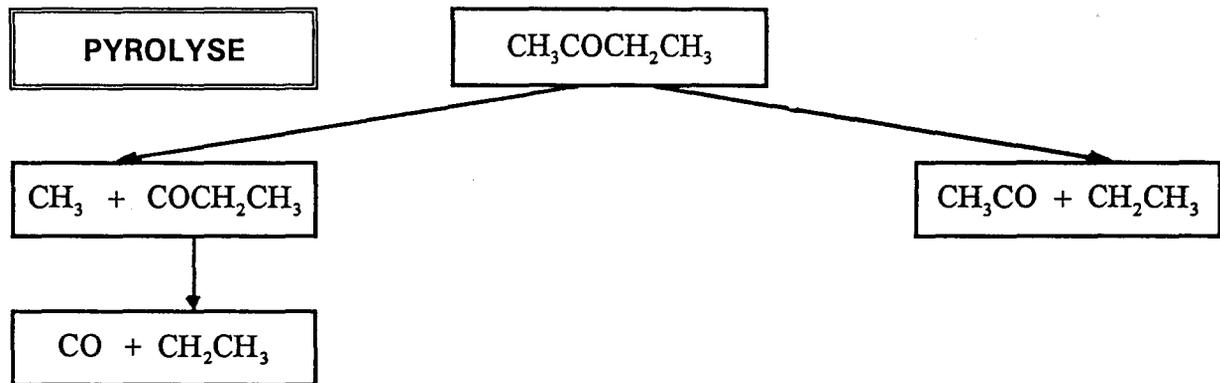
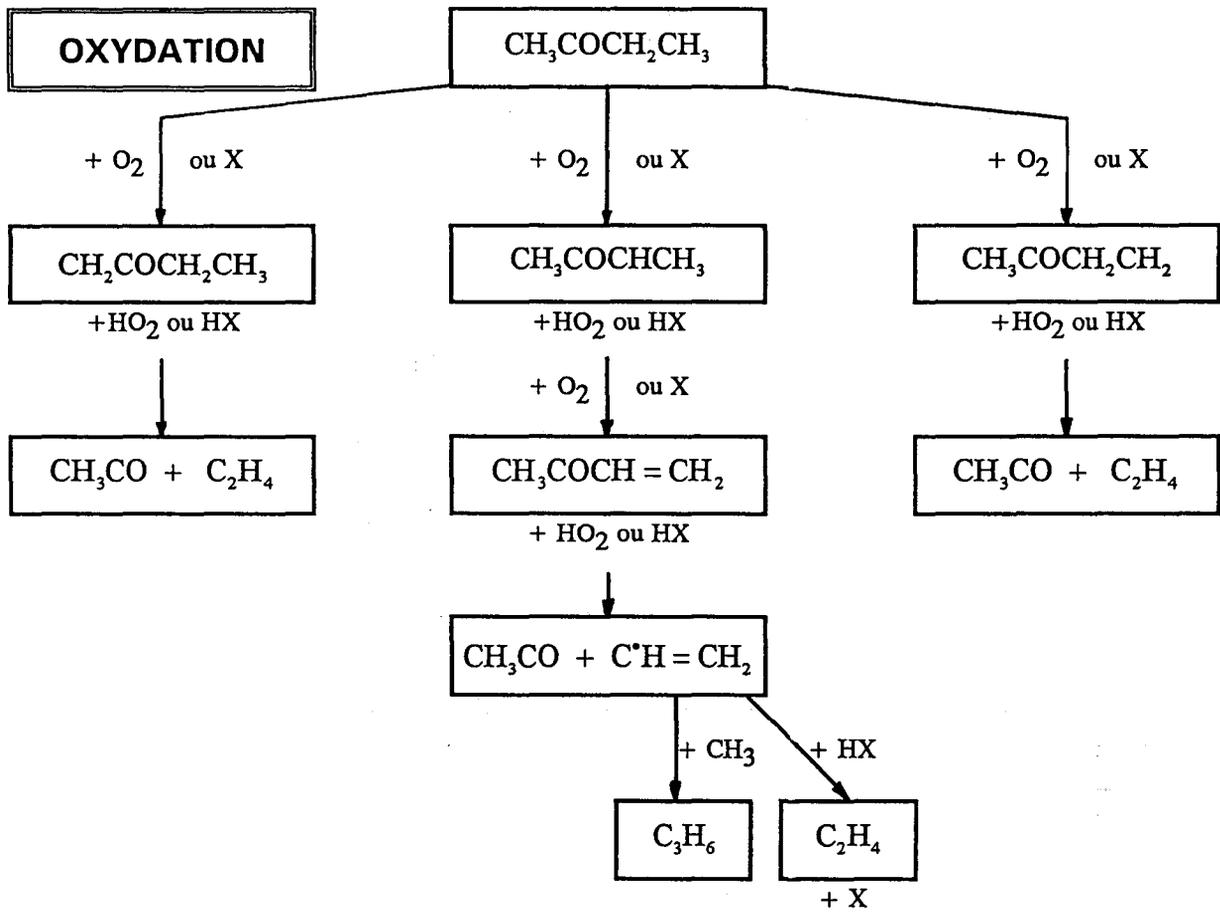


Figure VI.5. : schéma réactionnel proposé pour la formation des produits organiques issus de la dégradation de haute température de la méthyl éthyl cétone

IV.2.5. Conditions optimales d'incinération

Le tableau suivant résume les conditions optimales d'incinération de la méthyl éthyl cétone correspondant à la disparition du monoxyde de carbone :

Température (°C)	Temps de séjour (s)
850	0.5
800	1
750	1,5

Tableau VI.5 : Conditions paramétriques (température et temps de séjour) optimales d'incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air

La figure VI.6. met en évidence les domaines du plan temps de séjour / température pour lesquels on observe la disparition de la méthyl éthyl cétone, la disparition des composés organiques et la disparition du monoxyde de carbone. Cette figure traduit en terme de domaines les constatations rapportées au paragraphe IV.1. ainsi qu'à l'annexe III.

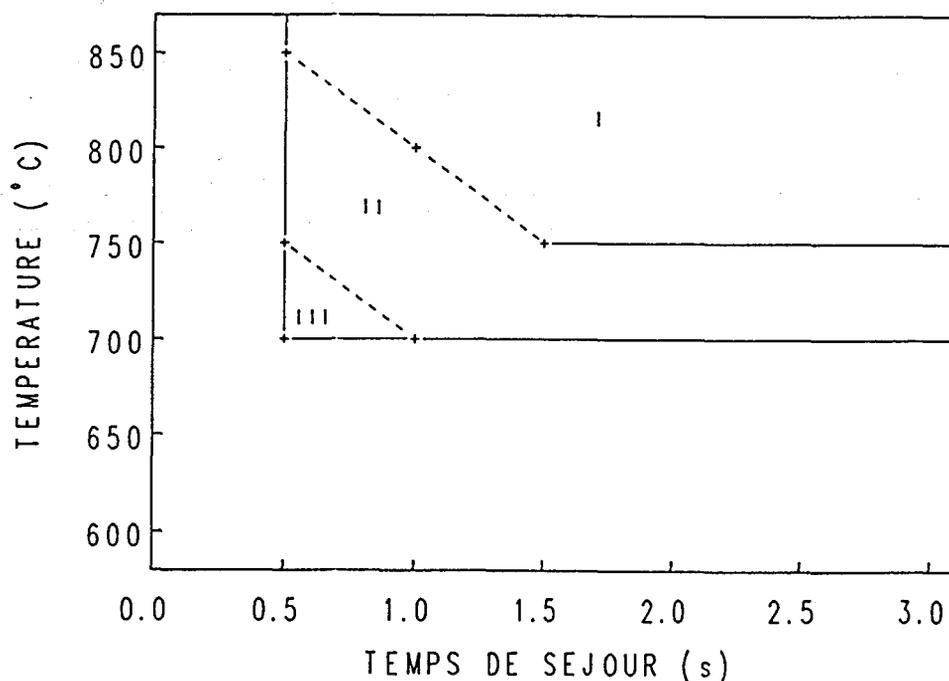


Figure VI.6. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air.
 Absence du monoxyde de carbone et conversion totale du carbone en CO₂ : domaine I;
 Absence de composés organiques : domaines I et II;
 Absence de la méthyl éthyl cétone : domaines I, II et III.

V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE

L'étude de l'incinération de la méthyl éthyl cétone a été réalisée à 600 °C (température où une dégradation importante du solvant est observée) pour des concentrations initiales de 0,25 et 0,5 % en volume de solvant dans l'air. La figure VI.7 représente les profils normalisés de disparition de la méthyl éthyl cétone (a) et d'apparition du dioxyde de carbone (b). On constate que les allures des profils sont conservées mais l'on observe un décalage dans le temps traduisant une accélération des processus globaux de la réaction.

VI. CONCLUSION

L'incinération de la méthyl éthyl cétone a été étudiée pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes à des températures comprises entre 500 et 850 °C.

La méthyl vinyl cétone et l'éthylène sont les produits primaires issus de la dégradation de la méthyl éthyl cétone. Nous avons de plus identifié et dosé les produits majoritaires issus de cette dégradation : le méthane, l'acétaldéhyde et les oxydes de carbone.

La formation de tous les composés majoritaires a pu être expliquée qualitativement.

Nous avons observé la disparition du solvant initial à 700 °C pour tous les temps de séjour étudiés. La disparition des intermédiaires organiques a été observée à 700 °C, à partir d'un temps de séjour de 1 seconde, et à 750 °C à partir d'un temps de séjour de 0,5 seconde. Enfin la conversion totale du carbone introduit sous forme de méthyl éthyl cétone en dioxyde de carbone nécessite une température de 750 °C pour un temps de séjour de 1,5 seconde, ou un temps de séjour au moins égal à 1 seconde à 800 °C ou 0,5 seconde à 850 °C.

Une étude de l'influence de la concentration initiale sur la consommation de la méthyl éthyl cétone et sur la production de dioxyde de carbone conduite à 600 °C montre une accélération des processus globaux de la réaction due à l'augmentation de la concentration initiale de la méthyl éthyl cétone.

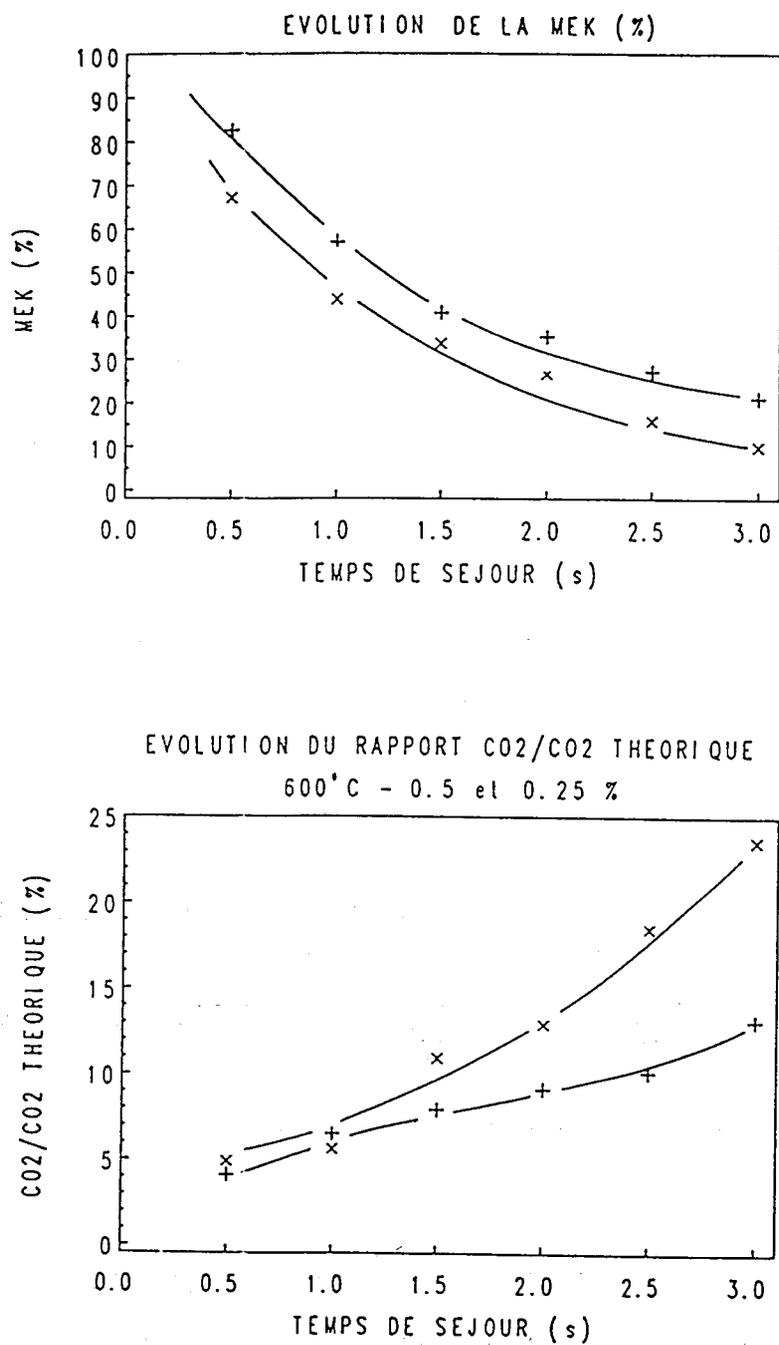


Figure VI.7. : Effet de la concentration initiale sur la dégradation de la méthyl éthyl cétone à 600 °C.
 a : dégradation de la méthyl éthyl cétone; b : production de dioxyde de carbone.
 Concentration initiale : + : 0,25 %; x : 0,5 %.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

Abbott S.G., Denton M.F., *Catalytic combustion of solvent vapours from adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol 12, n°3, 1992, pages 211-213

Akbar M., Barnard J.A., *Slow Combustion of Methyl Ethyl Ketone*, Trans. Faraday Soc., vol 64, 1968, pages 3035-3048

Barnard J.A., Watts A., *Cool-flame oxidation of ketones*, 12th Symposium (International) of Combustion, 1969, pages 365-373

Barnard J.A., Sheikh M.A., *Gas-Phase Oxidation of Aliphatic Ketones*, Pakistan J. Sci. Ind. Res., vol 16, n° 3-4, 1973, pages 93-95

Baulch et col, J. Phys. Chem Ref. Data, vol 13, n°4, 1984, pages 1376-1378

Benson S.W., *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of Thermochemical*, John Wiley, New York, 1976

Hoare D.E., Li T.M., Walsh A.D., *Cool flames and molecular structure*, 11th Symposium (International) on Combustion, Berkeley, California, 1966, pages 879-887

Hoare D.E., Li T.M., *The combustion of Simple Ketones I- Mechanism at 'low' temperatures*, Combustion and Flame, vol 12, 1968a, pages 136-144

Hoare D.E., Li T.M., *The combustion of Simple Ketones II- Mechanism at high temperatures*, Combustion and Flame, vol 12, 1968b, pages 145-154

Institut National de Recherche et de Sécurité, *Inflammabilité et explosivité des gaz, liquides et solides volatils usuels*, Cahiers de notes documentaires, n°63, 1971, pages 199-207

Le Roux E., Baronnet F., Scacchi G., *Oxydation de la méthyl éthyl cétone - comparaison avec l'acétone et la diéthylcétone*, Journal de chimie physique, vol 85, n° 2, 1988, pages 209-222

McMillen D.F., Golden D.M., *Hydrocarbon Bond Dissociation Energies*, Annual Review of Physical Chemistry, vol 33, 1982, pages 493-532

CHAPITRE VII : INCINERATION DE L'ACETATE D'ETHYLE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'oxydation de l'acétate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) a été peu étudiée et généralement aux températures inférieures à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Fish [1962] a étudié la combustion lente de l'acétate d'éthyle et de divers autres esters dans un système dynamique entre 250 et $450\text{ }^\circ\text{C}$. Il a observé deux domaines d'oxydation lente de ce composé, l'une pour une température inférieure à $320\text{ }^\circ\text{C}$, l'autre pour une température supérieure à $350\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le premier domaine (température inférieure à $320\text{ }^\circ\text{C}$), l'oxydation produit principalement de l'acide acétique et du formaldéhyde. Dans le deuxième domaine, au contraire, l'acétaldéhyde est prédominant. Fish a par ailleurs identifié l'acide formique, des anhydrides d'acides et des peroxydes organiques. Aucun alcool n'a été trouvé. Des aldéhydes et des acides carboxyliques sont par ailleurs les principaux produits formés dans la combustion lente de divers autres esters [Fish 1963].

Salooja a étudié l'auto inflammation de divers dérivés oxygénés d'hydrocarbures parmi lesquels l'acétate d'éthyle. Pour un temps de réaction de $0,7$ seconde, l'auto inflammation est observée pour une température de l'ordre de $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Les limites du domaine d'existence des flammes froides de l'acétate d'éthyle ont été déterminées en fonction de la pression et de la température [Hoare 1966].

Hoare et Kamil [1970] ont étudié la combustion de l'acétate d'éthyle pour un mélange 1:1 avec l'air dans la gamme de 300 à $360\text{ }^\circ\text{C}$ pour une pression de l'ordre de 300 Torr et pour des temps de séjour de $0,5$ à 20 minutes. Cette étude a été réalisée dans divers réacteurs fermés permettant d'étudier l'influence du rapport surface / volume. Les espèces suivantes ont été identifiées : le monoxyde de carbone, le méthanol, l'acide acétique, le peroxyde d'hydrogène, l'oxyde de méthylène, l'isopropanol, l'acétaldéhyde, le méthane, l'oxyde d'éthylène et le dioxyde de carbone. Par ailleurs, des traces d'oxyde de 1,2-butylène, d'acétone, d'éthanol, de propionaldéhyde et de cétène ont été détectées pour des temps de réaction importants. Dans les conditions paramétriques utilisées, le dioxyde de carbone est produit en très faible quantité par rapport au monoxyde de carbone.

Abbott obtient un taux de destruction de l'acétate d'éthyle de 99% en travaillant à $340\text{ }^\circ\text{C}$ avec un catalyseur.

A notre connaissance, l'oxydation de l'acétate d'éthyle n'a pas fait l'objet d'études systématiques dans le domaine des hautes températures ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$).

A titre indicatif, rappelons les grandeurs physico chimiques caractérisant la combustion de l'acétate d'éthyle [Institut National de Recherche et de Sécurité] :

- température d'auto inflammation : 426,7°C
- limite inférieure d'inflammabilité (L.I.E.) : 2,2 %
- Enthalpie de combustion : $\Delta H_c = - 538,8$ kcal / mol.

Les résultats obtenus dans cette étude ont été présentés au 9° World Clean Air Congress qui s'est tenu à Montréal en 1992 [Soreau 1992].

II. ETUDES PRELIMINAIRES

Comme dans le cas de la méthyl éthyl cétone, nous avons été conduits dans un premier temps à identifier les produits formés lors de l'incinération de l'acétate d'éthyle, et à vérifier la non consommation de ce solvant dans nos conditions de préchauffage.

II.1. Identification des produits formés

L'identification des composés organiques formés lors de l'oxydation de l'acétate d'éthyle a été réalisée par GC/MS. L'analyse a été effectuée avec les condensats des gaz brûlés à 550 °C pendant 2,5 secondes. La concentration initiale en solvant a été 0,5 %. Les identifications ont été confirmées par injection de composés de référence et comparaison des temps de rétention.

Les composés suivants ont été identifiés :

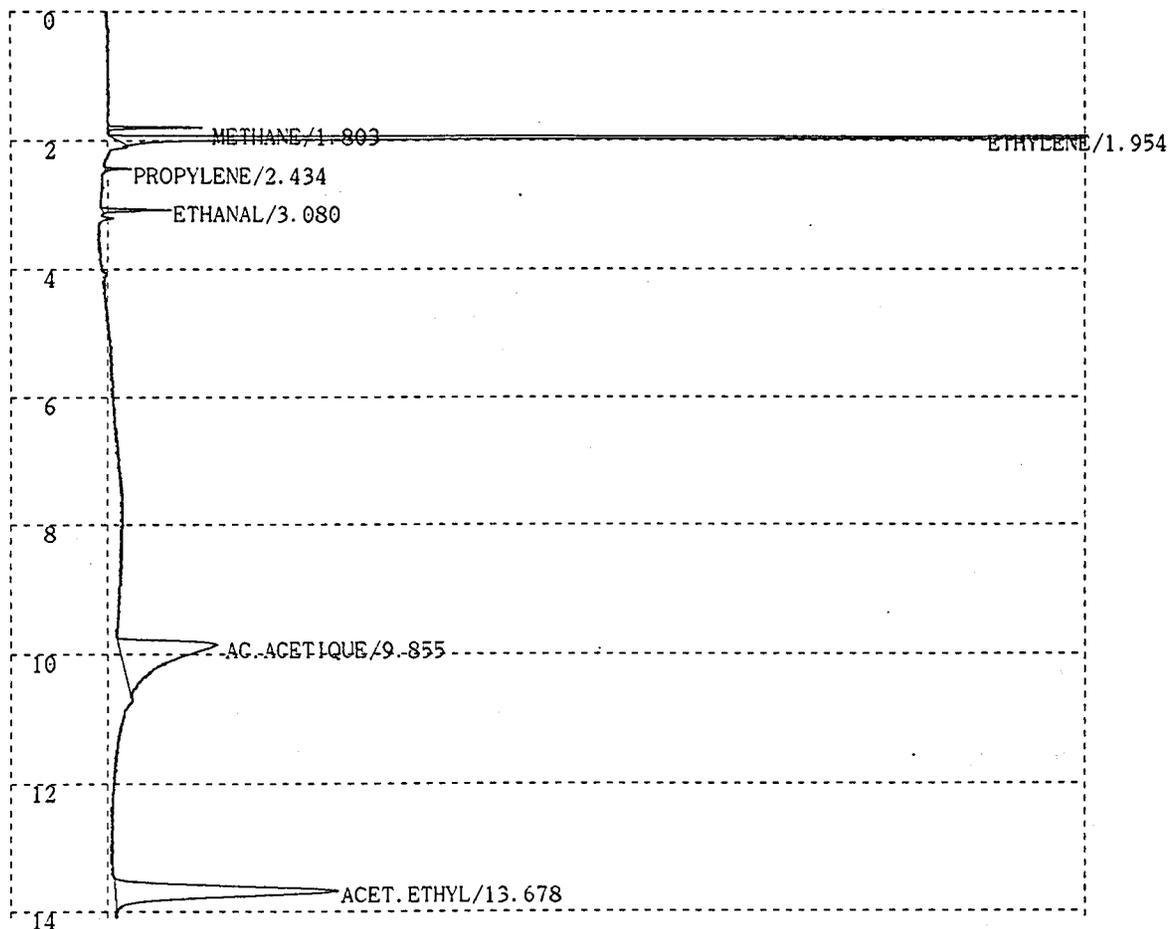
- le méthane,
- l'éthylène,
- le propylène,
- l'acétaldéhyde
- le méthanol,
- l'éthanol,
- l'acide formique,
- l'acide acétique.

Quelques pics correspondant à des produits très minoritaires n'ont pu être identifiés avec certitude. La figure VII.1 montre un exemple de bulletin d'analyse chromatographique.

C-R4A CHROMATOPAC CH=1 REPORT No.=9 CHROMATOGRAM=2:ACE551.C26 92/01/13 17:24:41

Analysis File : MIKL

INCINERATION DE L'ACETATE D'ETHYL



** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.803	158	94	1	1	1.3829	METHANE
	2	1.954	6489	3803	2	2	56.6509	ETHYLENE
	3	2.434	49	28	3	3	0.4234	PROPYLENE
	4	3.08	164	71	4	4	1.4274	ETHANAL
	5	9.855	2063	99	5	5	18.0094	AC. ACETIQUE
	6	13.678	2532	227	6	6	22.1058	ACET. ETHYL
TOTAL			11454	4322			100	

Figure VII.1. : Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés d'acétate d'éthyle (550 °C, temps de séjour 2,5 sec.). Séparation réalisée sur colonne PorapLOT Q, 25 mètres x 0,53 mm, e = 20 µm, en isotherme 150 °C, détecteur FID.

II.2. Consommation du solvant dans le préchauffage

Comme dans le cas de la méthyl éthyl cétone, les gaz sortant du préchauffage ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par les différents analyseurs. L'absence de monoxyde de carbone et les quantités très faibles d'hydrocarbures observées (méthane et éthylène, représentant moins de 1 % du carbone), pour les temps de séjour étudiés, montrent que l'acétate d'éthyle n'est pas consommé de façon appréciable dans le préchauffage. L'analyseur de CO₂ indique par ailleurs une valeur non significative de la concentration en dioxyde de carbone (concentration lue inférieure ou égale à la concentration moyenne du CO₂ dans l'air).

III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES

L'étude a été effectuée pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et des températures de 500, 550, 600, 650, 700 et 750 °C. La concentration initiale en acétate d'éthyle a été de 0,5 % volumique. Par ailleurs, pour estimer l'influence de la concentration initiale sur la vitesse d'oxydation, l'incinération de l'acétate d'éthyle a été étudiée à 550 °C pour une concentration initiale de 0,25 %.

Les évolutions de concentrations des diverses espèces sont représentées sur la figure VII.2. Les résultats sont par ailleurs présentés sous forme tabulaire à l'annexe IV.

IV. DISCUSSION

IV.1. Commentaire des profils de concentrations

L'examen des profils de concentration des diverses espèces intermédiaires et finales nous a conduit à faire les remarques suivantes :

- l'acétate d'éthyle semble beaucoup plus facile à détruire que la méthyl éthyl cétone : la disparition de l'ester à 500 °C dépasse 35 % pour un temps de séjour de 3 secondes. Cette consommation est supérieure à 80 % à 550 °C (temps de séjour 3 secondes). La disparition totale du solvant est observée dès 600 °C. La disparition de l'acétate d'éthyle se fait au profit d'autres espèces hydrocarbonées, comme le montrent les évolutions du signal de l'analyseur d'hydrocarbures totaux. On observe en effet une diminution très lente du signal de cet appareil pour des températures de 500 et 550 °C. Au contraire, la chute du signal devient importante à 600 °C, traduisant une consommation importante des espèces hydrocarbonées intermédiaires formées par l'oxydation de l'acétate d'éthyle et leur transformation en monoxyde de carbone.

- les premiers composés formés sont l'acétaldéhyde, l'acide acétique et l'éthylène. Les deux premiers composés ont conservés la structure de base de la molécule, à savoir sa fonction carbonyle. Dans l'étude de l'oxydation de l'acétate d'isopropyle, Hoare et Kamil [1970] ont identifié l'acide acétique et le propylène. Par similitude, l'éthylène est donc issu de la dégradation du groupement éthyle de la fonction ester. Les trois composés apparaissent cependant conjointement, et présentent à toutes les températures la même allure de profils de concentration. Le maximum de concentration de l'acétaldéhyde est observé à 550 °C. Ce produit étant relativement peu stable, il est plus rapidement dégradé que l'acide acétique et l'éthylène. La présence d'éthylène

confirme la présence attendue de radicaux éthyle dans le milieu réactionnel. La figure VII.3 montre les contributions des diverses espèces au bilan carbone à 550 °C pour un temps de séjour de 3 secondes :

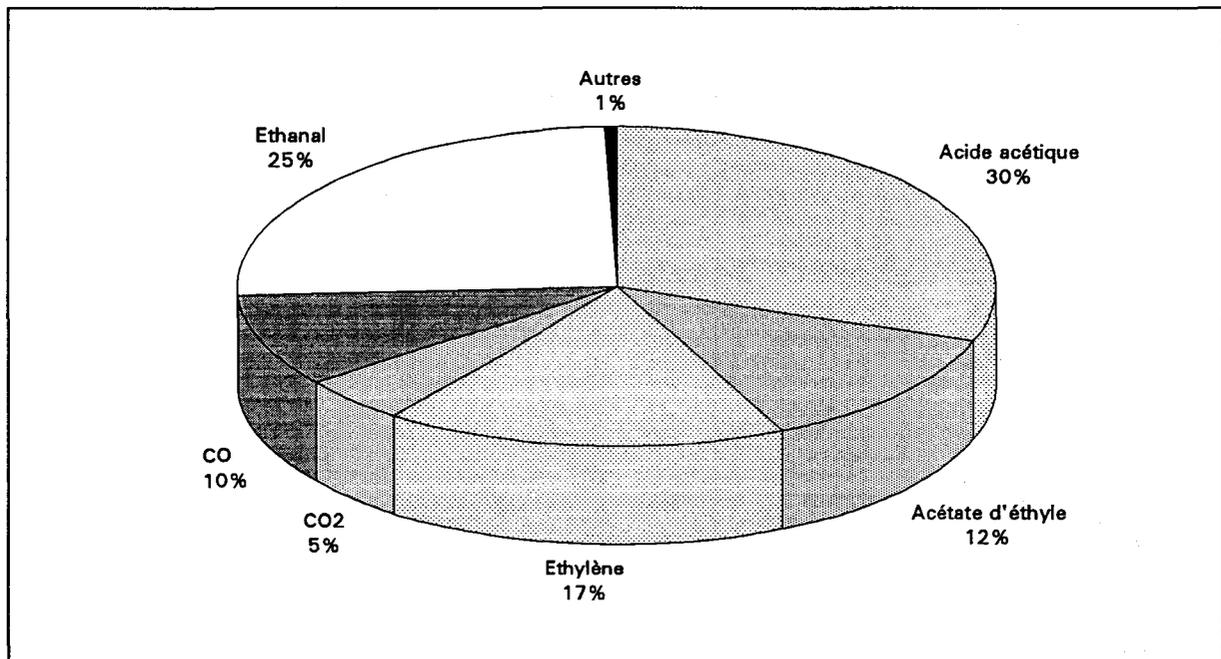


Figure VII.3. : contribution des diverses espèces au bilan carbone à 550 °C pour un temps de séjour de 3 secondes

- le méthane a été détecté pour des températures comprises entre 550 et 650 °C. L'observation de ce composé traduit la présence de radical méthyle dans le milieu réactionnel.

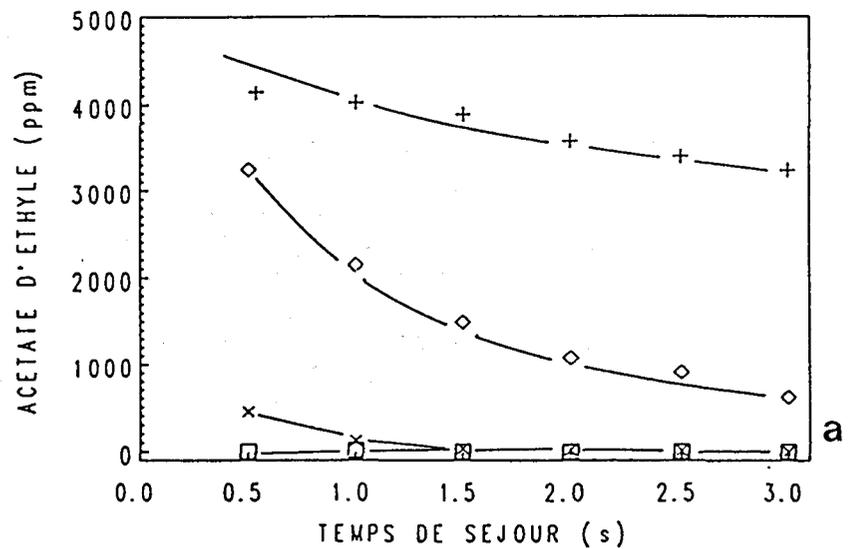
- on observe une augmentation importante de la concentration en monoxyde de carbone à 600 °C, en particulier pour des temps de séjour compris entre 0,5 et 1 seconde. Comme le montre la figure VII.2, cette apparition de CO est concomitante avec la chute du signal hydrocarbures totaux et des concentrations de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique et de l'éthylène. Le profil de concentration du monoxyde de carbone à 600 °C est donc expliqué par l'oxydation de composés hydrocarbonés.

- la concentration du dioxyde de carbone augmente en fonction de la température et du temps de séjour. On observe cependant une production importante de dioxyde de carbone à 600 °C qui ne peut être issu de l'oxydation de monoxyde de carbone. CO₂ est donc formé en parties par des processus de pyrolyse de l'acétate d'éthyle ou de l'acide acétique.

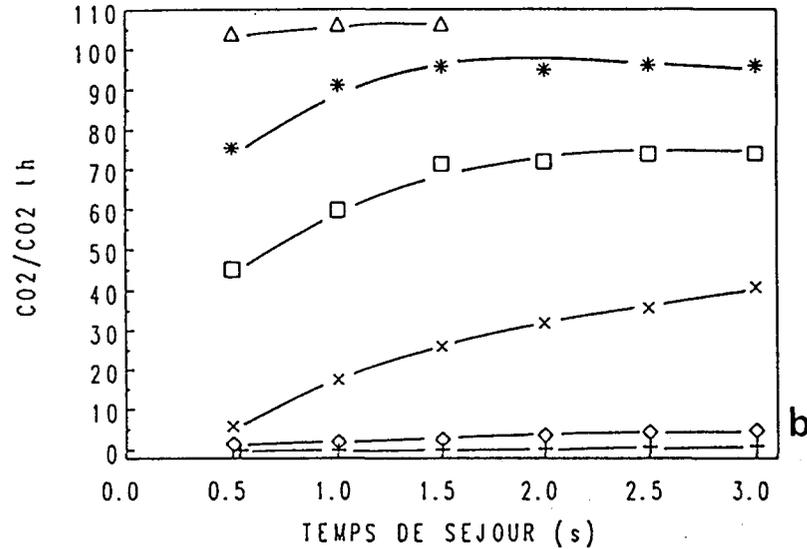
IV.2. Mécanisme proposé

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'oxydation thermique de l'acétate d'éthyle. Ceux-ci permettent d'expliquer la formation des composés obtenus à une température de flamme froide mais ne semblent pas adaptés à nos températures de travail. A partir de nos résultats expérimentaux, nous proposons le mécanisme de haute température suivant.

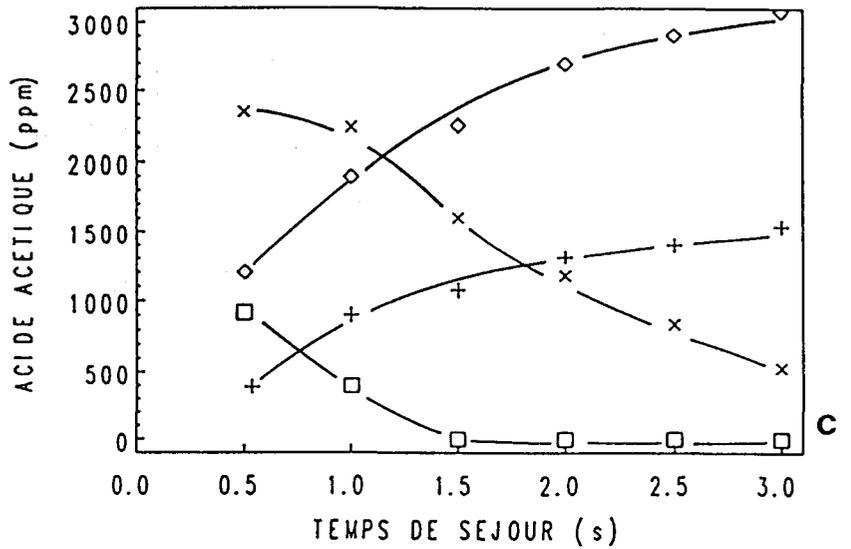
EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ACETATE D'ETHYLE



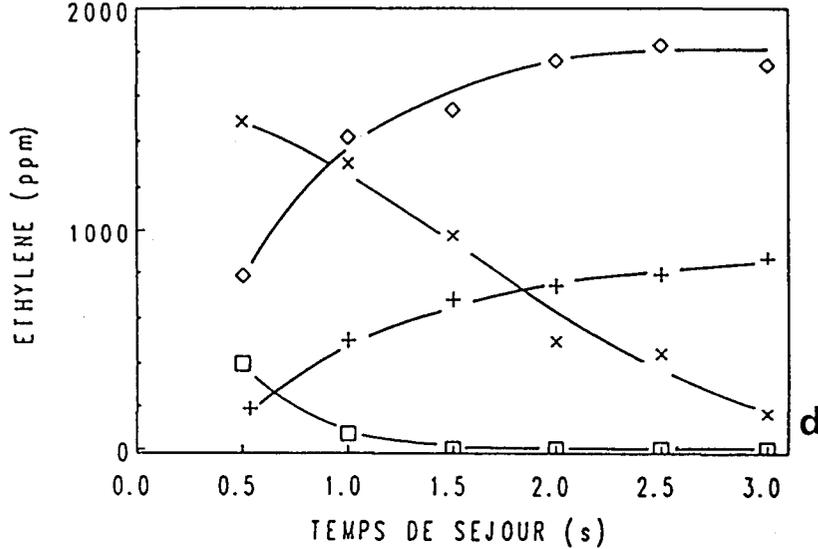
EVOLUTION DU RAPPORT CO2/CO2 THEORIQUE



EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE ACETIQUE



EVOLUTION DE LA COCENTRATION EN ETHYLENE



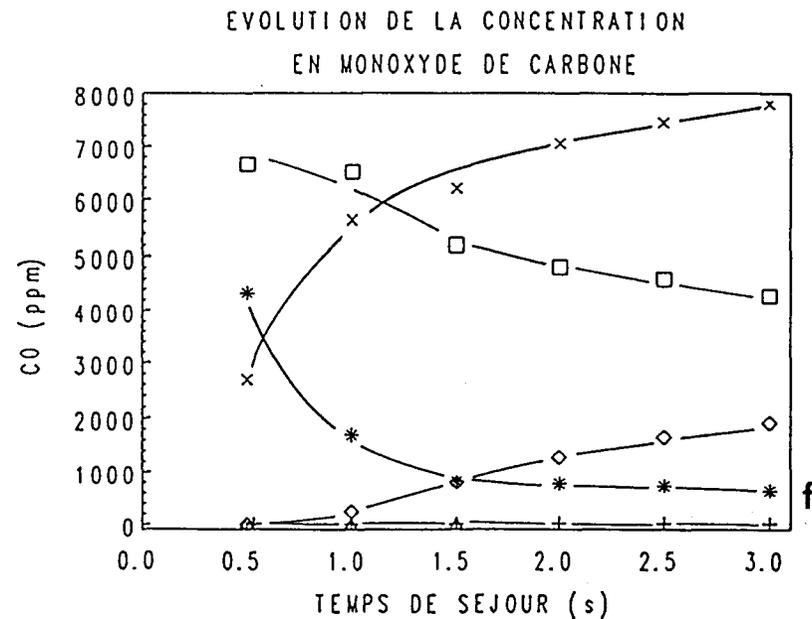
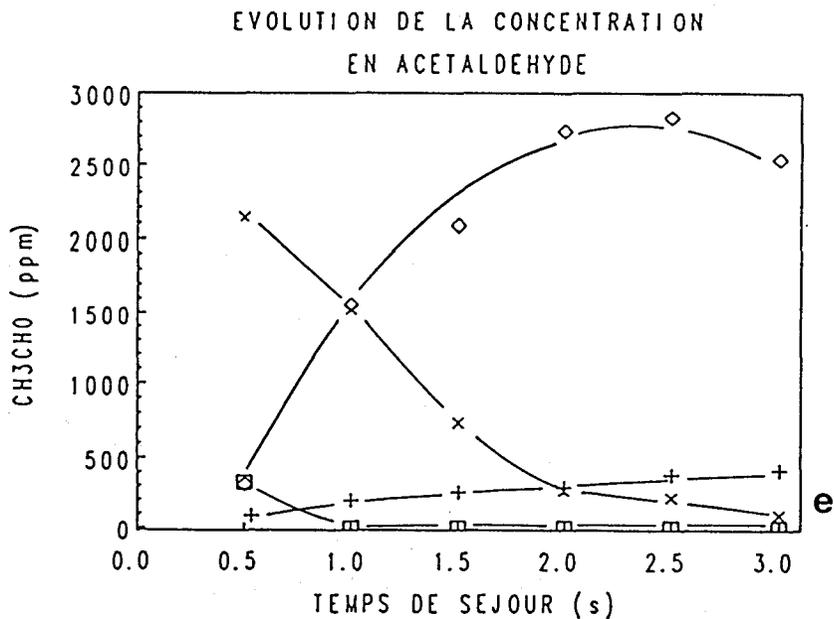
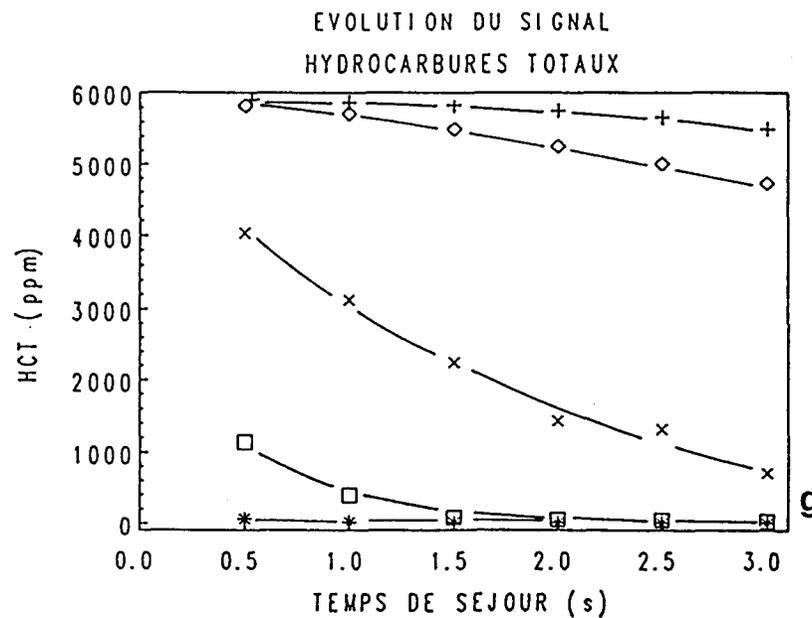


Figure VII.2. : Profils de concentration des diverses espèces formées dans l'incinération d'un mélange 0,5 % acétate d'éthyle / air.
 a : acétate d'éthyle, b : rapport CO₂/CO_{2th}, c : acide acétique, d : éthylène, e : acétaldéhyde, f : monoxyde de carbone, g : signal hydrocarbures totaux.
 Températures : + : 500 °C, ◇ : 550 °C, x : 600 °C, □ : 650 °C, * : 700 °C, Δ : 750 °C



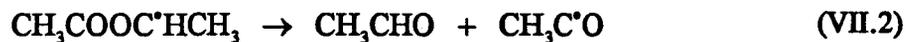
IV.2.1. Dégradation de l'acétate d'éthyle

La dégradation de l'acétate d'éthyle conduit principalement à l'acide acétique, à l'éthylène et à l'acétaldéhyde. Pour expliquer la formation de ces intermédiaires, on peut envisager trois types de réactions : la pyrolyse (rupture de liaisons C-C ou C-O), l'abstraction d'un atome d'hydrogène, et le passage par un intermédiaire à 6 centres.

• Abstraction d'un atome d'hydrogène :

- l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le groupement méthyle en α du groupement carbonyle conduit à la formation d'un radical $\cdot\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Celui ci peut après réarrangement donner l'éthylène et un radical $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$.

- l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le carbone secondaire du groupement éthyle conduit à la formation d'acétaldéhyde selon les réactions :



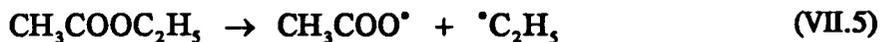
- l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le carbone primaire du groupement éthyle conduit à la formation d'éthylène selon les réactions :



L'énergie d'une liaison C-H est plus faible lorsqu'il s'agit d'un carbone secondaire, que lorsque le carbone est primaire. La rupture de la liaison C-H sur le carbone secondaire est donc thermodynamiquement favorisée. Il faut cependant noter qu'en termes de probabilités, la réaction d'un radical X avec un atome d'hydrogène est trois fois plus probable sur un carbone primaire que sur un carbone secondaire, dans le cas de l'acétate d'éthyle, en raison des nombres respectifs d'atomes d'hydrogène portés par les carbones primaires et le carbone secondaire.

• Pyrolyse de la molécule

La dégradation par pyrolyse de l'acétate d'éthyle peut à priori avoir lieu par rupture de n'importe quelle liaison C-C ou C-O. Les liaisons C-C sont cependant plus solides que les liaisons C-O. En conséquence, la pyrolyse a lieu principalement de chaque côté de l'atome d'oxygène de la fonction ester :



Les énergies des liaisons rompues dans les réactions VII.5 et VII.6 sont rapportées dans le tableau suivant :

Liaison	Energie de liaison (kcal / mol)
$\text{CH}_3\text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$	- 85,9
$\text{CH}_3\text{CO} - \text{OC}_2\text{H}_5$	- 96,2

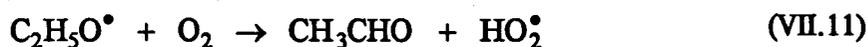
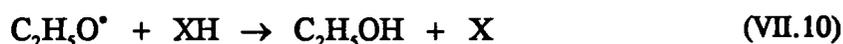
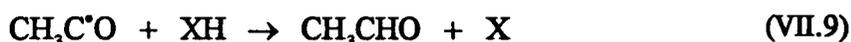
Tableau VII.1. : Energie des liaisons C-O dans l'acétate d'éthyle
(calculées à 298 K d'après Benson, Handbook)

L'examen de ce tableau montre que la réaction VII.5 est thermodynamiquement favorisée par rapport à la réaction VII.6.

Les radicaux $\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$ et $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$ donnent par la suite l'acide acétique et l'éthylène selon les réactions :



Les radicaux $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{O}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\bullet$ donnent naissance à l'acétaldéhyde et à l'éthanol :



Les enthalpies des réactions VII.10 et VII.11 sont données dans le tableau suivant (pour évaluer l'enthalpie de la réaction VII.10, nous avons pris $\text{X} = \text{CH}_3$:

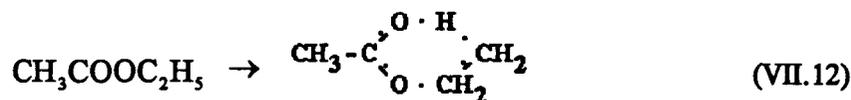
Réaction	Enthalpie de réaction (kcal / mol)
$C_2H_5O^{\bullet} + CH_4 \rightarrow C_2H_5OH + CH_3^{\bullet}$	0,9
$C_2H_5O^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2^{\bullet}$	- 33,2

Tableau VII.2. : Enthalpies de réactions mettant en jeu C_2H_5O
(calculées à 298 K d'après Baulch et McMillen)

La différence considérable d'enthalpie de réaction entre ces deux réactions explique que l'on n'ait pas détecté d'éthanol, sa formation étant thermodynamiquement défavorisée par rapport à celle de l'acétaldéhyde. De plus la concentration en dioxygène est largement excédentaire par rapport à toutes les autres espèces donneurs d'hydrogène du milieu.

• *Intermédiaire à 6 centres*

Une troisième voie peut expliquer la transformation de l'acétate d'éthyle en acide acétique et en éthylène. Ce schéma réactionnel met en jeu un intermédiaire cyclique à 6 centres comme le montrent les réactions suivantes :



Nos résultats expérimentaux ne nous permettent pas de discerner quel schéma réactionnel est majoritaire.

IV.2.2. Dégradation de l'acide acétique

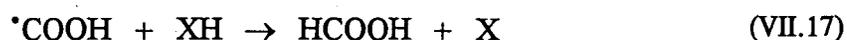
La dégradation de l'acide acétique semble être pour l'essentiel due à la pyrolyse. On observe en effet une production importante de dioxyde de carbone concomitante à la destruction de l'acide. Elle peut être expliquée par les réactions suivantes :





Le radical méthyle est à l'origine de la production du méthane et de ses produits d'oxydation : le méthanol, le formaldéhyde et l'acide formique.

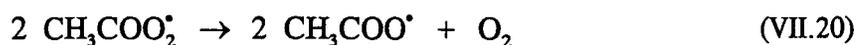
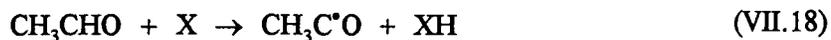
L'acide formique ayant été détecté, il est également possible que la dégradation de l'acide acétique se fasse par pyrolyse selon les réactions :



IV.2.3. Dégradation de l'acétaldéhyde

La dégradation de l'acétaldéhyde peut s'opérer par diverses voies :

- *oxydation* : elle permet la production d'acide acétique par oxydation de la fonction aldéhyde en fonction acide selon le mécanisme :



- *pyrolyse* : elle conduit à des radicaux $\bullet\text{CH}_3$ et $\text{HC}^\bullet\text{O}$. L'oxydation de ces composés a été étudiée par divers auteurs. La présence d'acide formique peut également être expliquée par l'oxydation du radical formyle $\text{HC}^\bullet\text{O}$.

La figure VII.4. résume le mécanisme proposé pour l'oxydation de haute température de l'acétate d'éthyle.

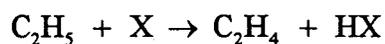
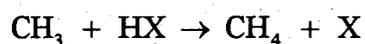
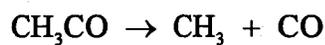
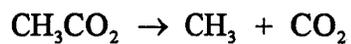
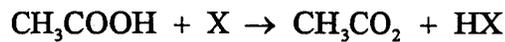
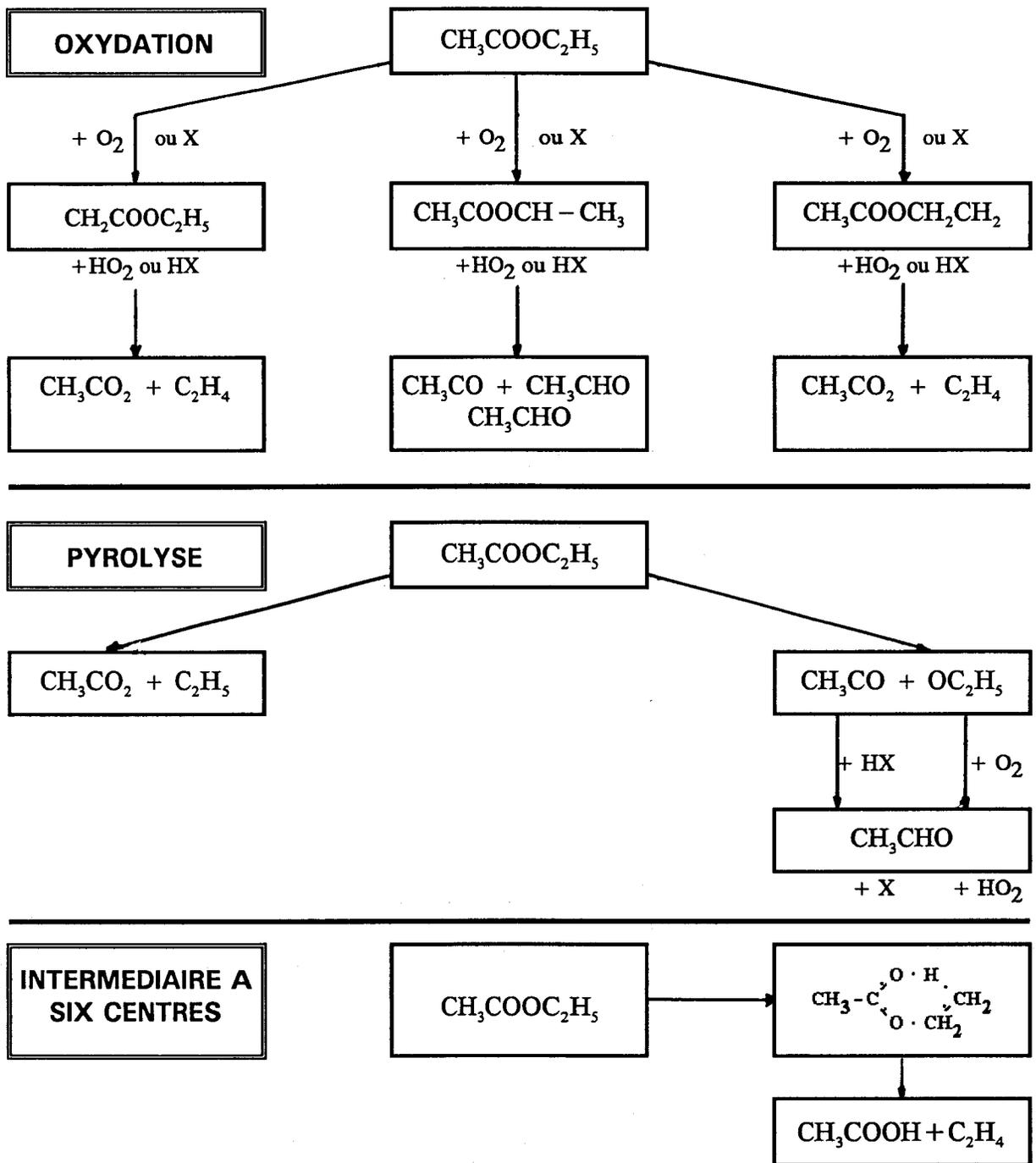


Figure VIII.4. : schéma réactionnel proposé pour la formation des produits organiques issus de la dégradation de haute température de l'acétate d'éthyle.

IV.2.4. Conditions optimales d'incinération

Le tableau suivant résume les conditions optimales d'incinération d'un mélange 0,5 % acétate d'éthyle / air (disparition complète du monoxyde de carbone) :

Température (°C)	Temps de séjour (s)
800	0,5
750	1

Tableau VII.3. : Conditions paramétriques (température et temps de séjour) optimales d'incinération d'un mélange 0,5 % acétate d'éthyle / air

La figure VII.5. met en évidence les domaines du plan temps de séjour / température pour lesquels on observe la disparition de l'acétate d'éthyle, la disparition des composés organiques, et la disparition du monoxyde de carbone.

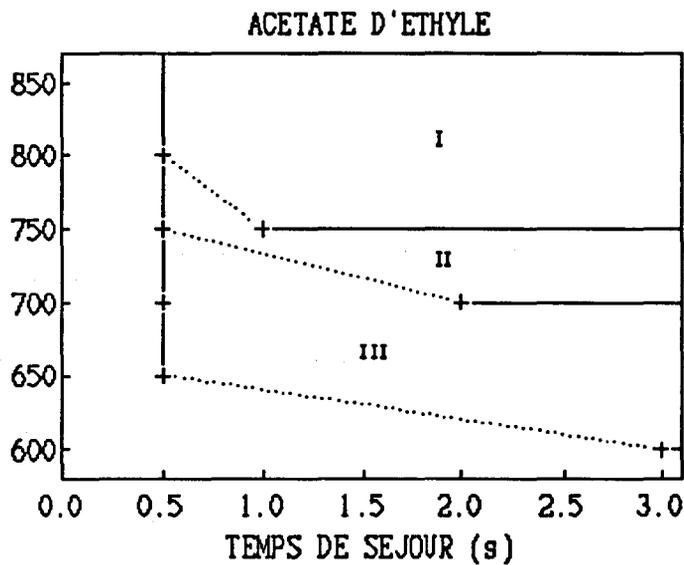


Figure VII.5. : Incinération d'un mélange 0,5 % acétate d'éthyle / air.
 Absence du monoxyde de carbone et transformation totale du carbone en CO₂ : domaine I;
 absence de composés organiques : domaines I et II;
 absence d'acétate d'éthyle : domaines I, II et III.

V. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

L'étude de l'incinération de l'acétate d'éthyle a été réalisée à 550 °C (température où le taux de réaction est important) pour des concentrations initiales de 0,25 et 0,5 % en volume de solvant dans l'air. La figure VII.6 représente les profils de concentration en acétate d'éthyle et en dioxyde de carbone normalisés. On observe que la vitesse de disparition de l'acétate d'éthyle n'est pas significativement différente pour les deux concentrations initiales. Ce résultat signifierait sur le plan cinétique que la vitesse de dégradation thermique de l'acétate d'éthyle admettrait un ordre très faible, voisin de zéro. Ne connaissant pas de système présentant en phase gazeuse un tel comportement, il serait utile de conforter ce fait expérimental par de nouvelles expériences. Par contre, comme on peut s'y attendre, la vitesse de production du dioxyde de carbone augmente quand la concentration initiale de l'acétate d'éthyle passe de 0,25 à 0,5 %.

VI. CONCLUSION

La dégradation thermique de l'acétate d'éthyle conduit à trois produits primaires principaux : l'acide acétique, l'éthylène et l'acétaldéhyde. Par ailleurs, nous avons identifié le méthane, le propylène, le méthanol, l'éthanol et l'acide formique. Les composés majoritaires ont été dosés par chromatographie gazeuse.

La formation de tous les produits majoritaires a pu être expliquée qualitativement.

L'incinération de l'acétate d'éthyle a été étudiée pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et pour des températures allant de 500 à 750 °C.

Nous avons observé la disparition du solvant initial à 600 °C pour un temps de séjour de 3 secondes, et à 650 °C, pour un temps de séjour de 0,5 seconde. Une température minimale de 700 °C et un temps de séjour de 2 secondes sont nécessaires pour obtenir la disparition des composés organiques. La transformation totale du solvant en dioxyde de carbone est obtenue à 750 °C, 1 seconde ou à 800 °C, 0,5 seconde.

L'étude de l'influence de la concentration initiale en solvant réalisée pour deux concentrations (0,25 et 0,5 %), a montré que la vitesse de disparition de l'acétate d'éthyle ne paraissait pas significativement influencée par la concentration initiale. Ce fait mériterait d'être confirmé par de nouvelles expériences.

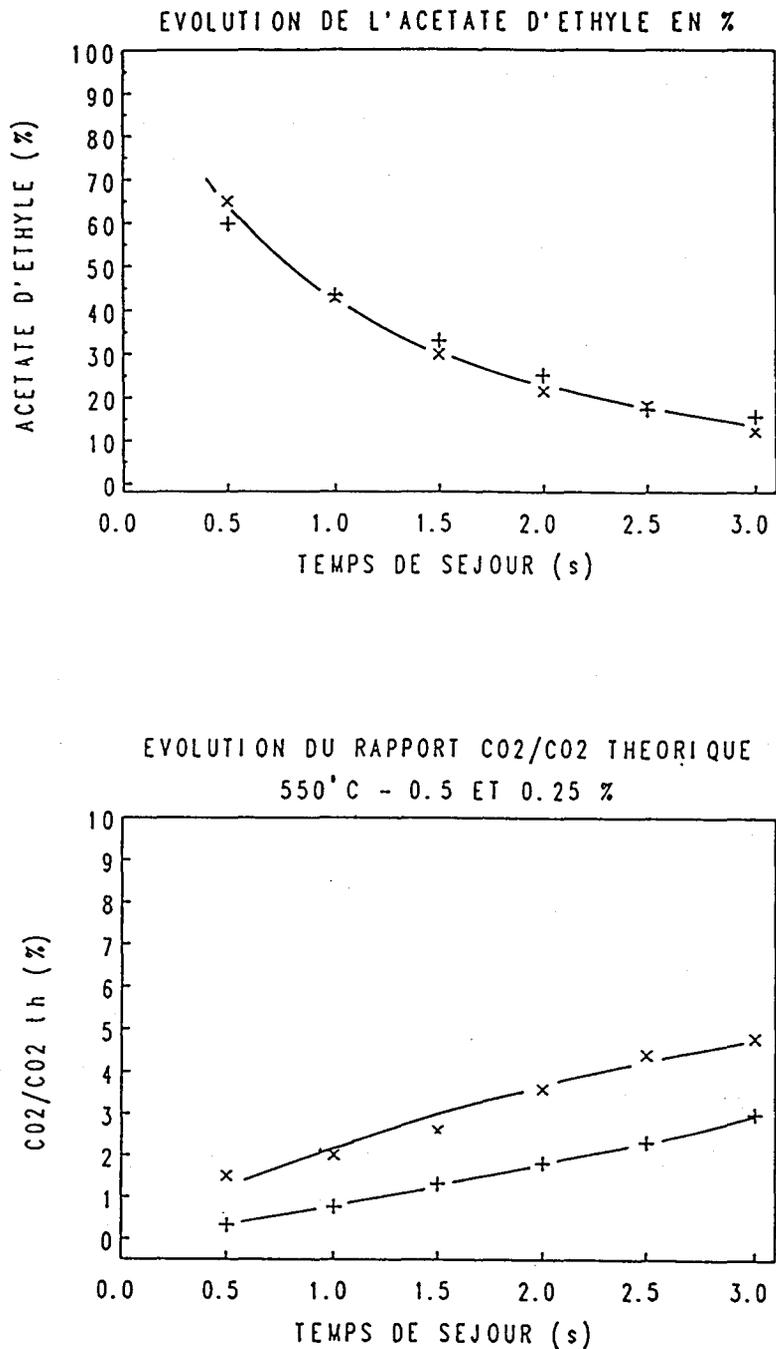


Figure VII.6. : Effet de la concentration initiale sur la dégradation de l'acétate d'éthyle à 550 °C.
 a : disparition de l'acétate d'éthyle; b : production de dioxyde de carbone.
 Concentration initiales : + : 0,25 %; x : 0,5 %.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

Abbott S.G., Denton M.F., *Catalytic combustion of solvent vapours from adhesives*, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol 12, n°3, 1992, pages 211-213

Baulch et col, J. Phys. Chem Ref. Data, vol 13, n°4, 1984, pages 1376-1378

Benson S.W., *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of Thermochemical*, John Wiley, New York, 1976

Fish A., Waris A., *Gaseous Oxidation of Aliphatic Esters. Part I. Slow Combustion of Ethyl Acetate*, Journal of the Chemical Society, n°874, 1962, pages 4513-4517

Fish A., Waris A., *Gaseous Oxidation of Aliphatic Esters. Part II. Comparative Studies and General Mechanism*, Journal of the Chemical Society, n°153, 1963, pages 820-826

Handbook of Chemical and Physics, CRC Press, 71st Edition, 1990, pages 9.95-9.100

Hoare D.E., Li T.M., Walsh A.D., *Cool flames and molecular structure*, 11th Symposium (International) on Combustion, Berkeley, California, 1966, pages 879-887

Hoare D.E., Kamil M., *The Combustion of Ethyl Acetate, Methyl Propionate, and i-Propyl Acetate*, Combustion and Flame, vol 15, 1970, pages 61-70

Institut National de Recherche et de Sécurité, *Inflammabilité et explosivité des gaz, liquides et solides volatils usuels*, Cahiers de notes documentaires, n°63, 1971, pages 199-207

McMillen D.F., Golden D.M., *Hydrocarbon Bond Dissociation Energies*, Annual Review of Physical Chemistry, vol 33, 1982, pages 493-532

Salooja K.C., *Studies of Combustion Processes Leading to Ignition of Some Oxygen Derivatives of Hydrocarbons*, Combustion and Flame, vol 10, 1966, pages 11-21

Soreau S., Lერიკიერი Y., Kლაელი M., Louis F., Baillet C., Sawerysyn J.P., *L'incinération par chauffage électrique : une nouvelle technique de traitement thermique des effluents gazeux*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, vol 4, IU-18A.07

CHAPITRE VIII : INCINERATION DE L'ISOPROPANOL

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'oxydation de l'isopropanol ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) a été peu étudiée, et généralement aux basses températures. Pour étudier l'influence de rapport surface / volume du réacteur, Burgess et Cullis ont travaillé avec un mélange équimolaire isopropanol / oxygène à 420 °C dans un réacteur ouvert. Les principaux produits de dégradation identifiés sont les suivants : l'acétone, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le glyoxal (CHO)₂, le méthanol, les oxydes de carbone et des peroxydes. Dans une étude comparative de la réactivité des deux alcools en C₃, Cullis et Newitt proposent un mécanisme de formation pour l'acétone et l'acétaldéhyde.

Une étude générale sur l'épuration par traitement thermique d'atmosphères chargées de polluants organiques [Chevalier] indique que les alcools de C₁ à C₃ s'oxydent plus vite que les hydrocarbures correspondants, la place de la fonction alcool ayant pas ou peu d'importance sur la dégradation.

A notre connaissance, aucune étude de l'oxydation de l'isopropanol n'a été réalisée jusqu'à présent à haute température.

A titre indicatif, rappelons les grandeurs physico chimiques caractérisant la combustion de l'isopropanol [Institut National de Recherche et de Sécurité] :

- température d'autoinflammation : 398,9 °C
- limite inférieure d'inflammabilité (L.I.E.) : 2,0 %
- Enthalpie de combustion : $\Delta H_c = - 478,9 \text{ kcal / mol}$.

II. ETUDES PRELIMINAIRES

Nous avons été conduits dans un premier temps à trouver des conditions d'incinération stable, à identifier les produits formés lors de l'incinération de l'acétate d'éthyle, et à vérifier la non consommation de ce solvant dans nos conditions de préchauffage.

II.1. Choix de la concentration initiale

L'étude préliminaire réalisée à 600 °C avec un mélange de 0,5 % d'isopropanol dans l'air a mis en évidence une instabilité importante de la pression en sortie de réacteur et une non reproductibilité des concentrations des diverses espèces présentes. Cette instabilité, attribuée à l'intervention d'une flamme oscillante dans le réacteur, nous a conduit à diminuer la concentration initiale en solvant à 0,1 %.

II.2. Identification des produits formés

L'identification des produits organiques formés a été réalisée par comparaison des temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse pour les hydrocarbures légers et l'acétaldéhyde et par GC/MS pour les autres composés.

Comme le montre la figure VIII.1, les principaux produits observés sont :

- le méthane (*)
- l'éthylène (*)
- le propylène (*)
- l'acétaldéhyde (*)
- l'acétone (*)
- l'isopropanol (*)

Par ailleurs, on a observé des traces :

- d'éthane
- d'alcool allylique
- de méthyl éthyl cétone
- de méthyl isopropyl cétone

Les produits majoritaires (*) ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse.

II.3. Consommation du solvant dans le préchauffage

L'absence de composés organiques autres que l'isopropanol et de monoxyde de carbone en sortie de préchauffage pour tous les temps de séjour étudiés montre que l'isopropanol n'est pas consommé dans nos conditions opératoires. L'analyseur de CO₂ indique par ailleurs une valeur non significative de la concentration en dioxyde de carbone (concentration lue inférieure ou égale à la concentration moyenne du CO₂ dans l'air).

C-R4A CHROMATOPAC CH=1 REPORT No.=23 CHROMATOGRAM=2:ISP601.C47 92/05/20 16:38:08

** CALCULATION REPORT **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	1.871	605	314		1	4.713	METHANE
	2	2.03	799	403	V	2	6.2287	ETHYLENE
	3	2.532	2404	1138		4	18.7312	PROPYLENE
	4	3.228	373	144		5	2.9043	ETHANAL
	5	6.122	4286	890		6	33.3978	ACETONE
	6	6.65	4366	611		7	34.0251	ISOPROPANOL
TOTAL			12833	3500			100	

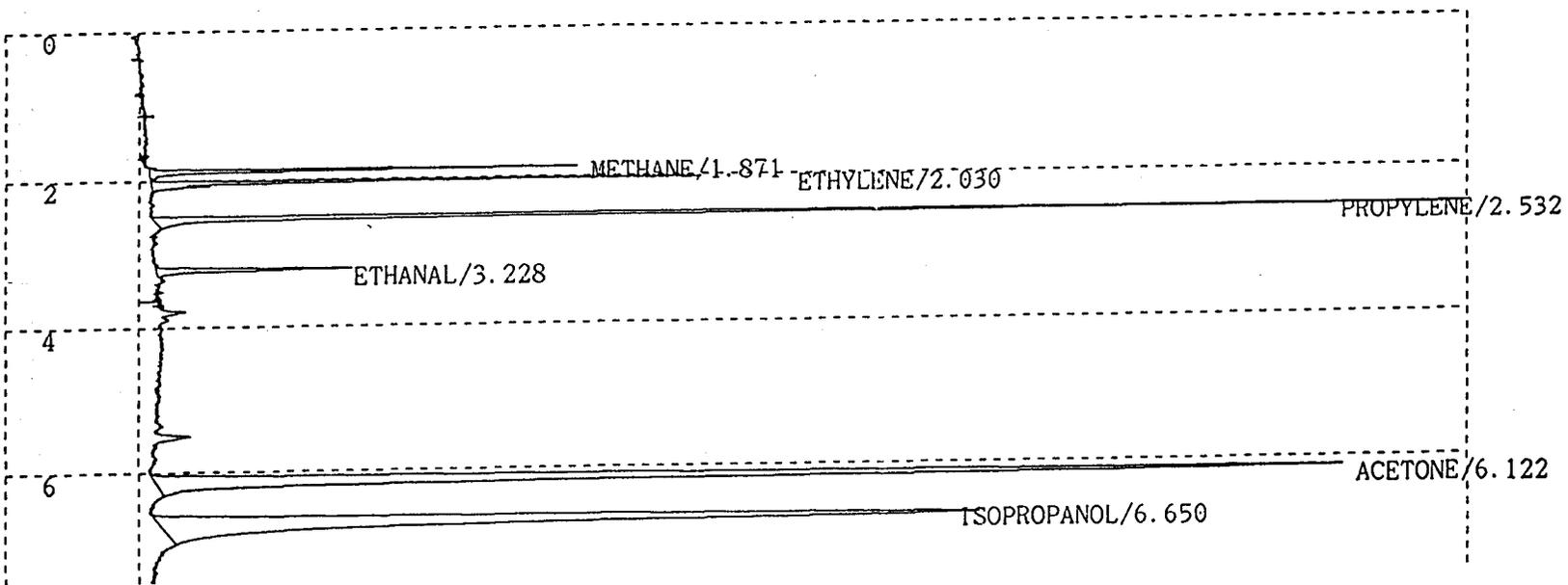


Figure VIII.1. : Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés de l'isopropanol (600 °C, temps de séjour 3 s). Séparation réalisée sur une colonne PorapLOT Q, 25 m x 0,53 mm, e = 20 µm, en isotherme 150 °C, détecteur FID.

III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES

L'étude a été menée pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et pour des températures de 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950 °C. La concentration initiale en isopropanol a été de 0,1 % volumique.

Les figures VIII.2a à VIII.2c présentent l'évolution des concentrations des diverses espèces en fonction du temps de séjour et de la température. Les résultats sont par ailleurs présentés sous forme tabulaire à l'annexe V.

IV. DISCUSSION

IV.1. Commentaire des profils de concentrations

L'examen des profils de concentrations des diverses espèces intermédiaires et finales nous a conduit à faire les remarques suivantes :

- la dégradation de l'isopropanol est importante à 600 °C, température minimale étudiée. Elle est totale à 700 °C pour un temps de séjour de deux secondes. L'évolution du signal de l'analyseur d'hydrocarbures totaux indique que l'isopropanol est consommé au profit d'autres espèces hydrocarbonées.

- l'acétone est le premier produit issu de l'oxydation de l'isopropanol. La présence attendue de ce composé dans les gaz brûlés résulte de l'oxydation ménagée de la fonction alcool en fonction cétone. Les processus de formation de l'acétone sont prépondérants lorsque la température est inférieure à 650 °C. Pour une température plus élevée, le maximum de concentration de l'acétone n'est pas observé et se produit donc pour un temps de séjour inférieur à 0,5 seconde.

- les trois hydrocarbures détectés (méthane, éthylène, propylène) restent toujours en faible concentration (inférieure à 70 ppm). Le propylène passe par un maximum à 600 °C, alors que le méthane et l'éthylène présentent leur maximum à 650 °C.

- la concentration du monoxyde de carbone augmente rapidement à 650 °C. La consommation concomitante de l'acétone laisse penser que la dégradation de l'acétone est principalement le fait de la pyrolyse. La transformation totale en dioxyde de carbone est atteinte à 800 °C.

IV.2. Mécanisme proposé

IV.2.1. Dégradation de l'isopropanol

Comme pour les deux autres solvants, la dégradation thermique de l'isopropanol dans le domaine des hautes températures met en jeu des processus relevant à la fois de la pyrolyse et de l'oxydation.

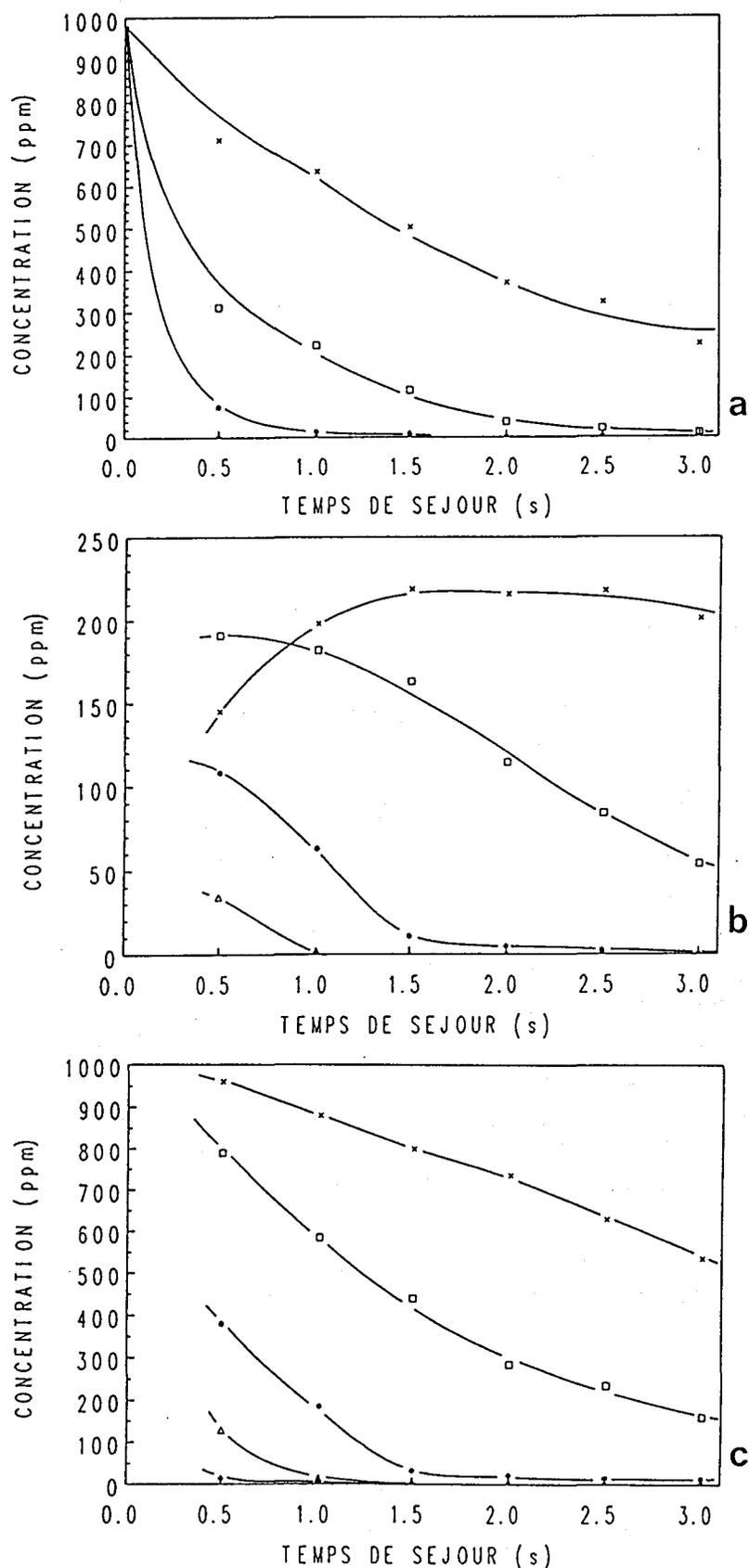


Figure VIII.2a. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération de l'isopropanol.
 a : isopropanol; b : acétone; c : signal hydrocarbures totaux
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C.

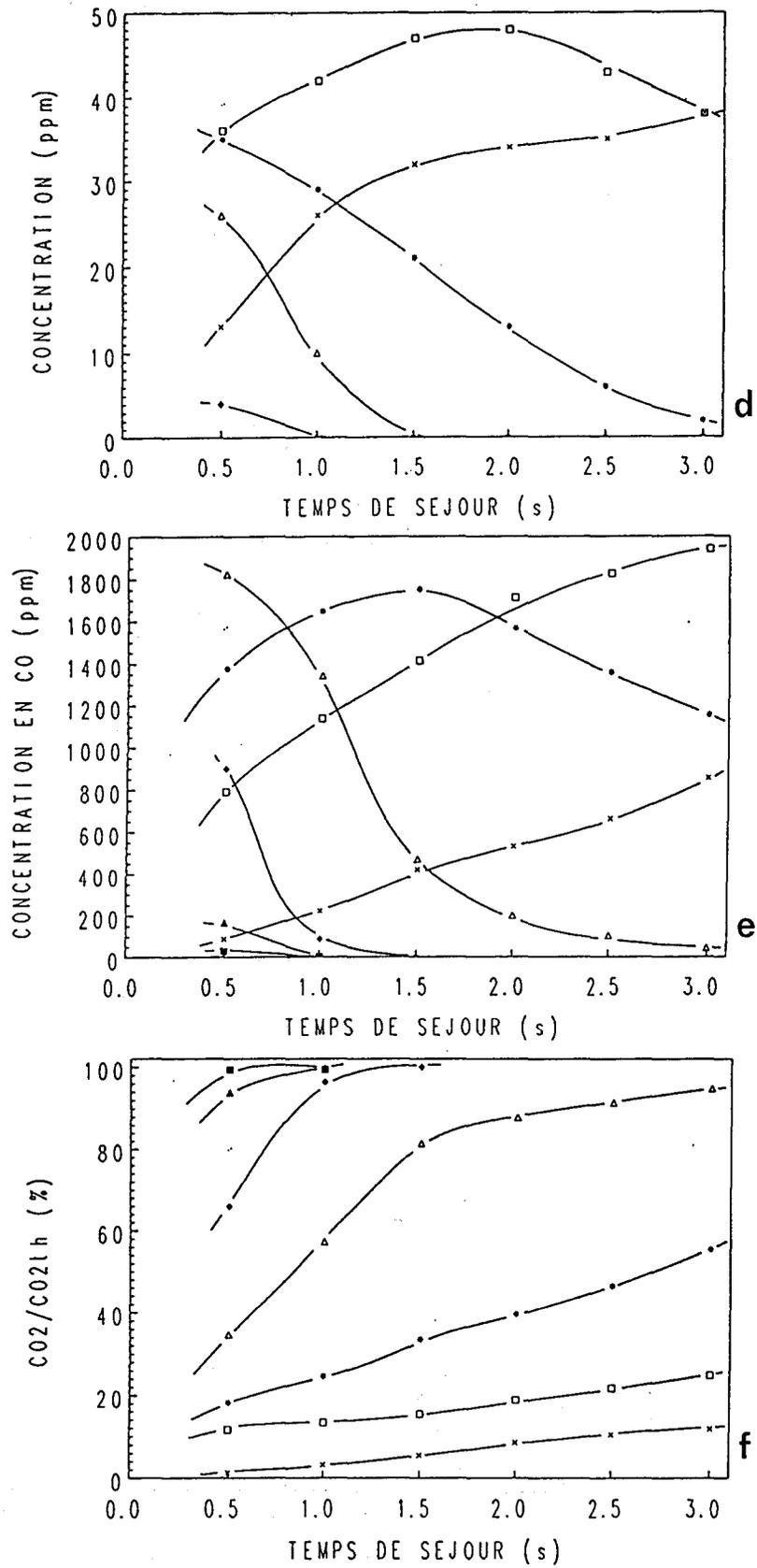


Figure VIII.2b. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération de l'isopropanol.
 d : méthane; e : CO; f : CO₂/ CO₂ th
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ♦ : 800 °C.

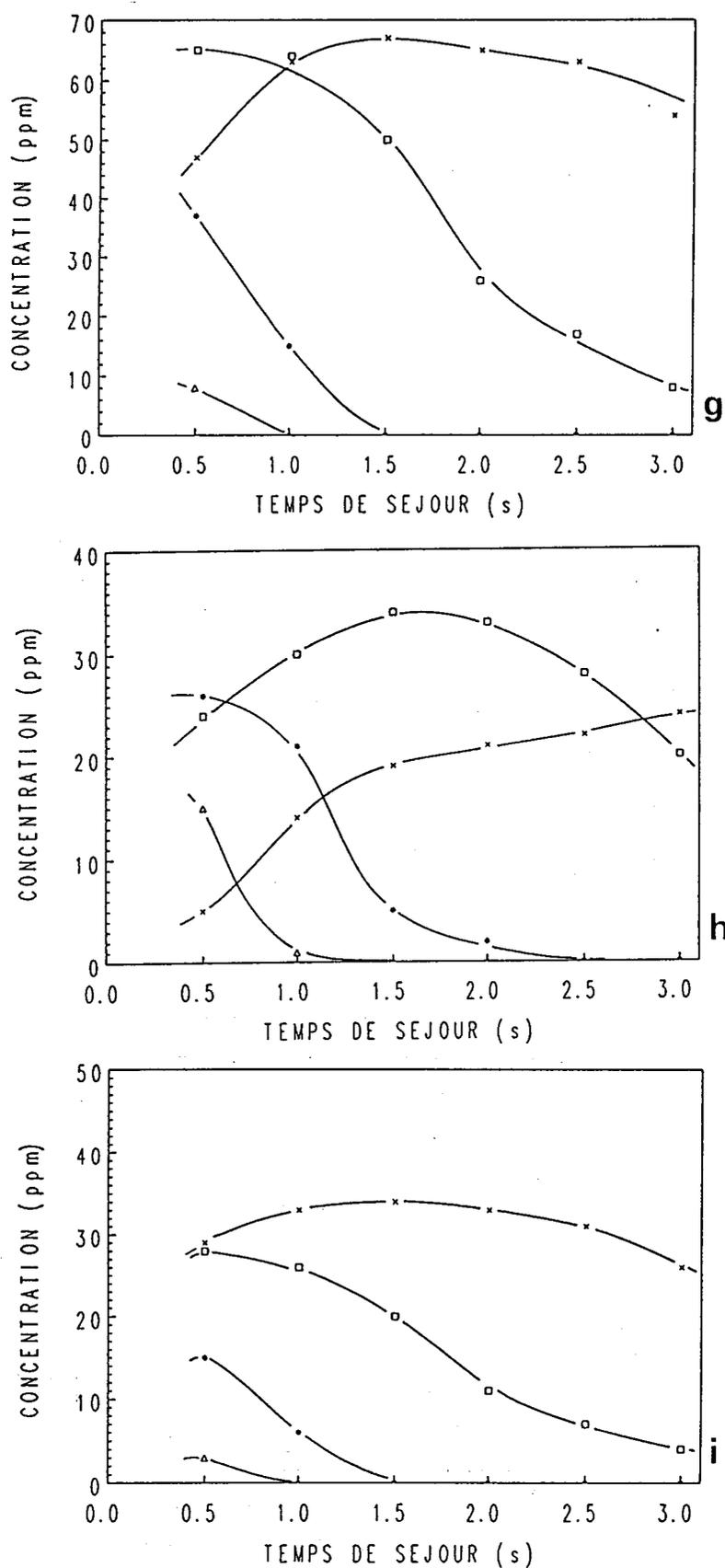


Figure VIII.2c : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération de l'isopropanol.
 g : propylène; h : éthylène; i : acétaldéhyde
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C.

• *Abstraction d'un atome d'hydrogène*

L'isopropanol possède trois types d'atomes d'hydrogène dont les énergies de liaison sont données dans le tableau suivant :

Liaison	Energie de la liaison (kcal / mol)
$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2 - \text{H}$	- 98,3*
$(\text{CH}_3)_2\text{COH} - \text{H}$	- 91
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{O} - \text{H}$	- 104,7

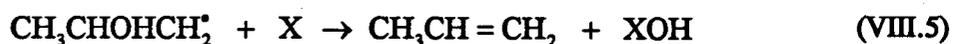
Tableau VIII.1. : Energies des liaisons C-H et O-H dans la molécule d'isopropanol (estimées à 298 K d'après McMillen, * : énergie dans le cas de l'acétone)

L'examen de ce tableau montre que l'atome d'hydrogène le plus stable est celui de la fonction alcool. L'hydrogène porté par le carbone central est thermodynamiquement le moins stable. L'attaque d'un radical X est cependant 6 fois plus probable sur les hydrogènes des groupements méthyle que sur les autres types d'hydrogène.

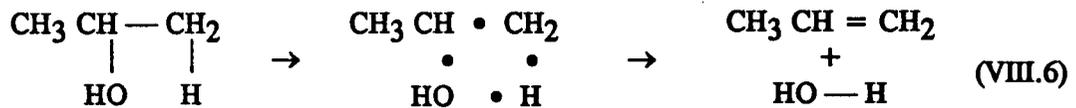
La première étape de la dégradation de l'isopropanol est majoritairement l'oxydation de la fonction alcool en fonction cétone. Celle ci a lieu par élimination successive de deux atomes d'hydrogène selon le mécanisme :



L'abstraction d'un hydrogène des groupements méthyle peut conduire à la formation de propylène et d'alcool allylique par élimination respectivement de deux atomes d'hydrogène et d'une molécule d'eau selon les réactions :



Notons que la déshydratation de l'isopropanol en propylène peut également passer par un intermédiaire à 4 centres :



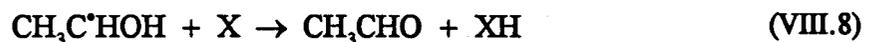
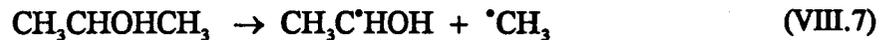
• *la pyrolyse*

Elle conduit à la rupture de la liaison C-O ou une rupture de liaison C-C. Les énergies de ces liaisons sont données dans le tableau suivant :

Liaison	Energie de liaison (kcal / mol)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OH}$	- 93,5
$\text{CH}_3\text{CHOH} - \text{CH}_3$	- 85,1

Tableau VIII.2. Energies de liaison C-O et C-C dans la molécule d'isopropanol
(calculées à 298 K d'après McMillen et Handbook)

L'examen de ce tableau montre que la rupture de la liaison C-C est favorisée par rapport à la rupture de la liaison C-O, d'autant plus que la molécule possède deux liaisons C-C pour une seule liaison C-O. La rupture d'une liaison C-C permet la production de l'acétaldéhyde selon les réactions :



IV.2.2. Dégradation de l'acétone

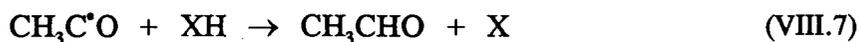
L'acétone peut être détruite principalement par deux voies : la pyrolyse de la molécule par cassure d'une liaison C-C ou l'arrachement d'un atome d'hydrogène.

• La rupture d'une liaison C-C conduit aux radicaux CH_3 et CH_3CO selon la réaction :



L'énergie de la liaison rompue dans la réaction VIII.9 est de - 81 kcal / mol, (valeur estimées d'après Benson à 298 K). Le radical méthyle est le précurseur du méthane et de ses

dérivés. L'autre radical permet la production d'acétaldéhyde par arrachement d'un atome d'hydrogène à un donneur quelconque XH :



La production importante de monoxyde de carbone dès 600 °C laisse penser qu'il n'est pas entièrement issu de l'oxydation du carbone, mais est produit directement par pyrolyse du radical CH_3CO selon la réaction :



- L'abstraction d'un atome d'hydrogène de l'acétone permet de créer un radical CH_3COCH_2 . La formation de la méthyl éthyl cétone (composé minoritaire) peut être expliquée à partir de la recombinaison du radical $\text{CH}_3\text{COC}^\bullet\text{H}_2$ avec un radical CH_3 .

Le schéma général de l'oxydation thermique de l'isopropanol est résumé à la figure VIII.3.

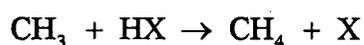
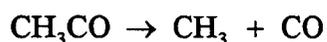
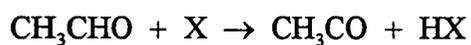
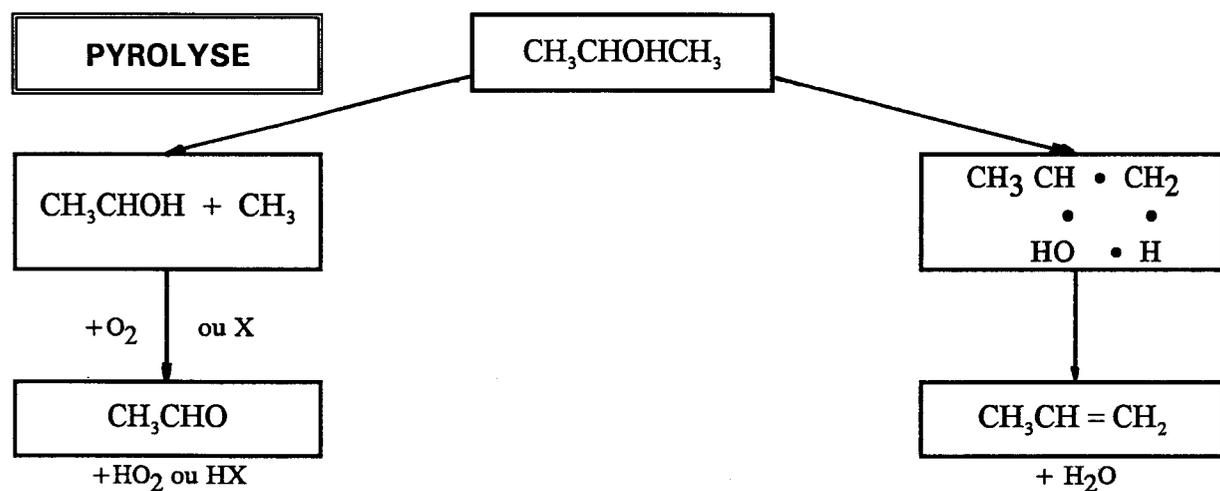
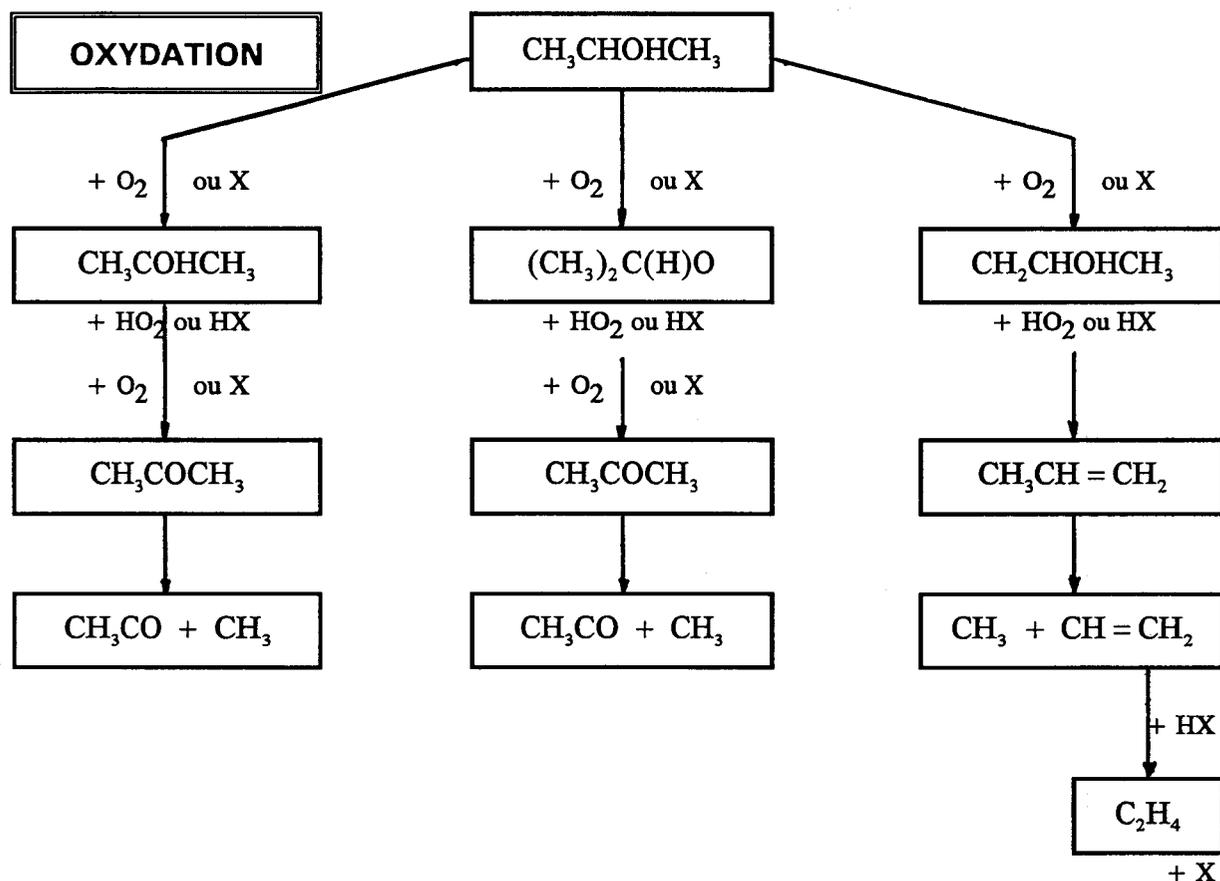


Figure VIII.3. : Schéma réactionnel proposé pour expliquer la formation des produits organiques majoritaires issus de la dégradation thermique de haute température de l'isopropanol

IV.3. Constante globale de décomposition thermique de l'isopropanol

On observe une bonne linéarité du logarithme de la concentration en isopropanol en fonction du temps de séjour comme le montre la figure VIII.4. La cinétique globale de disparition de l'isopropanol est donc du pseudo-premier ordre cinétique. La pente de la droite obtenue fournit la constante de vitesse du pseudo-premier ordre correspondante pour les différentes températures.

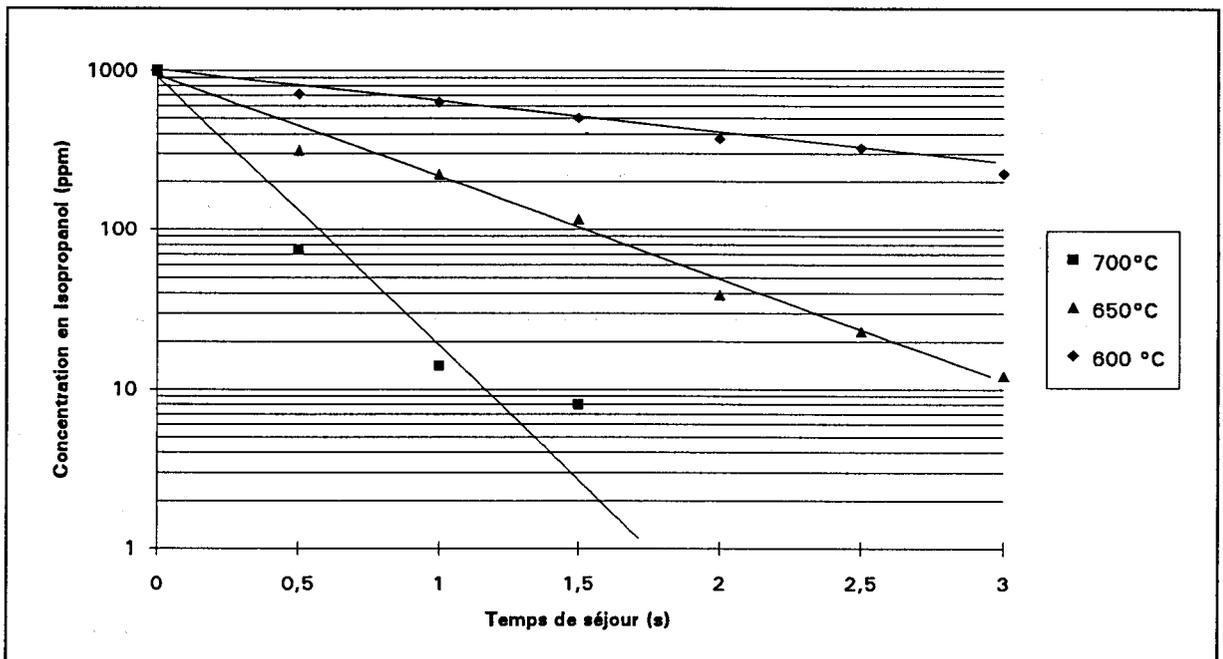


Figure VIII.4. : Concentration en isopropanol (ppm) en fonction du temps de séjour (s)

On constate que dans le domaine de température où la concentration de l'isopropanol demeure mesurable (600 à 700 °C), la constante de pseudo-premier ordre suit la loi d'Arrhénius. Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré exponentiel peuvent être calculées à partir de la droite $\ln k = f(1/T)$ représentée à la figure VIII.5. :

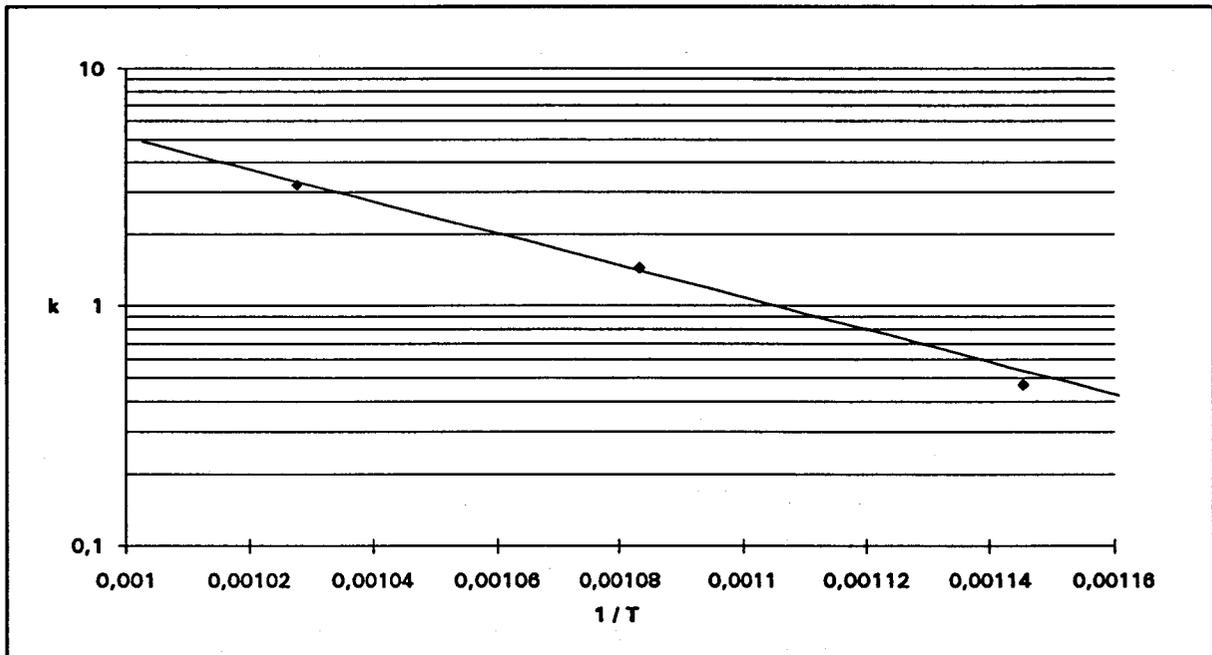


Figure VIII.5. : Détermination des paramètres d'Arrhénius de la constante de vitesse globale de dégradation thermique de l'isopropanol. Droite $\text{Ln}(k) = f(1/T)$

La constante de vitesse globale de l'oxydation de haute température de l'isopropanol est donnée par :

$$k = 10^{7,9 \pm 0,5} \exp\left(\frac{16000 \pm 1000}{T}\right) \text{ s}^{-1} \quad (\text{VIII.9})$$

Ce résultat n'a été obtenu qu'avec trois points (températures 600, 650 et 700 °C). Les valeurs déterminées des paramètres cinétiques ne sont donc qu'indicatives.

L'absence de données cinétiques de la littérature ne nous permet pas de comparer nos valeurs avec des valeurs déterminées dans d'autres conditions.

V. DETERMINATION DES LIMITES D'INCINERATION COMPLETE

L'étude de l'influence de la concentration initiale a été réalisée dans le but de connaître les limites du domaine de température et de temps de séjour dans lequel la transformation en CO_2 est totale.

Pour chaque concentration, on a en fait cherché à déterminer les valeurs de température et de temps de séjour où le monoxyde de carbone n'est plus détectable ($< 5 \text{ ppm V}$). Les résultats sont présentés sur la figure VIII.6. et regroupés dans le tableau VIII.2.:

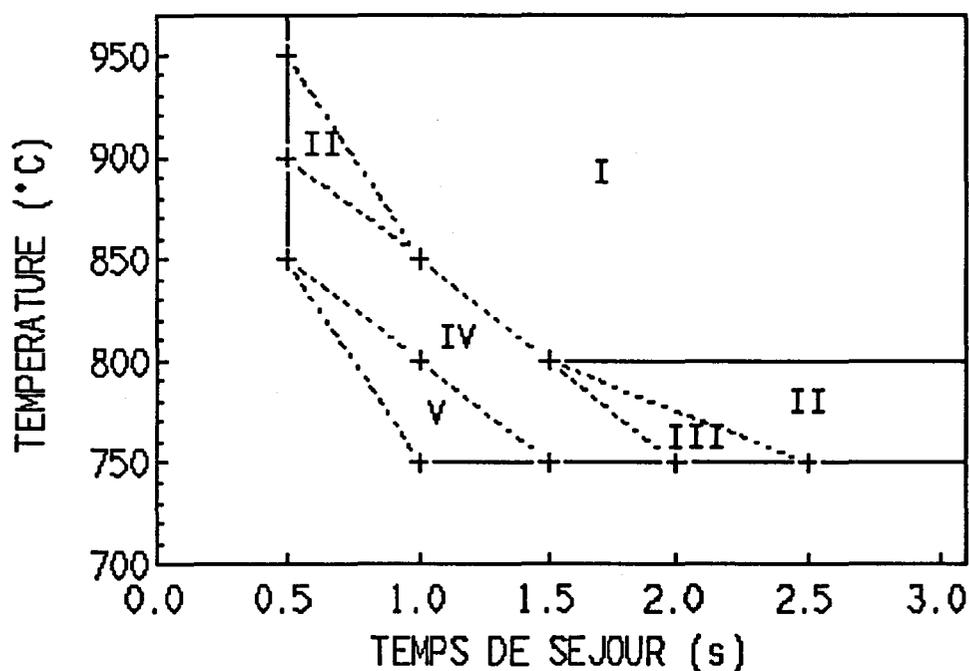


Figure VIII.6. : Domaines de conversion totale de l'isopropanol en CO_2 et H_2O pour des concentrations initiales de 0,1 à 0,5 % : 0,1 % : domaine I; 0,2 % : domaines I et II; 0,3 % : domaines I à III; 0,4 % : domaines I à IV; 0,5 % : domaines I à V

Concentration initiale (%)	Température (°C)	Temps de séjour (s)
0,1	950	0,5
	850	1
	800	1,5
0,2	900	0,5
	850	1
	800	1,5
	750	2,5
0,3	900	0,5
	850	1
	800	1,5
	750	2
0,4	850	0,5
	800	1
	750	1,5
0,5	850	0,5
	750	1

Tableau VIII.2 : Influence de la concentration initiale sur les conditions paramétriques (Température - Temps de séjour) de destruction totale de l'isopropanol

La limite réelle pour une concentration donnée passe entre un point de la limite indiquée et le point situé :

- à une température de 50° C plus basse au même temps de séjour, et/ou
- à un temps de séjour de 0,5 seconde plus faible à la même température.

Sur la figure VIII.6, les lignes en pointillés représentent des extrapolations linéaires entre deux points expérimentaux.

L'influence de la concentration initiale apparaît clairement par l'élargissement du domaine d'incinération totale quand la concentration initiale augmente. Elle est due au fait que la vitesse globale de dégradation thermique du solvant est directement liée à la concentration.

VI. CONCLUSION

Le produit primaire issu de la dégradation de l'isopropanol est l'acétone. Par ailleurs, nous avons également identifié et dosé le méthane, l'éthylène, le propylène, l'acétaldéhyde et bien sûr les oxydes de carbone. Un schéma réactionnel permettant d'expliquer la production de chacun de ces composés a été proposé.

Nous avons par ailleurs déterminé les conditions optimales d'incinération en fonction de la concentration initiale. Pour obtenir une conversion totale du carbone en dioxyde de carbone avec un temps de séjour de 2 secondes, une température de 750 °C est nécessaire pour une concentration initiale en isopropanol supérieure ou égale à 0,3 %, une température comprise entre 750 et 800 °C est nécessaire pour une concentration initiale de 0,2 %, et une température de 800 °C est nécessaire pour une concentration initiale de 0,1 %. L'influence conjuguée de la concentration initiale en solvant, de la température et du temps de séjour a donc été mise en évidence.

Dans le but de déterminer les étapes essentielles de l'oxydation de haute température de l'isopropanol, nous avons mis au point un modèle permettant de retrouver les profils de concentration des diverses espèces chimiques moléculaires que nous avons dosées expérimentalement. La mise au point de ce modèle et les résultats obtenus avec celui-ci sont présentés au chapitre XIII.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VIII

Benson S.W., *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of Thermochemical*, John Wiley, New York, 1976

Burgess A.R., Cullis C.F., *The Gaseous Oxidation of Isopropyl Alcohol. Part II. Influence of the Surface on the formation of Hydrogen Peroxide and other products*, Journal of the Chemical Society, vol 582, 1961, pages 3041-3045

Chevalier G., Dupoux N., *Epuration par traitement thermique des atmosphères chargées de polluants organiques volatils*, Rapport C.E.A. - R - 4732, 1976

Cullis C.F., Newitt E.J., *The gaseous oxidation of aliphatic alcohols. III. n- and iso-propyl alcohols*, Proceedings of the Royal Society, A, vol 257, 1960, pages 402-412

Handbook of Chemical and Physics, CRC Press, 71st Edition, 1990, pages 9.95-9.100

Institut National de Recherche et de Sécurité, *Inflammabilité et explosivité des gaz, liquides et solides volatils usuels*, Cahiers de notes documentaires, n°63, 1971, pages 199-207

McMillen D.F., Golden D.M., *Hydrocarbon Bond Dissociation Energies*, Annual Review of Physical Chemistry, vol 33, 1982, pages 493-532

CHAPITRE IX : INCINERATION DU n-HEXANE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La pyrolyse et l'oxydation du n-hexane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) et de ses isomères ont été étudiées par diverses équipes.

Jones a étudié l'oxydation du n-hexane à 350 °C à la pression atmosphérique pour un temps de séjour de quatre secondes. Environ quarante composés ont été identifiés et dosés, parmi lesquels les oxydes de carbone, le méthane, des éthyléniques de C_2 à C_7 , le diméthyl-2,5 tétrahydrofurane, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, le méthanol et l'eau.

Sueyasu a mis en évidence et stabilisé trois flammes froides en travaillant dans un réacteur conique pour des températures comprises entre 250 et 470 °C.

L'oxydation de l'hexane a par ailleurs été étudiée en phase liquide à 160 °C pour la synthèse d'acides organiques [Rouchaud].

La pyrolyse du n-hexane a été étudiée par diverses équipes. Dominé [1991,1992] a étudié la pyrolyse sous forte pression (entre 210 et 15600 bars) entre 290 et 365 °C. Pour des faibles taux de conversion, les composés suivants ont été identifiés : méthane, éthylène, propane, propylène, n-butane et 1-butène. Des produits condensés composés exclusivement d'alcane de C_8 à C_{12} ont été identifiés. L'énergie d'activation de la réaction globale de pyrolyse augmente avec la pression et diminue avec la température de réaction dans la gamme 77 - 500 °C.

Billaud propose un modèle en 28 étapes qui rend compte des résultats expérimentaux de pyrolyse avec trois types de logiciels de modélisation.

La dégradation du n - hexane n'a donc, à notre connaissance, pas été étudiée à haute température. Le but de notre étude est d'étudier l'incinération de ce composé pour une température supérieure à 500 °C.

A titre indicatif, rappelons les grandeurs physico chimiques caractérisant la combustion du n - hexane [Institut National de Recherche et de Sécurité] :

- température d'autoinflammation : 225,0 °C
- limite inférieure d'inflammabilité (L.I.E.) : 1,1 %
- Enthalpie de combustion : $\Delta H_c = - 995,0 \text{ kcal / mol.}$

II. ETUDES PRELIMINAIRES

Les premiers essais réalisés ont montré une grande réactivité du n - hexane pour une température de 550 °C. Nous avons été conduits dans un premier temps à identifier les produits de combustion incomplète à 550 °C et d'étudier la consommation du solvant dans le préchauffage..

II.1. Identification des produits formés à 550° C

Une étude préliminaire a été réalisée à 550° C, pour une concentration initiale en hexane de 0,25 % dans le but d'identifier les produits intermédiaires de réaction. Après piégeage à -100° C, les produits majoritaires suivants ont été identifiés par GC/MS :

- méthyl-2 cyclobutanone
- diméthyl-2,5 tétrahydrofuranne
- triméthyl-2,2,4 oxétane
- butyl-2 tétrahydrofuranne
- hexanone-2
- hexadione-2,5
- butanediol-1,3
- hexène-1
- pentanol-1

Ces composés sont des produits caractéristiques d'une oxydation ménagée à basse température. Certains d'entre eux, les époxydes, reflètent l'intervention de réactions d'isomérisation de radicaux peroxydiques, qui sont des radicaux porteurs de chaînes importants dans les mécanismes dits "de basse température" postulés pour les flammes froides. L'incinération devant s'effectuer à des températures supérieures, nous avons envisagé l'étude paramétrique de la formation de ces espèces intermédiaires à partir de 600° C.

II.2. Consommation du solvant dans le préchauffage

En sortie du four de préchauffage, nous avons observé une consommation de l'hexane de l'ordre de 10 %. Les oxydes de carbone représentent 4 % du carbone, les produits organiques autres que l'hexane sont présents en quantités importantes. Ces résultats montrent que l'hexane a une réactivité beaucoup plus grande que celle des autres composés étudiés. Pour diminuer la consommation dans le préchauffage, nous avons étudié la possibilité d'installer un autre système d'injection du solvant.

II.3. Système d'injection du solvant : modifications envisagées

Afin de minimiser le rôle du préchauffage dans la destruction du solvant, nous avons modifié notre montage initial dans le but d'injecter l'hexane dans le flux d'air préchauffé. Le pousse seringue et une chambre de volatilisation ont donc été intercalés entre préchauffage et post-combustion. La difficulté majeure rencontrée a été de supprimer les variations de concentration liées à l'avancée pas à pas du moteur du pousse seringue (cf. chapitre V). Nous avons donc successivement testé divers systèmes pour assurer l'homogénéisation du mélange air/solvant :

- au moyen de billes de verres, les fluctuations de concentration ont diminué de ± 20 à ± 10 %. Ce système s'est avéré peu efficace et inadapté aux débits élevés.

- la chambre de volatilisation a été modifiée avec des pointes (de type colonne de Vigreux) pour assurer un bon contact liquide-vapeur. Ce système n'est pas satisfaisant, en particulier pour les débits faibles.

- un système comparable à celui qui met le gaz en rotation dans le réacteur de post combustion a été réalisé (cf. chapitre V, § III.2.1). Une deuxième "hélice" a été par la suite ajoutée à la sortie de la chambre de volatilisation. Les meilleurs résultats obtenus (concentration à ± 5 %) ne sont pas satisfaisants. En effet, on observe dans ces conditions des fluctuations des analyseurs continus (CO, CO₂, HCT) de l'ordre de 5 à 20 % et des variations de pression en sortie de post combustion de l'ordre d'une dizaine de torrs.

Une autre solution pourrait être l'augmentation du chauffage des gaz dans le four du côté de l'entrée, pour diminuer voire supprimer le préchauffage. Pour l'installation d'un tel système, plusieurs fournisseurs ont été consultés. Aucune solution satisfaisante tant au niveau technique qu'au niveau sécurité n'a pu être trouvée.

Le système d'injection initial a donc finalement été réinstallé et nous avons cherché à réduire cette consommation en opérant avec une concentration initiale en n-hexane plus faible.

II.4. Choix de la concentration initiale

En opérant à 600 °C, avec une concentration initiale en hexane de 0,25 %, nous avons observé des fluctuations de la pression en sortie du réacteur de post combustion, ainsi que sur les signaux des divers analyseurs continus (CO, CO₂ et "Hydrocarbures totaux"). Comme à 550 °C, ce phénomène peut être attribué à l'intervention d'un régime de combustion oscillant. Sur le plan pratique, il nous a conduit à diminuer la concentration initiale en solvant à 0,1 %.

C-R1A CHROMATOPAC CH=1 REPORT No.=4 CHROMATOGRAM=2:HEX600.C59 92/06/12 16:12:18

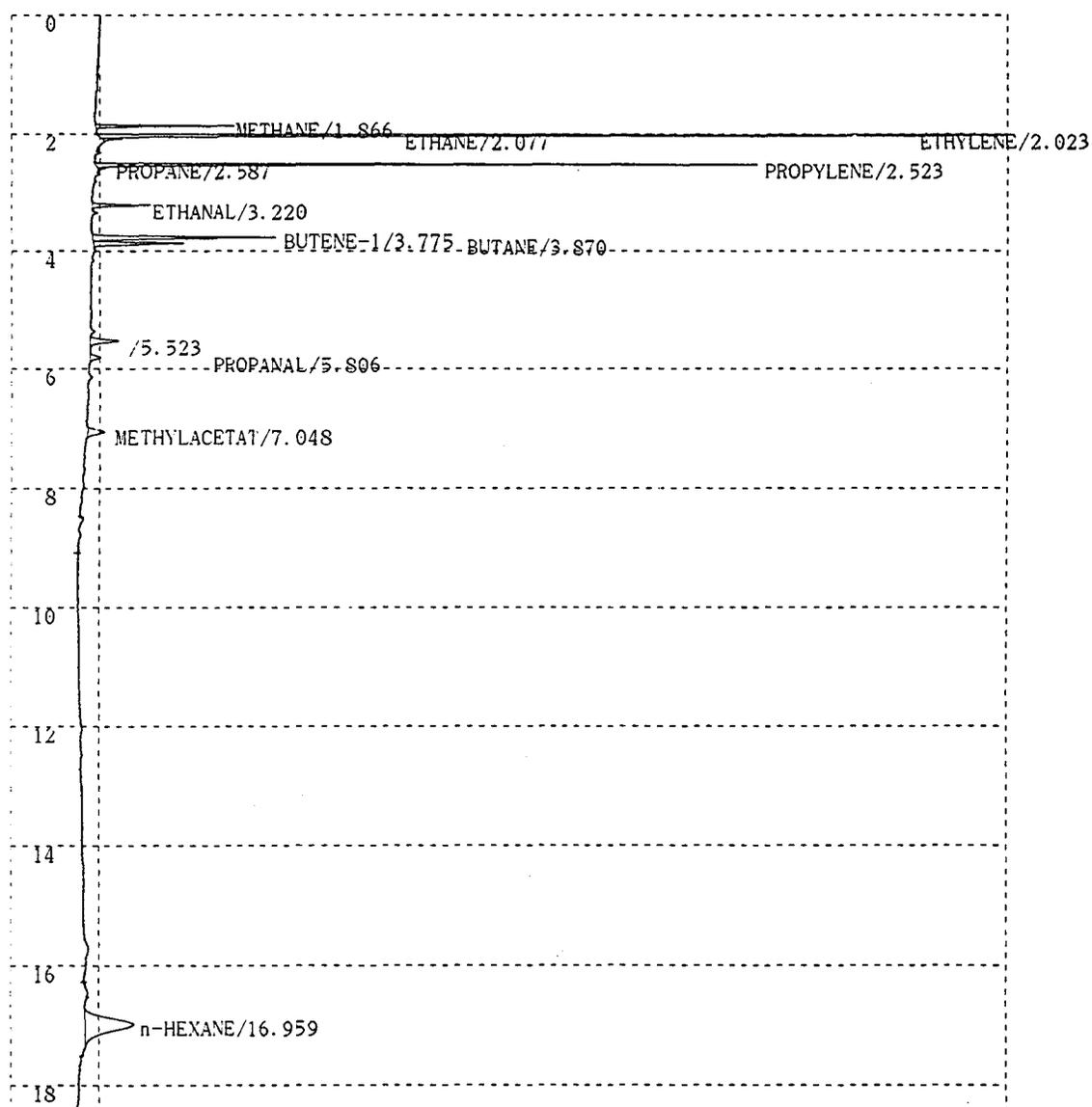


Figure IX.1. : Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés du n-hexane (600 °C, temps de séjour 2,5 s). Séparation réalisée sur une colonne PorAPLOT Q, 25 m x 0,53 mm, e = 20 µm, en isotherme 150 °C, détecteur FID.

III. ETUDE DE L'INCINERATION DU n-HEXANE

III.1. Identification des produits formés

L'identification des produits formés par l'oxydation ménagée d'un mélange 0,1 % à 600 °C au bout d'un temps de séjour d'une seconde a été réalisée par GC/MS et comparaison des temps de rétention en chromatographie gazeuse. Les produits suivants ont été identifiés :

- méthane (*)
 - éthylène (*)
 - éthane (traces)
 - propylène (*)
 - propane (traces)
 - méthanol (traces)
 - acétaldéhyde (*)
 - butène-1 (*)
 - butane (*)
 - propanal (*)
 - acétate de méthyle (?*)
 - pentène (?)
 - hexane (*)
 - méthyl-2 pentane (traces)
 - méthyl-3 pentane (traces)
- | Impuretés du n-hexane

Seules les espèces repérées par * ont été dosées par chromatographie. La figure IX.1 présente un exemple de séparation de ces divers composés.

III.2. Consommation du solvant dans le préchauffage

L'analyse des gaz en sortie de préchauffage montre la présence de méthane, d'éthylène, de propylène, de butène et d'acétaldéhyde en concentrations inférieures à 5 ppm. L'analyseur de CO₂ indique par ailleurs une valeur non significative de la concentration en dioxyde de carbone (concentration lue inférieure ou égale à la concentration moyenne du CO₂ dans l'air). Le monoxyde de carbone n'a pas été détecté.

La consommation de l'hexane peut donc être considérée comme négligeable en sortie de préchauffage pour une concentration initiale de 0,1 %.

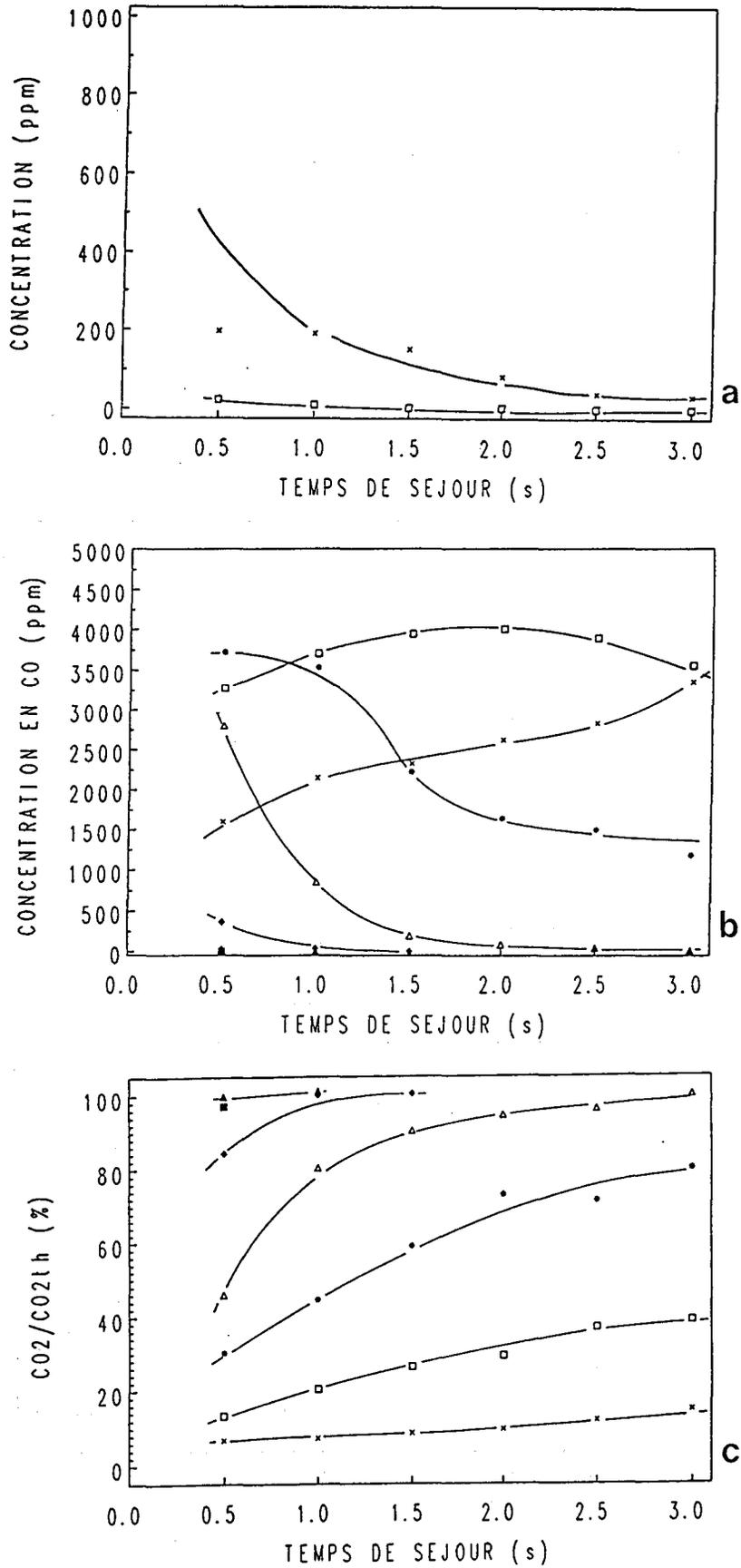


Figure IX.2a. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du n - hexane.
 a : hexane; b : CO; c : CO₂;
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C.

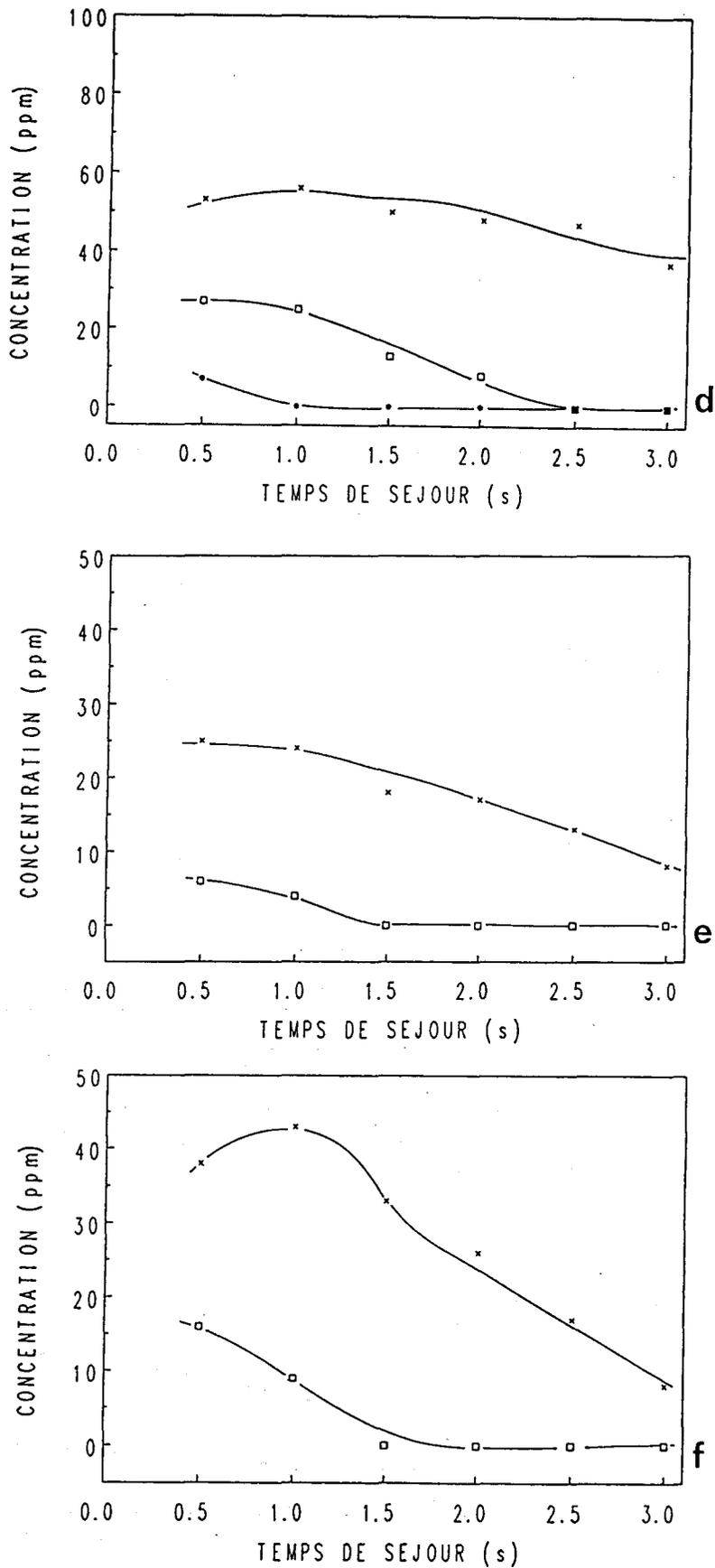


Figure IX.2b. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du n - hexane.
 d : acétaldéhyde; e : propionaldéhyde; f : acétate de méthyle
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C.

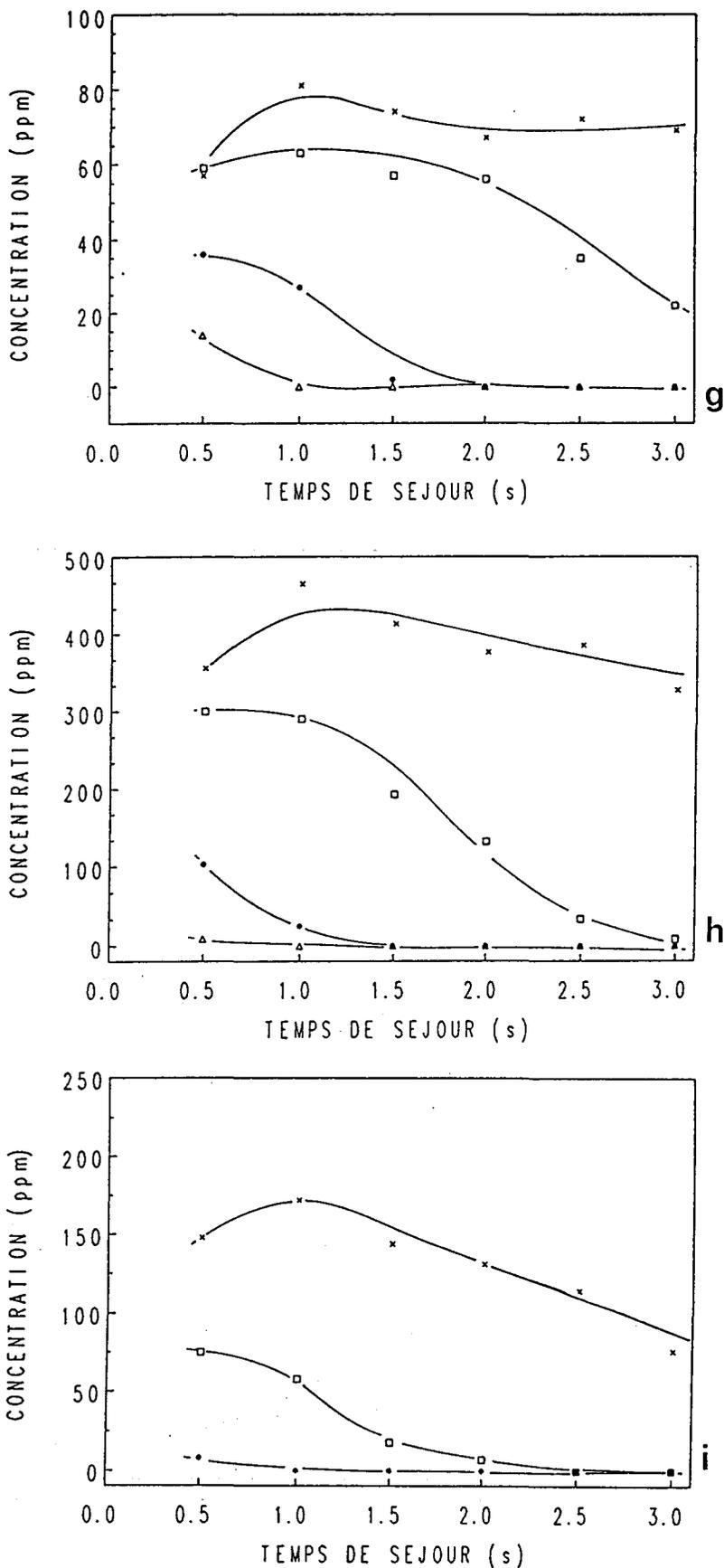


Figure IX.2c. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du n - hexane.
 g : méthane; h : éthylène; i : propylène
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C.

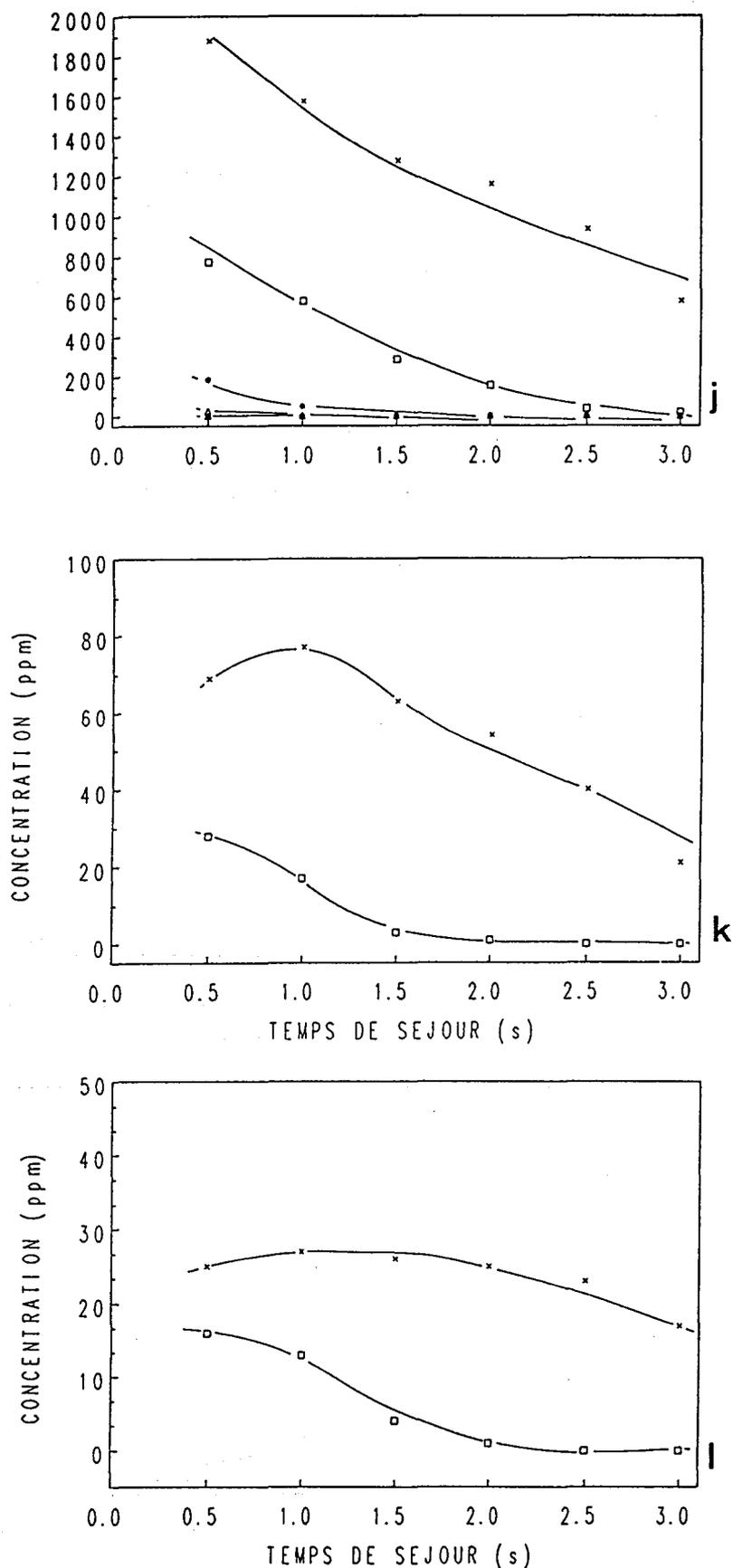


Figure IX.2d. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du n - hexane.
 j : signal hydrocarbures totaux; k : butène - 1; l : butane
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C.

III.3. Profils de concentrations

Les profils de concentration des diverses espèces majoritaires sont présentés dans sur les figures IX.2a à IX.2d. Ils sont par ailleurs présentés sous forme tabulaire à l'annexe VI.

IV. DISCUSSION

IV.1. Commentaire des profils de concentration

L'examen des profils de concentration des diverses espèces nous a conduit à faire les remarques suivantes :

- l'hexane est facilement détruit puisque sa disparition est très importante dès 600 °C. Elle est complète dès 650 °C pour un temps de séjour de 2,5 secondes. Cette constatation est en accord avec la grande réactivité rencontrée lors de l'étude de la consommation du solvant dans le préchauffage (§ II.2).

- nous avons observé et dosé un grand nombre de composés hydrocarbonés : méthane, éthylène, propylène, butène, butane, pentène. Entre 600 et 700 °C, l'éthylène et le propylène sont les deux composés organiques intermédiaires les plus abondants. Ces composés non oxygénés sont issus de réactions de pyrolyse de la chaîne hydrocarbonée de l'hexane. Les hydrocarbures en C₄ présentent un maximum à 600 °C et disparaissent à 650 °C. Le propylène, l'éthylène et le méthane présentent les mêmes évolutions en fonction du temps de séjour et de la température : un maximum pour un temps de séjour proche de une seconde à 600 °C, une chute de la concentration à 650 et 700 °C, et leur disparition complète à 750 °C.

- le méthane est produit en faible quantité (< 80 ppm). Il est issu des radicaux méthyle obtenus pour l'essentiel par pyrolyse en bout de chaîne du type



La faible concentration du méthane traduit une faible concentration en radicaux méthyle, et donc une importance limitée des processus de pyrolyse en bout de chaîne de l'hexane et des divers composés qui sont issus de sa dégradation.

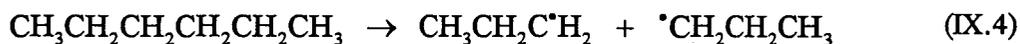
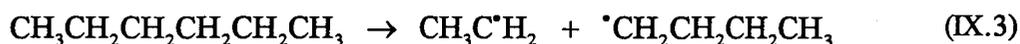
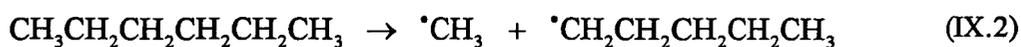
- nous avons observé principalement deux espèces organiques oxygénées : l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde. Celles-ci demeurent cependant en concentration faible car ces composés sont facilement oxydables.

Les données cinétiques globales relatives à la destruction du n-hexane ne peuvent pas être déterminées en raison de la disparition complète du solvant dans les gaz brûlés à partir de 700° C (nombre insuffisant de points expérimentaux.).

IV.2. Mécanisme proposé

La dégradation thermique de l'hexane est à priori le fait de la pyrolyse et de l'oxydation. Nous n'avons détecté aucun produit oxygéné comportant plus de 3 atomes de carbone. On peut en conclure que les premières étapes permettent de casser la molécule d'hexane en fragments plus petits.

• *Dégradation par pyrolyse pure* : elle peut avoir lieu à chacune des liaisons C-C de la molécule selon les réactions :



Les divers radicaux alcoyle produits peuvent arracher un atome d'hydrogène d'un donneur quelconque HX pour conduire à la formation d'alcane de un à cinq atomes de carbone. Le pentane n'ayant pas été détecté, sa production semble très défavorisée. Les autres alcanes linéaires (de C₁ à C₄) ont été détectés en faibles quantités, voire à l'état de traces.

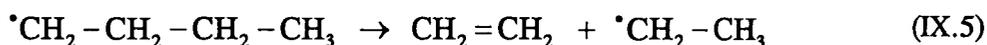
Ces mêmes radicaux peuvent subir l'élimination d'un atome d'hydrogène en α du carbone radicalaire pour donner des oléfines comme l'éthylène, le propylène, le butène-1 et le pentène. Le pentène n'a pas pu être identifié avec certitude en raison de sa faible concentration.

Le radical précurseur du pentène-1 est produit par la réaction IX.2. L'absence ou la très faible concentration du pentène peut être expliquée par une vitesse de réaction lente par rapport aux réactions concurrentes IX.3 et IX.4. Le radical méthyle n'est donc pas principalement formé par la réaction IX.2.

L'éthylène est beaucoup plus abondant que le propylène, bien que la réaction IX.4 produise simultanément deux radicaux propyle pour la destruction d'une molécule d'hexane. L'ordre des vitesses de réaction de pyrolyse du n-hexane est donc :



La réaction IX.3 produit autant de radicaux butyle que de radicaux éthyle. La concentration en butane et butène (composés stables issus du radical butyle) reste cependant très inférieure à la concentration de l'éthylène. Le radical butyle est donc susceptible de subir une transformation telle que la perte ou l'addition d'un atome d'hydrogène. La réaction suivante peut être envisagée :



Elle permet d'expliquer la destruction du radical butyle précurseur des hydrocarbures en C₄ et d'expliquer la production importante d'éthylène.

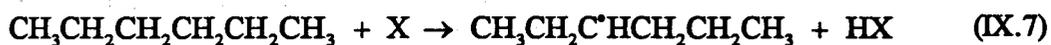
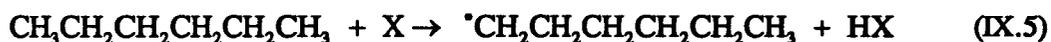
Les énergies des liaisons rompues dans les réactions IX.2 à IX.4 sont rassemblées dans le tableau suivant :

Liaison	Energie de liaison (kcal / mol)
CH ₃ - CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 89
CH ₃ CH ₂ - CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 88,1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ - CH ₂ CH ₂ CH ₃	- 88,1

Tableau IX.1. : Energie des liaisons C-C dans la molécule de n - hexane
(estimées à 298 K d'après Benson)

Ce tableau montre que toutes les liaisons C-C de la molécule d'hexane sont thermodynamiquement quasiment équivalentes. La pyrolyse peut donc survenir sur toutes les liaisons C-C de la molécule.

• *Dégradation par pyrolyse induite* : elle permet l'arrachement d'un atome d'hydrogène. En raison de la symétrie de la molécule, trois types de réactions peuvent survenir :



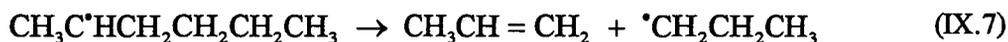
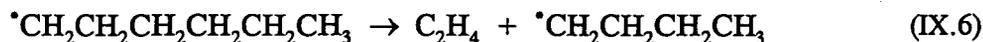
Les énergies de liaison des diverses liaisons C-H de la molécule de n - hexane sont rassemblées dans le tableau suivant :

Liaison C-H dans l'hexane	Energie de la liaison (kcal / mol)
sur carbone primaire	- 101,4
sur carbone secondaire	- 98

Tableau IX.2. : Energies des liaisons C-H dans la molécule de n - hexane (estimées à 298 K d'après Benson)

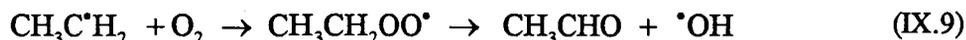
L'examen de ce tableau montre que l'abstraction d'un atome d'hydrogène en bout de chaîne est plus difficile. Par ailleurs, la molécule d'hexane comprend 8 atomes d'hydrogène portés par des carbones secondaires et 6 atomes d'hydrogène portés par des carbones primaires. L'abstraction d'un atome d'hydrogène a donc lieu préférentiellement sur l'un des 4 carbones secondaires de la molécule.

Les réactions d'arrachement d'hydrogène peuvent être suivies de réactions de pyrolyse permettant la production d'oléfines selon les réactions :



Les radicaux produits par les réactions IX.6 à IX.8 sont également précurseurs des oléfines et des alcanes correspondants.

Les aldéhydes observés (acétaldéhyde et propionaldéhyde) sont produits par oxydation partielle des radicaux éthyle et propyle selon les réactions :



Le mécanisme global de la dégradation de haute température du n-hexane est résumé sur la figure IX.3.

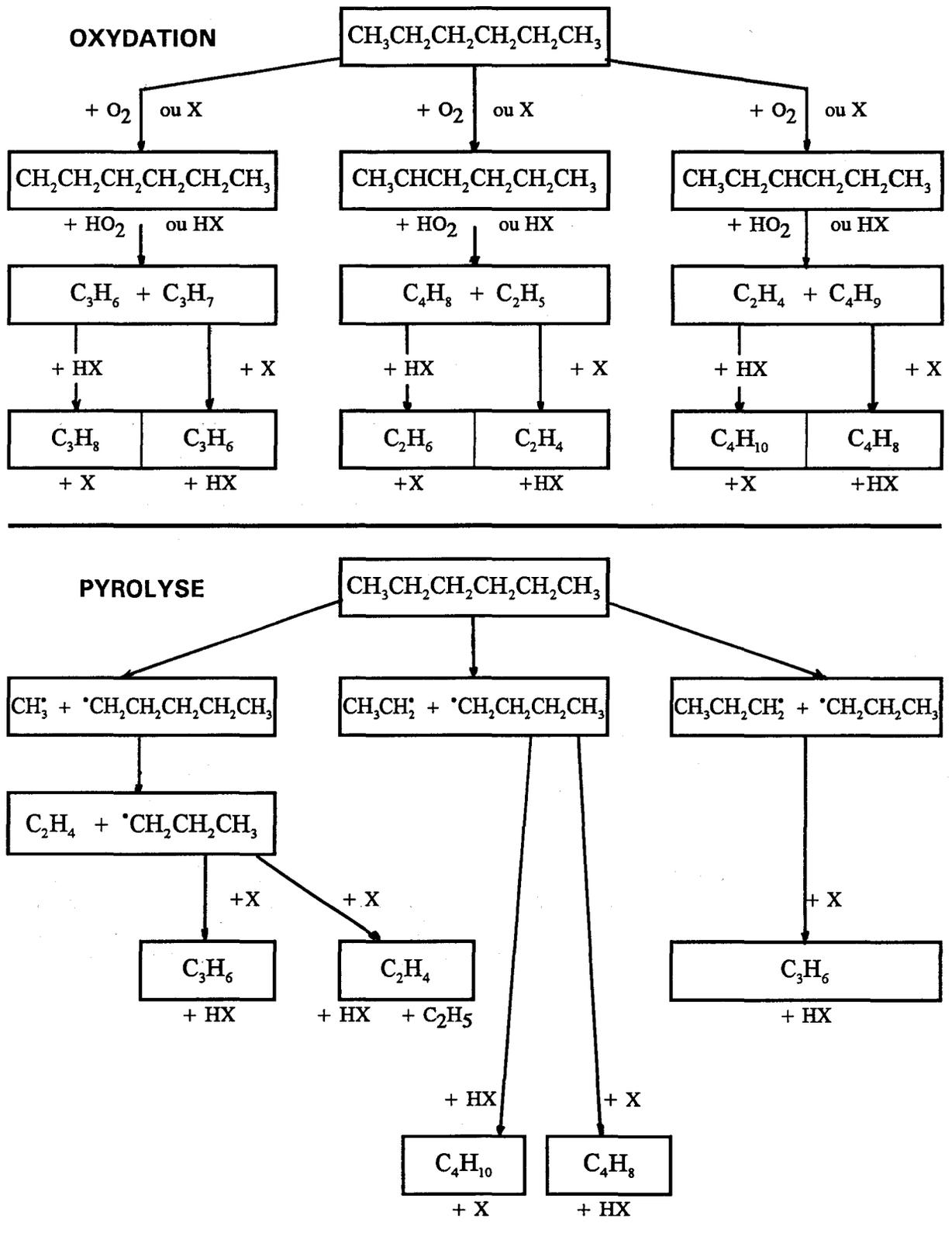


Figure IX.3 : Schéma réactionnel proposé pour la formation des produits majoritaires organiques issus de la dégradation de haute température du n-hexane

V. DETERMINATION DES LIMITES D'INCINERATION COMPLETE

Un domaine de transformation totale du carbone en CO₂ a été défini pour des concentrations initiales en n-hexane de 0.1 à 0.5 %. Les résultats sont présentés dans le tableau IX.3 et sur la figure IX.4.

Concentration initiale (%)	Température (°C)	Temps de séjour (s)
0.1	900	0.5
	850	1
	800	1.5
0.2	850	0.5
	800	1
	750	1.5
0.3	800	0.5
	750	1
0.4	750	.5
0.5	750	.5

Tableau IX.3. : Influence de la concentration initiale sur les conditions paramétriques (Température - Temps de séjour) de conversion totale du n-hexane en dioxyde de carbone et en eau.

Pour chaque concentration, on a en fait cherché à déterminer les valeurs de température et de temps de séjour où le monoxyde de carbone n'est plus détectable (< 5 ppm V).

La figure IX.4 représente les domaines de température et de temps de séjour où la transformation en CO₂ est totale pour les diverses concentrations initiales. Les limites sont représentées compte tenu du nombre de mesures réalisées. Les limites réelles ont probablement une forme différente, et les domaines correspondants à chaque concentration sont probablement plus étendus.

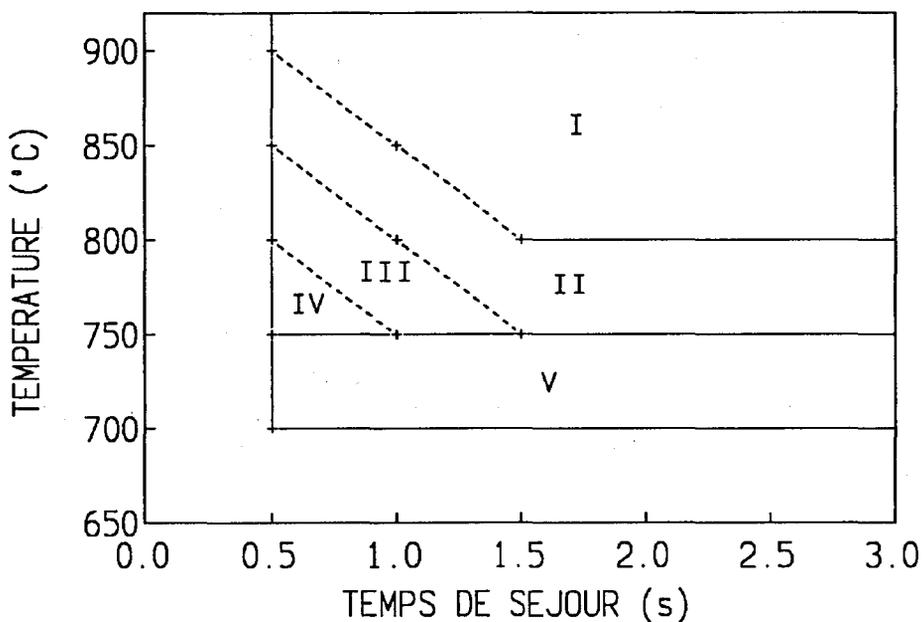


Figure IX.4. : Domaines de conversion totale du n-hexane en CO_2 et H_2O pour des concentrations initiales de 0,1 à 0,5 % : 0,1 % : Domaine I; 0,2 % : Domaines I et II; 0,3 % : Domaines I à III; 0,4 % : Domaines I à IV; 0,5 % : Domaines I à V.

La limite réelle pour une concentration donnée passe entre un point de la limite indiquée et le point situé :

- à une température de 50° C plus basse au même temps de séjour, et/ou
- à un temps de séjour de 0,5 seconde plus faible à la même température.

La figure IX.4 indique donc des domaines où on est sûr d'avoir une conversion totale en CO_2 du carbone dans nos conditions de marche. Les lignes en pointillés représentent des extrapolations linéaires entre deux points expérimentaux.

L'influence de la concentration initiale apparaît clairement par l'élargissement du domaine d'incinération totale quand la concentration initiale augmente. Elle est due au fait que la vitesse globale de dégradation thermique du solvant est directement liée à la concentration.

VI. CONCLUSION

La dégradation thermique du n - hexane est relativement facile puisque presque complète pour une température de 600 °C. Les produits de dégradation sont pour l'essentiel des hydrocarbures linéaires comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Les alcanes sont en quantités plus faibles que les oléfines correspondantes.

Les premières étapes de la dégradation de haute température du n - hexane sont des étapes de pyrolyse pure et / ou induite par l'oxygène. De ce fait, aucun produit oxygéné comportant plus de trois atomes de carbone n'a été identifié dans les gaz brûlés. Un schéma réactionnel a été proposé pour expliquer la formation de l'ensemble des espèces majoritaires observées : le méthane, l'éthane et l'éthylène, le propane et le propylène, le butane et le butène, l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde.

Les conditions optimales d'incinération ont été déterminées pour des concentrations initiales en solvant de 0,1 à 0,5 %. Pour un temps de séjour de 2 secondes, une température de 700 à 800 °C (suivant la concentration initiale) est nécessaire pour obtenir une conversion totale du carbone en dioxyde de carbone.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IX

Benson S.W., *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of Thermochemical*, John Wiley, New York, 1976

Billaud F., **Elyahyaoui K.**, **Baronnet F.**, *Chemical kinetic modelling of n-hexane by AUCHEM, CHEMKIN and MORSE software packages*, Chemical Engineering Science, vol 46, n° 11, 1991, pages 2941-2946

Depeyre D., **Flicoteaux C.**, *Modeling of Thermal Steam Cracking of n-hexadecane*, Ind. Eng. Chem. Res., vol 30, n°6, 1991, pages 1116-1130

Dominé F., *High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter ?*, Organic Geochemistry, vol 17, n°5, 1991, pages 619-634

Dominé F., *Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure. Application to geochemical modeling*, Organic Geochemistry, vol 18, n°1, 1992, pages 41-49

Institut National de Recherche et de Sécurité, *Inflammabilité et explosivité des gaz, liquides et solides volatils usuels*, Cahiers de notes documentaires, n°63, 1971, pages 199-207

Jones J.H., **Fenske M.R.**, **Belfit R.W.**, *Comparison of 1-Hexene and n-Hexane in Vapor-Phase Oxidation*, I&EC Product Research & Development, vol 10, n° 4, 1971, pages 410-417

Rouchaud J., **Lutete B.**, *Synthesis of acides by the liquid-phase oxidation of n-hexane*, I&EC Product research & Development, vol 7, n° 4, 1968, pages 266-270

Sueyasu S., **Hikita T.**, *Study of Low Temperature Flames of n-Hexane*, Combustion and Flame, vol 9, 1975, pages 1-6

CHAPITRE X : INCINERATION DU TOLUENE

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La pyrolyse et l'oxydation de haute température des composés aromatiques ont fait l'objet d'un nombre important d'études. Ces réactions peuvent produire un grand nombre de composés, parmi lesquels des composés polyaromatiques.

L'oxydation du toluène ($C_6H_5CH_3$) à basse température a été étudiée par Barnard et Ibberson [1965 a et b] entre 450 et 515 °C avec un rapport toluène : oxygène de 1 : 2 et une pression initiale de 200 Torr. L'augmentation de pression liée à la combustion est d'autant plus importante et rapide que la température est élevée. Les principaux produits légers identifiés sont les oxydes de carbone, l'eau, le méthane, le dihydrogène et l'éthylène. Par ailleurs, le benzène, le formol, le benzaldéhyde, le phénol, des quinones, l'acide benzoïque et l'alcool benzylique (traces) ont été détectés, ainsi que des composés peroxydiques. Un dépôt a été observé sur les parois. L'analyse de celui-ci a montré la présence de dibenzyle, d'anthracène et de quinones.

Jullien et coll ont étudié l'oxydation ménagée du toluène en phase gazeuse à 500 °C dans le cas d'un excès d'hydrocarbure par rapport à l'oxygène, et par extraction en continu des produits de réaction. Les principaux produits observés dans ces conditions sont le benzène (4 % des produits transformés), le benzaldéhyde (10 %), l'acide benzoïque (0,7 %), le dibenzyle (71 %). Un mécanisme est proposé pour expliquer l'apparition de ces composés.

Pamidimukkala a étudié la pyrolyse du toluène pour une température jusqu'à 1900 °C et propose un mécanisme. Dans une étude jusqu'à 1600 °C, Smith a identifié de nombreuses espèces chimiques plus lourdes que le toluène.

L'oxydation du toluène a été étudiée à haute température (930 °C) par différents auteurs. Différents modèles sont proposés pour expliquer la formation des diverses espèces identifiées : alcool benzylique, benzaldéhyde, benzène, éthylbenzène, styrène [Venkat]. Emdee propose un modèle à 130 réactions pour l'oxydation du toluène à 930 °C. Hoffmann a déterminé les coefficients d'Arrhénius de la vitesse de réaction du toluène avec l'atome d'oxygène 3P . Wang a étudié la formation des suies dans l'oxydation du toluène.

L'oxydation du toluène n'a à notre connaissance pas encore été étudiée dans la gamme des températures intermédiaires que nous examinons (600 à 900 °C).

A titre indicatif, rappelons les grandeurs physico chimiques caractérisant la combustion du toluène :

- température d'autoinflammation : 480 °C
- limite inférieure d'inflammabilité (L.I.E.) : 1,2 %
- Enthalpie de combustion : $\Delta H_C = - 934,5$ kcal / mol.

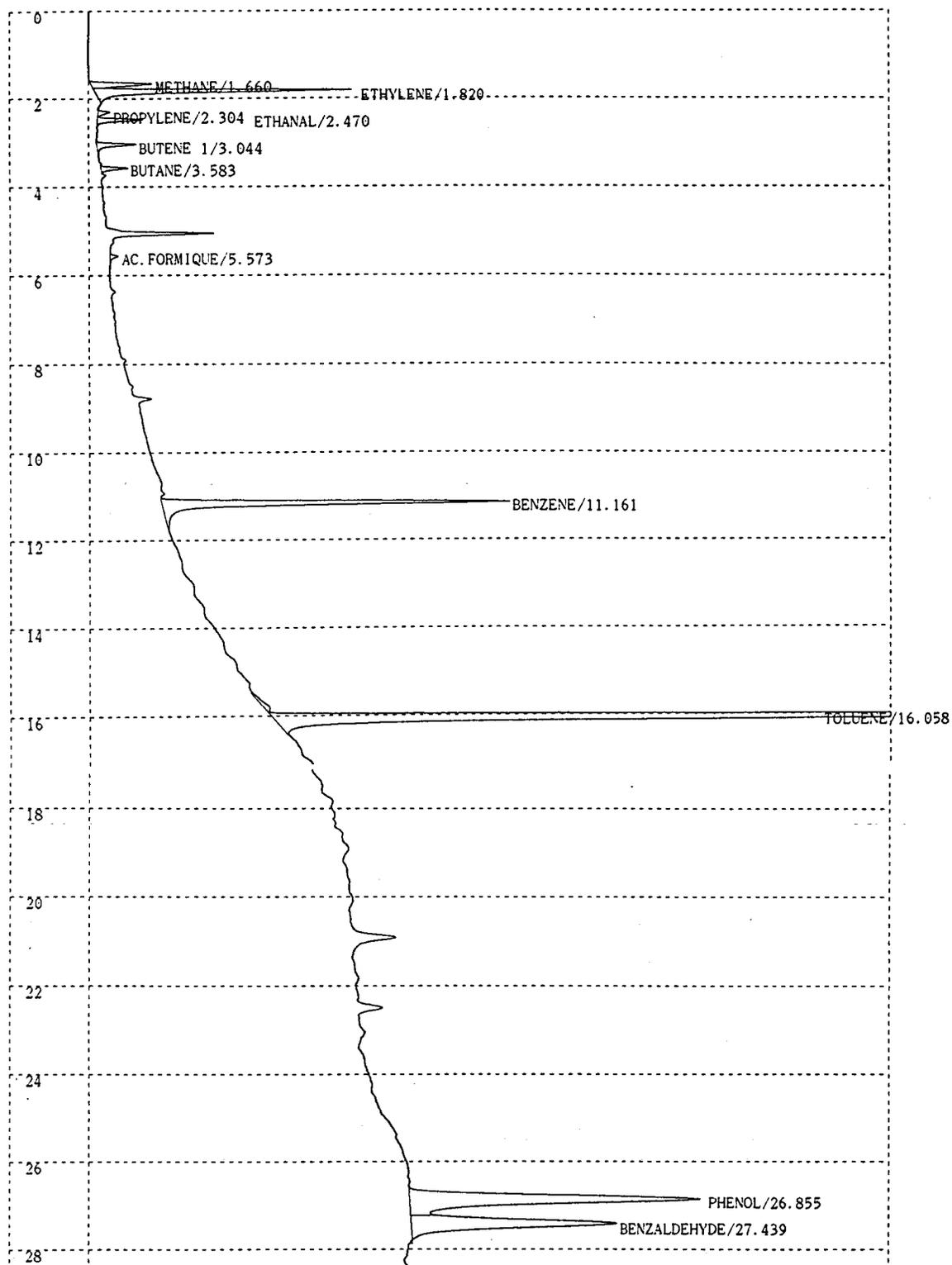


Figure X.1. : Exemple de bulletin d'analyse chromatographique des gaz brûlés de toluène. (650 °C, 2 sec.). Séparation réalisée sur une colonne PorapLOT Q 25 m x 0,53 mm, e = 20 µm. Programmation de température : 140 °C pendant 1 minute, 5°C / min. jusque 220 °C, 220°C jusqu'à la fin de l'analyse.

II. ETUDES PRELIMINAIRES

Dans un premier temps, nous avons identifié les produits de combustion incomplète et choisi la concentration initiale en solvant pour nous placer dans de bonnes conditions expérimentales.

II.1. Choix de la concentration initiale

Une étude préliminaire a été réalisée pour une température de 600 °C avec un mélange 0,5 % toluène / air. Comme pour l'hexane et l'isopropanol, l'apparition d'un régime de combustion oscillante nous a conduit à diminuer la concentration initiale de toluène à 0,1 %.

II.2. Identification des produits formés

L'étude a été réalisée à 650 °C avec un mélange de toluène dans l'air et pour un temps de séjour de 2 secondes. Pour augmenter les quantités de produits recueillis par piégeage à -100 °C, nous avons opéré avec une concentration initiale de 0,25 % de toluène. Par ailleurs, les produits étant en grandes parties "collés" aux parois du piège froid, nous avons dû les reprendre par un solvant. Le méthanol s'est avéré être le solvant le plus adapté.

Les principaux produits identifiés par GC/MS sont les suivants :

- acétaldéhyde (*)
- acide formique (*)
- benzène (*)
- toluène (*)
- phénol (*)
- benzaldéhyde (*)
- acide acétique |
- pentène-2 (?) | Traces
- crésols |

Les composés non condensables à -100 °C ont été identifiés par comparaison des temps de rétention en chromatographie gazeuse. Il s'agit principalement des composés suivants :

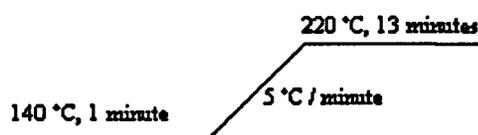
- méthane (*)
- éthylène (*)
- propylène (*)
- butène-1 (*?)
- butane (*?)

L'identification des hydrocarbures en C₄ n'a malheureusement pas pu être confirmée par GC / MS. Nous ne pouvons donc pas affirmer la présence d'hydrocarbures en C₄ dans les gaz brûlés du toluène.

Les composés repérés * ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme.

Le cyclopentadiène, signalé par de nombreux auteurs [Smith, Emdee, Venkat] n'a pas été identifié dans nos conditions, mais pourrait correspondre au pic chromatographique obtenu pour un temps de rétention proche de 5 minutes.

La séparation des composés produits dans l'oxydation incomplète du toluène a posé quelques problèmes car les gaz de sortie contiennent à la fois des composés légers gazeux à température ambiante (méthane, éthylène,...) et des composés plus lourds liquides ou solides à température ambiante (toluène, benzaldéhyde, phénol,...). Les premiers sont facilement séparés sur une colonne PoraPLOT Q pour une température maximale de colonne de 150 °C (conditions utilisées pour la séparation des gaz brûlés issus de l'incinération des autres composés étudiés). En isotherme à 150 °C, les composés lourds ont des temps de rétention beaucoup trop longs. Il nous a donc été nécessaire de travailler en programmation de température. Le meilleur compromis entre séparation et temps d'analyse a été obtenu pour la programmation de température :



La figure X.1 donne un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'incinération du toluène.

III. EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS FORMES

L'étude a été réalisée pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes, des températures de 600, 650, 700, 750, 800, 850 et 900 °C et une concentration initiale en toluène de 1000 ppm. L'étude a été réalisée des températures les plus élevées vers les températures les plus basses pour éviter de polluer les lignes par des dépôts de goudrons. Ces dépôts ont été observés dans les lignes pour des températures de travail de 650 °C et surtout de 600 °C. Ils sont en grande partie responsables des déficits parfois importants observés dans le bilan carbone (par exemple, le bilan carbone est déficitaire d'environ 40 % pour une température de 600 °C et un temps de séjour de 2 secondes). Le bilan carbone s'améliore lorsque la température de travail augmente en raison de la destruction in situ des goudrons formés. La nature chimique de ces goudrons n'a pu être déterminée, mais il s'agit probablement de composés polyaromatiques pour lesquels la température d'ébullition est largement supérieure à la température de la ligne chauffée, à savoir 150 °C.

Les profils de concentration des diverses espèces majoritaires sont présentés sur les figures X.2a à X.2d. Ils sont par ailleurs présentés sous forme tabulaire à l'annexe VII.

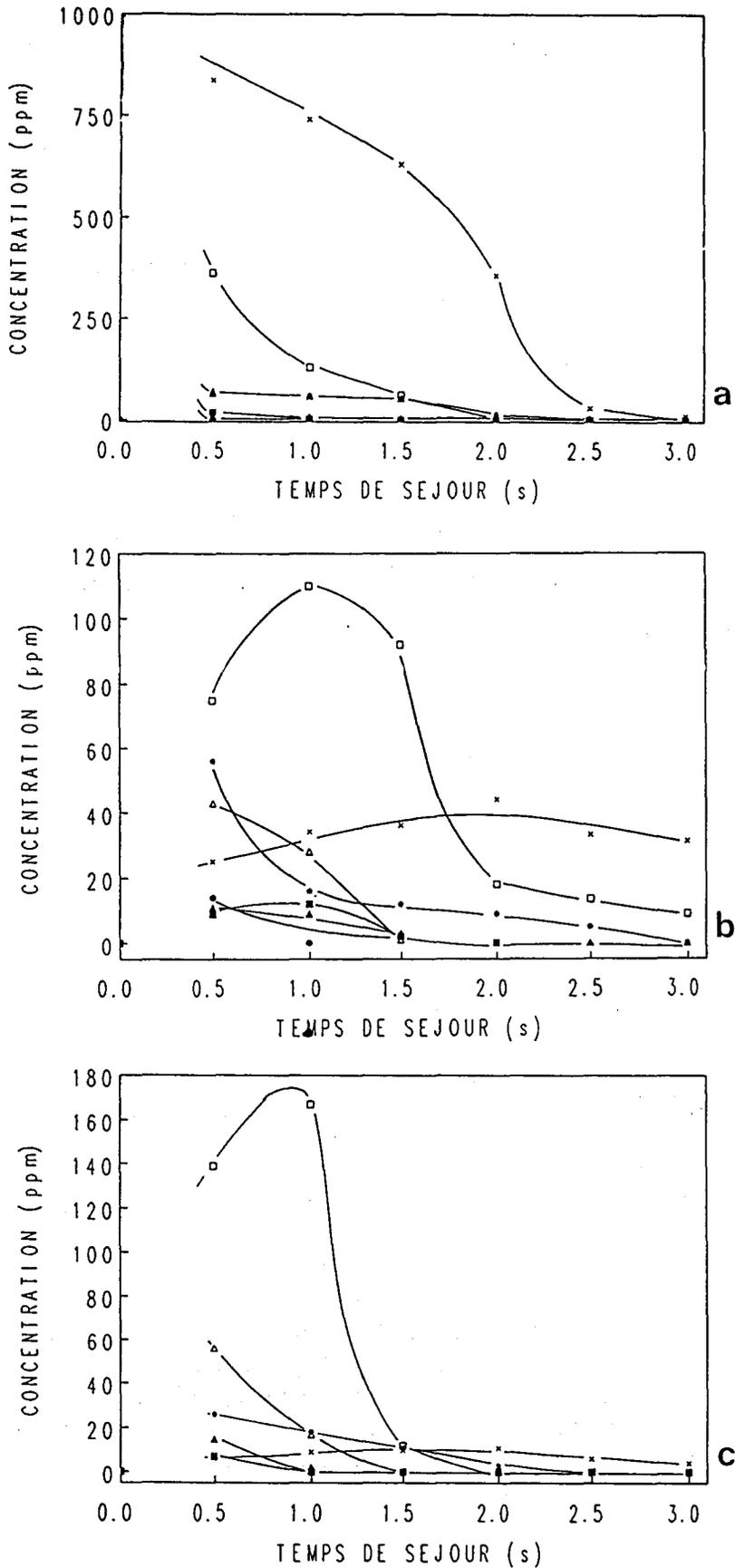


Figure X.2a. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du toluène.

a : toluène; b : méthane; c : acide formique

x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ♦ : 800 °C

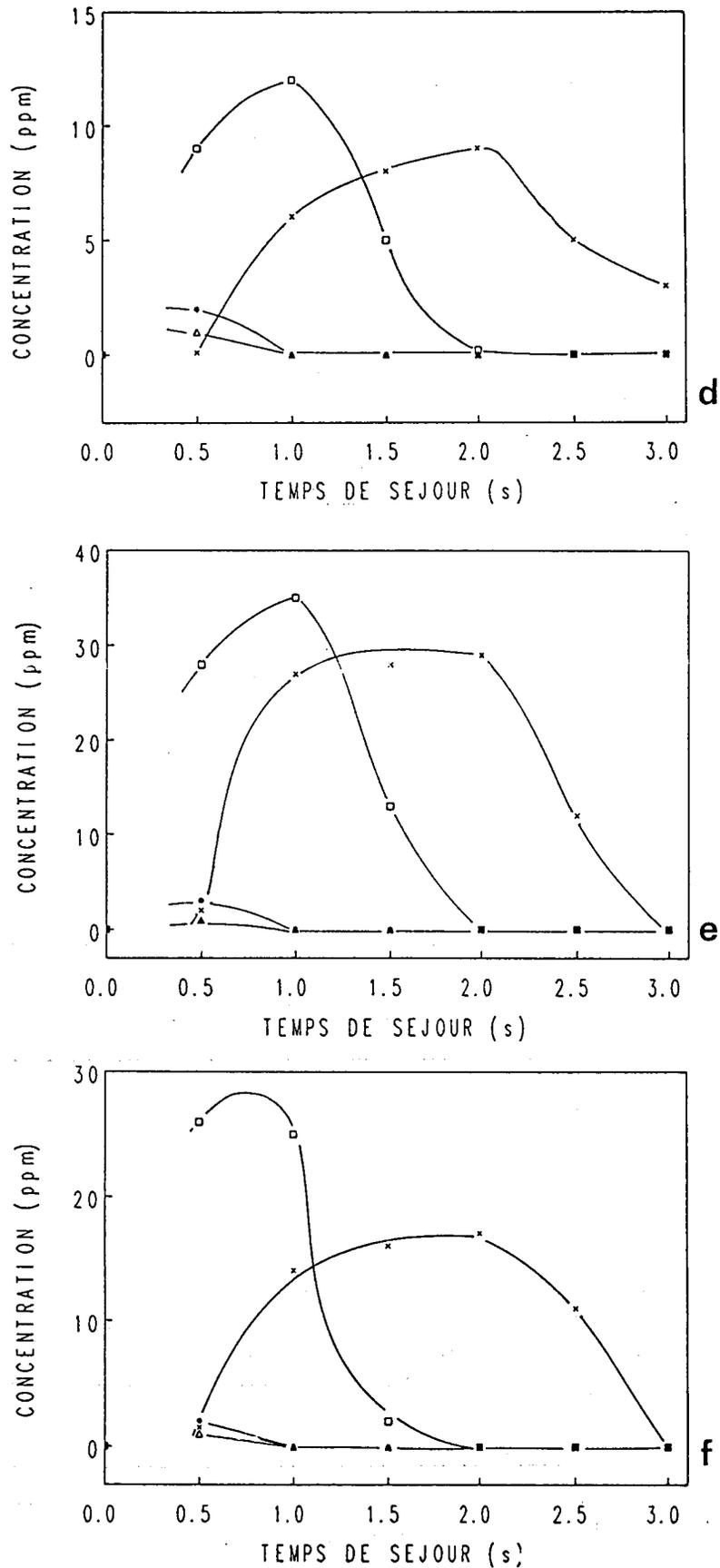


Figure X.2b. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du toluène.

d : benzène; e : phénol; f : benzaldéhyde

x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ♦ : 800 °C

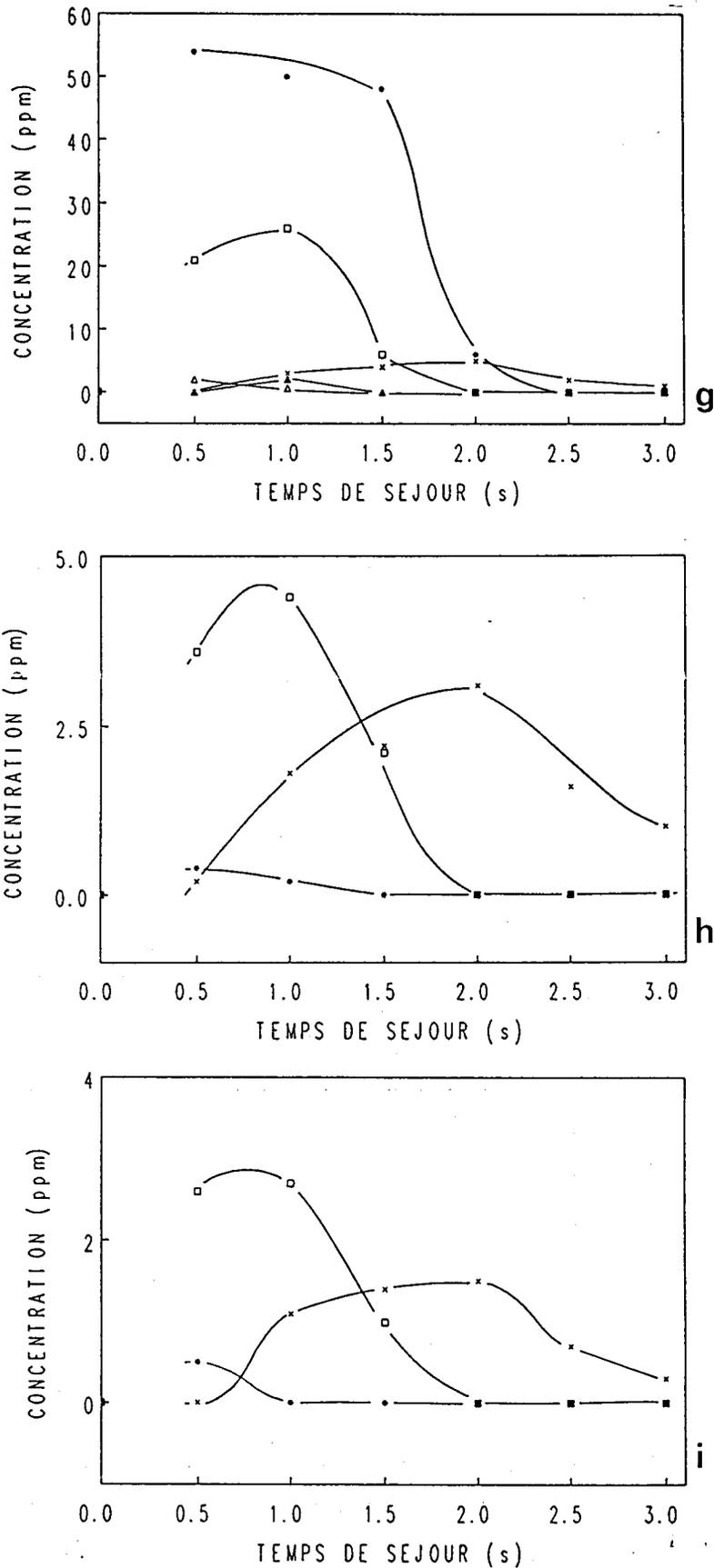


Figure X.2c. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du toluène.
 g : propylène; h : butène - 1; i : butane
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ◆ : 800 °C

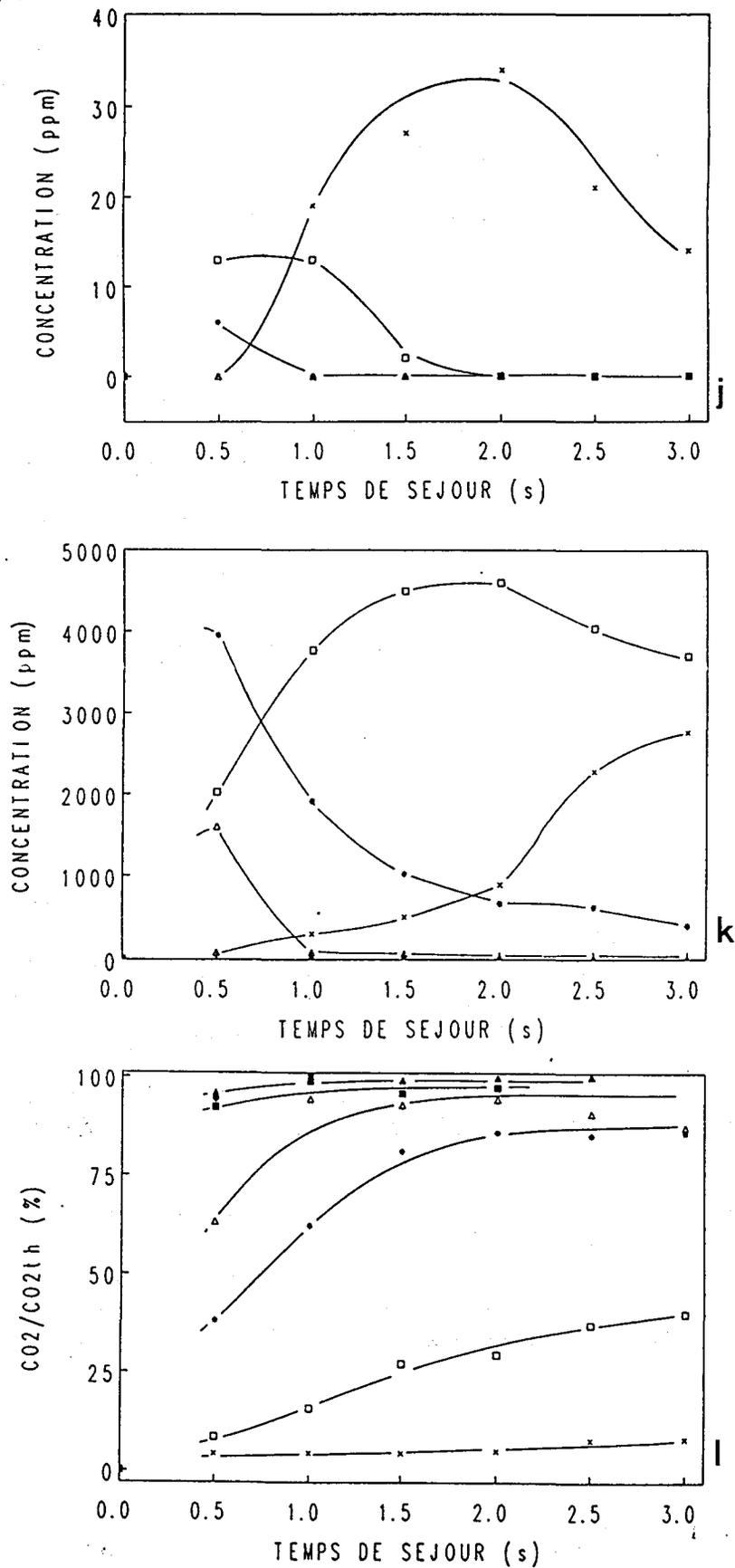


Figure X.2d. : Profils de concentration des produits formés dans l'incinération du toluène.
 j : acétaldéhyde; k : monoxyde de carbone; l : rapport CO₂/CO_{2th}
 x : 600 °C; □ : 650 °C; * : 700 °C; Δ : 750 °C; ♦ : 800 °C

IV. DISCUSSION

IV.1. Commentaire des profils de concentration

L'examen des profils de concentration des diverses espèces moléculaires en fonction du temps de séjour et de la température nous conduit à faire les remarques suivantes :

L'oxydation de haute température du toluène conduit à divers composés que l'on peut classer en deux grandes catégories : les aromatiques et les non aromatiques.

- Les composés de la première catégorie (benzène, phénol, benzaldéhyde, crésols) correspondent à des produits pour lesquels le cycle aromatique n'a pas été détruit.

Comme l'ont déjà noté divers auteurs, des composés plus lourds que le toluène, principalement de couleur brunâtre, se déposent sur les parois du tube d'évacuation des gaz brûlés en sortie de réacteur. Ces composés, qui n'apparaissent qu'aux températures inférieures à 700 °C, n'ont pas pu être identifiés.

Le toluène est consommé presque totalement dès 600 °C pour un temps de séjour de 3 secondes. Les autres composés aromatiques présentent le même type de profil de concentration : la concentration passe par un maximum à 600 °C pour un temps de séjour compris entre 2 et 2,5 secondes. A 650 °C, ce maximum est observé pour un temps de séjour plus petit (entre 0,5 et 1,5 seconde), mais correspond à une concentration maximale plus élevée qu'à 600 °C. A 700 °C, ces composés disparaissent pour un temps de séjour de 1 seconde.

- La deuxième catégorie de composés correspond à des composés intermédiaires résultant de la rupture du cycle aromatique. Les composés obtenus restent cependant toujours en concentrations assez faibles. Une analogie peut être faite avec la situation rencontrée lors de l'étude de l'incinération de l'hexane. Dans les conditions de température et de temps de séjour favorisant l'ouverture du cycle aromatique pour la plus grande part du toluène, l'hexane est déjà largement détruit. La dégradation en composés légers et l'oxydation en oxydes de carbone est alors très rapide. Les composés hydrocarbonés "légers" étant détectés en faibles quantités, il apparaît que les réactions de destruction de ces composés intermédiaires sont plus rapides que les réactions de formation.

Seul le méthane est présent en quantité relativement importante car produit essentiellement à partir du radical méthyle issu de la rupture de la liaison $C_6H_5-CH_3$.

L'énergie de conjugaison des électrons du cycle aromatique (35 à 36 kcal/mol pour les composés aromatiques observés [Allinger]) contribue à préserver le cycle aromatique aux basses températures.

IV.2. Mécanisme proposé

Contrairement à l'oxydation de haute température d'autres solvants étudiés, l'oxydation du toluène ne donne pas lieu à la production d'un produit primaire unique : aucun produit organique ne dépasse une concentration de 200 ppm dans les conditions de température et de temps de séjour étudiées. Compte tenu de la distribution des produits primaires formés, on constate qu'il n'existe pas de voie prépondérante. Trois réactions peuvent donc être postulées pour expliquer la destruction du toluène :

- la rupture de la liaison $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$:



- la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le groupement méthyle :



- la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le cycle aromatique :



Pour chacun de ces radicaux $\text{R}\cdot$ formés, plusieurs processus peuvent intervenir parmi lesquels :

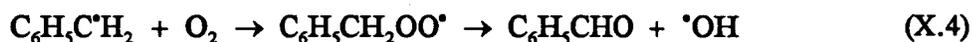


ou



Par ces réactions, on obtient selon la nature du radical, le benzène ou le phénol pour le radical benzyle, le crésol ou le toluène pour le radical $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, et le toluène ou l'alcool benzoïque pour le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{H}_2$. L'alcool n'ayant pas été détecté, sa formation est probablement défavorisée.

La réaction de l'oxygène avec le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{H}_2$ peut conduire à la formation du benzaldéhyde selon la réaction :



Le tableau X.1 suivant rassemble les valeurs des énergies des trois liaisons rompues dans les réactions X.1 à X.3 :

Liaison	Energie de liaison	Réaction
$C_6H_5 - CH_3$	$- 75,8 \pm 1,5 \text{ kcal. / mol}$	X.1.
$C_6H_5CH_2 - H$	$- 88 \pm 1 \text{ kcal. / mol}$	X.2.
$CH_3 C_6H_4 - H$	$- 110,9 \pm 2,0 \text{ kcal. / mol}^*$	X.3.

Tableau X.1. : Energies de diverses liaisons du toluène. (estimées à 298 K d'après Handbook),
* valeur dans le cas du benzène.

Ce tableau est en accord avec les résultats expérimentaux : les composés issus de la réaction X.1 représentent les composés aromatiques les plus abondants : le benzène et le phénol. Le benzaldéhyde, seul composé observé issu du radical $C_6H_5C^*H_2$ a été observé en concentration plus faible (maximum 30 ppm). Les crésols, issus du radical $CH_3 C_6H_4^*$ n'ont été observés qu'à l'état de traces.

La dégradation du cycle aromatique a été étudiée par de nombreux auteurs tels que Emdee, Pamidimukkala, Venkat. Elle n'est donc pas reprise ici.

Le schéma réactionnel proposé pour expliquer la formation des composés aromatiques observés est présenté à la figure X.3.

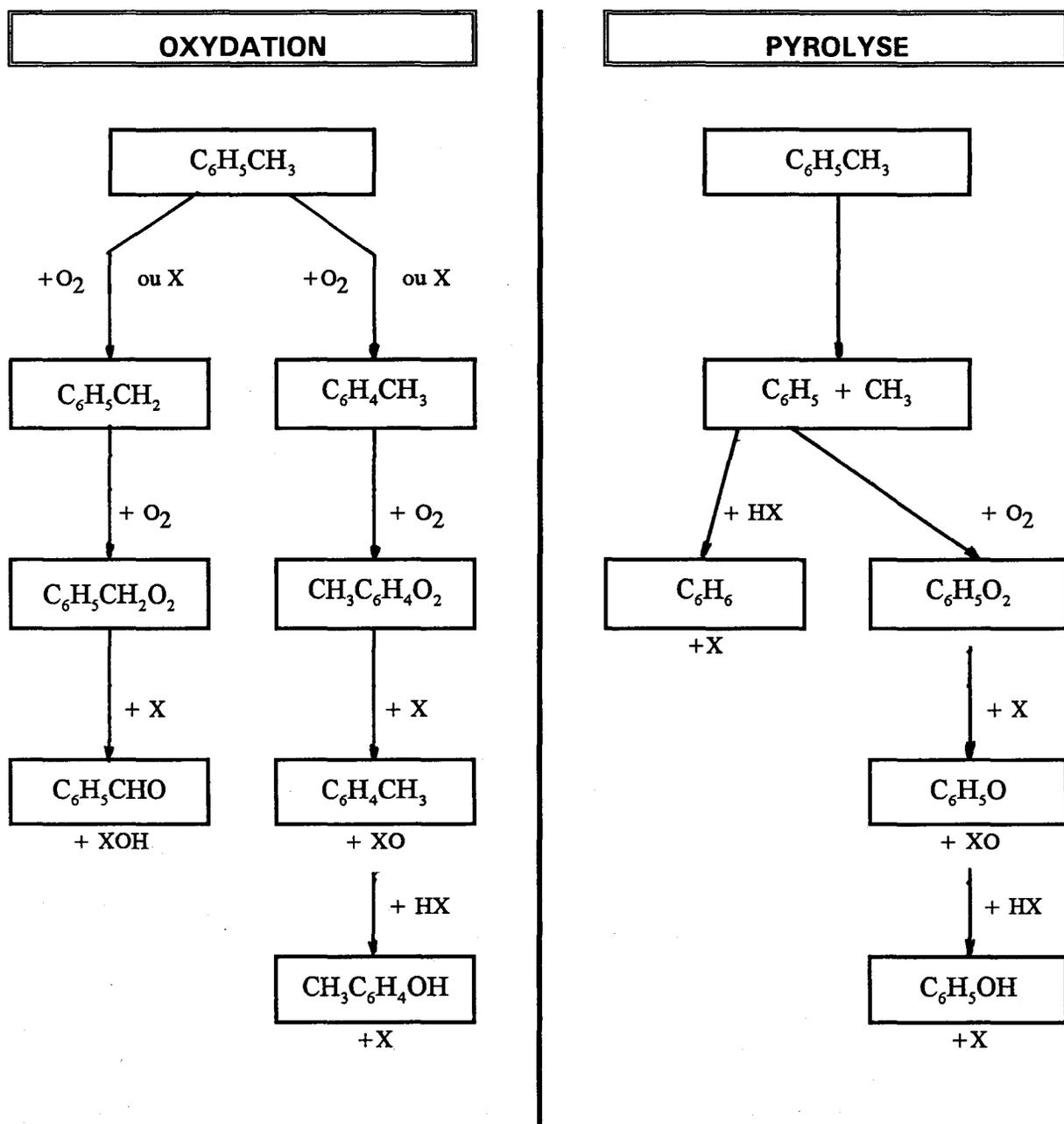


Figure X.3 : Schéma réactionnel proposé pour expliquer la formation des espèces aromatiques observées.

V. DETERMINATION DES LIMITES D'INCINERATION COMPLETE

Le domaine de transformation totale du toluène en dioxyde de carbone a été déterminé pour une concentration initiale en toluène variant de 0,1 à 0,5 % dans l'air. Pour chaque concentration, on a cherché les valeurs de température et de temps de séjour pour lesquelles le monoxyde de carbone n'est plus détectable. En raison de la précision des analyseurs de CO, nous estimons à 5 ppm la concentration minimale à laquelle on peut détecter CO. Le tableau suivant donne les conditions limites de destruction du monoxyde de carbone :

Concentration initiale (%)	Température (°C)	Temps de séjour (s)
0.1	950	0.5
	900	1.0
	850	2.0
	800	2.5
	750	3.0
0.2	950	0.5
	900	1.0
	800	1.5
	750	2.0
0.3	900	0.5
	850	1.0
	750	1.5
0.4	800	0.5
	700	1.0
0.5	700	0.5

Tableau X.2 : Influence de la concentration initiale sur les conditions paramétriques (Température, Temps de séjour) de conversion totale du toluène en dioxyde de carbone et en eau.

Les limites des domaines de température et de temps de séjour pour lesquelles l'incinération est complète sont représentées sur la figure X.3. Cette figure indique les domaines dans lesquels l'incinération du toluène peut être considérée comme complète (concentration en monoxyde de carbone inférieure à 5 ppm). Les domaines s'étendent probablement de quelques degrés de plus vers les températures basses. Les domaines indiqués sont représentés compte tenu du pas utilisé dans les conditions paramétriques de température et des temps de séjour, à savoir respectivement 50 °C et de 0,5 seconde. Les lignes en pointillés représentent les extrapolations linéaires entre deux points expérimentaux.

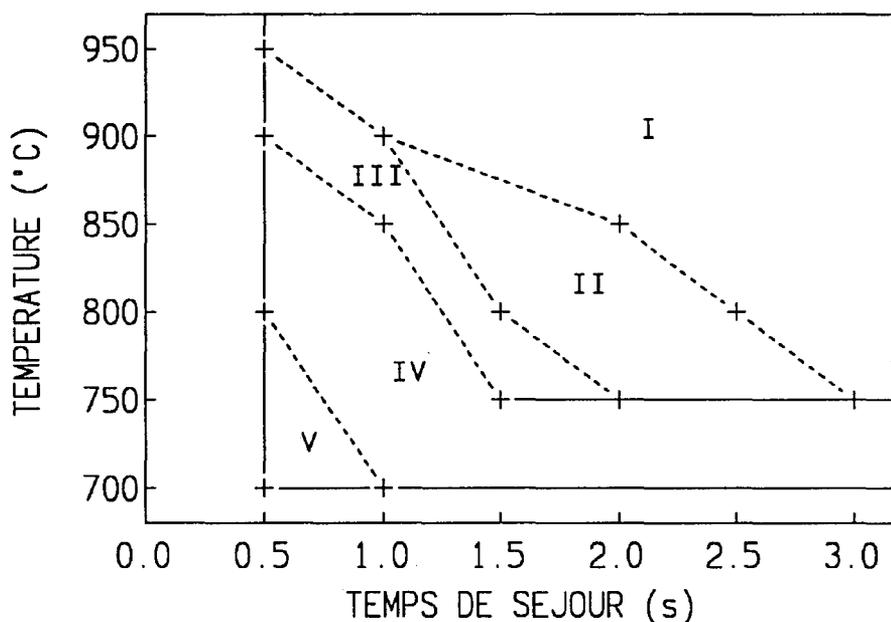


Figure X.4. : Domaines de conversion totale du toluène en CO_2 et H_2O pour des concentrations initiales de 0,1 à 0,5 % : 0,1 % : Domaine I; 0,2 % : Domaines I et II; 0,3 % : Domaines I à III; 0,4 % : Domaines I à IV; 0,5 % : Domaines I à V.

L'influence de la concentration initiale apparaît clairement par l'élargissement du domaine d'incinération totale quand la concentration initiale augmente. Cet élargissement résulte de l'augmentation de la vitesse globale de dégradation thermique du toluène avec sa concentration initiale.

VI. CONCLUSION

La dégradation thermique du toluène a été étudiée entre 600 et 900 °C pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et une concentration initiale en toluène de 1000 ppm. La dégradation du toluène conduit à plusieurs produits primaires aromatiques : le benzène, le benzaldéhyde, le phénol et des crésols (à l'état de traces). Parmi les hydrocarbures aliphatiques, seul le méthane, issu du radical méthyle du toluène, a été observé en quantités plus importantes. D'autres hydrocarbures supérieurs, résultant de la rupture du cycle aromatique ont été également identifiés, mais en faibles quantités.

La formation des diverses espèces aromatiques identifiées ont été expliquées qualitativement.

Les conditions optimales d'incinération ont été déterminées pour le toluène. Une température de 700 à 850 °C est nécessaire pour un temps de séjour de 2 secondes (temps de séjour généralement pris en référence) pour obtenir une conversion totale du carbone introduit en dioxyde de carbone pour une concentration initiale en toluène comprise entre 1000 et 5000 ppm.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE X

Allinger N.L., Cava M.P., De Jongh D.C., Johnson C.R., Lebel N.A., Stevens C.L., *Chimie Organique, volume I : Structure*, McGraw Hill, Edition française, 10^e tirage, Paris, 1975, page 257

Barnard J.A., Ibberson V.J., *The Gaseous Oxidation of Toluene. I- The General Features of the Reaction*, Combustion and Flame, vol 9, n° 1, 1965, pages 81-87

Barnard J.A., Ibberson V.J., *The Gaseous Oxidation of Toluene. II- The Analytical Results*, Combustion and Flame, vol 9, n° 2, 1965, pages 149-157

Emdee J.L., Brezinsky K., Glassman I., *A Kinetic Model for the Oxidation of Toluene near 1200 K*, Journal of Physical Chemistry, vol 96, 1992, pages 2151-2161

Handbook of Chemical and Physics, pages 9-95 - 9-97

Hoffmann A., Klatt M., Wagner H.G., *An investigation of the reaction between $O(^3P)$ and toluene at high temperatures*, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, vol 168, 1990, pages 1-12

Institut National de Recherche et de Sécurité, *Inflammabilité et explosivité des gaz, liquides et solides volatils usuels*, Cahiers de notes documentaires, n°63, 1971, pages 199-207

Jullien M.J., Minkevitch-Bonazzola L., *Oxydation ménagée en phase gazeuse (II) : toluène*, Bulletin de la Société Chimique, vol 5; 1967, pages 1801-1803

Pamidimukkala K.M., Kern R.D., Patel M.R., Wei H.C., Kiefer J.H., *High Temperature Pyrolysis of Toluene*, Journal of Physical Chemistry, vol 91, 1987, pages 2148-2154

Smith R.D., *Formation of Radicals and Complex Organic Compounds by High-Temperature Pyrolysis : the Pyrolysis of Toluene*, Combustion and Flame, vol 35, 1979, pages 179-190

Venkat C., Brezinsky K., Glassman I., *High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons*, 19th Symposium (International) of Combustion, 1982, pages 143-152

Wang T.S., Matula R.A., Farmer R.C., *Combustion kinetics of soot formation from toluene*, 18th Symposium (International) on Combustion, 1981, pages 1149-1158

NOMENCLATURE DU CHAPITRE XI

d_p	Diamètre des particules (cm)
d_t	diamètre du lit fluidisé (cm)
F_m	Fraction massique du carbone dans le PEHD (%)
Fr	Nombre de Froude (sans dimension)
g	Accélération de la pesanteur (980 cm. s ⁻²)
L_{mf}	hauteur du lit au minimum de fluidisation (cm)
m	Masse de PEHD introduite (mg)
M	masse molaire du carbone (12 g)
Re	Nombre de Reynolds (sans dimension)
u_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation (cm. s ⁻¹)
V	Volume d'oxydes de carbone
V_m	Volume molaire des gaz à 20 °C (24 l. mol ⁻¹)
μ	viscosité de l'air (g. cm ⁻¹ . s ⁻¹)
ρ_s	masse volumique de la phase solide (g. cm ⁻³)
ρ_g	masse volumique du gaz (g. cm ⁻³)

CHAPITRE XI : CONCEPTION ET REALISATION
DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE
POUR L'INCINERATION DE COMPOSES SOLIDES POLYMERIQUES

I. OBJECTIFS

Les déchets à incinérer peuvent se présenter sous les trois états de la matière, à savoir sous la forme de gaz, de liquides ou de solides. L'installation présentée au chapitre V, conçue pour l'incinération de liquides peut évidemment sans problème traiter également des déchets gazeux.

Il nous a paru utile de disposer d'une installation pour l'étude de l'incinération de composés organiques solides. Ces composés polymériques peuvent avoir des propriétés physiques et chimiques très diverses, et un prétraitement peut s'avérer indispensable (broyage, ...).

Comme dans le cas de l'incinération des liquides, l'installation expérimentale doit permettre :

- d'introduire les particules dans le système et d'en volatiliser complètement les parties organiques,
- d'étudier l'incinération de 500 à 900, voire 950 °C,
- d'atteindre un temps de séjour à haute température de 0,5 à 3 secondes,
- d'analyser les gaz issus de l'incinération.

Nous souhaitons reproduire les conditions rencontrées dans les incinérateurs à lit fluidisé utilisés dans le décapage thermique de pièces métalliques [Soreau 1992, Toutant]. Dans ce but, nous avons décidé de dévolatiliser les composés polymériques dans un four à lit fluidisé. La température de travail du lit fluidisé des installations industrielles est volontairement limitée à 450 °C, température suffisante pour dévolatiliser la partie organique des déchets à incinérer, mais assez basse pour éviter des déformations mécaniques des pièces métalliques par transformations métallurgiques.

Par ailleurs, nous utiliserons au maximum le même matériel que celui utilisé précédemment dans le cas de l'incinération de solvants. Rappelons que certains des éléments de l'installation utilisée pour l'incinération des solvants ont été dimensionnés en fonction de leur utilisation future pour l'incinération de composés solides (four de post combustion, réacteur, alimentation en air...).

II. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

Pour étudier l'incinération de composés solides polymériques, nous avons réalisé une installation expérimentale comprenant :

- un système d'alimentation en particules polymériques,
 - un four à lit fluidisé pour les dévolatiliser,
 - un cyclone pour retenir les particules de sable du lit fluidisé entraînées par les gaz,
- associés, comme le montrent la figure XI.1 et les photos XI.1 et XI.2, au four de post combustion et aux divers analyseurs décrits au chapitre V.

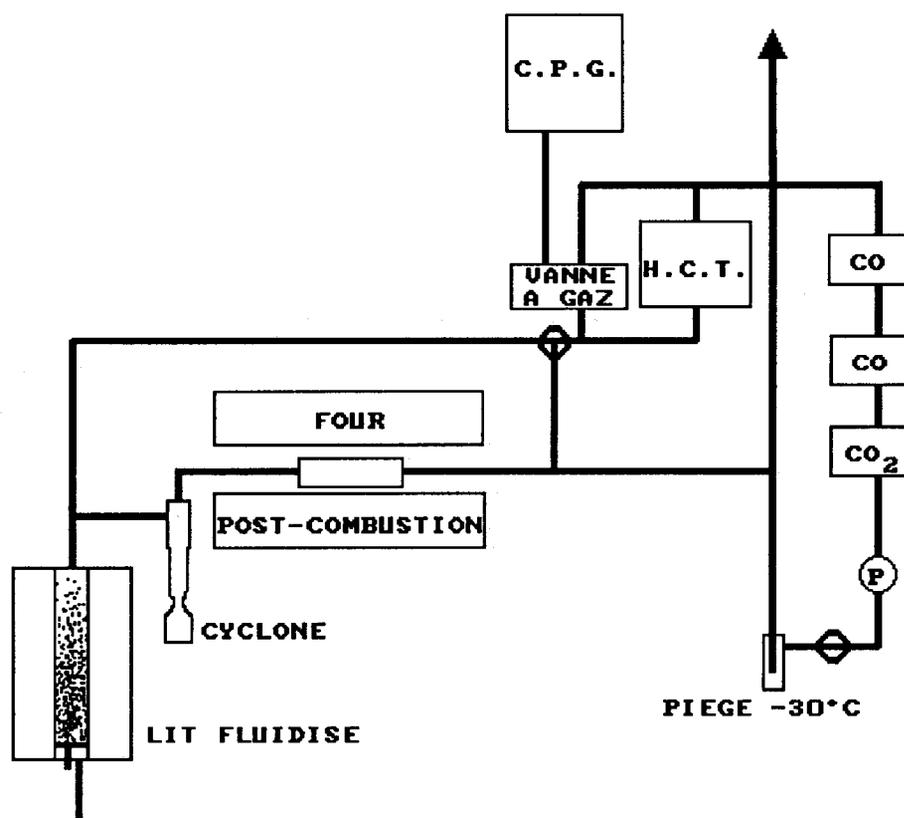


Figure XI.1. : Schéma de principe de l'installation expérimentale utilisée pour l'étude de l'incinération de composés polymériques solides.

Le dispositif d'alimentation en air, le réacteur et le four d'incinération, le système d'acquisition des données, ainsi que les divers analyseurs ont fait l'objet d'une description dans le chapitre V qui ne sera pas reprise ici.

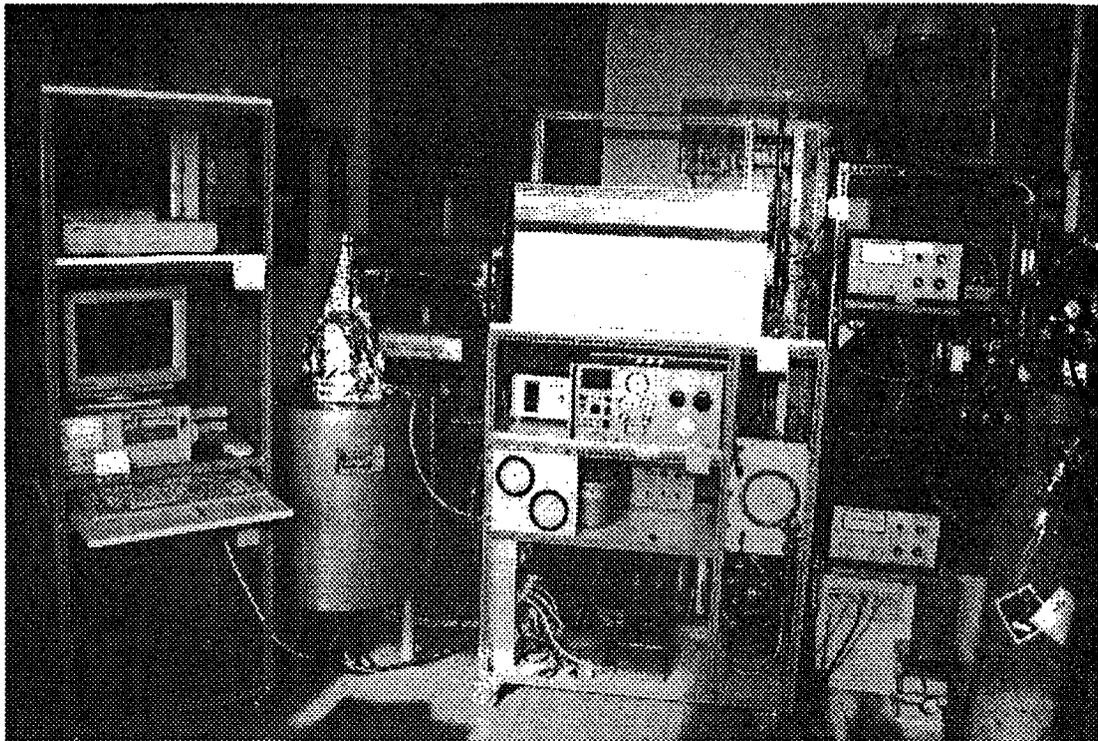
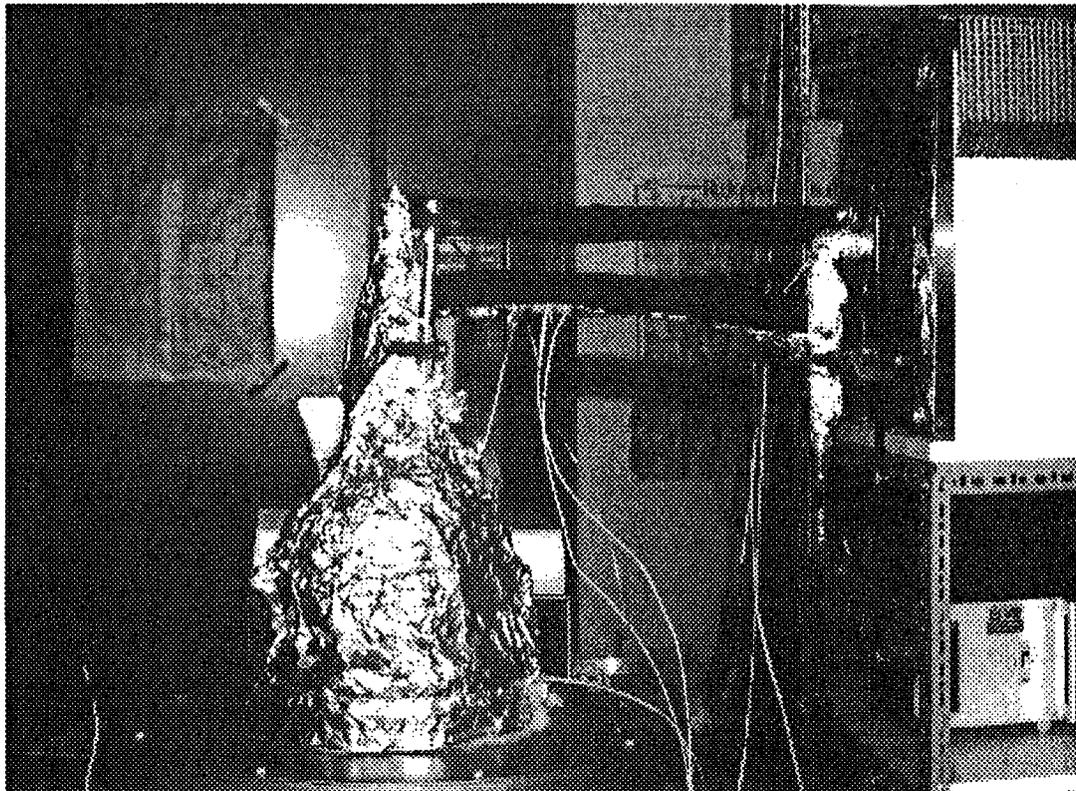


Photo XI.1. : Installation expérimentale pour l'étude de l'incinération de composés solides



**Photo XI.2. : Installation expérimentale pour l'étude de l'incinération de composés solides :
lit fluidisé et cyclone**

II.1. Four à lit fluidisé

Le four à lit fluidisé choisi a été fourni par la société FLUIDBI. Il offre les caractéristiques suivantes :

- diamètre intérieur : 102 mm,
- hauteur du lit : 450 mm,
- débit de fluidisation : de 200 à 2000 l/h,
- température maximale d'utilisation : 900 °C
- puissance électrique : 2,6 kW,
- le réacteur, constitué d'un tube en inox réfractaire est solidaire de la grille de fluidisation, mais indépendant de l'élément chauffant,
- le couvercle métallique comporte le tube de sortie des gaz et divers piquages permettant le passage de divers thermocouples,
- un tube traversant la grille de fluidisation pour l'installation d'un injecteur de particules par le bas,
- un boîtier de régulation en tout ou rien.

II.1.1. Modifications nécessaires et installation

Le lit fluidisé comportait à l'origine un joint de sable entre le lit et son couvercle. Celui-ci n'étant pas étanche, deux brides soudées ont été réalisées en inox pour assurer une bonne étanchéité à l'aide d'un joint plat en carton céramique.

Par ailleurs, un dispositif a été réalisé pour adapter le tube de sortie des gaz au reste de l'installation.

Du sable siliceux de type NE 34 ayant une granulométrie de 100 à 400 μm constitue le lit, conformément aux recommandations du constructeur.

Les diverses lignes de transfert ont été pourvues de cordons chauffants et d'isolants en laine de verre pour éviter la condensation de composés lourds. La température du couvercle du lit fluidisé et de la ligne de transfert vers le cyclone a été fixée à 300°C.

La figure XI.2 représente le lit fluidisé tel qu'il a été utilisé, avec le cyclone et les lignes de transfert.

II.1.2. Position du thermocouple de régulation

La régulation thermique du four à lit fluidisé utilise comme température de référence la température mesurée par un thermocouple de type K mobile. Le profil de température du four à lit fluidisé étant fortement influencé par la position de ce thermocouple, une étude a été réalisée pour

déterminer son emplacement optimal. Les meilleurs profils thermiques ont été obtenus en positionnant le thermocouple dans la partie inférieure de la zone chauffante.

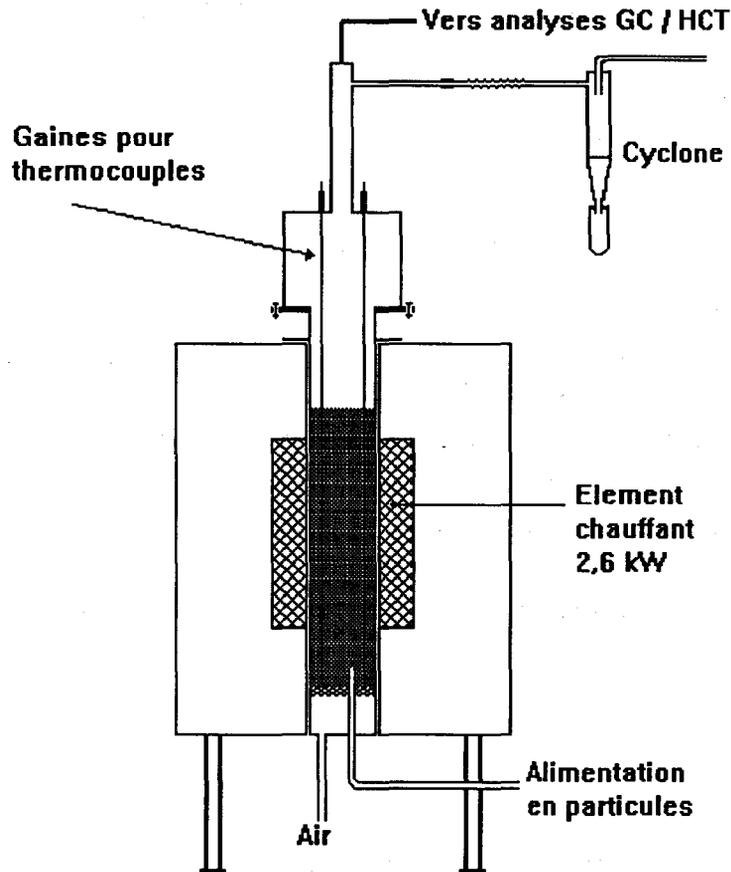


Figure XI.2. : Schéma du lit fluidisé et du cyclone

II.1.3. Caractérisation : profils de température

Les profils verticaux de température ont été relevés pour des débits de 200, 500, 1000 et 1500 l/h. Ils sont représentés à la figure XI.3. (la grille de fluidisation est située à la hauteur $h = 0$).

On constate que le profil de température est correct sur 20 cm pour un débit de 500 l/h et devient excellent pour un débit de 1500 l/h. Cette meilleure homogénéisation de la température trouve son explication dans l'augmentation importante des transferts de chaleur liés à l'augmentation de la turbulence.

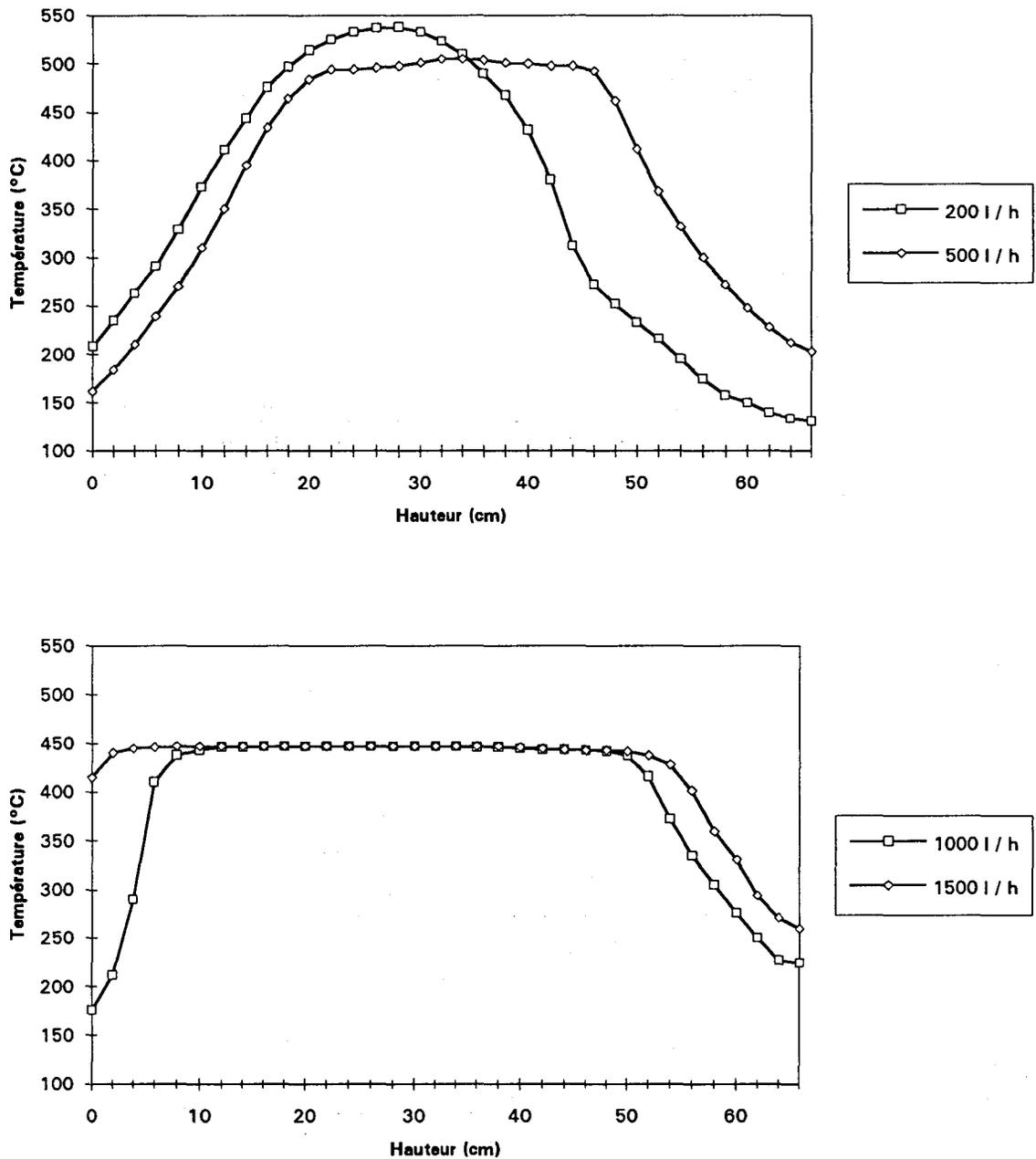


Figure XI.3. : profils de température du lit fluidisé pour divers débits d'air de fluidisation (mesurés à température ambiante et pression atmosphérique). La température de consigne du lit fluidisé est 450 °C. La grille de diffusion est située à la hauteur $h = 0$.

II.1.4. Caractérisation théorique

a) Minimum de fluidisation

Lorsque la vitesse de l'air de fluidisation augmente, le comportement du lit de sable se caractérise par les divers états suivants décrits au chapitre IV (§ II.9.1.) :

- le lit fixe,
- le minimum de fluidisation,
- la fluidisation bouillonnante,
- la fluidisation turbulente,
- le transport pneumatique.

Les limites entre ces différents états sont fonction des divers paramètres de marche (granulométrie, vitesse des gaz, densités, viscosité du fluide, dimensions du lit...) et sont quelquefois difficiles à estimer. Le paramètre déterminant semble être la vitesse des gaz de fluidisation.

Pour les divers débits étudiés, la vitesse linéaire de l'air de fluidisation est donnée dans le tableau suivant :

Débit (l/h)	Vitesse linéaire (cm/s)
200	0,7
500	1,8
1000	3,5
1500	5,3

Tableau XI.1. : Vitesse linéaire de fluidisation. Les débits sont mesurés à pression atmosphérique et température ambiante.

D'après Kunii et Levenspiel, la vitesse minimum de fluidisation est donnée par la relation suivante dans le cas de petites particules :

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu} \quad (\text{XI.1})$$

avec : u_{mf} : vitesse minimum de fluidisation (cm s^{-1})

d_p : diamètre des particules (cm)

ρ_s et ρ_g : masses volumiques respectives de la phase solide et du gaz (g cm^{-3})

g : accélération de la pesanteur (980 cm s^{-2})

μ : viscosité de l'air ($\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

On estime le diamètre moyen des particules à $200 \mu\text{m}$; la silice a une masse volumique de l'ordre de 2 g/cm^3 . La masse volumique et la viscosité de l'air sont respectivement à 450°C de [Encyclopédie des gaz 1976] :

$$\rho = 0,483 \text{ g l}^{-1}$$

$$\mu = 3,459 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La valeur de la vitesse minimale de fluidisation devient alors $u_{mf} \approx 1,4 \text{ cm/s}$, ce qui correspond à un débit de 400 l/h (mesuré à pression atmosphérique et température ambiante).

Cette valeur est en accord avec les profils de température décrits précédemment et le tableau XI.1 : pour un débit de 200 l/h la vitesse minimale de fluidisation n'est pas atteinte, ce qui se traduit par un profil de température caractéristique d'un four vertical au repos. L'augmentation du débit de fluidisation améliore le profil de température dans certaines limites : plus le débit augmente plus l'entraînement des particules du lit est important.

b) Régime au minimum de fluidisation

Le nombre de Froude (sans dimension) distingue deux modes de fluidisation :

$$\text{Fr} < 0,13 \text{ régime laminaire}$$

$$\text{Fr} > 1,3 \text{ régime turbulent avec bulles}$$

Le nombre de Froude est donné par la relation :

$$\text{Fr}_{mf} = \frac{u_{mf}^2}{d_p g} \quad (\text{XI.2})$$

Dans notre cas, $\text{Fr}_{mf} = 0,096$.

D'après ce critère, le régime est laminaire au minimum de fluidisation.

D'autres auteurs préconisent l'utilisation du produit de quatre nombres sans dimension pour établir la distinction entre modes de fluidisation :

$$Fr_{mf}, Re_{mf}, \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \text{ et } \frac{L_{mf}}{d_t}$$

avec : $Re_{mf} = \frac{\rho_g d_p u_{mf}}{\mu}$: nombre de Reynolds

L_{mf} : hauteur du lit au minimum de fluidisation (45 cm dans notre cas)

d_t : diamètre du lit (≈ 10 cm)

La fluidisation est laminaire si

$$(Fr_{mf}) \times (Re_{mf}) \times \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g}\right) \times \left(\frac{L_{mf}}{d_t}\right) < 100$$

Au contraire, elle est turbulente si

$$(Fr_{mf}) \times (Re_{mf}) \times \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g}\right) \times \left(\frac{L_{mf}}{d_t}\right) > 100$$

Dans notre cas, on trouve :

$$Fr_{mf} = 0.096$$

$$Re_{mf} = 0.038$$

$$\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} = 4140$$

$$\frac{L_{mf}}{d_t} = 4.5$$

donc $(Fr_{mf}) (Re_{mf}) \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g}\right) \left(\frac{L_{mf}}{d_t}\right) = 68$

D'après ce critère également, le régime est également laminaire au minimum de fluidisation.

II.1.5. Conclusion

Nous disposons donc d'un lit fluidisé dont nous connaissons les caractéristiques de températures et de régime de fluidisation.

L'alimentation du lit fluidisé en particules polymériques est présentée au paragraphe III de ce chapitre.

II.2. Piégeage des particules : cyclone

L'utilisation d'un lit fluidisé implique une quantité souvent non négligeable de particules entraînées. Les particules les plus fines, et donc les plus légères sont entraînées en priorité : l'envol est donc important lors de la première mise en marche pour une nouvelle charge de sable. L'entraînement de particules existe cependant en permanence, en quantités beaucoup plus faibles, en raison de la fragmentation de grains de sable au cours du fonctionnement.

La présence de sable dans le reste de l'installation peut s'avérer risquée pour les appareils d'analyse (risque d'encrassement et de détérioration). Le sable peut par ailleurs s'accumuler dans certains endroits de l'installation, occasionnant des bouchages partiels. L'accumulation de sable dans le réacteur de post combustion peut diminuer de façon importante son volume et donc avoir une influence sur le temps de séjour à haute température. Ce problème a été rencontré sur des installations industrielles pour lesquelles le cyclone est placé juste avant la cheminée.

Pour ces diverses raisons, nous avons décidé d'installer un système de piégeage des particules avant le réacteur de post combustion. Parmi les techniques connues et couramment utilisées, celle du cyclone nous a semblé la plus facile à mettre en oeuvre (cf chapitre II, § II.2.2.).

Afin de dimensionner approximativement le cyclone, nous avons utilisé un programme de calcul basé sur l'hydrodynamique des écoulements qui nous donne les courbes d'efficacité du cyclone en fonction des écoulements. Celui ci a été écrit à partir des travaux de Zanker et Koch. L'efficacité d'un cyclone est fonction de ses dimensions, du débit de gaz et de la nature des produits solides à séparer. La limite de coupure (efficacité = 100%) calculée par le logiciel est donnée pour diverses conditions (en μm) :

Débit	200 l/h	1000 l/h	2000 l/h
ρ_s (g / cm ³)			
2	15 μm	7 μm	5 μm
4	11 μm	5 μm	4 μm

Tableau XI.2. : limites théoriques de coupure du cyclone en fonction du débit de gaz et de la densité des particules.

Le cyclone a été réalisé en Pyrex. Il est chauffé à 300 °C pour éviter la condensation de produits de dégradation des matériaux polymériques étudiés. Pour garder un minimum de souplesse à l'installation, un raccord verre-inox doté d'un soufflet en inox a été installé entre le lit fluidisé et le cyclone.

Le premier cyclone réalisé, non démontable, s'est cassé rapidement (soudure interne fragile). Il a été remplacé par un cyclone démontable, équipé de raccords SVL à toutes ses extrémités, comme le montre la figure XI.4 suivante :

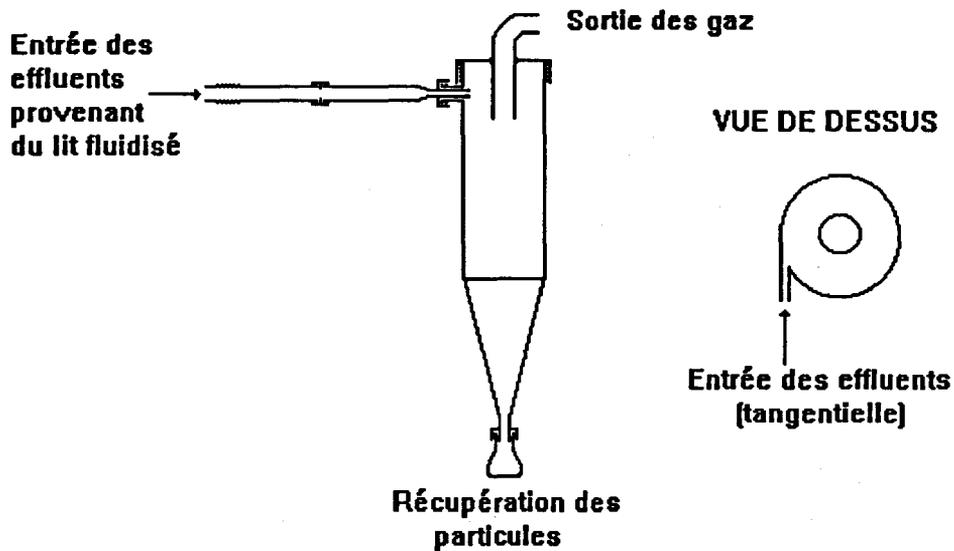


Figure XI.4. : Schéma du cyclone démontable

III. ALIMENTATION EN PARTICULES

L'alimentation du lit fluidisé en particules peut être effectuée selon deux modes :

- en mode continu,
- en mode impulsionnel.

Le mode impulsionnel est sans aucun doute le plus facile à mettre en oeuvre, puisqu'il suffit d'installer un sas sur le lit fluidisé pour permettre son application. Cependant, on obtient dans ces conditions des "bouffées" de composés organiques et donc des profils de concentrations variables au cours du temps. L'analyse se réduit alors aux analyseurs continus, avec intégration de leurs signaux respectifs. Cependant, le mode impulsionnel est généralement le plus utilisé dans l'industrie, particulièrement lors de l'incinération de peintures [Soreau 1992, Toutant].

L'introduction continue des particules conduit à un régime stationnaire comparable à celui obtenu dans le cas de l'incinération des solvants organiques. Il permet d'analyser par chromatographie en phase gazeuse les composés formés pour diverses températures et divers temps de séjour. Nous nous sommes donc attachés à la mise au point d'un système d'alimentation en continu en polymère. Il est évident que cette alimentation ne sera que quasi-continue en raison de la nature même de l'état particulaire du polymère.

La réalisation d'une l'alimentation continue de particules nécessite :

- l'obtention d'un débit massique ajustable, constant et connu de particules,
- le contrôle de ce débit massique,
- le transport de ces particules vers le lit fluidisé.

Ces trois exigences font l'objet d'une présentation séparée pour la clarté du texte. Il faut cependant garder à l'esprit qu'elles sont intimement liées et qu'elles ont été, dans la pratique, considérées simultanément.

Transporter des particules est aisé lorsque le débit d'air à utiliser n'est pas limité. Dans notre cas au contraire, le débit total comportant l'air de fluidisation et l'air de transport est fixé par les données géométriques de la chambre de post-combustion et les temps de séjour et de température que l'on souhaite atteindre. Dans certains cas, (temps de séjour de 3 secondes), le débit total est de l'ordre de 300 l/h. Le débit d'air utilisable pour le transport des particules a été de ce fait volontairement limité à 180 l/h.

Le lit fluidisé dispose d'un tube de diamètre interne 10 mm qui traverse la grille de fluidisation, permettant l'installation d'un injecteur. Le premier injecteur utilisé s'étant rapidement bouché par fusion partielle des particules et début de réaction de dégradation dans le tube d'injection, nous avons réalisé un injecteur en acier inoxydable avec une circulation d'eau.

Ce nouvel injecteur a donné sur ce point entière satisfaction.

III.1. Polymère utilisé pour la mise au point

Pour nos premières expériences, nous avons choisi de travailler avec un polyéthylène "haute densité" (PEHD). Les caractéristiques du polymère utilisé sont les suivantes :

Composition élémentaire :

C : 85,62%

H : 14,31%

N : < 0,2%

O : < 0,3%

P : 20 ppm

Autres caractéristiques :

taux de charge : 0,03%

additif : Ingafos $C_{42}H_{63}O_3P$

masse volumique : 0,95 g/cm³

Température de fusion : 135 à 137° C.

Ce polymère est disponible sous la forme couramment utilisée dans l'industrie de transformation des matières plastiques, à savoir en granulés extrudés de diamètre de l'ordre de 2 à 3 mm. Pour faciliter l'obtention d'un débit massique faible et le transport des particules, nous souhaitons réduire au maximum la granulométrie, et donc broyer les échantillons à étudier.

Dans ce but, nous avons confié divers échantillons de polymères aux fabricants de broyeurs de laboratoire pour des tests. En raison de la plasticité des polymères, aucun broyeur commercial n'a pu atteindre la granulométrie désirée, à savoir environ 100 μm . Les meilleurs résultats ont été obtenus par un broyeur RETSCH à ultracentrifugation. Les conditions optimales de broyage ont été obtenues en travaillant à 20 000 tr/min. avec un tamis annulaire de 0,5 mm. L'échauffement étant très important pendant le broyage, il est nécessaire de refroidir préalablement le broyeur et les granulés à broyer à la température de l'azote liquide, et de travailler sous flux continu d'azote liquide. Malgré les précautions prises, un tamis annulaire présentant des trous de diamètre inférieur à 0,5 mm n'a pas pu être utilisé en raison de son très rapide colmatage par fusion partielle du polymère. Malgré les conditions de broyage utilisées particulièrement sévères, les particules de diamètre inférieur à 100 μm constituent une part quasi négligeable des particules. Nous avons finalement retenu la tranche granulométrique la plus importante, à savoir 280-500 μm . La séparation granulométrique a été réalisée avec un ensemble de tamis oscillants.

III.2. Réalisation d'un débit massique de particules

L'idée retenue dans un premier temps est un système comportant un appareil qui délivre un débit massique de particules constant, posé sur une balance. La perte de masse observée par unité de temps sur la balance est égale au débit massique de poudre délivré par ce système.

A la suite de tests réalisés chez divers constructeurs, le doseur commercial le plus proche de nos attentes s'est avéré être le doseur GMD 60 de marque GERICKE. Son principe de fonctionnement est le suivant : une roue en Nylon pourvue d'une gorge est entraînée par un moteur à courant continu. Les particules solides, stockées dans un bac de réserve, tombent progressivement dans la gorge de la roue, sont entraînées par son mouvement de rotation (moteur à courant continu) puis éliminées de la gorge à l'aide d'un racleur. (voir figure XI.5).

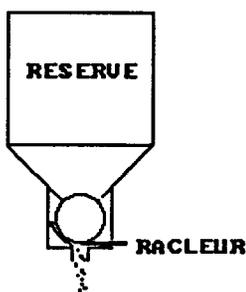


Figure XI.5. : Schéma de principe du fonctionnement du micro doseur GERICKE

D'après le constructeur, la gamme de débit massique obtenu dépend fortement de la nature et des caractéristiques (densité, granulométrie, pouvoir électrostatique,...) du matériau à doser. Pour un matériau donné, on peut changer le débit massique en modifiant la vitesse de rotation de la roue, et on peut changer de gamme de débit en changeant la roue (largeur de la gorge différente).

Les premiers tests de l'appareil ont été réalisés avec du sable d'une granulométrie uniforme de 100 μm . Le débit massique est dans ce cas régulier, si l'on élimine les phases de lancement et d'arrêt, et ce quelles que soient les vitesses de consigne du doseur. Par contre, la gamme de débit rendue possible par la gorge la plus petite fournie par le constructeur est beaucoup trop forte. Pour

accéder aux débits souhaités (de 5 à 15 g / h), il est alors nécessaire de disposer d'une roue ayant une gorge plus adaptée. La solution n'étant pas commerciale, nous avons substitué la roue en Nylon fournie par le constructeur par une autre roue réalisée à l'atelier de mécanique du laboratoire. Celle-ci présente les mêmes caractéristiques géométriques à l'exception de la largeur de la gorge plus petite. Avec ce dispositif, nous avons pu atteindre des débits massiques moyens de l'ordre de 1 à 10 g / h pour le polyéthylène haute densité utilisé pour les essais (granulométrie 280-500 μm). Nous avons cependant observé que les particules ont tendance à être retenues par électricité statique sur le doseur, et à tomber "par paquets".

III.3. Contrôle du débit massique

Le moyen retenu, apparemment le plus simple est de déposer le doseur et sa réserve sur une balance. La perte de masse du système, correspondant au débit massique délivré, peut être suivi sur la balance.

Nous disposons d'une balance SARTORIUS I12000S permettant la pesée de 12 kg pleine échelle avec une précision de 0,1 gramme. Cette balance est la plus précise présente sur le marché au moment de l'achat qui permet la pesée au dessus de 6,5 kg (masse approximative du doseur avec sa réserve). Elle est interfacée à un micro-ordinateur par une voie série de type RS 232 de façon à suivre en temps réel le signal de la balance.

Les tests réalisés ont mis en évidence des oscillations importantes du signal de la balance dont la fréquence est liée à la vitesse de rotation du moteur du micro doseur. L'amplitude de cette oscillation a pu être réduite de 4 à 2 g en intercalant un bloc de mousse dense entre le plateau de la balance et le micro doseur.

Les oscillations étant liées au fonctionnement du micro doseur, il paraît illusoire de vouloir les supprimer totalement. Des essais ont été réalisés pour éliminer les perturbations et calculer une valeur moyenne de la perte de masse par des méthodes mathématiques. Celles-ci n'ont cependant pas donné entière satisfaction.

III.4. Entraînement des particules vers le lit fluidisé

Le principe du transport pneumatique des particules vers le lit fluidisé a été retenu en raison du manque d'adaptation de méthodes mécaniques aux très faibles débits. En effet, l'alimentation en particules par une trémie n'est pas aisée pour des débits massiques très faibles.

Introduire des particules dans un flux d'air est extrêmement délicat, dès lors que l'on ne veut pas de perte d'air. Le micro doseur ne fonctionne correctement que si la réserve se trouve être à la même pression que l'écoulement gazeux chargé du transport des particules vers le lit fluidisé. Le micro doseur n'étant pas étanche, il a été décidé de placer le doseur et la balance dans une enceinte étanche comme l'indique la figure XI.6. Cette enceinte a été réalisée en Plexiglas afin de pouvoir vérifier visuellement le fonctionnement correct du micro doseur.

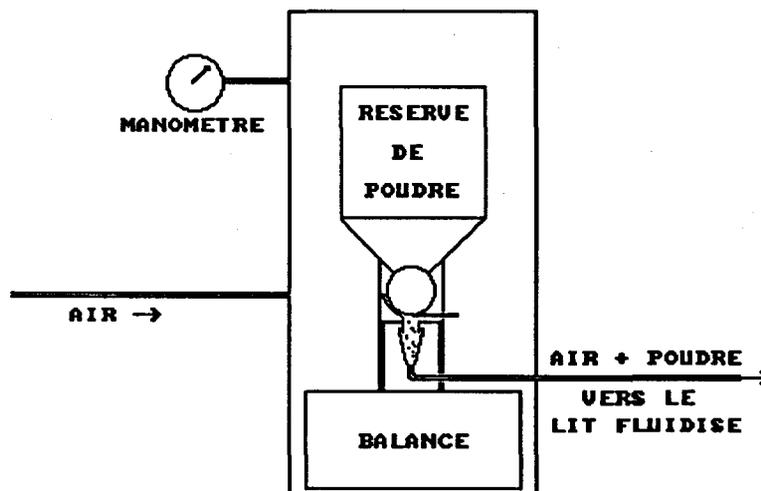


Figure XI.6. : Schéma de principe de l'enceinte en Plexiglas

Le tube de transfert en Téflon a un diamètre interne de l'ordre de 4 mm. Le transport des particules polymériques a pu être obtenu dans ces conditions pour un débit d'air de 3 l/min. environ. Le transfert des particules est possible dans ces conditions vers l'extérieur de l'enceinte situé à la pression atmosphérique.

Ce transfert devient cependant difficile dès que la pression du milieu récepteur augmente. En conditions normales, la pression relative dans le lit fluidisé peut atteindre 250 à 500 millibars, pression que l'enceinte en Plexiglas ne peut supporter.

Par ailleurs, de par son mode de fonctionnement (mesure de la différence de pression entre la pression atmosphérique et la pression exercée sur le plateau de la balance), la balance est sensible à la pression, ce qui rend nécessaire l'équilibrage de la pression dans l'enceinte avant l'utilisation correcte de cet appareil. Cet équilibrage est effectif après environ 15 min.

Dans ces conditions de travail, nous avons observé que les particules tombent généralement par paquets du micro doseur. Ce phénomène est lié au fonctionnement même de l'appareil : les particules restent collées au racleur par électricité statique. Ce phénomène existe dans toutes les conditions de marche du doseur (quelles que soient la roue, les vitesses de rotation utilisées et la pression), mais devient plus important pour des faibles débits. En raison du débit massique faible des particules, les "paquets" peuvent être séparés de quelques dizaines de secondes, de sorte que le débit massique est loin d'être constant. Les profils de CO et CO₂ observés en sortie du four de post combustion présentent alors une succession de pics.

Ces trois raisons nous ont amenés à envisager d'autres systèmes d'alimentation continue de particules.

III.5. Création d'un nuage de particules

Une autre approche consiste à former un nuage de particules. Si ce nuage est homogène, il suffit d'aspirer au coeur de ce nuage ou de créer un courant de gaz pour disposer d'une alimentation continue. La gamme de débit massique obtenue est fonction de la densité du nuage, généralement

faible. Divers auteurs proposent, par des techniques différentes, de former un tel nuage de particules en suspension dans l'air, lequel est entraîné en continu vers la chambre de combustion ou le brûleur. Beiling et Singh réalisent la mise en suspension des particules dans un ballon de 1 litre par deux entrées d'air dirigées sur la réserve de particules. D'autres auteurs atteignent le même objectif avec un lit fluidisé ou une agitation mécanique (haut parleur). La densité en particules du nuage diminue en fonction de la hauteur. Le débit massique de particules change donc en fonction de la hauteur à laquelle le nuage est aspiré. Les techniques de ce type nécessitent un calibrage préalable pour la mesure des débits massiques.

III.4.1. Utilisation d'un lit fluidisé

Des essais avec un lit fluidisé de particules ont été réalisés (lit fluidisé réalisé avec un verre fritté et un tube de diamètre 30 mm) comme le montre la figure XI.7. Ils mettent en évidence une alimentation en particules beaucoup plus régulière (pas de "paquets" lorsque le régime est établi). Le fonctionnement sous pression est possible, mais le maintien d'un nuage uniforme nécessite un débit d'air trop important.

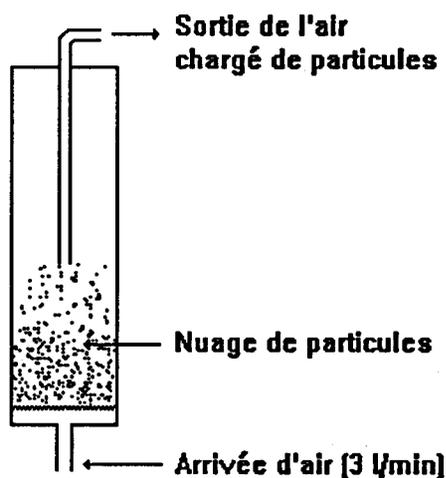


Figure XI.7. : Dispositif d'alimentation en particules utilisant un lit fluidisé

Le fonctionnement d'un tel système se détériore très rapidement dans nos conditions de marche si la quantité de particules présentes est importante : des chemins préférentiels se créent au détriment de la fluidisation. Au contraire, on obtient une bonne fluidisation et un nuage de particules apparemment homogène pour une faible quantité de particules présentes. Cependant dans ce cas, le niveau de particules baisse très rapidement, empêchant un fonctionnement au delà de quelques minutes, temps insuffisant pour établir un régime permanent pour le fonctionnement du lit fluidisé de dévolatilisation.

III.4.2. Utilisation d'un ballon

Les essais réalisés avec un ballon selon la méthode proposée par Beiling ont été infructueux car il n'a pas été possible de faire un nuage de particules. Des essais ont été réalisés dans le but

d'ajouter une agitation mécanique dans le ballon pour favoriser la formation du nuage, sans résultat probant.

III.4.3. Utilisation d'un système acoustique

Nous avons testé un ensemeur mis au point au laboratoire qui a fait ses preuves pour injecter du charbon pulvérulent en continu dans une flamme de propane (étude de la dévolatilisation de charbons) [Therssen] comme le montre la figure XI.8.

Cet ensemeur est constitué d'une cloche en verre reposant sur une membrane, et dotée de trois orifices. Nous n'utilisons que deux de ces orifices pour l'entrée de l'air et la sortie de l'air chargé de particules (figure XI.8). Un haut parleur, alimenté par un générateur de fréquence, produit une vibration acoustique. La membrane située au dessus du haut parleur entre en vibration et crée un nuage de particules. La tension d'alimentation du haut-parleur est ajustée pour obtenir une puissance acoustique juste suffisante. La fréquence de travail est réglée pour avoir une agitation optimale des particules (hauteur maximale du nuage).

Le tube d'injection est plongé au coeur du nuage. Constituant la seule sortie possible pour le gaz vecteur, les particules s'engouffrent dans le tube et sont transportées pneumatiquement. L'intérêt essentiel de cette technique est l'utilisation d'un débit d'air assez faible, du fait que l'air transporte des petites particules et non des agrégats. Par ailleurs, on économise la part de l'air nécessaire à la formation du nuage dans les systèmes précédemment décrits.

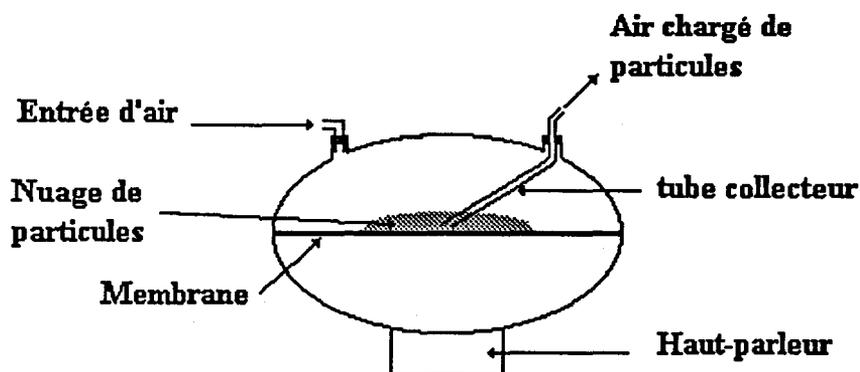


Figure XI.8. : Schéma de principe de l'ensemeur (d'après Therssen)

Une attention particulière doit être apportée à la membrane. La membrane métallique initiale, bien adaptée au charbon (granulométrie très fine) s'est avérée trop rigide pour des particules de polyéthylène de granulométrie 280-500 μm .

Nous avons fait les premiers essais en utilisant la membrane en carton du haut-parleur comme membrane. Si le système fonctionne très bien à pression atmosphérique, la vibration de la membrane diminue très rapidement lorsque la pression augmente. Par ailleurs, on observe des fuites d'air, tant sur les bords du haut parleur qu'à travers la membrane. Nous avons alors installé un haut-parleur dans une enceinte en verre, de manière à faire fonctionner le haut-parleur à une pression stable et constante. Le résultat n'a pas été correct car l'énergie du haut-parleur est absorbée par l'enceinte en verre, qui se met en vibration. L'utilisation de la membrane du haut-parleur est incompatible avec une utilisation sous pression même faible : un serrage indispensable pour éviter les fuites limite la vibration de la membrane.

Plusieurs natures de membrane ont été essayées successivement : aluminium, couverture de survie, film plastique... On obtient pour chacune des membranes testées une très bonne fluidisation à pression atmosphérique. Notons que la fréquence de résonance peut varier légèrement d'une membrane à l'autre. Cependant, le nuage retombe dès que la pression augmente même faiblement (quelques millibars). Aucune des membranes testées ne peut vibrer sous une pression de 500 mbars relatifs, pression maximale atteinte dans le lit fluidisé en conditions normales de fonctionnement. Par ailleurs, même à pression atmosphérique, la charge de particules qui permet la formation d'un nuage correct ne permet une alimentation que pendant un temps très court, de l'ordre de une à deux minutes.

III.6. Solutions proposées

Il apparaît que le système acoustique est sans doute le meilleur moyen pour résoudre le problème compliqué de l'alimentation en continu du lit fluidisé. Ce système de mise en vibration pourrait probablement devenir opérationnel par l'apport d'une puissance beaucoup plus importante : haut-parleur et alimentation en signal basse fréquence dimensionnés pour mettre en vibration une quantité beaucoup plus importante de particules, même sous pression, permettant le fonctionnement pendant une durée compatible avec la mise en régime du lit fluidisé et du réacteur de post combustion. Dans ce cas, il faudrait cependant également prévoir des isolations phoniques.

Pour des questions de temps, nous avons décidé de suspendre momentanément la mise au point du système d'alimentation en continu. L'alimentation du lit fluidisé a donc été réalisée en mode impulsif.

Pour une alimentation en discontinu, deux possibilités ont été étudiées :

- des particules de granulométrie quelconque sont introduites dans un récipient et sont par la suite "entraînées" jusqu'au lit fluidisé par de l'air sous pression (injection par le bas). Cette méthode s'est avérée limitée quant à la quantité qu'il est possible d'introduire en une opération (bouchage du tube avec une quantité importante).

- le polyéthylène utilisé pour les essais étant disponible en granulés de diamètre d'environ 2 à 3 mm pour une masse moyenne de $25 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$, une alimentation par le haut pourrait être envisagée, les granulés ayant peu de chances d'être entraînés par les effluents gazeux vers le cyclone. Au moyen d'un sas, on peut introduire une quantité connue de granulés dans le lit fluidisé. Dans le cas de l'étude de l'incinération d'un déchet industriel solide, un broyage grossier au pilon pourrait réduire la taille des particules jusque dans cette gamme.

Ce système d'alimentation pourrait éventuellement être modifié pour devenir quasi-continu : une alimentation de 5 g/h représente environ 1 granulé toutes les 15 secondes. En raison de la taille des particules et de la faible vitesse des gaz dans le lit fluidisé, il y a lieu de penser que le lit fluidisé pourrait avoir un effet tampon non négligeable sur la concentration en composés organiques à sa sortie.

IV. VALIDATION

Pour des questions de temps, nous n'avons pas pu mettre en oeuvre la technique lit fluidisé - post combustion pour étudier la dégradation thermique de solides polymériques ou de déchets industriels. Nous nous sommes donc limité à l'exploration des possibilités de l'installation, de manière à pouvoir utiliser toutes ses capacités. Ces tests de validation ont été réalisés avec du polyéthylène haute densité dont les caractéristiques ont été données précédemment (§ III.1).

Nous avons commencé par réaliser des études thermogravimétriques du polymère étudié. Si elles ne présentent pas d'intérêt intrinsèque en raison de la bonne connaissance des processus de dégradation du polyéthylène, elles permettent de comparer les processus de dévolatilisation en lit fluidisé et en thermobalance. Ce type d'étude peut facilement être réalisé pour tout produit solide dont on souhaite étudier l'incinération.

L'installation d'un sas sur le haut du lit fluidisé permet l'introduction de particules de diamètre 2 à 3 mm par la manipulation successive de deux vannes.

Nous avons vérifié que les particules ne sont pas entraînées vers l'extérieur du lit fluidisé, même lorsque l'on travaille avec les débits les plus élevés (vitesse des gaz la plus grande). Les particules tombent donc dans le sable pour y être dévolatilisées. Le dispositif d'injection n'est pas équipé d'un système de refroidissement, ce qui nous oblige à laisser séjourner les particules le moins longtemps possible dans le sas.

Les signaux variables en fonction du temps délivrés par les divers analyseurs (oxydes de carbone et hydrocarbures totaux) sont intégrés par le micro ordinateur. Pour le calcul, on suppose négligeable l'éventuelle variation du débit molaire gazeux lié à la combustion. L'intégration des signaux des analyseurs d'oxydes de carbone à partir de la fraction molaire de CO ou CO₂ et du débit gazeux total, par intégration temporelle. Le signal de l'analyseur d'hydrocarbures totaux est intégré numériquement de la même manière par le micro ordinateur. Le résultat de ce calcul n'a cependant pas de sens physique précis en raison du principe de fonctionnement de l'appareil (voir chapitre V, § III.3.1.).

IV.1. Etude préliminaire : thermogravimétrie

Afin de prévoir le comportement thermique des particules de polyéthylène dans le lit fluidisé, une étude thermogravimétrique a été entreprise sous un flux d'air de 6 l/h :

- en isotherme, à 450° C,
- en programmation de température, de 25° C à 600° C, avec une vitesse de chauffe de 10° C/min.

• L'analyse thermogravimétrique conduite en isotherme a été réalisée pour trois échantillons de polyéthylène : 13,95 mg (particule unique), 8,4 mg et 3,1 mg (particules de granulométrie 280-500 μm). Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les durées de traitement thermique nécessaires pour observer des pertes de masse de 50% et 100% ainsi que les valeurs approximatives des vitesses de dégradation correspondante (exprimées en mg/s).

Perte de masse (%)	13,95 mg (particule unique)	8,4 mg (poudre)	3,1 mg (poudre)
50	51 s (0,27 mg/s)	30 s (0,28 mg/s)	16,8 s (0,18 mg/s)
100	90 s (0,15 mg/s)	54 s (0,15 mg/s)	30 s (0,10 mg/s)

Tableau XI.3. : Thermogravimétrie du polyéthylène haute densité en isotherme à 450 °C. Durée nécessaire (en secondes) pour obtenir une perte de masse de 50 et 100 %, ainsi que les pertes moyennes de masse par unité de temps correspondantes.

L'examen de ce tableau montre que la dévolatilisation, rapide au début de l'exposition à la température, diminue avec le temps de séjour. Si l'on assimile grossièrement chaque grain à une sphère ayant un diamètre de 500 μm , la masse d'un grain pourrait être estimée de l'ordre de $6 \cdot 10^{-2}$ mg, ce qui montre que les temps de séjour prévus dans le lit fluidisé (de 4 à 40 s) sont largement suffisants pour assurer la dévolatilisation complète des particules injectées. Si l'on injecte des particules plus grosses (granulés), on peut s'attendre à un temps de dévolatilisation plus élevé.

- L'analyse thermogravimétrique conduite en programmation de température montre que le processus de dévolatilisation débute vers 250° C et conduit à une perte de masse de l'ordre de 95% vers 430° C.

IV.2. Incinération en lit fluidisé, sans post combustion

Le premier travail a été de contrôler la conservation de la matière. Nous nous sommes donc placés dans des conditions telles que tout le carbone introduit sous la forme de polyéthylène est entièrement transformé en oxydes de carbone dès le lit fluidisé. Pour ce faire, la température du lit fluidisé a été fixée à 850 °C. Des expériences ont été réalisées pour des débits d'air de 400, 800 et 1600 l / h. La masse de PEHD introduite par expérience est comprise entre 10 et 220 mg.

Pour une masse m de PEHD introduite, le volume total d'oxydes de carbone produits (mesurés à température ambiante et pression atmosphérique) est donné par la relation :

$$V = m \cdot F_m \cdot \frac{V_m}{M} \cdot 10^{-3} \quad (\text{XI.3})$$

avec m : masse de PEHD introduite (exprimée en mg)

F_m : fraction massique du carbone dans le PEHD (85,62 %)

V_m : volume molaire des oxydes de carbone à 20 °C (24 l. mol⁻¹)

M : masse molaire du carbone (12 g)

Soit $V_{(l)} = 1,71 \cdot 10^{-3} \cdot m_{(\text{mg})}$

La figure XI.9 regroupe l'ensemble des mesures réalisées pour les trois débits d'air considérés. On observe une bonne linéarité du volume d'oxydes de carbone en fonction de la masse introduite. La pente de la droite expérimentale est $1,72 \cdot 10^{-3}$ l / mg. On peut donc conclure à la bonne conservation du bilan carbone dans l'installation dans ces conditions.

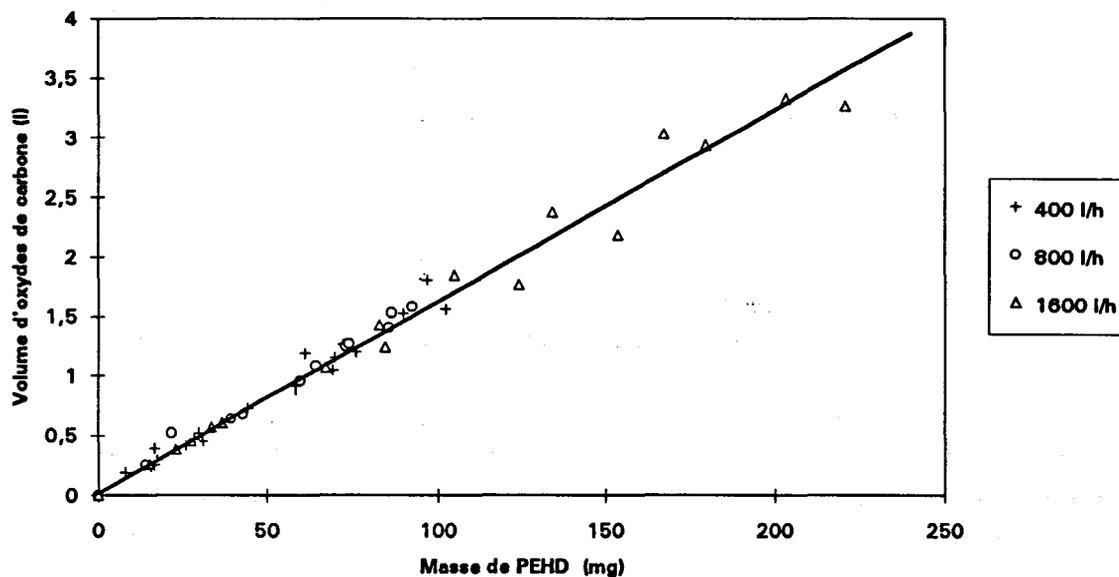


Figure XI.9. : Incinération totale du PEHD en lit fluidisé : somme des volumes de CO + CO₂ en fonction de la masse introduite.

Ces expériences réalisées dans une seule chambre de combustion permettent d'envisager l'étude de l'incinération de divers composés solides, liquides ou gazeux en lit fluidisé, sans post combustion. L'utilisation d'un lit fluidisé et d'une post combustion s'impose par contre dans le cas du décapage thermique, en raison de la nécessité de ne pas déformer les pièces traitées en vue de leur réemploi ultérieur.

IV.3. Dévolatilisation en lit fluidisé - Incinération par post combustion

Les essais ont été réalisés de la même manière que précédemment et avec le même polymère. La température du lit fluidisé a été fixée à 450 °C, température maximale envisageable dans le décapage thermique (voir chapitre IV, § II.9.5.). La ligne de transfert et le cyclone ont été chauffés à 270 °C. La température du four de post combustion a été fixée à 900 °C pour un temps de séjour entre 1 et 3 secondes.

L'analyse des gaz en sortie du lit fluidisé nous a permis d'observer de faibles volumes d'oxydes de carbone représentant moins de 1 % du carbone introduit. On peut observer une tendance à l'augmentation des volumes d'oxydes de carbone et de l'intégration temporelle du signal hydrocarbures totaux en fonction de la masse de polyéthylène introduite. On observe cependant une forte dispersion dans les mesures effectuées (masse de PEHD introduite entre 15 et 600 mg).

Nous avons observé par endroits des traces brunâtres sur les parois internes du cyclone et des lignes de transfert. La présence de ces composés traduit la production de composés "lourds" pour lesquels la température d'ébullition est supérieure à 200 °C. Nous avons par ailleurs observé le piégeage de particules noires - probablement du carbone - dans le cyclone, conjointement au

piégeage des fines du sable constitutif du lit fluidisé. La présence de ces particules de carbone et de traces brunâtres traduisent des imperfections de la dévolatilisation des particules dans le lit fluidisé. L'apparition de ces goudrons et de particules de carbone n'ont pas pu être corrélée à des conditions de débit d'air. Il est cependant probable que ces composés n'apparaissent pas dans des conditions favorables.

Faute de temps, nous n'avons pu mener à bien l'optimisation de la dévolatilisation. Pour expliquer les imperfections observées, nous pouvons à priori envisager deux hypothèses :

- il est possible que les particules injectées restent à la surface du lit fluidisé et ne profitent donc pas des qualités de stabilité thermique attestées du lit fluidisé. Nous n'avons actuellement aucun moyen de contrôler la trajectoire d'une particule entre le moment où elle tombe dans le lit fluidisé et le moment où elle est entièrement passée en phase vapeur. Un injecteur permettant d'injecter les particules au coeur du sable (comme prévu initialement dans le cas de l'injection de particules finement divisées), permettrait de corriger ce défaut éventuel. Il serait nécessaire dans ce cas de prévoir un injecteur refroidi par circulation d'eau et un système pneumatique pour l'injection des particules.

- il existe probablement des conditions de débit d'air de fluidisation pour lesquelles l'apparition de particules de carbone et de traces de goudrons est très faible, voire inexistante. Une recherche des meilleures conditions de travail du lit fluidisé est donc nécessaire. L'air complémentaire permettant d'ajuster le temps de séjour dans la chambre de post combustion peut être ajouté en continu entre le lit fluidisé et la chambre de post combustion. Ne contenant pas de composé organiques, il peut être préchauffé pour permettre un bon profil thermique dans le réacteur de post combustion.

V. CONCLUSION

Nous avons conçu et réalisé une installation de laboratoire pour l'étude de la dégradation thermique de composés organiques solides. Celle-ci a pu être mise au point et interfacée à un micro ordinateur, facilitant l'exploitation des résultats expérimentaux.

L'alimentation en quasi continu du lit fluidisé en particules polymériques n'a pas pu entièrement être mise au point faute de temps et de moyens techniques appropriés. Des pistes ont cependant été explorées et des solutions envisageables ont pu être proposées. En particulier, un système acoustique semble prometteur car il permet de travailler sous pression moyennant quelques aménagements, et consomme très peu d'air.

Un système d'alimentation impulsif en matériau polymérique a été installé et testé. Il peut être utilisé pour l'étude de l'incinération de divers composés solides, déchets ou non, et ce en opérant avec le seul lit fluidisé ou avec une chambre de post combustion moyennant quelques légères modifications de l'installation.

Les études engagées devront être poursuivies pour utiliser l'outil mis au point. Celui-ci est particulièrement adapté à de nombreux déchets d'origines diverses, ce qui permet d'envisager d'étudier l'incinération de composés purs ou de mélange, éventuellement chargés de parties minérales.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XI

Beiling E.J., Singh J.P., *Simple particle injection system for laboratory burners*, Rev. Sci. Instrum, vol 57, n° 3, 1986, pages 377-

Encyclopédie des gaz, Elsevier Scientific Publishing Company- L'Air Liquide, 1976

Koch W.H. et Licht W., *New design approach boosts cyclone efficiency*, Chemical Engineering, Novembre 7, 1977

Kunii D. et Levenspiel O., *Fluidization Engineering*, R. E. Krieger Publishing Company Inc., Malabar, Floride, 1987

Soreau S., Lერიquier Y., Klaeylé M., Louis F., Baillet C., Sawerysyn J.P., *L'incinération par chauffage électrique : une nouvelle technique de traitement thermique des effluents gazeux*, 9th World Clean Air Congress, Montréal, 1992, vol 4, pages IU-18A.07

Therssen E., *Etude de la dévolatilisation de charbons pulvérisés dans une flamme plate de propane*, Thèse, Lille, 1993

Toutant *Le décapage thermique des pièces supports des chaînes de peinture "oxydation ménagée"*, Journée d'étude sur les déchets difficiles, ATEE-ATG, Marcq en Baroeul, 1992

Zanker A., *Determining air inlet velocity for cyclones*, Chemical Engineering, March 19, 1984

TROISIEME PARTIE :

**ELABORATION D'UN MODELE POUR
L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL**

NOMENCLATURE DU CHAPITRE XII

A_i	Facteur pré exponentiel de la constante de vitesse de la réaction i
a_{jk}	Coefficients des polynômes thermodynamiques pour l'espèce k ; $j = 1, 2, \dots, 14$
C_{p_k}	Chaleur spécifique à pression constante de l'espèce k
Ea_i	Energie d'activation de la constante de vitesse de la réaction i
H_k°	Enthalpie de l'espèce k à l'état standard
K	Nombre total d'espèces chimiques présentes dans le mécanisme
Kc_i	Constante d'équilibre en unités de concentration de la réaction i
Kp_i	Constante d'équilibre en unités de pression de la réaction i
k_{fi}	Constante de vitesse directe de la réaction i
k_{di}	Constante de vitesse inverse de la réaction i
I	Nombre total de réactions du mécanisme
m	Masse totale du système
m_k	Masse de l'espèce k
n_i	Exposant de la température absolue de la constante de vitesse de la réaction i
P_{atm}	Pression atmosphérique
R	Constante des gaz parfaits
S_k°	Entropie de l'espèce k à l'état standard
T	Température absolue
t	Temps de séjour
V	Volume
v	Volume spécifique
W_k	Masse molaire de l'espèce k
X_k	Fraction molaire de l'espèce k
$[X_k]$	Concentration molaire de l'espèce k
Y_k	Fraction massique de l'espèce k
ν_{ki}	Coefficient stoechiométrique net de l'espèce k dans la réaction i
$\dot{\nu}_{ki}$	Coefficient stoechiométrique du réactif k dans la réaction i
$\dot{\nu}_{ki}$	Coefficient stoechiométrique du produit k dans la réaction i
$\dot{\omega}_k$	Vitesse molaire de production chimique de l'espèce k

CHAPITRE XII : GENERALITES SUR LES CODES DE CALCUL UTILISES

Pour modéliser l'oxydation de haute température de composés organiques volatils, nous avons utilisé le code de calcul SENKIN et la librairie de programmes CHEMKIN II (figure XII.2). Les calculs ont été réalisés au centre de calcul du C.N.R.S. à Orsay (C.I.R.C.E. : Centre Inter Régional de Calcul Electronique).

I. CHEMKIN

Le "package" CHEMKIN II, développé par la SANDIA (U.S.A.), est constitué d'une bibliothèque de sous-programmes de calculs cinétiques en phase gazeuse écrits en fortran 77, et de divers utilitaires. Il est destiné à faciliter la formulation de n'importe quel problème de cinétique chimique en phase gazeuse décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel.

I.1. Structure de CHEMKIN

Dans la bibliothèque CHEMKIN II, nous avons utilisé les quatre parties suivantes (figure XII.3) :

- l'interpréteur,
- les bases de données thermodynamiques et de transport,
- les fichiers liens
- la librairie de sous programmes de calcul en phase gazeuse.

L'interpréteur "interprète" les informations données par l'utilisateur dans le mécanisme réactionnel postulé. Il s'agit des éléments, des espèces chimiques, des réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius données sous la forme :

$$k = A T^n \exp(-E_a / RT) \quad (\text{XII.1})$$

avec : A : facteur pré exponentiel
n : exposant de la température absolue,
E_a : énergie d'activation.

Les unités utilisées sont le centimètre cube, la mole, la seconde et la calorie.

L'écriture des réactions est limitée aux réactions élémentaires réversibles ou irréversibles, photochimiques ou non, et à celles faisant intervenir un troisième corps M dont la définition doit être précisée. Dans notre cas, ce troisième corps est l'azote.

L'interpréteur extrait ensuite d'une base de données toutes les propriétés thermodynamiques nécessaires des espèces et les stocke dans un fichier lien binaire dénommé INTERP.LIEN. Si nécessaire, CHEMKIN crée de la même manière un fichier binaire TRANS.LIEN contenant les données de transport.

Les informations contenues dans les fichiers lien et n'importe quel sous programme de la librairie peuvent être appelés et utilisés par le code de calcul propre à l'utilisateur.

I.2. Les données thermodynamiques

Les données thermodynamiques nécessaires sont constituées de la chaleur spécifique à pression constante C_p , de l'enthalpie et de l'entropie. Ces données proviennent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF et des compilations de Burcat [Kee]. Le formalisme utilisé est celui de la NASA.

Pour chacune des K espèces, chaque grandeur thermodynamique est écrite dans deux domaines de température (300 - 1000 K et 1000 - 5000 K), sous la forme de polynômes sans dimension de la température absolue T . A la frontière commune des deux domaines de température (1000 K), les valeurs respectives des grandeurs thermodynamiques et de leurs dérivées sont égales. Ainsi, dans chaque domaine de température :

- C_{p_k} est défini par la relation :

$$C_{p_k} / R = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4 \quad (\text{XII.2})$$

- H_k° est défini par la relation : $H_k^\circ / R = \int_0^T \frac{C_{p_k}}{R} dT$, c'est à dire :

$$H_k^\circ / RT = \sum_{i=1}^5 \left(\frac{a_i T^{i-1}}{i} \right) + \frac{a_6}{T} \quad (\text{XII.3})$$

- S° est défini par la relation : $S^\circ / R = \int_0^T \frac{C_p}{RT} dT$, c'est à dire :

$$S^\circ / R = a_1 \text{Log}T + \sum_{i=2}^5 (a_i T^{i-1} / (i-1)) + a_7 \quad (\text{XII.4})$$

Il faut donc 14 coefficients (7 coefficients dans chaque zone de température) pour définir complètement toutes les propriétés thermodynamiques d'une espèce chimique. Les données thermodynamiques se présentent sous la forme suivante :

o2	4	o	2	0	0	0g	300.000	3000.000	1000.00
oh	5	o	1h	1	0	0g	300.000	3000.000	1000.00

Figure XII.1. : Données thermodynamiques des espèces O₂ et OH (format NASA).

Dans les mécanismes chimiques que nous utilisons, les réactions élémentaires peuvent être réversibles. Dans ce cas, elles sont écrites sous la forme :

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} X_k = \sum_{k=1}^K v''_{ki} X_k \quad (i = 1, 2, \dots, I) \quad (\text{XII.5})$$

où v'_{ki} et v''_{ki} sont les coefficients stoechiométriques respectifs des K espèces chimiques X_k dans chacune des I réactions.

Les coefficients d'Arrhénius A_i , n_i , E_{a_i} correspondent aux constantes de vitesse k_{fi} des I réactions lues dans le sens direct.

Pour obtenir les I constantes de vitesse inverses k_{di} , il est nécessaire de calculer les I constantes d'équilibre K_{ci} à partir des données thermodynamiques des K espèces mises en jeu dans les I réactions.

$$k_{di} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}} \quad (\text{XII.6})$$

$$\text{où } K_{ci} = K_{pi} \left[\frac{P_{\text{atm}}}{RT} \right]^{\sum_{k=1}^K v_{ki}} \quad (\text{XII.7})$$

avec P_{atm} = pression atmosphérique et $v_{ki} = v''_{ki} - v'_{ki}$

Par ailleurs, K_{pi} est défini par l'expression

$$K_{pi} = \exp \left[\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} \right] \quad (\text{XII.8})$$

$$\text{avec } \frac{\Delta S_i^\circ}{R} = \sum_{k=1}^K v_{ki} \frac{S_k^\circ}{R} \quad (\text{XII.9})$$

$$\text{et } \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} = \sum_{k=1}^K v_{ki} \frac{H_k^\circ}{RT} \quad (\text{XII.10})$$

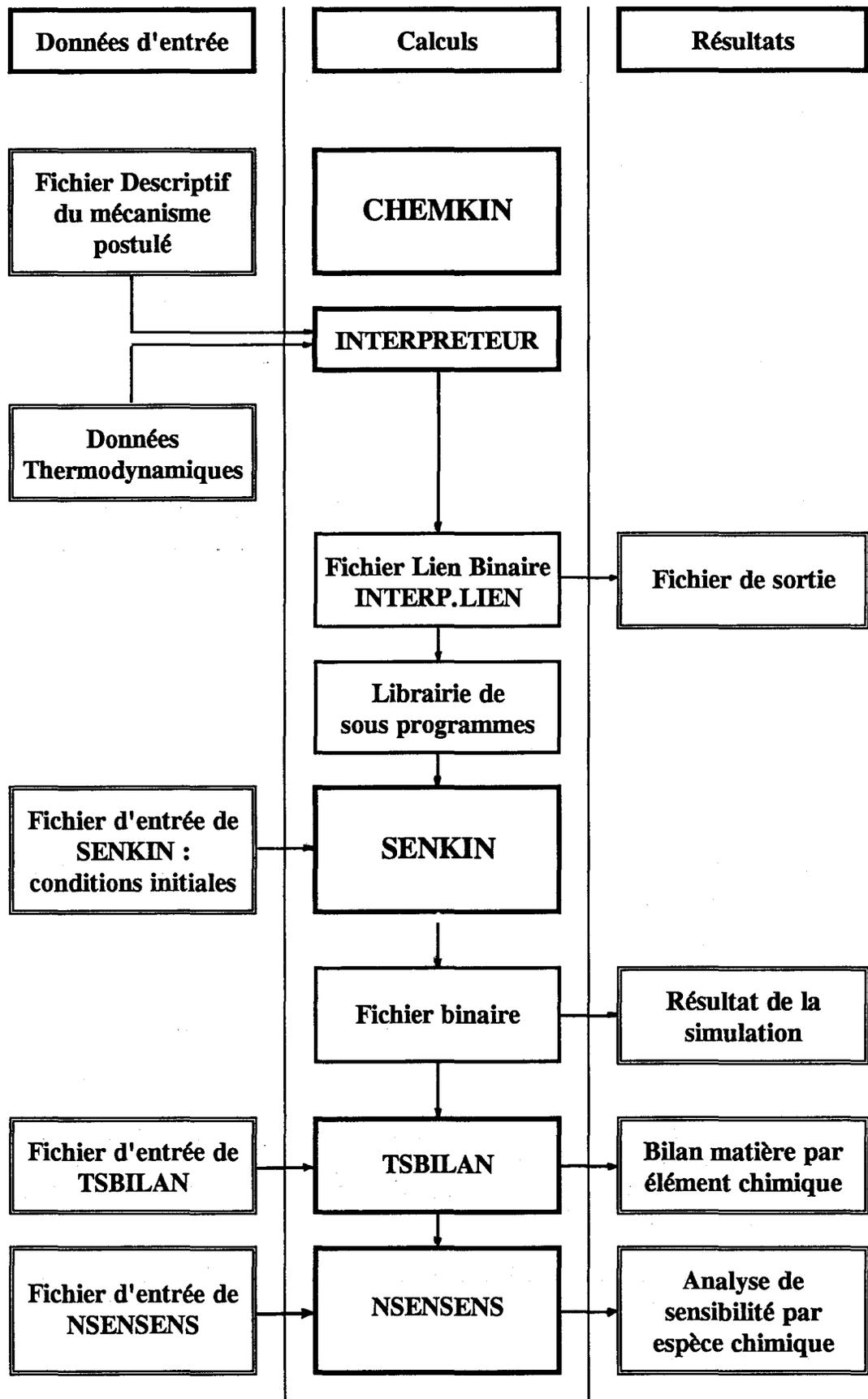


Figure XII.2. : Structure générale de CHEMKIN et SENKIN

II. SENKIN

Le logiciel SENKIN développé par la SANDIA permet de calculer les concentrations des diverses espèces en fonction du temps pour un système chimique décrit par un ensemble d'équations cinétiques.

Pour fonctionner, il a besoin de divers fichiers parmi lesquels :

- le fichier lien créé par l'interpréteur,
- la librairie de sous programmes de CHEMKIN,
- un fichier comportant les données d'entrée du problème (concentrations initiales de toutes les espèces, température, pression...). Un exemple d'un tel fichier est donné à la figure XII.3. :

CONT : P ET T CTS	<i>Pression et température constantes</i>
PRES 1.0	<i>Pression 1 atmosphère</i>
TEMP 873	<i>Température 873 K</i>
TIME 10	<i>Temps de séjour maximum : 10 secondes</i>
DELT .25	<i>Affichage des résultats toutes les 0,25 s</i>
REAC CH3CHOHCH3 1E-3	} <i>Fractions molaires des réactifs</i>
REAC O2 0.21	
REAC N2 0.789	
END	

Figure XII.3. : Exemple de fichier de données initiales

SENKIN permet de résoudre des problèmes de cinétique posés dans les cas suivants [Lutz] :

- un système adiabatique à pression constante,
- un système adiabatique à volume constant,
- un système adiabatique dans lequel le volume est une fonction du temps,
- un système à pression constante dans lequel la température est une fonction du temps,
- un système à température et pression constantes.

Ce dernier cas rend compte de notre problème : dans le réacteur, la pression est constante aux pertes de charge près (pression atmosphérique), ainsi que la température. Dans les cas étudiés, l'augmentation de la température liée à l'excès de chaleur apportée par la combustion du solvant est non décelable ou négligeable (inférieure à 10 °C).

Le calcul numérique est réalisé par le code de calcul DASAC (Differential Algebraic Sensitivity Analysis Code) écrit par Caracotsios et Stewart. Dans ce formalisme, on considère un système fermé sans transfert de matière, de telle sorte que la masse du système est constante. Pour les K espèces, on peut écrire :

$$\frac{dm_k}{dt} = V \dot{\omega}_k W_k \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (\text{XII.11})$$

où t est le temps, $\dot{\omega}_k$ le taux molaire de production de l'espèce k par des réactions élémentaires, W_k est la masse molaire de l'espèce k et V le volume du système. En raison de la conservation de la masse totale, on peut écrire cette même réaction en termes de fractions molaires :

$$\frac{dY_k}{dt} = v \dot{\omega}_k W_k \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (\text{XII.12})$$

où $Y_k = m_k / m$ est la fraction massique de l'espèce k et $v = V / m$ est le volume spécifique. Dans notre cas, le problème est entièrement défini par les équations du type XII.12.

Le code de calcul SENKIN calcule les concentrations respectives de toutes les espèces mises en jeu dans le mécanisme chimique postulé en fonction des diverses constantes de vitesse et des conditions initiales. Le pas d'incrémentation est très petit, mais l'utilisateur peut choisir de n'éditer les résultats que pour un nombre limité de temps de séjour.

III. AUTRES CODES DE CALCUL UTILISES

Divers logiciels, dont certains ont été développés au laboratoire, sont à notre disposition pour analyser et exploiter les résultats obtenus par modélisation.

Nous avons principalement utilisé les codes de calcul TSBILAN et SENSENS (Figure XII.2) :

- TSBILAN calcule pour un temps de séjour donné la répartition de la matière dans les diverses espèces chimiques pour chaque élément. Seuls les bilans en éléments carbone et en hydrogène nous intéressent, l'élément oxygène restant presque intégralement sous la forme de dioxygène.

- SENSENS permet, à partir des résultats de SENKIN et TSBILAN, de réaliser une étude de sensibilité pour un temps de séjour déterminé. La sensibilité d'une espèce k par rapport à une réaction i est définie par la relation

$$S_{k,i} = \frac{\partial \text{Log} [X_k]}{\partial \text{Log} k_i} \quad (\text{XII.13})$$

Les résultats d'études de sensibilité sont normalisés par rapport à la réaction la plus sensible [Lutz].

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE XII

Kee R.J., Miller J.A., Jefferson T.H., *CHEMKIN : A General - Purpose, Problem - Independent, Transportable, Fortran Chemical Kinetics Code Package*, Sandia Report, SAND80 - 8003, UC-4, 1987

Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A., *SENKIN : A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics Sensitivity Analysis*, Sandia Report, SAND87 - 8248, UC-4, 1989

Revel J., *Modélisation de la combustion de mélanges méthane - air : validation d'un mécanisme détaillé, construction d'un modèle cinétique global équivalent*, Thèse, Orléans, 1991

CHAPITRE XIII : MODELISATION DE L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL

I. OBJECTIFS

Nous souhaitons élaborer un modèle cinétique représentatif des processus de dégradation thermique pour chaque solvant traité. En fait, cet objectif s'est avéré trop ambitieux car, dans le temps imparti à cette thèse, nous n'avons pu élaborer un modèle représentant le mécanisme d'oxydation de haute température que d'un seul composé : l'isopropanol.

Le modèle proposé a d'abord été mis au point à 600 °C, température à laquelle on observe la formation d'un grand nombre de composés intermédiaires stables. Ce modèle a par la suite été testé aux températures plus élevées.

II. VERS L'ELABORATION D'UN MODELE

A notre connaissance, aucun modèle de l'oxydation de haute température de l'isopropanol n'a été proposé jusqu'à présent. De fait, nous ne disposons que des mécanismes publiés pour la dégradation d'hydrocarbures aliphatiques et pour celles du méthanol et de l'éthanol.

Comme nous l'avons vu au chapitre VIII, les processus de dégradation thermique de l'isopropanol conduisent à la formation intermédiaire de divers hydrocarbures tels que le méthane, l'éthylène et le propylène, ainsi qu'à celle de composés oxygénés comme l'acétone, l'acétaldéhyde et le monoxyde de carbone. La plupart de ces composés ont fait l'objet d'études cinétiques expérimentales ayant permis la détermination des constantes de vitesse régissant leur transformation. Notre premier travail a donc consisté à définir les premières étapes responsables de la transformation de l'isopropanol en produits primaires et secondaires dont les mécanismes de dégradation thermique sont connus.

Pour modéliser la dégradation thermique de l'isopropanol, deux démarches ont été envisagées en parallèle :

- Utiliser le mécanisme d'oxydation de haute température de l'éthanol et transposer les réactions de l'éthanol à l'isopropanol,
- Utiliser le mécanisme d'oxydation de haute température d'hydrocarbures aliphatiques et ajouter les réactions spécifiques à l'isopropanol.

Diverses études ont été publiées sur la pyrolyse et l'oxydation de l'éthanol. La base de nos premiers essais de modélisation a été une étude de l'oxydation de l'éthanol entre 1080 et 1660 K [Dunphy]. Cet auteur présente un modèle cinétique comportant 30 espèces moléculaires et radicalaires intervenant dans 97 réactions. La destruction de l'éthanol est assurée par une réaction de pyrolyse, quatre réactions d'abstraction d'hydrogène et deux réactions d'arrachement du groupement hydroxyle.

de pyrolyse, quatre réactions d'abstraction d'hydrogène et deux réactions d'arrachement du groupement hydroxyle.

Pour élaborer un modèle d'oxydation de l'isopropanol, nous avons transposé les réactions de dégradation de l'éthanol à l'isopropanol en conservant les données cinétiques de l'éthanol publiées par Dunphy. Le reste du modèle de l'éthanol a été conservé.

Nous avons ajouté des réactions permettant la destruction des radicaux créés par les premières étapes en transposant de la même manière des réactions du mécanisme de dégradation de l'éthanol.

Les données thermodynamiques n'étant pas disponibles pour l'isopropanol et la radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet\text{OH}$, nous avons utilisé respectivement celles de l'éthanol et du radical $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{O}^\bullet$. Ces données pourront ultérieurement être estimées par des méthodes de type THERM [1990] basées sur les propriétés d'additivité des groupe d'une molécule, postulée par Benson [1976].

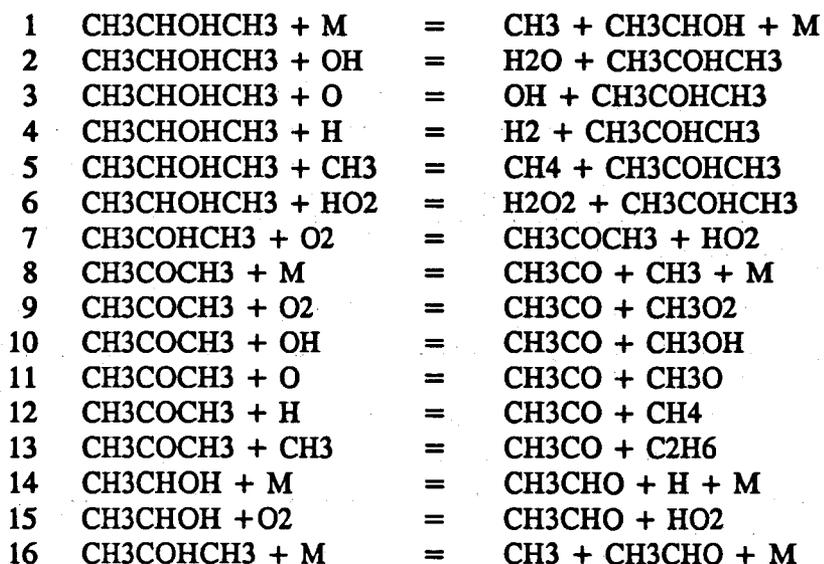
Les réactions responsables de la destruction du méthanol ont été extraites du mécanisme de Pauwels. Les étapes de dégradation du radical isopropyle formé lors des premières étapes proviennent du mécanisme proposé par Djavdan dans le cas du propane.

Les premiers essais de modélisation ont montré une consommation insuffisante de l'isopropanol dans le profil simulé. Un décalage dans le temps (0,5 à 1,5 s selon les espèces) a par ailleurs été observé pour la plupart des espèces que nous avons dosées expérimentalement.

Diverses études ont été réalisées pour déterminer les réactions les plus sensibles du mécanisme. Si les allures des courbes expérimentales de la plupart des composés ont pu être retrouvées par modélisation, deux problèmes sont apparus :

- l'existence d'un retard de 0,5 à 1,5 s des profils calculés par rapport aux profils expérimentaux pour la plupart des espèces moléculaires,
- le modèle ne permettait pas de rendre compte de la production des oléfines pour des temps de séjour inférieurs à 3 s.

Pour tenter de résoudre ces deux problèmes, nous avons utilisé un mécanisme mis au point par Chevalier et coll dans le cas de l'oxydation de haute température d'hydrocarbures aliphatiques comportant jusqu'à 7 atomes de carbone en ne conservant que les espèces comportant au plus trois atomes de carbone. Nous avons par ailleurs ajouté les seize réactions spécifiques à la dégradation de l'isopropanol et de ses produits primaires de dégradation issues du mécanisme précédent :



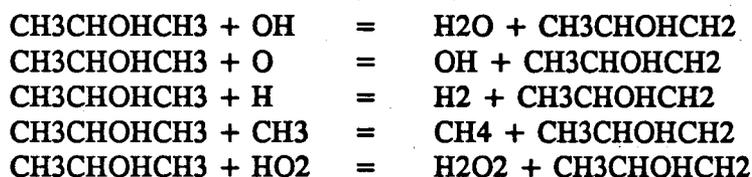
On utilise un signe "=" pour écrire les réactions qui peuvent évoluer dans le sens direct et inverse selon les conditions opératoires, et un signe ">" pour les réactions qui n'évoluent que dans le sens direct.

Les profils simulés obtenus avec ce dernier mécanisme se sont avérés être plus proches des résultats expérimentaux pour l'ensemble des espèces dosées, à l'exception des oléfines (éthylène et propylène).

Afin de décrire l'évolution des oléfines par modélisation, nous nous sommes basés sur les profils de concentration expérimentaux : trois composés semblent être des produits primaires de dégradation de l'isopropanol : l'acétone, le propylène et l'acétaldéhyde. La concentration de ces trois composés présente un maximum à 600 °C pour un temps de séjour compris entre 0 et 3 s. Les concentrations maximales de ces espèces sont respectivement de l'ordre de 200 ppm pour l'acétone, de 60 ppm pour le propylène et de 35 ppm pour l'acétone. La formation de ces trois espèces peut être expliquée par les chemins réactionnels suivants :



Pour expliquer la formation du propylène, nous supposons donc l'existence du radical $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2^{\bullet}$. Ce radical peut être obtenu par arrachement d'un atome d'hydrogène porté par l'un des deux carbones primaires de l'isopropanol. Les données cinétiques de ces réactions n'étant pas connues, nous avons utilisé les données des réactions 2, 3, 4, 5 et 6. Afin de rendre compte de la différence de concentration maximale observée expérimentalement entre l'acétone et le propylène, (200 ppm / 60 ppm), les constantes de vitesse correspondantes ont été divisées par un facteur 3.



L'accord entre les profils expérimentaux et calculés des diverses espèces moléculaires dosées expérimentalement a été affiné en faisant varier successivement la valeur de certaines constantes de vitesse (étude de sensibilité brute). Dans le cas des constantes de vitesse qui ont fait l'objet d'une détermination expérimentale, les éventuelles variations des constantes de vitesse ont été limitées à l'intérieur de l'intervalle d'incertitude donné par les auteurs qui ont publié les valeurs des constantes (Base de données NIST).

Nous avons par ailleurs étudié l'influence de la température sur les profils de concentration calculés. Les profils calculés sont plus proches de l'expérience si le calcul est réalisé avec une température inférieure de 10 °C à celle de l'expérience. Cette différence de température est faible puisqu'elle représente une erreur sur la température de l'ordre du pour-cent. Elle est compatible avec les profils de température observés dans le réacteur (différence de quelques degrés).

Le modèle obtenu met en jeu 44 espèces intervenant dans 238 réactions réversibles ou non. Il est donné à l'annexe VIII.

Par ailleurs, l'influence du préchauffage a fait l'objet d'une étude par modélisation. En effet, si aucune consommation significative de l'isopropanol n'a été observée expérimentalement en sortie de préchauffage, il est possible à priori que le préchauffage soit responsable de la production d'espèces radicalaires susceptibles de favoriser l'amorçage des chaînes d'oxydation dès leur entrée dans le réacteur.

Le préchauffage permet de faire passer les gaz entrant dans le réacteur de la température ambiante à une température comprise entre 300 et 400 °C. Le temps de séjour des gaz dans le préchauffage est difficile à estimer parce qu'il dépend du profil de température des gaz dans le serpentin de préchauffage (dilatation thermique des gaz). Ce profil difficilement mesurable, le temps de séjour des gaz dans le préchauffage a été estimé " par excès " à 0,3 s en supposant une température uniforme de 400 °C.

Les résultats de la simulation montrent que dans nos conditions de fonctionnement le préchauffage aurait un rôle négligeable voire inexistant sur l'amorçage préalable des chaînes d'oxydation.

III. COMPARAISON ENTRE MODELE ET EXPERIENCE

Un modèle n'a d'intérêt que s'il représente la réalité expérimentale. Nous présentons ici graphiquement les profils de concentration simulés et les points expérimentaux.

III.1. Profils de concentration à 600 °C

On constate que la consommation de l'isopropanol prévue par le modèle est plus rapide que celle observée expérimentalement à partir d'un temps de séjour de 0,5 s. Cette plus grande consommation de l'isopropanol se traduit par une production d'acétone - produit primaire de la dégradation thermique de l'isopropanol - double de celle mesurée (figure XIII.1).

Le profil de concentration simulé du monoxyde de carbone reproduit bien les points expérimentaux. La production de dioxyde de carbone est cependant trois fois trop faible que celle observée expérimentalement (figure XIII.2.).

Pour les oléfines, un bon accord est observé entre l'expérience et la modélisation, à un facteur 1,5 près dans le cas de l'éthylène (annexe IX). Dans le cas du méthane, la simulation fait apparaître un retard important entre les deux profils. La production d'acétaldéhyde est correcte pour les faibles temps de séjour, mais sa consommation n'est pas en bon accord avec l'expérience (annexe IX).

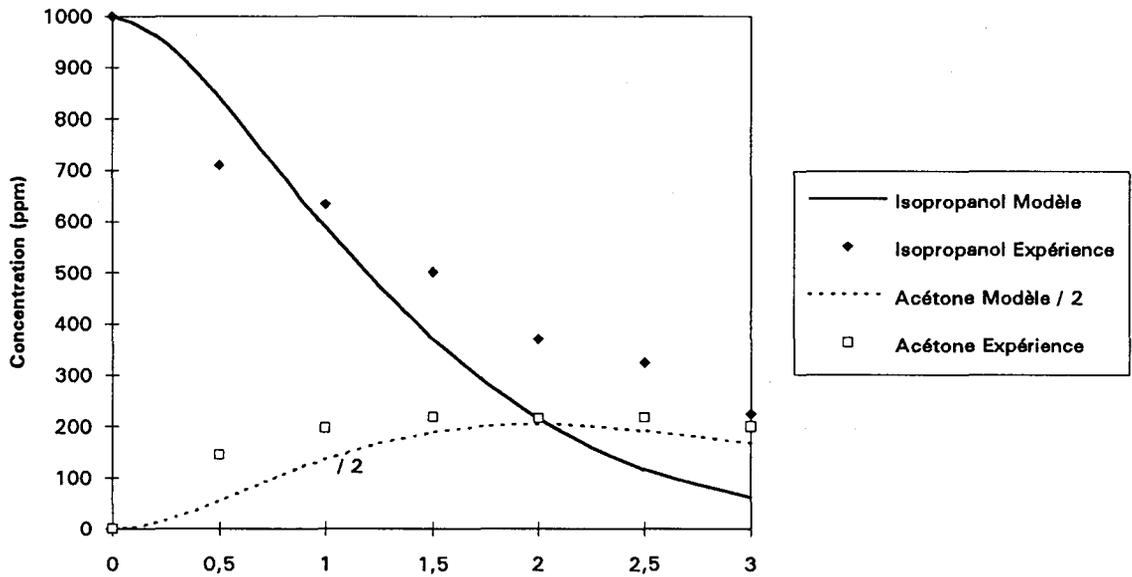


Figure XIII.1. : Comparaison modèle - expérience à 600 °C pour l'isopropanol et l'acétone.

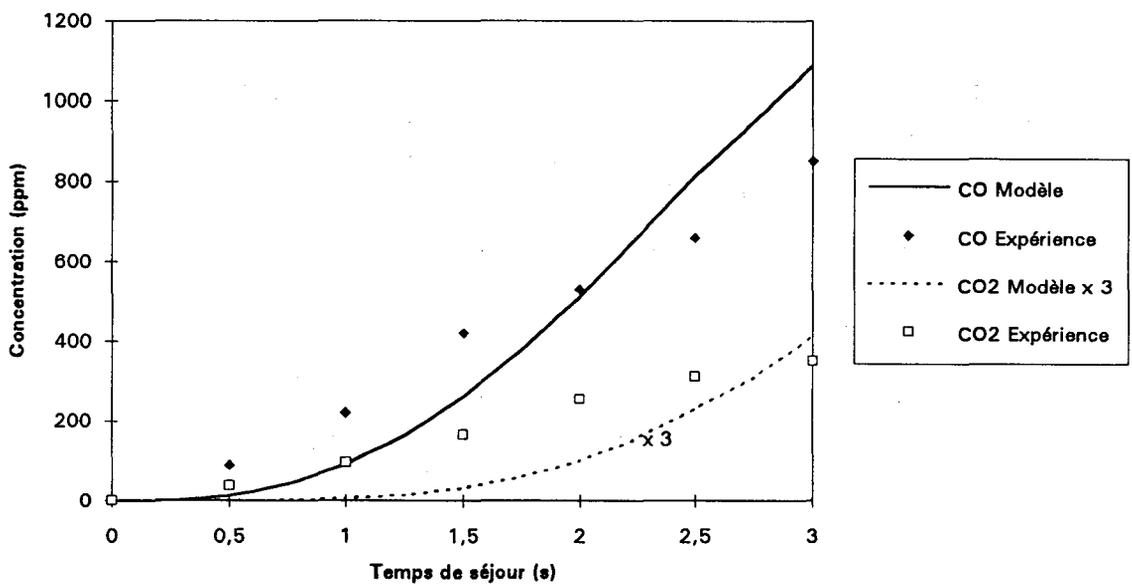


Figure XIII.2. : Comparaison modèle - expérience à 600 °C pour les oxydes de carbone.

III.2. Profils de concentration à 650 °C

A 650 °C, l'accord entre expérience et modélisation est meilleur qu'à 600 °C dans le cas de l'isopropanol. Pour l'acétone, on observe le même type d'évolution, avec cependant une production d'acétone trop importante pour les temps de séjour les plus faibles. La différence entre expérience et modélisation diminue cependant aux temps de séjour plus élevés (figure XIII.3).

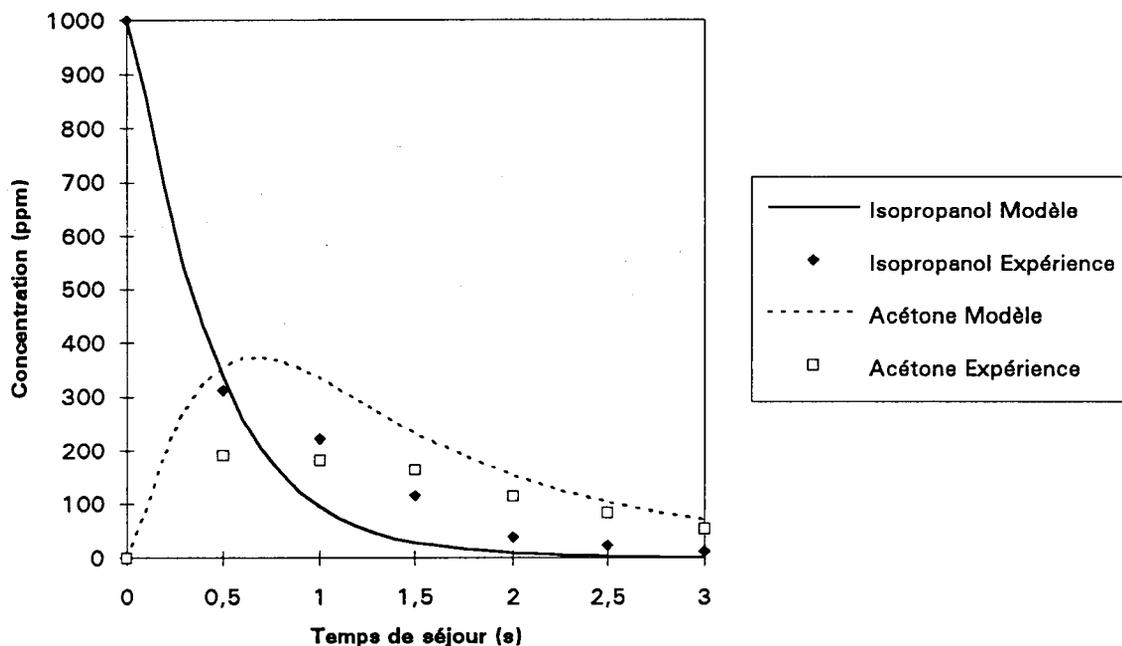


Figure XIII.3.: Comparaison modèle - expérience à 650 °C pour l'isopropanol et l'acétone.

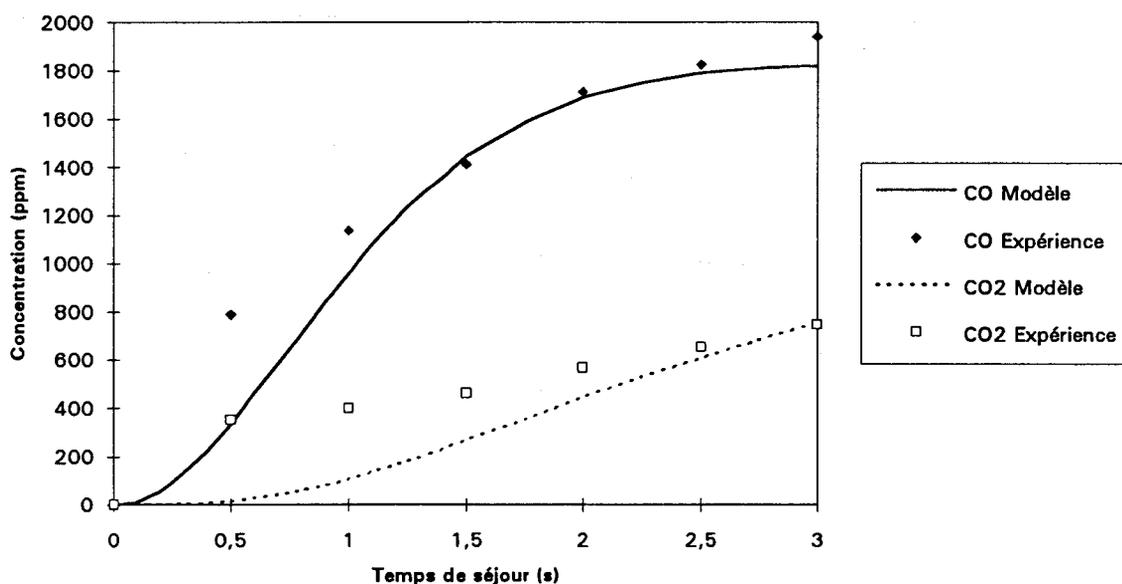


Figure XIII.4.: Comparaison modèle - expérience à 650 °C pour les oxydes de carbone.

On observe un bon accord entre expérience et modélisation pour les oxydes de carbone à 650 °C (figure XIII.4), de même que pour l'acétaldéhyde (Annexe X).

Les profils des oléfines sont donnés à l'annexe X. On retrouve par modélisation le maximum observé expérimentalement. Cependant, la consommation du propylène donnée par le modèle est trop faible. Le profil de l'éthylène est reproduit à un facteur 2 près.

III.3. Profils de concentration à 700 °C

A 700 °C, les profils de l'isopropanol, de l'acétone, des oxydes de carbone obtenus par la modélisation sont en bon accord avec l'expérience (Figures XIII.5 et XIII.6).

Le profil de concentration simulé de l'acétaldéhyde présente un maximum pour un temps de séjour compris entre 0 et 0,5 s dans la modélisation. Ce maximum n'a pas été observé expérimentalement car aucune mesure n'a été envisagée pour un temps de séjour inférieur à 0,5 s. Le profil du méthane présente un maximum, mais l'allure globale des profils simulé et expérimental ne sont pas en accord satisfaisant (Annexe XI). Les profils simulés des oléfines sont en accord avec les résultats expérimentaux à un facteur 2 près pour l'éthylène (Annexe XI).

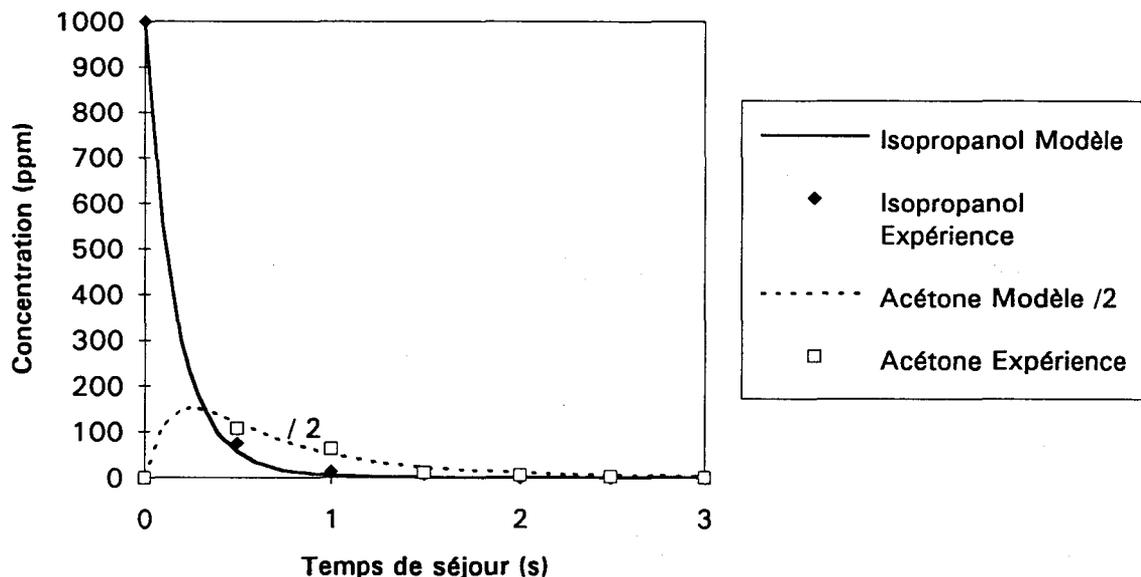


Figure XIII.5.: Comparaison modèle - expérience à 700 °C pour l'isopropanol et l'acétone.

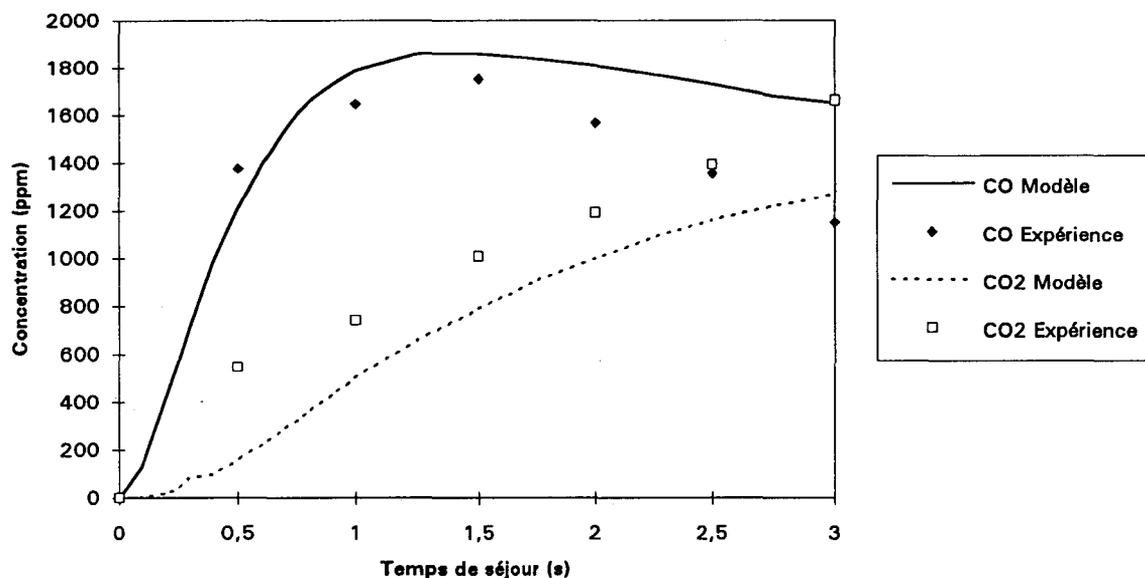


Figure XIII.6.: Comparaison modèle - expérience à 700 °C pour les oxydes de carbone.

III.4. Profils de concentration à 750 °C

A 750 °C, les profils de concentration simulés et expérimentaux sont en bon accord pour tous les composés dosés. L'isopropanol et l'acétone sont totalement détruits au bout de 0,5 s. L'éthylène, le propylène et le méthane présentent un maximum pour un temps de séjour inférieur à 0,5 s. De ce fait, ces maxima n'ont pas été détectés expérimentalement. Le profil de concentration du monoxyde de carbone est en bon accord avec l'expérience pour un temps de séjour inférieur à 0,5 s. Pour le dioxyde de carbone, on observe une différence d'un facteur 1,5 entre expérience et modélisation comme le montre la figure XIII.7 suivante :

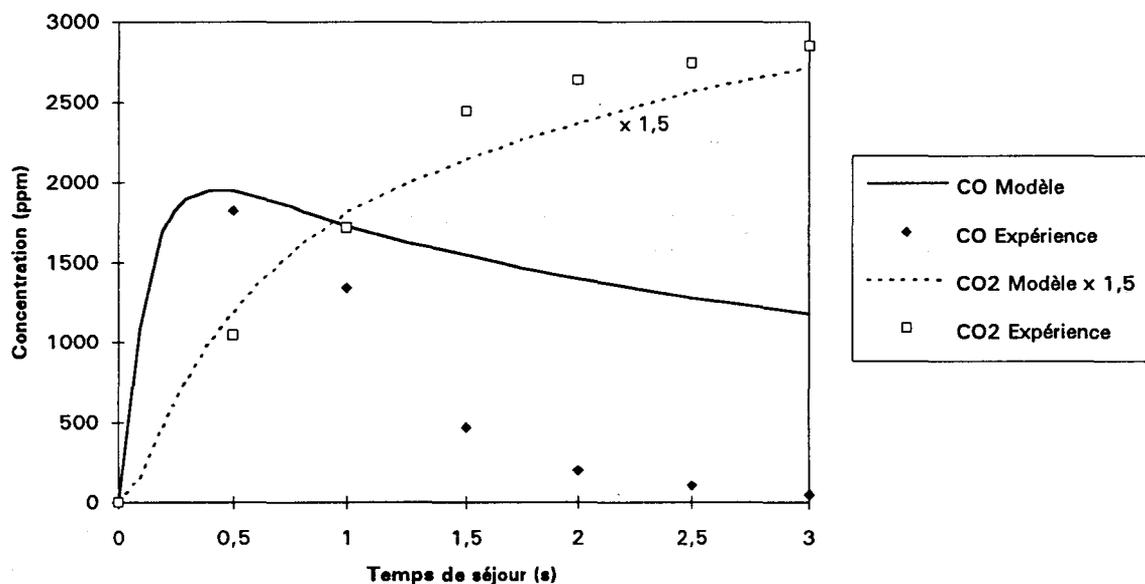


Figure XIII.7.: Comparaison modèle - expérience à 750 °C pour les oxydes de carbone.

III.5. Profils de concentration à 800 °C

A cette température, les profils obtenus pour les oxydes de carbone sont les suivants :

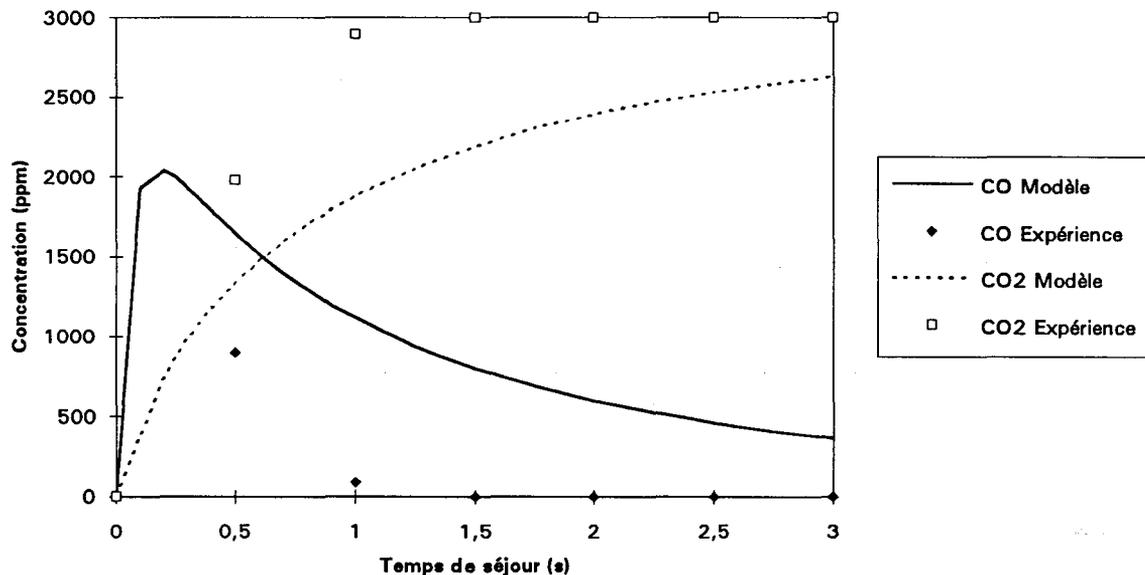


Figure XIII.8.: Comparaison modèle - expérience à 800 °C pour les oxydes de carbone.

On constate que l'oxydation du monoxyde de carbone est trop lente par modélisation. Pour les autres composés dosés expérimentalement, on observe une bonne concordance entre expérience et modélisation. Les profils simulés des espèces telles que l'éthylène, le propylène, l'acétone; le méthane et l'acétaldéhyde présentent un maximum de concentration pour un temps de séjour compris entre 0 et 0,2 s dans la modélisation.

III.6. Profils de concentration à 850 et 900 °C

A cette température, les composés organiques sont détruits pour un temps de séjour inférieur à 0,1 s dans le cas de la modélisation. Expérimentalement, nous n'avons pas observé de composés organiques pour le plus petit temps de séjour étudié, à savoir 0,5 s. La concentration du monoxyde de carbone passe par un maximum situé à environ 2000 ppm pour un temps de séjour de l'ordre de 0,1 s comme le montre la figure XIII.9. :

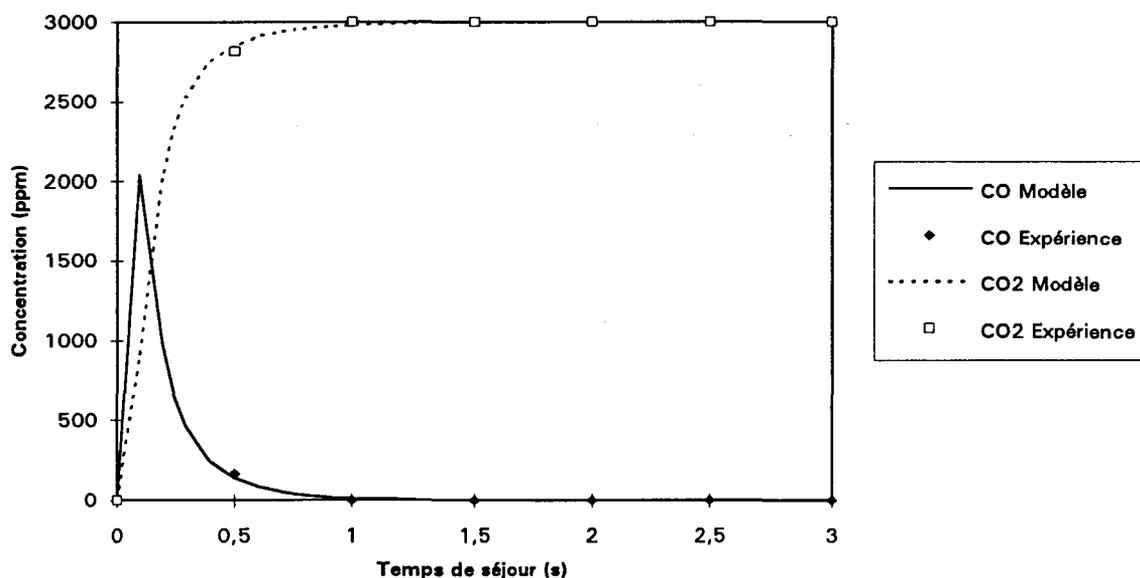


Figure XIII.9.: Comparaison modèle - expérience à 850 °C pour les oxydes de carbone.

A 900 °C, on observe le même type de profils de concentration, mais le monoxyde de carbone ne dépasse pas une concentration de 150 ppm.

IV. ETUDE DE SENSIBILITE

Etant donné l'accord satisfaisant obtenu entre l'expérience et la modélisation, il est intéressant de déterminer les réactions les plus importantes du modèle cinétique mis au point (Annexe VIII) par une étude de sensibilité (voir Chapitre XII, § III).

Elle a été réalisée pour les huit composés que nous avons dosés expérimentalement aux différentes températures, pour des temps de séjour de 0.1, 0.25, 0.5 et 1.5 s.

Nous ne nous sommes intéressés qu'aux réactions dont la sensibilité est supérieure à 1 % de la sensibilité maximale par rapport à l'espèce considérée.

IV.1. Sensibilité par rapport à l'isopropanol

La principale réaction responsable de la dégradation de l'isopropanol est la réaction d'abstraction de l'hydrogène (réaction 2 du mécanisme - annexe VIII) en α de la fonction alcool par un radical OH :



Cette réaction est la plus sensible dans les cas où la concentration en isopropanol est appréciable. La réaction d'abstraction d'un hydrogène sur un groupement méthyle par le radical OH



présente toujours la même sensibilité relative par rapport à la réaction 2 (rapport des facteurs préexponentiels des deux réactions).

La réaction de pyrolyse



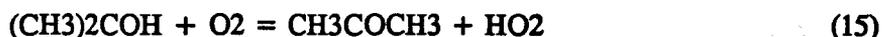
est peu importante à 600 et 650 °C. Elle devient prépondérante à partir de 700 °C, 1,5 s.

La réaction de l'isopropanol avec le radical HO₂ reste peu importante pour toutes les températures et tous les temps de séjour étudiés.

IV.2. Sensibilité par rapport à l'acétone

L'acétone est le produit primaire d'oxydation de l'isopropanol. L'importance des réactions mises en jeu varie avec la température.

A 600 °C, la réaction de formation de l'acétone par arrachement d'un atome d'hydrogène par l'oxygène moléculaire selon la réaction



est largement prépondérante par rapport aux réactions de consommation. Cependant, leur importance augmente avec le temps de séjour, principalement avec la réaction 18 :



A 650 °C, la formation de l'acétone par la réaction 15 reste prépondérante pour les temps de séjour au moins jusqu'à 0,5 s. L'importance de la réaction 18 (consommation de l'acétone) augmente avec le temps de séjour, pour être maximale vers 1,5 s. Ces résultats traduisent la diminution de la concentration de l'acétone à 650 °C à partir d'un temps de séjour de 0,7 s environ.

A 700 °C, la production d'acétone n'est importante que pour les temps de séjour de 0,1 et 0,25 s. Au delà, la réaction de consommation 18 l'emporte. Il est à noter que la réaction de l'acétone avec l'oxygène moléculaire (réaction 17) connaît une importance croissante avec le temps de séjour comme le montre la figure XIII.10 suivante :



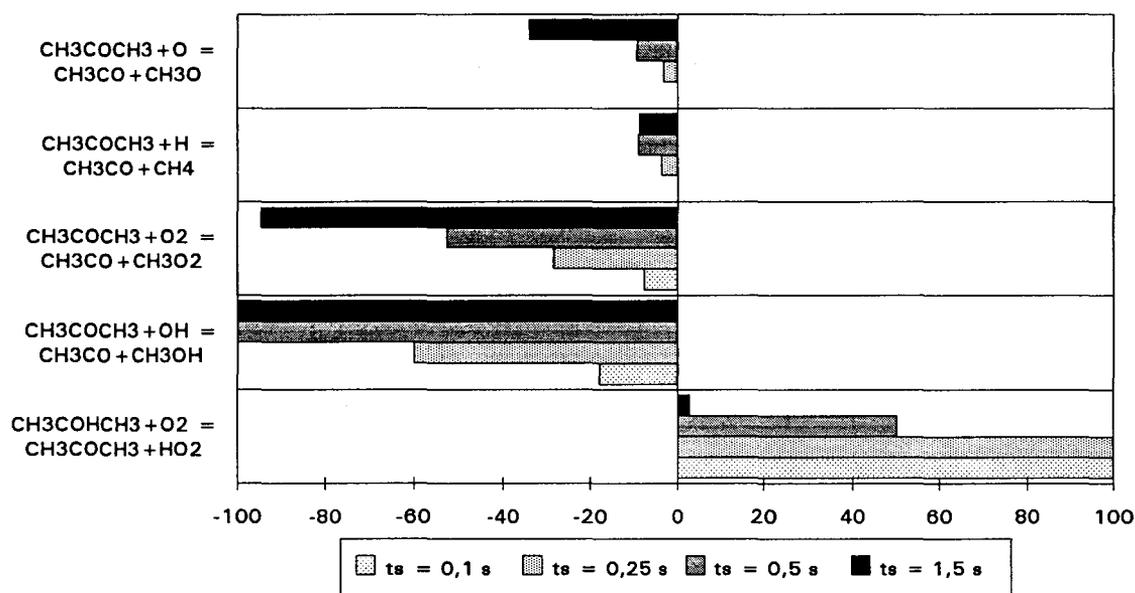


Figure XIII.10 : Sensibilité par rapport à l'acétone à 700 °C

A 750 °C, la consommation de l'acétone est prépondérante sur sa formation (figure XIII.11). Les réactions de l'acétone avec O, H, OH et O₂ sont responsables de la production du radical CH₃CO.

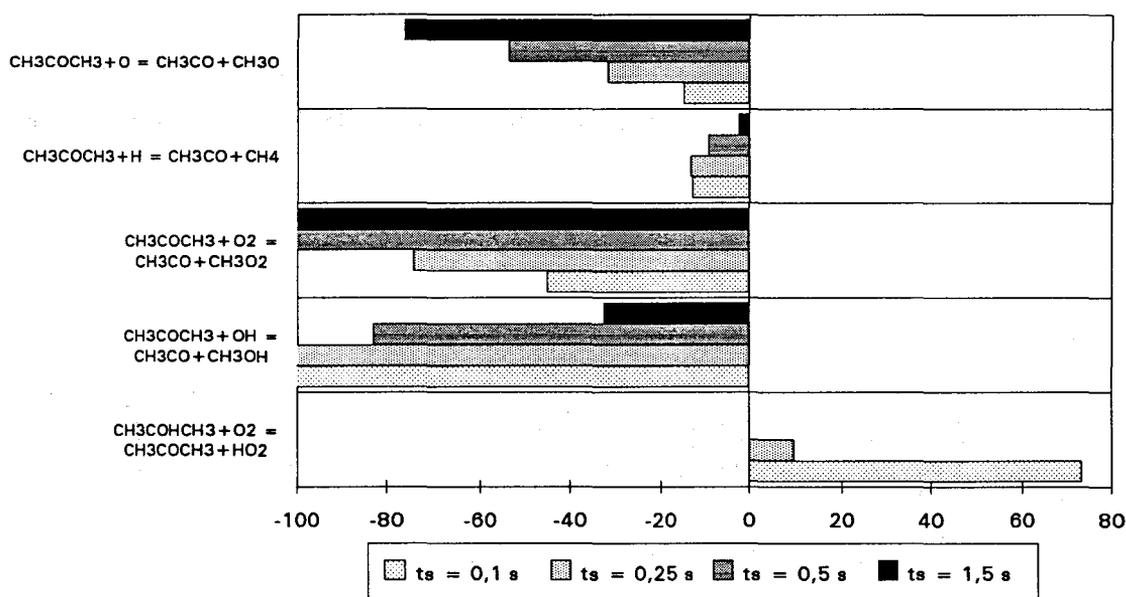
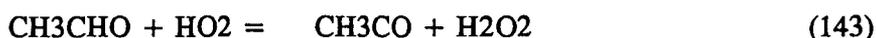


Figure XIII.11. : Sensibilité par rapport à l'acétone à 750 °C

IV.3. Sensibilité par rapport à l'acétaldéhyde

La chimie de l'acétaldéhyde peut être pour l'essentiel réduite aux quatre réactions suivantes :



L'acétaldéhyde est produit principalement par la réaction de l'oxygène moléculaire sur le radical CH_3CHOH selon la réaction 12. Sa production est importante pour les temps de séjour et températures les plus faibles, et diminue lorsque le temps de séjour et / ou la température augmente. La réaction 13 contribue également à la production d'acétaldéhyde, mais son facteur de sensibilité ne dépasse pas 20 %.

La destruction de l'acétaldéhyde est assurée principalement par la réaction avec le radical OH (réaction 142) et dans une moindre mesure avec le radical HO_2 (réaction 143).

L'importance relative de la réaction 142 augmente avec la température. Cette réaction est la plus sensible pour tous les temps de séjour étudiés à 750 °C.

A cette température, la réaction de l'acétaldéhyde avec l'atome d'oxygène, peu significative aux températures inférieures, devient importante. La sensibilité de l'acétaldéhyde par rapport à cette réaction augmente avec le temps de séjour.

IV.4. Sensibilité par rapport au méthane

Le méthane intervient dans un grand nombre de réactions du modèle de l'isopropanol.

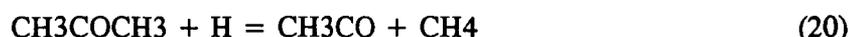
A 600 °C, la réaction d'un atome d'hydrogène sur le peroxyde d'hydrogène par les radicaux méthyle



est la réaction principalement responsable de la formation du méthane pour tous les temps de séjour étudiés.

L'importance de cette réaction diminue rapidement avec le temps de séjour et la température à partir de 650 °C. On observe qu'elle peut agir dans les deux sens, puisqu'à 700 °C, elle produit du méthane aux temps de séjour faibles, et en consomme à 1,5 s. Ce même phénomène a été observé également à 750 °C.

L'importance de la réaction de formation du méthane



croît avec le temps de séjour à 600 °C, est maximale à 650 °C (0,5 et 1,5 s) ainsi qu'à 700 °C (temps de séjour 0,1, 0,25 et 0,5 s) pour diminuer à partir de 0,5 s à 750 °C et 1,5 s à 700 °C.

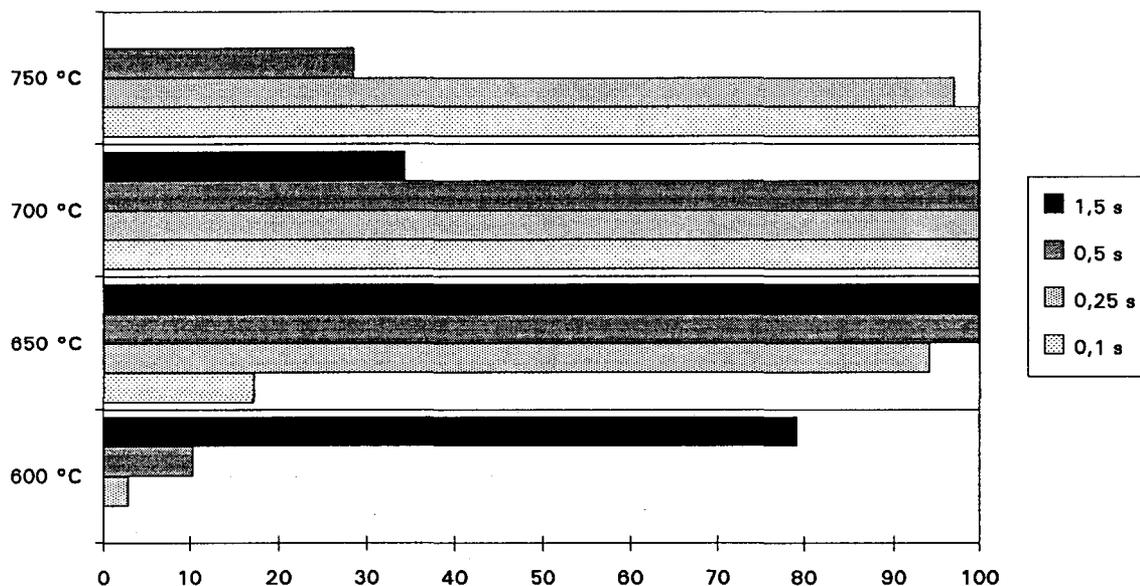


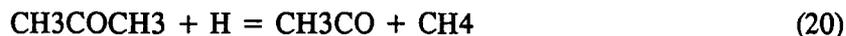
Figure XIII.12.: Sensibilité de la réaction 20 en fonction du temps de séjour et de la température

La figure XIII.12 montre l'effet de couplage température - temps de séjour. Ce type de comportement a été observé - souvent de façon moins marquée - pour de nombreuses réactions. La variation de la sensibilité des réactions par rapport à une espèce chimique permet d'expliquer le même type de comportement observé expérimentalement pour tous les composés étudiés (règle des 3T).

La réaction



qui permet la transformation du méthanol en méthane, suit le même comportement que la réaction



avec cependant une importance moindre.

La consommation du méthane est assurée principalement par la réaction avec le radical OH :



Elle croît avec le temps de séjour et la température, ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la vitesse de destruction du méthane en fonction de la température et du temps de séjour.

A 750 °C, la réaction 93 devient très importante comme le montre la figure suivante :



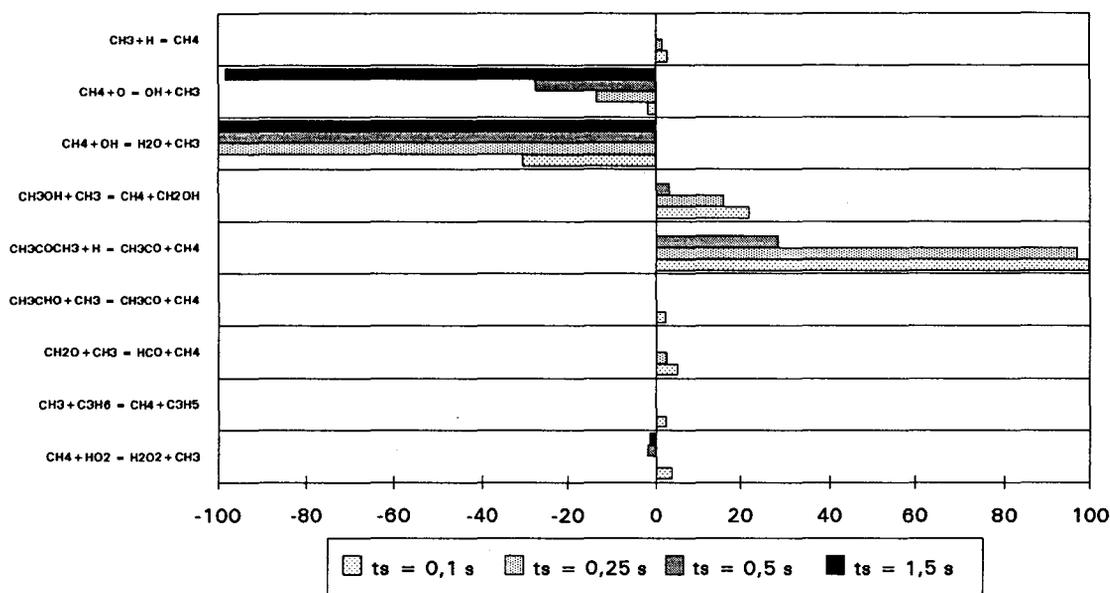


Figure XIII.13. : Sensibilité par rapport au méthane à 750 °C

IV.5. Sensibilité par rapport à l'éthylène

Trois réactions permettent d'expliquer la formation de l'éthylène.

La réaction 149 permet la déshydrogénation du radical éthyle par réaction avec l'oxygène moléculaire :



L'importance de cette réaction (sensibilité 100 % à 600 °C) diminue en fonction du temps de séjour et de la température.

Au contraire, l'importance de la réaction 167 croît avec la température. Il s'agit de la réaction de dégradation du radical C₃H₄ issu lui même de la dégradation du propylène.



La troisième réaction permettant la formation de l'éthylène est la suivante :



Son importance est limitée, et reste cependant pratiquement constante pour les divers temps de séjour et températures étudiés.

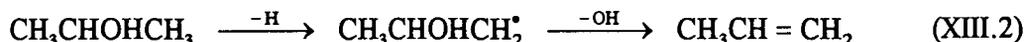
La consommation de l'éthylène peut s'expliquer par les deux réactions suivantes :



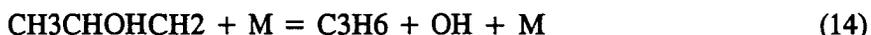
La réaction 136 est prépondérante à toutes les températures étudiées. La réaction 135 est moins importante que la réaction 136, particulièrement à basse température (600 °C) (Annexe XII)

IV.6. Sensibilité par rapport au propylène

Le propylène est produit presque exclusivement à partir de la déshydratation de l'isopropanol. Celle-ci s'opère en deux étapes :



La sensibilité du propylène par rapport à la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupement méthyle est faible (réactions 7 à 11), mais elle s'avère importante par rapport à la perte du groupement OH. On peut donc conclure que l'abstraction d'hydrogène est une réaction plus rapide que l'élimination de OH :



L'influence de cette réaction diminue lorsque la température ou le temps de séjour augmente.

Diverses autres réactions permettent la formation de propylène, mais leur influence reste généralement faible. Seule la réaction



est importante (sensibilité maximale), mais seulement à 750 °C pour un temps de séjour de 1,5 s.

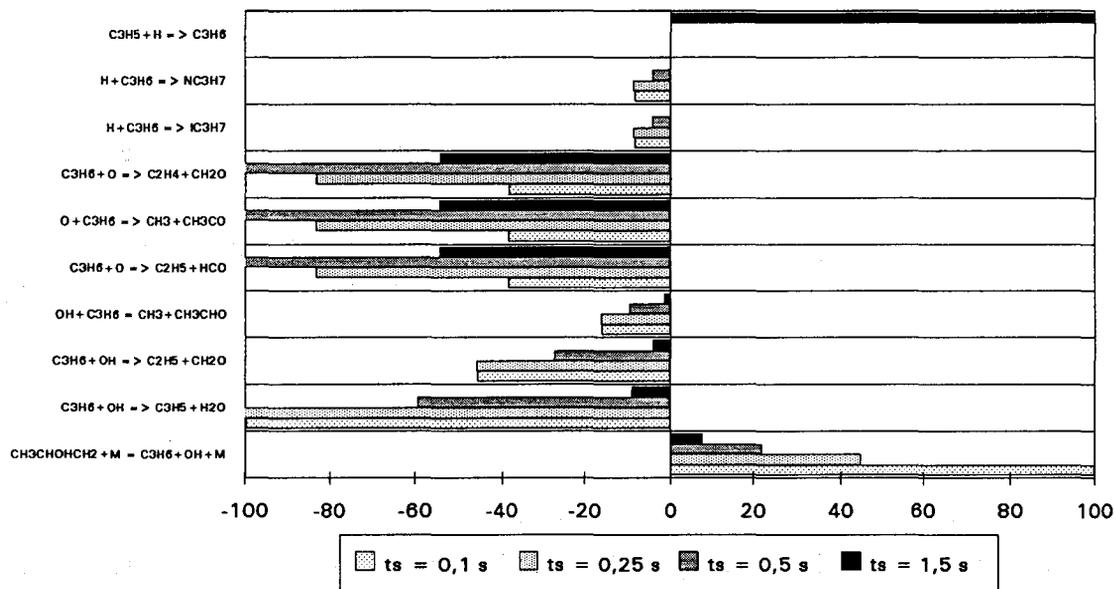


Figure XIII.14.: Sensibilité par rapport au propylène à 750 °C

La consommation du propylène met en jeu principalement deux types de réactions : réactions avec O et OH.

Trois réactions du propylène avec le radical O ayant les mêmes données cinétiques et mettant en jeu les mêmes espèces chimiques, ont la même influence dans tous les cas. Il s'agit des réactions :



Elles ont une grande importance à 700 °C, 1,5 s, et à 750 °C à tous les temps de séjour étudiés.

Le deuxième "groupe" de réactions fait réagir le propylène avec le radical OH :



L'importance relative de ces trois réactions de consommation du propylène reste la même dans toutes les conditions étudiées, à savoir :



IV.7. Sensibilité par rapport aux oxydes de carbone

Le monoxyde de carbone est le dernier intermédiaire observé avant l'oxydation totale du carbone en dioxyde de carbone. Il est de ce fait normal d'observer diverses voies de production de celui-ci.

La principale voie de formation de CO est l'oxydation du radical HCO selon la réaction 54 :



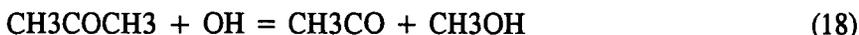
Cette réaction est la plus sensible à tous les temps de séjour à 600 et 650 °C, ainsi que pour les temps de séjour 0,1, 0,25 et 0,5 s à 700 °C et les temps de séjour de 0,1 et 0,25 s à 750 °C.

La deuxième voie principale de formation de CO est la pyrolyse du radical CH₃CO.



Nous trouvons donc ici la confirmation de l'hypothèse faite au chapitre VIII pour expliquer la production relativement précoce du monoxyde de carbone.

Une autre réaction importante pour la formation de CO est la destruction de l'acétone par réaction avec O₂ et OH :



La réaction 17 est généralement plus importante que la réaction 18.

D'autres réactions permettent la production de CO. Il s'agit principalement des réactions suivantes :



Leur importance reste cependant toujours faible (sensibilité de CO par rapport à ces réactions inférieure à 15 %)

Deux réactions seulement jouent un rôle important dans l'oxydation de CO :



A 600 °C, les deux réactions sont quasiment d'égale importance pour un temps de séjour de 0,1 s. Dans tous les autres cas étudiés, la réaction (42) représente la principale voie d'oxydation du monoxyde en dioxyde de carbone. L'oxydation du monoxyde de carbone est assurée principalement par ces deux réactions dans tous les cas étudiés. Notons cependant que la réaction



a une influence non négligeable à 750 °C pour un temps de séjour de 1,5 s.

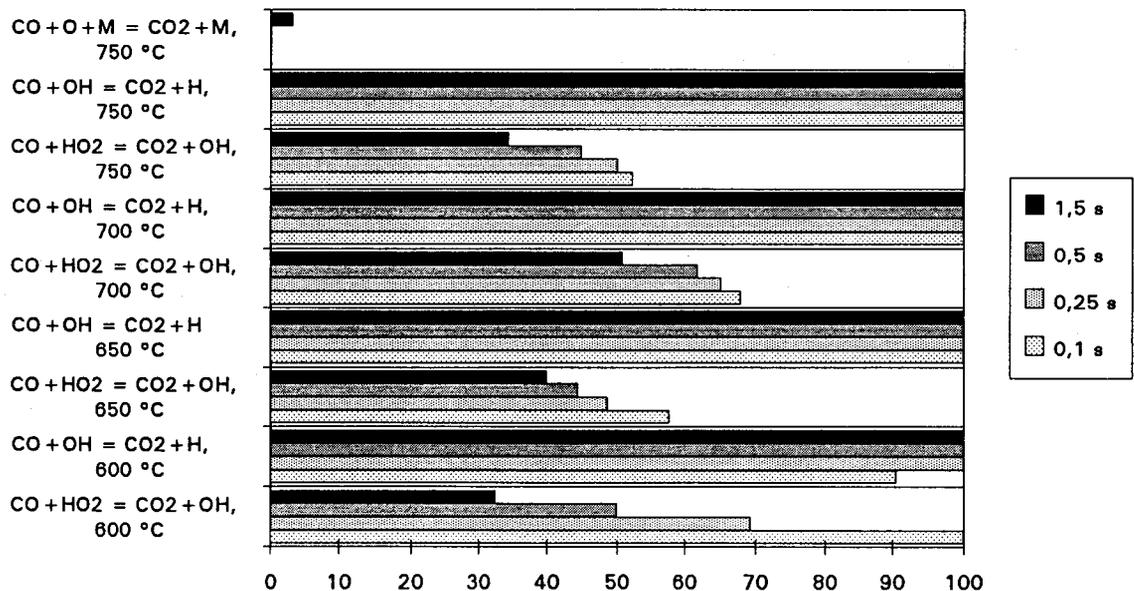


Figure XIII.15. : Sensibilité par rapport à CO₂ aux diverses températures étudiées

V. CONCLUSION

Nous avons proposé un mécanisme chimique pour rendre compte de la formation des différentes espèces chimiques intermédiaires formées au cours de la dégradation thermique de l'isopropanol. Celui-ci a été obtenu à partir d'un modèle de Chevalier et coll mis au point pour décrire l'autoinflammation d'hydrocarbures aliphatiques comprenant jusqu'à 7 atomes de carbone, auquel nous avons ajouté les réactions spécifiques à la chimie de l'isopropanol et de l'acétone. Il met en jeu 44 espèces intervenant dans 238 réactions.

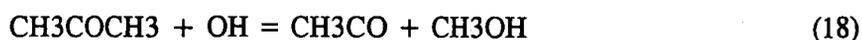
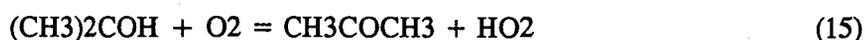
Nous avons observé une bonne concordance entre l'expérience et la modélisation. Les profils de concentration des huit espèces dosées expérimentalement ont été retrouvés par modélisation, dans certains cas à un facteur 2 ou 3 près, pour des températures comprises entre 600 et 900 °C. Le modèle peut donc être considéré comme validé dans cette gamme de température.

Les études de sensibilité permettent de mettre en évidence les réactions principales mises en jeu dans les processus d'oxydation de l'isopropanol et de ses produits d'oxydation partielle. Il s'agit principalement :

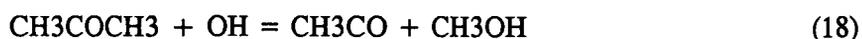
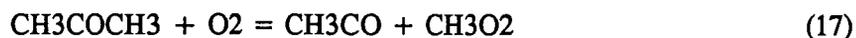
- pour la dégradation de l'isopropanol



- pour l'acétone



- pour la production du monoxyde de carbone



- pour l'oxydation de CO en CO₂



Un certain nombre de réactions présentes dans la version actuelle du modèle ayant une influence négligeable, la réduction du mécanisme pourra donc être envisagée par analyse de sensibilité sur toutes les espèces.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE XIII

Benson S.W., *Thermochemical Kinetics : Methods for the estimation of Thermochemical*, John Wiley, New York, 1976

Chevalier C., Pitz W.J., Warnatz J., Westbrook C.K., Melenk H., *Hydrocarbon Ignition : Automatic generation of reaction mechanisms and applications to modeling of engine knock*, 24th Symposium (International) on Combustion, 1992, pages 93-101

Djavdan E., Darabiha N., Giovangigli V., Candel S.M., *Strained Propane-Air Flames With Detailed and Reduced Kinetic Schemes*, Combustion Science & Technology, vol 76, 1991, pages 287-309

Dunphy M.P., Patterson P.M., Simmie J.M., *High Temperature Oxidation of Ethanol*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol 87, n°16, 1991, pages 2549-2559

NIST (National Institute of Standards and Technology), Westley F., Frizzell D.H., Herron J.T., Hampson R.F., Mallard W.G., *Chemical Kinetics Database*, version 5.0, 1992

Pauwels J.F., *Etude expérimentale et modélisation de flammes de prémélange CH₃OH - Air. Influence de H₂S*, Thèse d'état, Lille, 1990

THERM (THERmo Estimation for Radicals and Molecules), Ritter E.R., Bozzelli J.W., New Jersey Institute of Technology, version 4.21, 1990

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension des processus de dégradation thermique de composés organiques volatils utilisés comme solvants dans l'industrie., ainsi que de déchets industriels polymériques.

Ce mémoire comporte trois parties essentielles :

- la première partie est consacrée à une étude bibliographique permettant de présenter la problématique déchets et pollution atmosphérique sous ses divers aspects scientifiques et réglementaires, de passer en revue les différentes techniques de traitement de déchets et de limitation des émissions de polluants atmosphériques, et d'examiner plus particulièrement les méthodes d'incinération aussi bien sur le plan théorique que technologique.

Cette étude montre que la diversité des déchets exige généralement des méthodes spécifiques de traitement ou la combinaison de plusieurs techniques. Parmi les diverses techniques de traitement des déchets, l'incinération demeure une technique de choix pour l'élimination de déchets non recyclables mais susceptibles d'être valorisés thermiquement. Elle est souvent la dernière possibilité envisageable avant la mise en décharge. Elle permet une réduction importante de volume sans transfert de pollution si elle est conduite dans de bonnes conditions.

L'évolution de plus en plus contraignante des normes fixant les taux des émissions et des rejets nécessitera de disposer de procédés de dépollution de plus en plus performants et de réaliser des progrès importants sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans l'incinération. L'impossibilité dans la pratique de s'assurer de la dégradation thermique de chaque composé constituant un déchet impose l'établissement d'un classement par incinérabilité des composés chimiques, dans le but de ne suivre que la dégradation du composé le plus stable. Si plusieurs critères ont été proposés, aucun classement ne peut être généralisé à tous les types d'incinérateur, en raison du nombre important de paramètres mis en jeu (thermodynamiques, cinétiques, propriétés d'inflammation, concentrations, température, temps de séjour, teneur en oxygène, présence d'autres composés, ...).

- Sur le plan expérimental, nous avons conçu une installation permettant l'étude des processus responsables de la dégradation thermique de composés purs ou de mélanges solides, liquides ou gazeux.

Dans une première étape, nous avons réalisé une installation expérimentale destinée au traitement thermique de composés liquides ou gazeux. Elle est constituée d'un dispositif de dévolatilisation et d'homogénéisation en concentration pour les composés liquides, d'un four de préchauffage, d'un four haute température, ainsi que d'un banc analytique permettant l'analyse des gaz avant et après incinération. Ce banc analytique permet de déterminer en continu les concentrations en oxydes de carbone et le taux d'hydrocarbures totaux, et en discontinu la concentration des composés organiques par dosage chromatographique. Cette installation est conçue

pour travailler en régime permanent. Elle a été interfacée à un micro ordinateur de manière à visualiser en continu les divers paramètres de marche (températures, signaux d'analyseurs...), pour faciliter l'exploitation des résultats.

Notre installation a été utilisée entre 500 et 950 °C, pour des temps de séjour de 0,5 à 3 secondes et une concentration initiale en solvant dans l'air de 0,1 à 0,5 %. Nous avons réalisé une étude cinétique des processus de dégradation thermique de cinq solvants organiques parmi les plus utilisés industriellement : la méthyl éthyl cétone, l'acétate d'éthyle, l'isopropanol, le n - hexane et le toluène. Pour chaque solvant, nous avons déterminé les conditions de température et de temps de séjour nécessaires pour assurer la transformation totale du carbone en CO₂ : selon le composé à traiter, la concentration initiale et le temps de séjour désiré, une température de 700 à 950 °C s'avère nécessaire. Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence conjuguée de la température d'incinération et du temps de séjour à haute température, ainsi que l'influence de la concentration initiale du solvant. Pour chaque composé, un schéma global de dégradation thermique a été proposé permettant d'expliquer la formation des produits d'oxydation intermédiaires que nous avons dosés.

Pour le traitement thermique de composés solides, nous avons mis en place un lit fluidisé chauffé à 450 °C pour assurer leur dévolatilisation. Les nombreux essais pour mettre au point un dispositif d'alimentation quasi-continue en particules solides sont demeurés infructueux. Des solutions ont cependant été proposées pour résoudre ce problème. Pour cette raison, le dispositif d'incinération de composés solides a été testé en opérant avec un système d'alimentation discontinue. Par ailleurs, nous avons examiné la possibilité d'utiliser le lit fluidisé soit comme chambre de dévolatilisation (≈ 450 °C), soit comme chambre de dévolatilisation et de traitement à haute température (jusqu'à 900 °C).

- Un modèle comportant 44 espèces chimiques intervenant dans 238 réactions a été élaboré pour interpréter les processus de dégradation thermique de l'isopropanol. Il permet de rendre compte de manière satisfaisante des profils de concentration des diverses espèces moléculaires dosées. L'étude de sensibilité réalisée permet de mettre en évidence les principales réactions responsables de l'oxydation de l'isopropanol et du devenir des espèces moléculaires intermédiaires. Des études similaires sont dès à présent engagées pour le n - hexane et seront poursuivies pour les autres solvants.

Enfin l'installation expérimentale que nous avons mise en oeuvre pourra être utilisée pour l'étude des processus de dégradation thermique d'un large éventail de composés purs, mélangés ou d'origine industrielle. Par ailleurs, le lit fluidisé dont nous disposons constitue un outil intéressant pour réaliser le traitement thermique des déchets en une ou deux étapes.

ANNEXES

ANNEXE I :

CADRE LEGISLATIF EN MATIERE D'EMISSIONS DE POLLUANTS

I. LEGISLATION FRANCAISE ACTUELLE

Une réglementation générale, destinée à organiser la prévention des pollutions est relativement récente puisqu'elle date du début du 19^{ème} siècle. Elle correspond à l'essor des manufactures et de l'activité industrielle. Les principales étapes de la réglementation sont les suivantes :

- En France, un décret impérial du 15 Octobre 1810 soumet à autorisation préalable le fonctionnement des ateliers et manufactures qui provoquaient des gênes pour le voisinage. Cette loi qui répartissait en trois classes les établissements "insalubres" en fonction de leur éloignement aux habitations, resta applicable plus d'un siècle.

- La loi du 19 Décembre 1917 modifia les dispositions de cette loi en créant les régimes d'autorisation pour les deux premières classes et de déclaration pour la troisième. Ne sont cependant concernés par la loi que les établissements industriels et commerciaux, à l'exclusion des collectivités locales, des entreprises de l'Etat et des installations agricoles.

- En 1971, les conditions d'application de la législation furent modifiées par le transfert de la tutelle des établissements classés du Ministère de l'Industrie vers le Ministère de l'Environnement nouvellement créé.

- La loi du 19 Juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, a modernisé la loi de 1917. Les principales modifications sont les suivantes :

- la loi s'applique désormais aux pollutions "privées et publiques", ainsi qu'aux installations agricoles,

- la division en trois classes est remplacée par une division en deux catégories : installations soumises à déclaration et installations soumises à autorisation pour celles qui présentent les risques les plus importants.

- les sanctions pénales et administratives sont renforcées,

- le Ministre de l'environnement détient un pouvoir de réglementation.

- La loi du 15 Juillet 1975 fixe le cadre législatif général de l'élimination des déchets et de la récupération des matériaux. Elle concerne tous les types de déchets industriels et l'ensemble des activités qui s'y rapportent (production, collecte, transport, tri, stockage, traitement, dépôt, valorisation, rejet dans les milieu naturel). Cette loi a été complétée par la loi du 30 Décembre 1988 qui a introduit des dispositions importantes, notamment sur l'information du public. Par ailleurs, la directive européenne n°78-319 du 19 Mars 1978 dresse une liste de composés considérés comme toxiques et dangereux

• La directive du conseil européen du 28 Juin 1984 impose l'obtention d'une autorisation préalable de l'administration pour toute installation d'incinération de déchets.

• L'arrêté du 27 Juin 1990 indique les concentrations maximales autorisées de poussières et d'oxydes de soufre et d'azote dans les fumées issues d'installations de combustion. Celles ci varient de 5 à 100 mg / Nm³ pour les poussières suivant la nature du combustible, de 35 à 2000 mg / Nm³ pour les oxydes de soufre (exprimé en SO₂) suivant la puissance thermique de l'installation et le combustible utilisé et de 350 à 1300 mg / Nm³ pour les oxydes d'azote (exprimés en NO₂) suivant la nature du combustible.

L'incinération des ordures ménagères est réglementée principalement par trois textes quant aux limites de concentration des émissions. Il s'agit des directives du conseil européen des 8 et Juin 1989 concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance respectivement des installations nouvelles et des installations existantes d'incinération de déchets municipaux, ainsi que de l'arrêté du 25 Janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains qui traduit en droit français les réglementations européennes et en définit l'application. Les normes indiquées pour les installations nouvelles doivent être atteintes par les installations existantes suivant le cas au plus tard le 1.12.1995 ou le 1.12.1996. Les limites sont exprimées par rapport à des débits de gaz secs mesurés à 273 K sous une pression de 1 bar, rapportés à 11 % d'oxygène ou 9 % de dioxyde de carbone. Le tableau I.6 indique les limitations actuelles en fonction de la capacité de traitement :

Polluant	capacité < 1 t/h	1 < capacité < 3 t/h	capacité > 3 t/h
Poussières totales	200	100	30
HCl	250	100	50
Hydrocarbures (en équiv. carbone)	20	20	20
Pb + Cr + Cu + Mn	---	5	5
Ni + As	---	1	1
Cd + Hg total	---	0.2	0.2
HF	---	4	2
SO ₂	---	300	300
CO	---	100	100

Tableau 1 : Limitations réglementaires de concentrations en polluants dans les fumées issues d'unités d'incinération de déchets urbains en France exprimées en mg/Nm³ (d'après les directives du conseil européen 89-369 du 8 Juin 1989 et 89-429 du 21 Juin 1989 concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance respectivement des installations nouvelles et des installations existantes d'incinération de déchets municipaux et l'arrêté du 25 Janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains).

L'arrêté du 25 Janvier 1991 limite par ailleurs les rejets de polluants dans les eaux résiduaires d'usines d'incinération de déchets urbains.

II. LEGISLATIONS DE PAYS EUROPEENS

Etablir une règle commune pour tous les pays d'Europe n'est certes pas chose aisée en raison des limitations quelquefois très différentes d'un pays à l'autre. Le tableau I.7 suivant rassemble les limitations d'émissions de polluants pour divers pays européens.

Composés	Allemagne (1990)	Suisse (1990)	Autriche (1990)		Hollande (1989)
			C < 15 t/h	C > 15 t/h	
Poussières totales, mg/m ³	5	20	20	15	5
HCl, mg/m ³	10	20	15	10	10
HF, mg/m ³	1	2	0,7	0,7	1
SO _x , mg/m ³	50	50	50	50	40
NO _x , mg/m ³	200	80	300	100	70
CO, mg/m ³	50	---	50	50	50
CO / CO ₂	---	0,002	---	---	---
C.O.V., mg de C /m ³	10	20	20	20	10
Métaux lourds :					
Hg, mg/m ³	0,05	0,1	0,1	0,05	0,05
Cd, mg/m ³	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05
autres, mg/m ³	0,5	1,0	3,7	2,5	1,0
NH ₃ , mg/m ³	---	5,0	---	---	---
Dioxine, furane ng équiv. toxique/m ³	0,1	---	0,1	0,1	0,1

Tableau 2 : Limitations des émissions d'usines d'incinération d'ordures ménagères pour divers pays européens; entre parenthèses, la date du texte réglementaire; C: capacité (d'après Javad)

III. LEGISLATION FUTURE

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 les limites d'émissions suivantes

- Poussières totales :

Débit massique horaire	≤ 1 kg/h	> 1 kg/h
Valeur limite autorisée	150 mg / m ³	50 mg / m ³

Tableau 3 : projet de loi : limitation des émissions de poussières (d'après Leygonie 1991)

- Oxydes de soufre (exprimés en dioxyde de soufre) :

Débit massique horaire	≤ 150 kg/h	> 150 kg/h
Valeur limite autorisée	3400 mg / m ³	500 mg / m ³

Tableau 4 : projet de loi : limitation des émissions des oxydes de soufre (d'après Leygonie 1991)

- Oxydes d'azote (exprimés en dioxyde d'azote) y compris N₂O :

Débit massique horaire	≤ 10 kg/h	> 10 kg/h
Valeur limite autorisée	---	500 mg / m ³

Tableau 5 : projet de loi : limitation des émissions d'oxydes d'azote (d'après Leygonie 1991)

- Chlorure d'hydrogène et les autres composés inorganiques gazeux du chlore (exprimés en HCl) :

Débit massique horaire	≤ 1 kg/h	> 1 kg/h
Valeur limite autorisée	---	50 mg / m ³

Tableau 6 : projet de loi : limitation des émissions de chlorure d'hydrogène (d'après Leygonie 1991)

- Fluor et composés du fluor (gaz et poussières, exprimés en équivalent HF) :

Débit massique horaire	≤ 100 g/h	> 100 g/h
Valeur limite autorisée	---	5 mg / m ³

Tableau 7 : projet de loi : limitation des émissions de composés fluorés (d'après Leygonie 1991)

- Composés organiques :

Type de composé organique	Débit massique horaire minimum donnant lieu à limitation de concentration	Concentration maximale autorisée (mg / m ³)
Rejet total de composés organiques à l'exclusion du méthane	3 kg / h	150
Composés organiques de la première liste	2 kg / h	100
Composés organiques de la deuxième liste	100 g / h	20

Tableau 8 : projet de loi : limitation des émissions de composés organiques (d'après Leygonie 1991)

La première liste rassemble 51 composés organiques moyennement dangereux, notamment des composés aromatiques. La deuxième liste rassemble 61 composés dangereux parmi lesquels de nombreux dérivés chlorés, sulfurés et nitrés [Leygonie 1991].

- Métaux lourds et composés de métaux lourds

Nature des polluants	Débit massique horaire minimum donnant lieu à limitation (g/h)	Concentration maximale autorisée (mg / m ³)
Cadmium, mercure, thallium et leurs composés	1*	0,2*
Arsenic, cobalt, nickel, sélénium, tellure et leurs composés	5*	1*
antimoine, chrome, cuivre, étain, manganèse, plomb, vanadium, zinc et leurs composés	25*	5*

Tableau 9 : projet de loi : limitation des émissions de métaux lourds (d'après Leygonie 1991)

* : valeurs limites pour la somme des métaux concernés.

- Substances diverses :

Nature des polluants	Débit massique horaire minimum donnant lieu à limitation	Concentration maximale autorisée (mg / m ³)
Phosphine et phosgène	10 g / h	1
Brome et composés inorganiques gazeux du brome, chlore, acide cyanhydrique, hydrogène sulfuré	50 g / h	5
Benzo pyrène, béryllium et ses composés inhalables, dibenzo anthracène, 2-naphtylamine	0.5 g / h	0.1
Trioxyde et pentoxyde d'arsenic, acide arsénieux et arsénique et leurs sels, 3,3-dichlorobenzidine, diméthylsulfate, éthylèneamine	5 g / h	1
Acrylonitril, benzène, 1,3-butadiène, épichlorhydrine, dibromométhane, 1,2 epoxypropane, oxyde d'éthylène, hydrazine, chlorure de vinyle	25 g / h	5

Tableau 10 : projet de loi : limitation des émissions de substances diverses (d'après Leygonie 1991)

Par ailleurs, si la quantité d'amiante brute mise en oeuvre dépasse 100 kg / an, la valeur limite est 0,1 mg / m³ pour l'amiante et de 0,5 mg / m³ pour les poussières totales.

Un autre texte est en préparation concernant exclusivement l'incinération de déchets. L'avant projet daté du 29 Janvier 1990 [Instruction technique relative à l'incinération des déchets industriels] indique notamment :

- article 11 : les gaz de combustion doivent être portés pendant au moins 2 secondes à une température au moins égale à 850 °C dans la chambre de combustion ou de post combustion. Ils doivent contenir au moins 7 % d'oxygène pendant la période où ils seront portés à cette température. Les gaz de combustion ou de post combustion doivent contenir en marche normale moins de 100 mg / Nm³ de monoxyde de carbone (soit 80 ppm).

- article 12 : Conditions d'incinération des déchets chlorés : les gaz de combustion doivent être portés pendant au moins deux secondes à une température au moins égale à 1000 °C dans le four et 1200 °C dans une chambre de post combustion.

- article 14 : les gaz rejetés à l'atmosphère ne doivent pas contenir plus de :

- 30 mg / Nm³ de poussières,

-
- 50 mg / Nm³ d'acide chlorhydrique,
 - 10 ppm d'hydrocarbures gazeux (exprimés en équivalent méthane),
 - 5 mg / Nm³ de métaux lourds totaux particulaires (Pb+Cr+Cu+Mn),
 - 1 mg / Nm³ Ni + As
 - 0.4 mg / Nm³ Hg + Cd particulaire et gazeux,
 - 300 mg / Nm³ de SO₂.

Il est à noter que la législation nationale doit par ailleurs reprendre la future législation européenne, elle aussi en préparation.

TEXTES LEGISLATIFS ET REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Secrétariat d'Etat chargé de l'environnement, Instruction technique relative à l'incinération des déchets industriels, avant projet du 29 Janvier 1990
- Code permanent de l'environnement et des nuisances, Editions Législatives, Montrouge, 1993
- Loi n° 75-633 du 15 Juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux, Journal Officiel du 16 Juillet 1975
- Loi n° 76-663 du 19 Juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement
- Directive du conseil européen n° 78-319 du 20 mars 1978 relative aux déchets toxiques et dangereux, J.O.C.E. n° L 84 du 31 mars 1978 (directive abrogée à compter du 12 décembre 1993 par la directive n° 91-689 du 12 décembre 1991).
- Directive du conseil européen n° 84-360 du 28 Juin 1984 relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles
- Directive du conseil européen n° 89-369 du 8 juin 1989 concernant la prévention de la pollution atmosphérique en provenance des installations nouvelles d'incinération des déchets municipaux, J.O.C.E. n° L 163 du 14 juin 1989
- Directive du conseil européen n° 89-429 du 21 juin 1989 concernant la réduction de la pollution atmosphérique en provenance des installations existantes d'incinération des déchets municipaux, J.O.C.E. n° L 203 du 15 juillet 1989
- Arrêté du 27 Juin 1990 relatif à la limitation des rejets atmosphériques des grandes installations de combustion et aux conditions d'évacuation des rejets des installations de combustion.
- Arrêté du 25 janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains, NOR : ENV P 91 61046 A, Journal Officiel du 8 mars 1991

Javad M.H., *Technische und wirtschaftliche Aspekte fortschrittlicher Emissionsminderungsmaßnahmen bei der Abfallverbrennung*, BWK, vol 43, n° 12, 1991, pages 557-562

Leygonie R., *Avant projet d'arrêté relatif à la pollution atmosphérique et aux odeurs*, Etudes documentaires, n° 101, 1991

ANNEXE II :
MODELE POUR L'ESTIMATION DE LA TEMPERATURE NECESSAIRE
POUR OBTENIR UN TAUX DE DESTRUCTION DONNE

Lee et col [1982] ont établi des corrélations permettant de calculer les valeurs de T_{99} , $T_{99,9}$ et $T_{99,99}$ en fonction du temps. Ces corrélations ont été établies à partir des données cinétiques et thermodynamiques de 23 composés. Les températures étant à l'origine exprimées en degrés Fahrenheit, les valeurs des coefficients ont été transformées pour exprimer les températures en degrés Celsius. Elles sont données par les relations suivantes :

$$T_{99,00} = 313.18 - 5.55 V_1 + 61.22 V_2 + 37.28 V_3 + 40.33 V_4 + 0.585 V_5 \\ - 13.00 V_6 - 239.39 V_7 + 47.22 V_8 - 45.67 V_9 + 36.39 V_{10} - 42.28 V_{11}.$$

$$T_{99,90} = 322.75 - 6.78 V_1 + 65.00 V_2 + 39.78 V_3 + 44.55 V_4 + 0.592 V_5 \\ - 11.22 V_6 - 233.50 V_7 + 48.39 V_8 - 37.11 V_9 + 34.89 V_{10} - 41.83 V_{11}.$$

$$T_{99,99} = 328.96 - 7.67 V_1 + 68.05 V_2 + 42.05 V_3 + 47.56 V_4 + 0.598 V_5 \\ - 9.94 V_6 - 228.89 V_7 + 49.44 V_8 - 30.72 V_9 + 33.72 V_{10} - 41.77 V_{11}.$$

Les variables sont les suivantes :

- V_1 Nombre d'atomes de carbone dans la molécule
- V_2 Composé aromatique (non : 0, oui : 1)
- V_3 Double liaison C=C (non : 0, oui : 1)
- V_4 Nombre d'atomes d'azote dans la molécule
- V_5 Température d'autoinflammation (exprimée en degrés Celsius)
- V_6 Nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule
- V_7 Nombre d'atomes de soufre dans la molécule
- V_8 Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène au nombre d'atomes de soufre
- V_9 Composé allylique (non : 0, oui : 1)
- V_{10} Interaction entre C=C et un atome de chlore (non : 0, oui : 1)
- V_{11} Logarithme népérien du temps de séjour exprimé en secondes.

BIBLIOGRAPHIE

Lee K.C., Morgan N., Hansen J.L., Whipple G.M., *Revised Model for the Prediction of the Time-Temperature Requirements for Thermal Destruction of Dilute Organic Vapors and its Usage for Predicting Compounds Destructability*, présenté au 75th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New Orleans, Louisiana, 1982, n° 82-5.3

ANNEXE III : INCINERATION DE LA METHYL ETHYL CETONE

TABLEAUX DE RESULTATS

t _s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	MVK (ppm)	MEK (ppm)
0.5	62	1.5	6370	32	33	12	4871
1	81	1.8	6060	35	44	15	4876
1.5	95	2.1	5950	38	50	22	4593
2	120	2.5	5780	45	57	26	4416
2.5	166	3.9	5730	46	64	31	4101
3	191	4.8	5485	45	71	34	4106

Tableau 1. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 500° C

t _s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	MVK (ppm)	MEK (ppm)
0.5	2772	4.9	5830	54	190	291	3362
1	4810	5.6	4125	155	429	405	2197
1.5	6180	10.9	3230	152	443	469	1687
2	6450	12.9	2725	166	457	461	1335
2.5	7590	18.5	2245	163	440	361	801
3	8620	23.6	1700	175	369	267	506

Tableau 2. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 600° C

t _s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	MVK (ppm)	MEK (ppm)
0.5	732	4.1	2875	14	57	136	2066
1	1650	6.5	2470	56	220	265	1426
1.5	2624	7.9	2380	73	249	254	1051
2	3168	9.1	2330	83	279	252	883
2.5	3918	10.1	2013	90	291	239	684
3	6029	13.1	1780	113	334	211	532

Tableau 3. : Incinération d'un mélange 0,25 % méthyl éthyl cétone / air à 600° C

t_s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	MVK (ppm)	MEK (ppm)
0.5	7710	24.3	2190	121	337	202	548
1	7590	41.0	915	116	250	111	128
1.5	4697	66.9	95	24	24	0	93
2	3475	71.4	8	0	0	0	89
2.5	3181	75.2	8	0	0	0	85
3	3158	78.4	7	0	0	0	76

Tableau 4. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 650° C

t_s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	MEK (ppm)
0.5	7500	73.8	33.5	230	415	30
1	214	96.6	1.8	0	0	0
1.5	124	105.4	3.0	0	0	0
2	124	104.9	3.3	0	0	0
2.5	274	94.7	1.2	0	0	0
3	274	107.8	2.1	0	0	0

Tableau 5. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 700° C

t_s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	93	107.1	2.1
1	5	103.9	3.4
1.5	0	105.2	2.1
2	0	103.9	2.2
2.5	0	106.9	3.3
3	0	105.1	3.2

Tableau 6. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 750° C

t_s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2th} (%)	HCT (ppm)
0.5	31	100.1	1.2
1	0	101.5	1.8
1.5	0	106.6	2.5
2	0	100.9	2.5
2.5	0	109.8	2.4
3	0	108.9	2.5

Tableau 7. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 800° C

t_s (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2th} (%)	HCT (ppm)
0.5	0	107.3	1.8
1	0	104.4	1.7
1.5	0	108.6	2.6
2	0	106.8	1.8
2.5	0	107.3	1.9
3	0	108.4	2.2

Tableau 8. : Incinération d'un mélange 0,5 % méthyl éthyl cétone / air à 850° C

ANNEXE IV : INCINERATION DE L'ACETATE D'ETHYLE

TABLEAUX DE RESULTATS

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2th} (%)	HCT (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₂ H ₅ OH (ppm)	Acide acétique (ppm)	Acétate d'éthyle (ppm)
0.5	6	0	5905	189	85	33	390	4146
1	9	0	5870	501	195	40	902	4028
1.5	9	0.15	5827	682	253	34	1077	3892
2	10	0.36	5756	744	290	26	1312	3583
2.5	10	0.84	2665	795	378	18	1406	3401
3	12	1.05	5502	867	413	19	1542	3238

Tableau 1 : Incinération d'un mélange 0,5 % Acétate d'éthyle / air à 500 °C

ts (s)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$ (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₂ H ₅ OH (ppm)	Acide acétique (ppm)	Acétate d'éthyle (ppm)
0.5	0	1.5	5823	3	787	315	34	1202	3251
1	242	2.0	5718	23	1417	1556	33	1899	2144
1.5	800	2.6	5500	47	1538	2086	12	2253	1497
2	1270	3.6	5255	74	1760	2738	10	2696	1080
2.5	1650	4.4	4997	89	1831	2831	10	2904	910
3	1910	4.8	4721	95	1741	2538	7	3080	617

Tableau 2 : Incinération d'un mélange 0,5 % Acétate d'éthyle / air à 550 °C

ts (s)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$ (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₂ H ₅ OH (ppm)	Acide acétique (ppm)	Acétate d'éthyle (ppm)
0.5	0	0.33	3205	0	380	0	20	488	1497
1	0	0.76	3125	0	696	398	16	1311	1084
1.5	70	1.31	3080	8	763	772	16	1472	825
2	240	1.81	2981	9	829	920	13	1533	631
2.5	380	2.31	2789	17	875	1045	2	1551	434
3	480	3.01	2667	18	848	977	0	1572	394

Tableau 3 : Incinération d'un mélange 0,25 % Acétate d'éthyle / air à 550 °C

ts (s)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$ (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	Acide Acétique (ppm)	Acétate d'éthyle (ppm)
0.5	2690	5.8	4032	153	1484	2139	2348	451
1	5640	17.5	3120	134	1304	1525	2239	120
1.5	6210	26.0	2240	109	978	734	1607	33
2	7060	31.9	1435	96	498	264	1182	21
2.5	7460	35.7	1323	94	445	214	841	9
3	7810	40.8	712	71	165	90	532	0

Tableau 4 : Incinération d'un mélange 0,5 % Acétate d'éthyle / air à 600 °C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2th} (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	Acide acétique (ppm)	Acétate d'éthyle (ppm)
0.5	6650	45.1	1140	80	397	328	919	0
1	6520	59.9	395	53	70	0	397	0
1.5	5210	71.4	77	14	0	0	0	0
2	4810	72.1	53	0	0	0	0	0
2.5	4590	74.0	45	0	0	0	0	0
3	4270	74.1	33	0	0	0	0	0

Tableau 5 : Incinération d'un mélange 0,5 % Acétate d'éthyle / air à 650 °C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2th} (%)	HCT (ppm)
0.5	4330	75.5	61
1	1700	91.1	13
1.5	820	95.6	11
2	772	94.8	7
2.5	729	96.0	7
3	639	95.8	7

Tableau 6 : Incinération d'un mélange 0,5 % Acétate d'éthyle / air à 700 °C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2th} (%)	HCT (ppm)
0.5	13	104.0	7
1	0	106.3	7
1.5	0	106.5	5

Tableau 7 : Incinération d'un mélange 0,5 % Acétate d'éthyle / air à 750 °C

ANNEXE V : INCINERATION DE L'ISOPROPANOL

TABLEAUX DE RESULTATS

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	0	98,5	0

Tableau 1 : Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 950° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	31	99,4	0
1	0	99,4	0

Tableau 2 : Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 900° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	167	93,9	0
1	0	99,9	0

Tableau 3 : Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 850° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	CH ₄ (ppm)	HCT (ppm)
0.5	900	66,0	4	14
1	89	96,5	0	4
1.5	0	100,1	0	2

Tableau 4 : Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 800° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	CH ₃ COCH ₃ (ppm)	CH ₃ CHOHCH ₃ (ppm)
0.5	1824	34,8	128	26	15	8	3	34	0
1	1342	57,3	15	10	1	0	0	2	0
1.5	470	81,5	6	0	0	0	0	0	0
2	198	87,9	5	0	0	0	0	0	0
2.5	104	91,5	2	0	0	0	0	0	0
3	46	95,0	2	0	0	0	0	0	0

Tableau 4 : Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 750°

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	CH ₃ COCH ₃ (ppm)	CH ₃ CHOHCH ₃ (ppm)
0.5	1377	18,3	380	35	26	37	15	108	75
1	1648	24,7	185	29	21	15	6	63	14
1.5	1752	33,6	33	21	5	0	0	11	8
2	1566	39,7	22	13	2	0	0	5	0
2.5	1355	46,4	15	6	0	0	0	2	0
3	1152	55,4	13	2	0	0	0	0	0

Tableau 5: Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 700° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2 th} (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	CH ₃ COCH ₃ (ppm)	CH ₃ CHOHCH ₃ (ppm)
0.5	791	11,7	790	36	24	65	28	191	312
1	1139	13,3	585	42	30	64	26	182	222
1.5	1412	15,4	440	47	34	50	20	163	115
2	1712	18,9	285	48	33	26	11	114	39
2.5	1824	21,8	235	43	28	17	7	84	23
3	1940	24,9	160	38	20	8	4	54	12

Tableau 6 : Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 650° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO _{2 th} (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	CH ₃ COCH ₃ (ppm)	CH ₃ CHOHCH ₃ (ppm)
0.5	90	1,3	960	13	5	47	29	145	710
1	220	3,2	880	26	14	63	33	198	634
1.5	420	5,5	800	32	19	67	34	219	502
2	530	8,5	735	34	21	65	33	216	371
2.5	660	10,4	630	35	22	63	31	218	324
3	850	11,7	536	38	24	54	26	201	225

Tableau 7: Incinération d'un mélange 0,1 % isopropanol / air à 600° C

ANNEXE VI : INCINERATION DU n - HEXANE

TABLEAUX DE RESULTATS

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	0	97.2	3

Tableau 1 : Incinération d'un mélange 0,1 % n-Hexane / air à 900° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	27	99.8	2
1	0	101.0	2

Tableau 2 : Incinération d'un mélange 0,1 % n-Hexane / air à 850° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)
0.5	365	84.4	2
1	35	100.1	3
1.5	0	100.4	2

Tableau 3 : Incinération d'un mélange 0,1 % n-Hexane / air à 800° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)
0.5	2798	46.2	26	14	9
1	850	80.4	4	0	0
1.5	194	90.4	2	0	0
2	85	94.5	2	0	0
2.5	42	96.2	2	0	0
3	15	100.1	2	0	0

Tableau 4 : Incinération d'un mélange 0,1 % n-Hexane / air à 750° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	C ₆ H ₁₄ (ppm)
0.5	3721	30.3	185	36	103	8	7	2	2
1	3530	44.8	50	27	25	0	0	0	0
1.5	2226	59.1	2	2	0	0	0	0	0
2	1642	72.9	2	0	0	0	0	0	0
2.5	1500	71.3	2	0	0	0	0	0	0
3	1183	79.9	2	0	0	0	0	0	0

Tableau 5 : Incinération d'un mélange 0,1 % n-Hexane / air à 700° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	C ₄ H ₁₀ (ppm)	C ₂ H ₅ CHO (ppm)	C ₆ H ₁₄ (ppm)
0.5	3273	13.4	776	59	300	75	27	28	16	6	25
1	3702	20.4	580	63	290	58	25	17	13	4	10
1.5	3942	26.4	285	57	193	18	13	3	4	0	3
2	4000	29.4	155	56	132	7	8	1	1	0	3
2.5	3888	37.0	39	35	34	0	0	0	0	0	0
3	3554	38.9	20	22	8	0	0	0	0	0	0

Tableau 6 : Incinération d'un mélange 0,1 % n-hexane / air à 650° C

ts (s)	CO (ppm)	CO ₂ /CO ₂ th (%)	HCT (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	C ₄ H ₁₀ (ppm)	C ₂ H ₅ CHO (ppm)	C ₆ H ₁₄ (ppm)
0.5	1601	7.0	1880	57	356	148	53	69	25	25	197
1	2153	7.4	1575	81	465	172	56	77	27	24	191
1.5	2327	8.7	1278	74	413	144	50	63	26	18	151
2	2620	9.7	1160	67	376	131	48	54	25	17	83
2.5	2831	12.0	935	72	385	114	47	40	23	13	39
3	3350	14.7	580	69	327	76	37	21	17	8	32

Tableau 7 : Incinération d'un mélange 0,1% n-hexane à 600° C

ANNEXE VII : INCINERATION DU TOLUENE

TABLEAUX DE RESULTATS

ts (s)	CH ₄ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	14	1	1	23	0,95
1 s	0	0	0	0	1

Tableau 1 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 900°C

ts (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	9	0,3	7	19	58	0,92
1 s	12	0	0	2	38	0,99
1,5 s	2	0	0	0	27	0,96
2 s	0	0	0	0	0	0,98

Tableau 2 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 850°C

ts (s)	CH ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	11	0	0,8	15	71	81	0,96
1 s	9	2	2,6	2	7	23	0,99
1,5 s	3	1	0	0	0	8	0,99
2 s	0	0	0	0	0	12	1
2,5 s	0	0	0	0	0	0	1

Tableau 3 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 800°C

ts (s)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	C ₄ H ₁₀ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₆ (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	C ₆ H ₅ OH (ppm)	C ₆ H ₅ CHO (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	43	36	2	0,4	0,2	56	1	5	1	1	1600	0,63
1 s	28	6	0,6	0,2	0	17	0	4	0	0	81	0,94
1,5 s	1	3	0	0	0	0	0	1	0	0	69	0,93
2 s	0,2	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0,94
2,5 s	0	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0,91
3 s	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,87

Tableau 4 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 750°C

ts (s)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₄ H ₁₀ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₆ (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	C ₆ H ₅ OH (ppm)	C ₆ H ₅ CHO (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	56	80	54	6	0,5	26	2	66	3	2	3947	0,38
1 s	16	1	50	0	0	18	0	60	0	0	1913	0,62
1,5 s	12	0,2	48	0	0	11	0	54	0	0	1020	0,80
2 s	9	0	6	0	0	3	0	15	0	0	666	0,86
2,5 s	5	0	0	0	0	0	0	2	0	0	622	0,85
3 s	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	405	0,86

Tableau 5 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 700°C

ts (ppm)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	C ₄ H ₁₀ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₆ (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	C ₆ H ₅ OH (ppm)	C ₆ H ₅ CHO (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	75	139	21	13	3,6	2,6	139	9	363	28	26	2022	0,09
1 s	110	219	26	18	4,4	2,7	167	12	119	35	25	3769	0,16
1,5 s	92	119	6	8	2,1	1	12	5	62	13	2	4500	0,27
2 s	18	5	0	0	0	0	0	0,2	0	0	0	4600	0,29
2,5 s	13,5	0,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4039	0,37
3 s	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3700	0,4

Tableau 6 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 650°C

ts (s)	CH ₄ (ppm)	C ₂ H ₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	CH ₃ CHO (ppm)	C ₄ H ₈ (ppm)	C ₄ H ₁₀ (ppm)	HCOOH (ppm)	C ₆ H ₆ (ppm)	C ₆ H ₅ CH ₃ (ppm)	C ₆ H ₅ OH (ppm)	C ₆ H ₅ CHO (ppm)	CO (ppm)	$\frac{CO_2}{CO_{2th}}$
0,5 s	25 ppm	2	0	0	0,2	0	8	0,1	837	2	1,5	15	0,04
1 s	34	30	3	19	1,8	1,1	9	6	740	27	14	305	0,04
1,5 s	36	46	4	27	2,2	1,4	10	8	630	28	16	510	0,04
2 s	44	67	5	34	3,1	1,5	11	9	357	29	17	892	0,05
2,5 s	33	64	2	21	1,6	0,7	6	5	30	12	11	2776	0,08
3 s	31	60	1	14	1	0,3	4	3	10	0	0	2761	0,08

Tableau 7 : incinération d'un mélange toluène 0,1 % / air à 600°C

**ANNEXE VIII : MODELE POUR L'OXYDATION DE HAUTE
TEMPERATURE DE L'ISOPROPANOL**

Les données cinétiques sont données sous la forme des paramètres A, n, Ea de la loi d'Arrhénius :

$$k = A T^n \exp (-E_a / RT)$$

ELEMENTS

C H O N
END

SPECIES

(CH3)2CHOH (CH3)2COH CH3CHOHCH2 CH3COCH3 CH3CHOH N2
O2 H OH O H2 H2O HO2 H2O2 CO CO2 HCO CH2 CH CH2O CH3
CH4 CH3O C2H4 C2H6 CH2OH
CH3O2 CH3O2H C2H C2H2 HCCO C3H3 CH2CO C2H3 CH3CO CH3CHO C2H5
C3H8 C3H4 C3H5 C3H6 NC3H7 IC3H7 CH3OH
END

REACTIONS

1	(CH3)2CHOH + M	=	CH3 + CH3CHOH + M	8.000E+19	0.00	65000
2	(CH3)2CHOH + OH	=	H2O + (CH3)2COH	5.012E+12	0.00	700
3	(CH3)2CHOH + O	=	OH + (CH3)2COH	3.150E+04	2.46	1900
4	(CH3)2CHOH + H	=	H2 + (CH3)2COH	1.000E+13	0.00	4000
5	(CH3)2CHOH + CH3	=	CH4 + (CH3)2COH	1.500E+10	0.00	9700
6	(CH3)2CHOH + HO2	=	H2O2 + (CH3)2COH	6.000E+12	0.00	19300
7	(CH3)2CHOH + OH	=	H2O + CH3CHOHCH2	1.012E+12	0.00	700
8	(CH3)2CHOH + O	=	OH + CH3CHOHCH2	6.300E+03	2.46	1900
9	(CH3)2CHOH + H	=	H2 + CH3CHOHCH2	2.000E+12	0.00	4000
10	(CH3)2CHOH + CH3	=	CH4 + CH3CHOHCH2	3.000E+09	0.00	9700
11	(CH3)2CHOH + HO2	=	H2O2 + CH3CHOHCH2	1.200E+12	0.00	19300
12	CH3CHOH + O2	=	CH3CHO + HO2	3.981E+12	0.00	6000
13	(CH3)2COH + M	=	CH3 + CH3CHO + M	5.120E+13	0.00	19700
14	CH3CHOHCH2 + M	=	C3H6 + OH + M	1.700E+13	0.00	19700
15	(CH3)2COH + O2	=	CH3COCH3 + HO2	3.981E+12	0.00	6000
16	CH3COCH3 + M	=	CH3CO + CH3 + M	1.995E+15	0.00	79200
17	CH3COCH3 + O2	=	CH3CO + CH3O2	3.000E+13	0.50	42200
18	CH3COCH3 + OH	=	CH3CO + CH3OH	1.500E+12	0.00	0
19	CH3COCH3 + O	=	CH3CO + CH3O	5.012E+12	0.00	1800
20	CH3COCH3 + H	=	CH3CO + CH4	3.981E+13	0.00	4200
21	CH3COCH3 + CH3	=	CH3CO + C2H6	7.943E+10	0.00	6000
22	CH3CHOH + M	=	CH3CHO + H + M	1.000E+14	0.00	25100
23	O2 + H	=	OH + O	2.000E+14	0.00	16818
24	H2 + O	=	OH + H	5.060E+04	2.67	6292

25	H2 + OH	=	H2O + H	1.000E+08	1.60	3301
26	OH + OH	=	H2O + O	1.500E+09	1.14	100
27	H + H + M	=	H2 + M	1.800E+18	-1.00	0
28	H + OH + M	=	H2O + M	2.200E+22	-2.00	0
29	O + O + M	=	O2 + M	2.900E+17	-1.00	0
30	H + O2 + M	=	HO2 + M	2.300E+18	-0.80	0
31	HO2 + H	=	OH + OH	1.500E+14	0.00	1000
32	HO2 + H	=	H2 + O2	2.500E+13	0.00	694
33	HO2 + H	=	H2O + O	3.000E+13	0.00	1722
34	HO2 + O	=	OH + O2	1.800E+13	0.00	-407
35	HO2 + OH	=	H2O + O2	6.000E+13	0.00	0
36	HO2 + HO2	=>	H2O2 + O2	2.500E+11	0.00	-1244
37	OH + OH + M	=	H2O2 + M	3.250E+22	-2.00	0.0
38	H2O2 + H	=	H2 + HO2	1.700E+12	0.00	756
39	H2O2 + H	=	H2O + OH	1.000E+13	0.00	3589
40	H2O2 + O	=	OH + HO2	2.800E+13	0.00	6411
41	H2O2 + OH	=	H2O + HO2	5.400E+12	0.00	1000
42	CO + OH	=	CO2 + H	8.800E+06	1.50	-742
43	CO + HO2	=	CO2 + OH	3.000E+14	0.00	23612
44	CO + O + M	=	CO2 + M	7.100E+13	0.00	-4545
45	CO + O2	=	CO2 + O	2.500E+12	0.00	47847
46	CH + O	=	CO + H	4.000E+13	0.00	0
47	CH + O2	=	HCO + O	3.000E+13	0.00	0
48	CH + CO2	=>	HCO + CO	3.400E+12	0.00	694
49	HCO + M	=	CO + H + M	7.100E+14	0.00	16818
50	HCO + H	=	CO + H2	2.000E+14	0.00	0
51	HCO + O	=	CO + OH	3.000E+13	0.00	0
52	HOC + O	=	CO2 + H	3.000E+13	0.00	0
53	HCO + OH	=	CO + H2O	1.000E+14	0.00	0
54	HCO + O2	=	CO + HO2	1.500E+12	0.00	0
55	CH2 + H	=	CH + H2	8.400E+09	1.50	335
56	CH2 + O	=>	CO + H + H	8.000E+13	0.00	0
57	CH2 + O2	=>	CO + OH + H	6.500E+12	0.00	1507
58	CH2 + O2	=>	CO2 + H + H	6.500E+12	0.00	1507
59	CH2O + M	=	HCO + H + M	1.400E+17	0.00	76555
60	CH2O + H	=	HCO + H2	2.500E+13	0.00	3995
61	CH2O + O	=	HCO + OH	3.500E+13	0.00	3493
62	CH2O + OH	=	HCO + H2O	1.500E+13	0.00	1196
63	CH2O + HO2	=	HCO + H2O2	1.000E+12	0.00	8014
64	CH2O + CH3	=	HCO + CH4	1.000E+11	0.00	6100
65	CH3 + M	=	CH2 + H + M	1.000E+16	0.00	90909
66	CH3 + H	=	CH2 + H2	1.800E+14	0.00	15071
67	CH3 + O	=	CH2O + H	7.000E+13	0.00	0
68	CH3 + CH3	=	C2H6	5.000E+40	-8.40	14904
69	CH3 + CH3	=>	C2H4 + H2	1.000E+16	0.00	32057
70	CH3 + CH2	=>	C2H4 + H	4.000E+13	0.00	0
71	CH3 + O2	=>	CH3O + O	1.300E+14	0.00	31435
72	CH3 + O2	=>	CH2O + OH	3.300E+11	0.00	8947
73	CH3O + M	=	CH2O + H + M	1.000E+14	0.00	25120
74	CH3O + H	=	CH2O + H2	2.000E+13	0.00	0
75	CH3O + O2	=	CH2O + HO2	1.000E+13	0.00	7177
76	CH2O + CH3O	=>	CH3OH + HCO	0.600E+12	0.00	3301
77	CH3OH + HCO	=>	CH2O + CH3O	0.650E+10	0.00	13684
78	CH2OH + M	=	CH2O + H + M	1.000E+14	0.00	25120

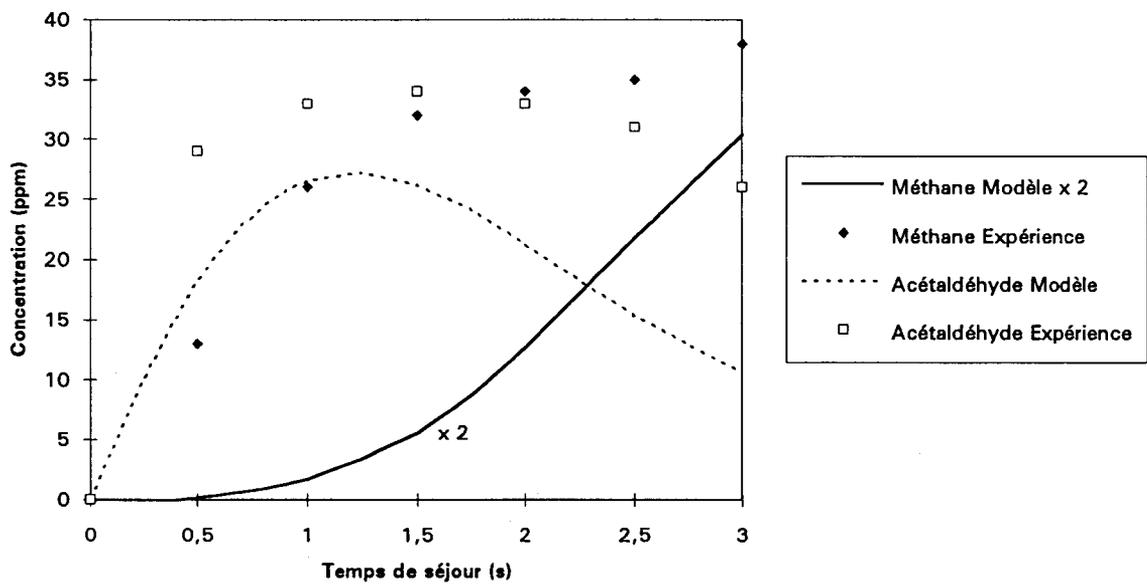
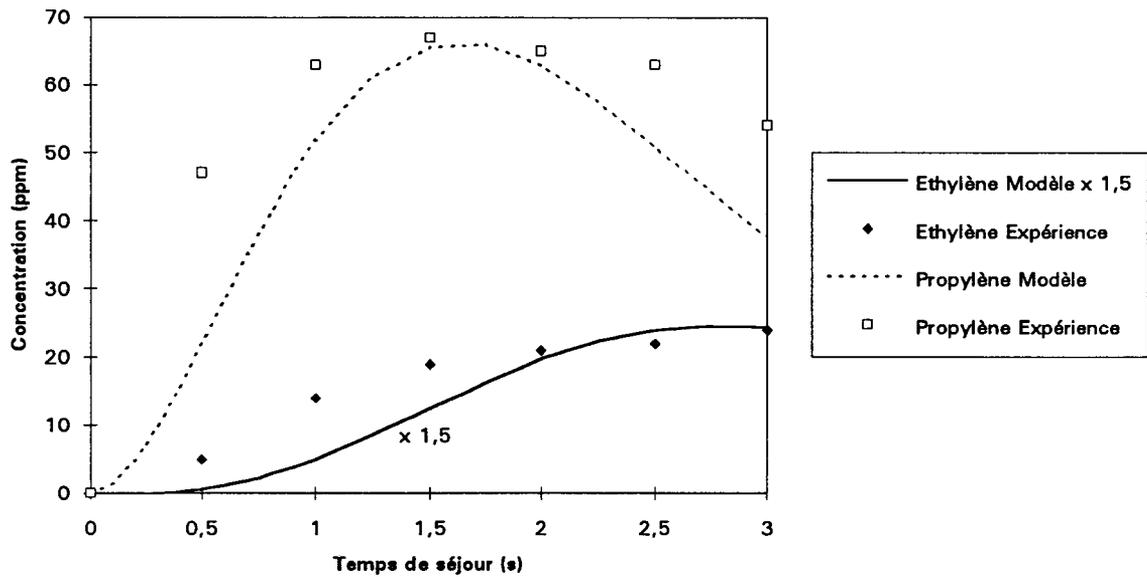
79	CH ₂ OH + H	=	CH ₂ O + H ₂	3.000E+13	0.00	0
80	CH ₂ OH + O ₂	=	CH ₂ O + HO ₂	1.000E+13	0.00	7177
81	CH ₃ O ₂ + M	=>	CH ₃ + O ₂ + M	0.724E+17	0.00	26579
82	CH ₃ + O ₂ + M	=>	CH ₃ O ₂ + M	0.141E+17	0.00	-1100
83	CH ₃ O ₂ + CH ₂ O	=>	CH ₃ O ₂ H + HCO	0.130E+12	0.00	9019
84	CH ₃ O ₂ H + HCO	=>	CH ₃ O ₂ + CH ₂ O	0.250E+11	0.00	10120
85	CH ₃ O ₂ + CH ₃	=>	CH ₃ O + CH ₃ O	0.380E+13	0.00	-1196
86	CH ₃ O + CH ₃ O	=>	CH ₃ O ₂ + CH ₃	0.200E+11	0.00	0
87	CH ₃ O ₂ + O ₂	=>	CH ₃ O ₂ H + O ₂	0.460E+11	0.00	-2608
88	CH ₃ O ₂ H + O ₂	=>	CH ₃ O ₂ + HO ₂	0.300E+13	0.00	39067
89	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	=>	CH ₂ O + CH ₃ OH + O ₂	0.180E+13	0.00	0
90	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	=>	CH ₃ O + CH ₃ O + O ₂	0.370E+13	0.00	2200
91	CH ₃ + H	=	CH ₄	3.500E+33	-5.90	9019
92	CH ₄ + H	=	H ₂ + CH ₃	2.200E+04	3.00	8756
93	CH ₄ + O	=	OH + CH ₃	1.200E+07	2.10	7632
94	CH ₄ + OH	=	H ₂ O + CH ₃	1.600E+06	2.10	2464
95	CH ₄ + HO ₂	=	H ₂ O ₂ + CH ₃	4.000E+12	0.00	19426
96	CH ₄ + CH	=	C ₂ H ₄ + H	3.000E+13	0.00	-407
97	CH ₄ + CH ₂	=	CH ₃ + CH ₃	1.300E+13	0.00	9545
98	CH ₃ OH	=	CH ₃ + OH	2.500E+27	-3.30	97057
99	CH ₃ OH + H	=	CH ₂ OH + H ₂	4.000E+13	0.00	6100
100	CH ₃ OH + O	=	CH ₂ OH + OH	1.000E+13	0.00	4689
101	CH ₃ OH + OH	=	CH ₂ OH + H ₂ O	1.000E+13	0.00	1699
102	CH ₃ OH + HO ₂	=>	CH ₂ OH + H ₂ O ₂	0.630E+13	0.00	19402
103	CH ₂ OH + H ₂ O ₂	=>	HO ₂ + CH ₃ OH	0.100E+08	1.70	11459
104	CH ₃ OH + CH ₃	=	CH ₄ + CH ₂ OH	8.900E+12	0.00	9833
105	CH ₃ O + CH ₃ OH	=>	CH ₂ OH + CH ₃ OH	0.200E+12	0.00	7010
106	CH ₂ OH + CH ₃ OH	=>	CH ₃ O + CH ₃ OH	0.220E+05	1.70	10861
107	CH ₃ OH + CH ₂ O	=>	CH ₃ O + CH ₃ O	0.153E+13	0.00	79713
108	CH ₃ O + CH ₃ O	=>	CH ₃ OH + CH ₂ O	0.300E+14	0.00	0
109	CH ₃ O ₂ H	=>	CH ₃ O + OH	0.840E+15	0.00	43086
110	CH ₃ O + OH	=>	CH ₃ O ₂ H	1.000E+11	0.00	0
111	C ₂ H + O	=	CO + CH	1.000E+13	0.00	0
112	C ₂ H + H ₂	=	C ₂ H ₂ + H	1.100E+13	0.00	2871
113	C ₂ H + O ₂	=	HCCO + CO	3.000E+13	0.00	0
114	HCCO + O	=>	CO + CO + H	1.000E+14	0.00	0
115	C ₂ H ₂ + M	=	C ₂ H + H + M	3.600E+16	0.00	106700
116	C ₂ H ₂ + O	=	CH ₂ + CO	4.100E+08	1.50	1700
117	C ₂ H ₂ + O	=	HCCO + H	4.300E+14	0.00	12130
118	C ₂ H ₂ + OH	=	H ₂ O + C ₂ H	1.000E+13	0.00	7010
119	C ₂ H ₂ + CH	=	C ₃ H ₃	2.100E+14	0.00	-120
120	C ₂ H ₂ + CH ₂	=	C ₃ H ₃ + H	2.000E+12	0.00	0
121	CH ₂ CO + M	=	CH ₂ + CO + M	1.000E+16	0.00	59330
122	CH ₂ CO + H	=	CH ₃ + CO	7.000E+12	0.00	3014
123	CH ₂ CO + O	=	HCO + HCO	1.800E+12	0.00	1340
124	CH ₂ CO + OH	=	CH ₂ O + HCO	1.000E+13	0.00	0
125	C ₂ H ₃	=	C ₂ H ₂ + H	1.370E+27	-3.80	45364
126	C ₂ H ₃ + H	=	H ₂ + C ₂ H ₂	2.000E+13	0.00	0
127	C ₂ H ₃ + O	=	CH ₂ CO + H	3.000E+13	0.00	0
128	C ₂ H ₃ + O ₂	=>	CH ₂ O + HCO	1.500E+12	0.00	0
129	CH ₃ CO	=	CH ₃ + CO	0.710E+29	-5.40	21640
130	CH ₃ CO + H	=	CH ₂ CO + H ₂	2.000E+13	0.00	0
131	CH ₃ CO + O	=	CH ₃ + CO ₂	2.000E+13	0.00	0
132	CH ₃ CO + CH ₃	=	C ₂ H ₆ + CO	5.000E+13	0.00	0

133	C2H4 + M	=	C2H2 + H2 + M	2.500E+17	0.00	76507
134	C2H4 + H	=	C2H3 + H2	1.500E+14	0.00	10215
135	C2H4 + O	=>	CH3CO + H	1.600E+09	1.20	742
136	C2H4 + OH	=	C2H3 + H2O	3.000E+13	0.00	3014
137	C2H4 + CH	=>	C3H4 + H	1.300E+14	0.00	-335
138	C2H4 + CH3	=	C2H3 + CH4	4.200E+11	0.00	11124
139	CH3CHO	=	CH3 + HCO	2.000E+15	0.00	79187
140	CH3CHO + H	=	CH3CO + H2	4.000E+13	0.00	4211
141	CH3CHO + O	=	CH3CO + OH	5.000E+12	0.00	1794
142	CH3CHO + OH	=	CH3CO + H2O	4.000E+12	0.00	0
143	CH3CHO + HO2	=	CH3CO + H2O2	1.700E+12	0.00	10718
144	CH3CHO + CH2	=	CH3CO + CH3	2.500E+12	0.00	3804
145	CH3CHO + CH3	=	CH3CO + CH4	8.500E+10	0.00	6005
146	C2H5	=	C2H4 + H	3.650E+38	-7.50	53947
147	C2H5 + H	=	CH3 + CH3	3.000E+13	0.00	0
148	C2H5 + O	=	CH3CHO + H	5.000E+13	0.00	0
149	C2H5 + O2	=	HO2 + C2H4	2.000E+12	0.00	5000
150	C2H5 + CH3	=	C3H8	7.000E+12	0.00	0
151	C2H5 + C2H5	=	C2H4 + C2H6	1.400E+12	0.00	0
152	C2H6 + H	=	H2 + C2H5	5.400E+02	3.50	5215
153	C2H6 + O	=	OH + C2H5	3.000E+07	2.00	5120
154	C2H6 + OH	=	H2O + C2H5	6.300E+06	2.00	646
155	C2H6 + HO2	=	H2O2 + C2H5	6.000E+12	0.00	19426
156	C2H6 + CH	=	H + C3H6	1.100E+14	0.00	-263
157	C2H6 + CH2	=	CH3 + C2H5	2.200E+13	0.00	8684
158	C2H6 + CH3	=	C2H5 + CH4	5.500E-01	4.00	8301
159	C3H3 + O	=>	CO + C2H3	3.800E+13	0.00	0
160	C3H3 + O2	=>	HCCO + CH2O	6.000E+12	0.00	0
161	C3H4 + O	=>	CH2O + C2H2	0.100E+13	0.00	0
162	CH2O + C2H2	=>	C3H4 + O	0.108E+13	0.00	81890
163	C3H4 + O	=>	HCO + C2H3	0.100E+13	0.00	0
164	HCO + C2H3	=>	C3H4 + O	0.298E+11	0.00	30885
165	C3H4 + OH	=>	CH2O + C2H3	0.100E+13	0.00	0
166	CH2O + C2H3	=>	C3H4 + OH	0.849E+12	0.00	18278
167	C3H4 + OH	=>	HCO + C2H4	0.100E+13	0.00	0
168	HCO + C2H4	=>	C3H4 + OH	0.584E+12	0.00	33876
169	C3H5	=>	C3H4 + H	0.398E+14	0.00	70120
170	C3H4 + H	=>	C3H5	0.100E+14	0.00	1507
171	C3H5 + H	=>	C3H4 + H2	0.100E+14	0.00	0
172	C3H4 + H2	=>	C3H5 + H	0.100E+14	0.00	40071
173	C3H5 + CH3	=>	C3H4 + CH4	0.100E+13	0.00	0
174	C3H4 + CH4	=>	C3H5 + CH3	0.100E+14	0.00	40071
175	C3H5 + O2	=>	C3H4 + HO2	0.600E+12	0.00	10024
176	C3H4 + HO2	=>	C3H5 + O2	0.120E+12	0.00	10024
177	C3H6	=>	C2H3 + CH3	0.625E+16	0.00	85957
178	C2H3 + CH3	=>	C3H6	0.100E+11	1.00	0
179	C3H6	=>	C3H5 + H	0.631E+15	0.00	89354
180	C3H5 + H	=>	C3H6	0.100E+15	0.00	0
181	H + C3H6	=>	C3H5 + H2	0.500E+13	0.00	1507
182	C3H5 + H2	=>	H + C3H6	0.150E+13	0.00	17727
183	C3H6 + O	=>	C2H4 + CH2O	0.680E+05	2.60	-1124
184	C2H4 + CH2O	=>	C3H6 + O	0.664E+05	2.60	80694
185	C3H6 + O	=>	C2H5 + HCO	0.680E+05	2.60	-1124
186	C2H5 + HCO	=>	C3H6 + O	0.136E+05	2.60	28852

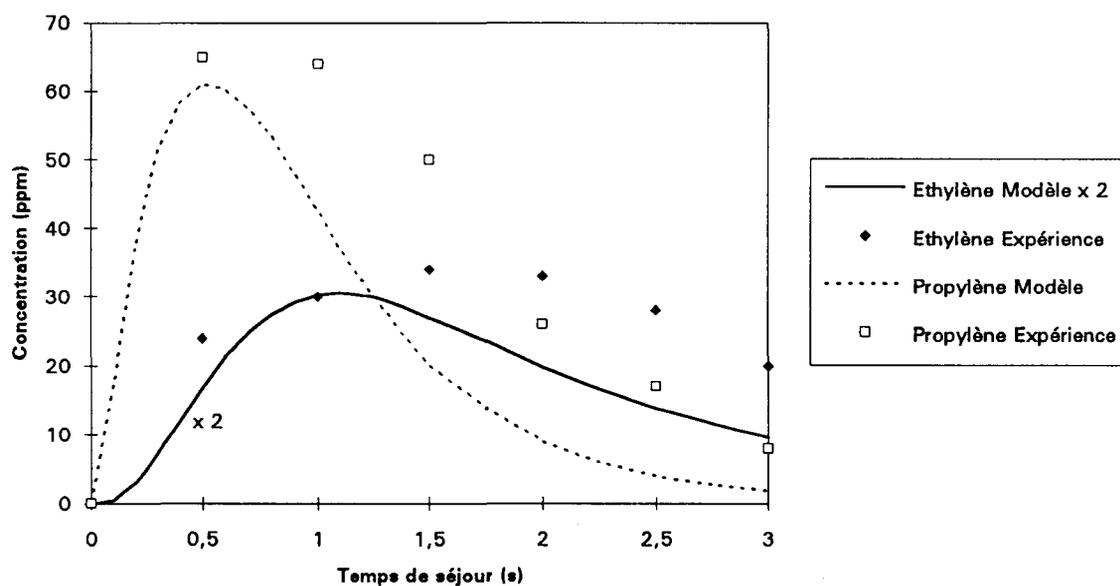
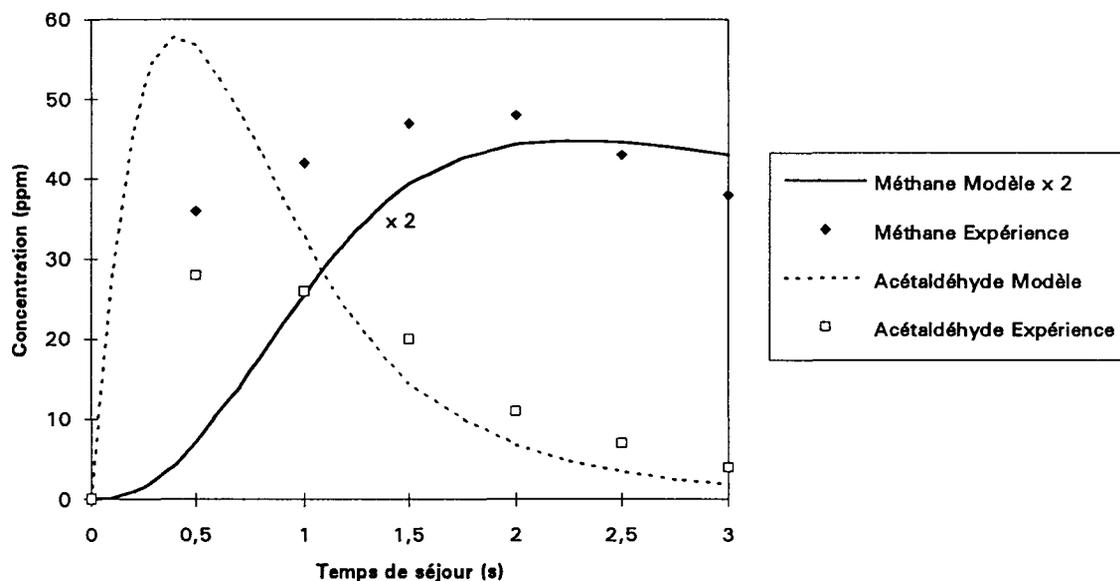
187	O + C3H6	=>	CH3 + CH3CO	0.680E+05	2.60	-1124
188	CH3 + CH3CO	=>	O + C3H6	0.104E+05	2.60	36699
189	C3H6 + OH	=>	C2H5 + CH2O	0.100E+13	0.00	0
190	C2H5 + CH2O	=>	C3H6 + OH	0.114E+14	0.00	17392
191	OH + C3H6	=>	CH3 + CH3CHO	0.350E+12	0.00	0
192	CH3 + CH3CHO	=>	OH + C3H6	0.277E+12	0.00	20431
193	C3H6 + OH	=>	C3H5 + H2O	0.995E+13	0.00	3062
194	C3H5 + H2O	=>	C3H6 + OH	0.373E+08	0.00	72870
195	CH3 + C3H6	=>	CH4 + C3H5	0.160E+13	0.00	8828
196	CH4 + C3H5	=>	CH3 + C3H6	0.132E+14	0.00	25526
197	C3H6 + CH3O2	=>	C3H5 + CH3O2H	0.200E+12	0.00	6005
198	C3H5 + CH3O2H	=>	C3H6 + CH3O2	0.200E+11	0.00	8014
199	NC3H7	=>	CH3 + C2H4	0.960E+14	0.00	31053
200	CH3 + C2H4	=>	NC3H7	0.126E+12	0.00	7703
201	NC3H7	=>	H + C3H6	0.125E+15	0.00	37057
202	H + C3H6	=>	NC3H7	0.100E+14	0.00	1507
203	NC3H7 + O2	=>	C3H6 + HO2	0.100E+13	0.00	5000
204	C3H6 + HO2	=>	NC3H7 + O2	0.199E+12	0.00	17512
205	IC3H7	=>	H + C3H6	0.630E+14	0.00	36962
206	H + C3H6	=>	IC3H7	0.100E+14	0.00	1507
207	IC3H7	=>	CH3 + C2H4	0.200E+11	0.00	29545
208	CH3 + C2H4	=>	IC3H7	0.456E+05	1.00	4306
209	IC3H7 + O2	=>	C3H6 + HO2	0.100E+13	0.00	5000
210	C3H6 + HO2	=>	IC3H7 + O2	0.199E+12	0.00	17512
211	H + C3H8	=>	H2 + IC3H7	0.878E+07	2.00	5000
212	H2 + IC3H7	=>	H + C3H8	0.768E+13	0.00	15909
213	H + C3H8	=>	H2 + NC3H7	0.563E+08	2.00	7703
214	H2 + NC3H7	=>	H + C3H8	0.912E+13	0.00	14498
215	C3H8 + O	=>	IC3H7 + OH	0.281E+14	0.00	5215
216	IC3H7 + OH	=>	C3H8 + O	0.187E+13	0.00	9617
217	C3H8 + O	=>	NC3H7 + OH	0.113E+15	0.00	7871
218	NC3H7 + OH	=>	C3H8 + O	0.753E+13	0.00	12273
219	C3H8 + OH	=>	IC3H7 + H2O	0.467E+08	1.60	-24
220	IC3H7 + H2O	=>	C3H8 + OH	0.307E+08	1.60	21675
221	C3H8 + OH	=>	NC3H7 + H2O	0.105E+11	0.97	1866
222	NC3H7 + H2O	=>	C3H8 + OH	0.693E+10	0.97	23301
223	C3H8 + HO2	=>	IC3H7 + H2O2	0.200E+13	0.00	17033
224	IC3H7 + H2O2	=>	C3H8 + HO2	0.416E+12	0.00	7440
225	C3H8 + HO2	=>	NC3H7 + H2O2	0.170E+14	0.00	20502
226	NC3H7 + H2O2	=>	C3H8 + HO2	0.233E+13	0.00	9833
227	CH3 + C3H8	=>	CH4 + IC3H7	0.130E+13	0.00	11627
228	CH4 + IC3H7	=>	CH3 + C3H8	0.101E+14	0.00	18589
229	CH3 + C3H8	=>	CH4 + NC3H7	0.400E+12	0.00	9522
230	CH4 + NC3H7	=>	CH3 + C3H8	0.312E+13	0.00	16483
231	C3H8 + O2	=>	IC3H7 + HO2	0.400E+14	0.00	47584
232	IC3H7 + HO2	=>	C3H8 + O2	0.208E+13	0.00	0
233	C3H8 + O2	=>	NC3H7 + HO2	0.400E+14	0.00	47584
234	NC3H7 + HO2	=>	C3H8 + O2	0.208E+13	0.00	0
235	C3H8 + CH3O	=>	NC3H7 + CH3OH	0.300E+12	0.00	7010
236	NC3H7 + CH3OH	=>	C3H8 + CH3O	0.122E+11	0.00	9210
237	C3H8 + CH3O	=>	IC3H7 + CH3OH	0.300E+12	0.00	7010
238	IC3H7 + CH3OH	=>	C3H8 + CH3O	0.122E+11	0.00	9210

END

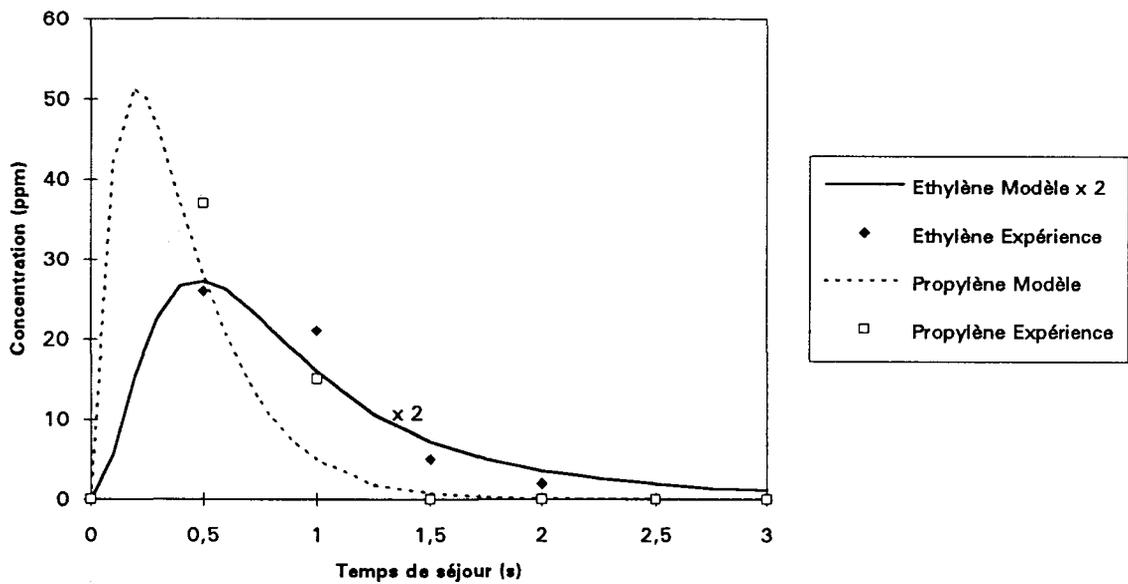
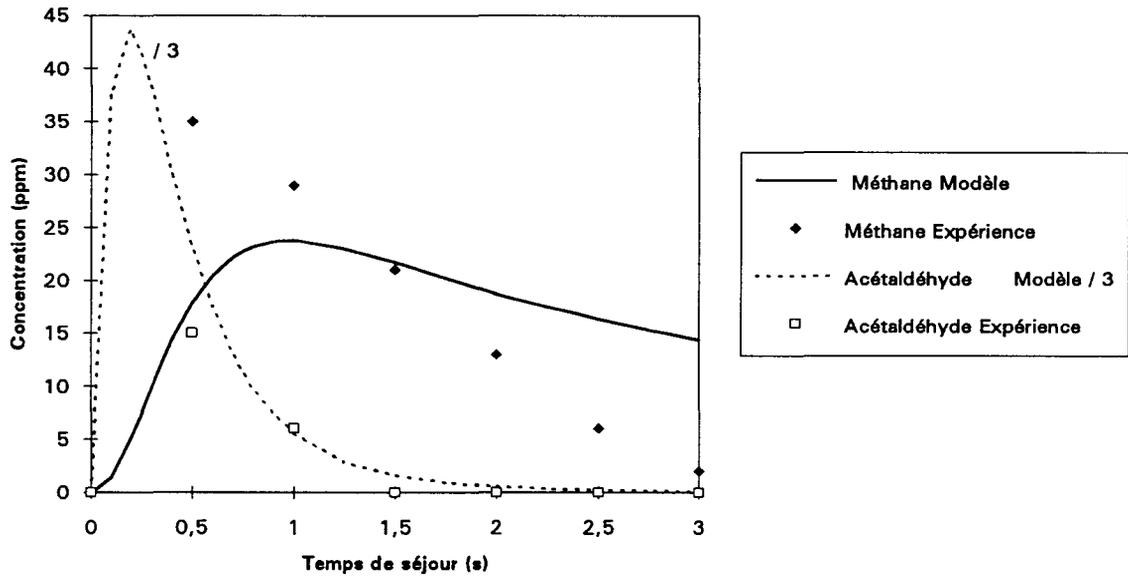
**ANNEXE IX : COMPARAISON DES PROFILS SIMULES ET EXPERIMENTAUX
POUR L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL A 600 °C**



ANNEXE X : COMPARAISON DES PROFILS SIMULES ET EXPERIMENTAUX POUR L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL A 650 °C



ANNEXE XI : COMPARAISON DES PROFILS SIMULES ET EXPERIMENTAUX POUR L'INCINERATION DE L'ISOPROPANOL A 700 °C



ANNEXE XII : ETUDES DE SENSIBILITE

Nous présentons ici les coefficients de sensibilité normalisés obtenus pour chacune des huit espèces chimiques que nous avons dosées expérimentalement. Les résultats sont présentés pour les temps de séjour 0.1, 0.25, 0.5 et 1.5 seconde et pour les températures de 600 à 750 °C.

ETUDE DE SENSIBILITE A 600°C					
Composés	Réactions	0,1 s	0,25 s	0,5 s	1,5 s
CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ COHCH ₃	-100	-100	-100	-100
	CH ₃ CHOHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHOH + M	-32,7	-14,9	-8,82	-4,9
	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ CHOHCH ₂	-20,2	-20,2	-20,2	-20,2
	CH ₃ CHOHCH ₃ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + CH ₃ COHCH ₃	-2,82	-1,77	-1,28	< 1
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COHCH ₃ + O ₂ = CH ₃ COCH ₃ + HO ₂	100	100	100	100
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	< 1	-1,7	-6,17	-47,4
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	< 1	< 1	-1,65	-6,95
	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ COHCH ₃	< 1	< 1	< 1	2,291
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ + O ₂ = HO ₂ + C ₂ H ₄	100	100	100	100
	C ₃ H ₆ + O => C ₂ H ₄ + CH ₂ O	3,2	2,039	1,762	3,142
	C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	< 1	-2,99	-10,5	-64,3
	C ₃ H ₄ + OH => HCO + C ₂ H ₄	< 1	< 1	3,437	22,89
	NC ₃ H ₇ => CH ₃ + C ₂ H ₄	< 1	< 1	< 1	2,147
	C ₃ H ₆ + OH = C ₂ H ₅ + CH ₂ O	< 1	< 1	< 1	1,922
CH ₃ CHO	CH ₃ CHOH + O ₂ = CH ₃ CHO + HO ₂	100	100	100	56,46
	CH ₃ COHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHO + M	6,427	14,02	23,61	24,36
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	-1,57	-8,69	-30,3	-100
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	-1,56	-5,42	-13,6	-29,2
	OH + C ₃ H ₆ => CH ₃ + CH ₃ CHO	< 1	< 1	3,271	21,91
	CH ₃ CHOHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHOH + M	< 1	< 1	< 1	1,257

CO	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	100	100	100	100
	$\text{CH}_3\text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	69,3	80,91	82,17	35,51
	$\text{HCO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	12,4	12,41	12,41	12,46
	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	4,046	8,673	12,65	9,435
	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	4,014	5,405	5,681	2,759
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	2,663	11,39	29,03	51,2
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}_2$	2,656	5,162	7,783	7,517
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	1,994	3,323	4,622	9,989
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1,318	3,158	6,747	22,37
	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	< 1	< 1	-2,19	-12,1
	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	< 1	< 1	-1,09	-3,93
	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	< 1	< 1	< 1	1,453
CO2	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	100	69,39	50,02	32,55
	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	90,52	100	100	100
CH4	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	100	100	100	100
	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{COHCH}_3$	9,748	3,39	1,745	< 1
	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	2,646	4,609	8,417	14,79
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_4$	2,23	2,037	2,588	6,519
	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	2,03	1,77	1,883	1,629
	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2$	1,95	< 1	< 1	< 1
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	< 1	2,903	10,47	79,25
	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$	< 1	1,453	2,691	11,08
	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	< 1	-1,45	-2,69	-11,1
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	< 1	< 1	4,395	46,89
	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	< 1	< 1	-1,76	-16
	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	< 1	< 1	< 1	-2,05
	$\text{HCO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	< 1	< 1	< 1	1,359
	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	< 1	< 1	< 1	1,034
C3H6	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2 + \text{M} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} + \text{M}$	100	100	100	100
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	< 1	-1,87	-6,66	-43,3
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	< 1	-1,12	-3,99	-26
	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$	< 1	< 1	-1,4	-9,09
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	< 1	< 1	< 1	-2,17

ETUDE DE SENSIBILITE A 650 °C					
Composés	Réactions	0,1 s	0,25 s	0,5 s	1,5 s
CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ COHCH ₃	-100	-100	-100	-100
	CH ₃ CHOHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHOH + M	-20,5	-17,5	-16,6	-18
	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ CHOHCH ₂	-20,2	-20,2	-20,2	-20,2
	CH ₃ CHOHCH ₃ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + CH ₃ COHCH ₃	-1,33	-1,12	-1,03	< 1
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COHCH ₃ + O ₂ = CH ₃ COCH ₃ + HO ₂	100	100	100	26,32
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	-4,34	-17,6	-47,5	-100
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	-1,38	-4,74	-12,1	-27,6
	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ COHCH ₃	< 1	< 1	1,267	< 1
	CH ₃ COCH ₃ + H = CH ₃ CO + CH ₄	< 1	< 1	-1,33	-6,42
	CH ₃ COCH ₃ + O = CH ₃ CO + CH ₃ O	< 1	< 1	< 1	-6,18
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ + O ₂ = HO ₂ + C ₂ H ₄	100	100	100	36,37
	C ₃ H ₆ + O => C ₂ H ₄ + CH ₂ O	5,248	6,177	8,658	8,22
	C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	-8,5	-31,1	-71,3	-100
	C ₃ H ₄ + OH => HCO + C ₂ H ₄	2,552	9,709	23,27	37,77
	NC ₃ H ₇ => CH ₃ + C ₂ H ₄	1,112	2,146	3,773	2,125
	C ₂ H ₄ + O => CH ₃ CO + H	< 1	< 1	< 1	-3,32
CH ₃ CHO	CH ₃ CHOH + O ₂ = CH ₃ CHO + HO ₂	100	100	82,66	28,48
	CH ₃ COHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHO + M	15,49	18,2	16,09	5,235
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	-18,7	-57,2	-100	-100
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	-6,82	-17,6	-28,1	-25,4
	OH + C ₃ H ₆ => CH ₃ + CH ₃ CHO	< 1	4,436	9,406	12,09
	CH ₃ CHOHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHOH + M	< 1	< 1	1,018	< 1
	CH ₃ CHO + H = CH ₃ CO + H ₂	< 1	< 1	-1,05	-2,4
	CH ₃ CHO + O = CH ₃ CO + OH	< 1	< 1	< 1	-2,32
CO	HCO + O ₂ = CO + HO ₂	100	100	100	100
	CH ₃ CO = CH ₃ + CO	98,04	73,16	39,93	13,06
	HCO + M = CO + H + M	21,23	21,26	21,31	21,48
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	7,875	12,89	13,22	4,62
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	2,874	3,963	3,715	1,166
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	8,806	22,22	30,96	27,48
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	2,792	6,004	7,878	7,582
	CH ₂ O + HO ₂ = HCO + H ₂ O ₂	< 1	2,261	4,735	9,867
	CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O	1,95	5,459	12,51	29,03
	CO + OH = CO ₂ + H	-1,57	-5,4	-11,9	-53,7
	CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	< 1	-2,62	-5,29	-21,4
	C ₂ H ₃ + O ₂ = CH ₂ O + HCO	< 1	< 1	< 1	2,259
	CH ₃ COCH ₃ + H = CH ₃ CO + CH ₄	< 1	< 1	< 1	1,762
	CH ₃ COCH ₃ + O = CH ₃ CO + CH ₃ O	< 1	< 1	< 1	1,697
CO ₂	CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	57,73	48,63	44,42	39,96
	CO + OH = CO ₂ + H	100	100	100	100

CH4	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	100	100	37,86	8,107
	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{COHCH}_3$	2,938	1,851	< 1	< 1
	$\text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_5$	10	23,97	11,74	1,373
	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCO} + \text{CH}_4$	4,66	10,32	6,697	2,64
	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	4,143	6,815	2,752	< 1
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	17,35	94,26	100	100
	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$	< 1	2,404	3,107	2,795
	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}$	< 1	-2,4	-3,11	-2,79
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	8,509	48,5	49,94	29,15
	$\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	-1,76	-10,2	-15,7	-59,3
	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	< 1	< 1	-1,08	-2,52
	$\text{HCO} + \text{M} = \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	< 1	< 1	< 1	1,041
	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	< 1	< 1	< 1	2,036
	$\text{CH}_4 + \text{O} = \text{OH} + \text{CH}_3$	< 1	< 1	< 1	-1,29
C3H6	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2 + \text{M} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} + \text{M}$	100	100	100	52,85
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-5,2	-19,8	-47,6	-100
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	-2,83	-10,8	-25,9	-54,4
	$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$	< 1	-3,77	-9,05	-19
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	< 1	< 1	-1,01	-1,12
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO}$	< 1	< 1	-2,45	-17,1
	$\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	< 1	< 1	-2,45	-17,1
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	< 1	< 1	-2,45	-17,1
	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \Rightarrow \text{IC}_3\text{H}_7$	< 1	< 1	-1,19	-5,69
	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \Rightarrow \text{NC}_3\text{H}_7$	< 1	< 1	-1,19	-5,69
	$\text{IC}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2$	< 1	< 1	< 1	3,851
	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	< 1	< 1	< 1	-2,9
	$\text{IC}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_6$	< 1	< 1	< 1	1,953

ETUDE DE SENSIBILITE A 700 °C					
Composés	Réactions	0,1 s	0,25 s	0,5 s	1,5 s
CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ COHCH ₃	-100	-100	-100	-87,8
	CH ₃ CHOHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHOH + M	-51,9	-56,4	-62,9	-100
	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ CHOHCH ₂	-20,2	-20,2	-20,2	-17,7
	CH ₃ CHOHCH ₃ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + CH ₃ COHCH ₃	-1,44	-1,39	-1,32	< 1
	CH ₃ CHOHCH ₃ + O = OH + CH ₃ COHCH ₃	< 1	< 1	< 1	-1,68
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COHCH ₃ + O ₂ = CH ₃ COCH ₃ + HO ₂	100	100	50,45	3,23
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	-18	-59,9	-100	-100
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	-7,88	-28,4	-52,7	-94,8
	CH ₃ COCH ₃ + H = CH ₃ CO + CH ₄	< 1	-3,92	-9,31	-8,92
	CH ₃ COCH ₃ + O = CH ₃ CO + CH ₃ O	< 1	-3,3	-9,5	-33,9
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ + O ₂ = HO ₂ + C ₂ H ₄	100	100	50,89	11,9
	C ₃ H ₆ + O => C ₂ H ₄ + CH ₂ O	16,49	22,63	16,49	6,009
	C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	-36,7	-93,9	-100	-100
	C ₃ H ₄ + OH => HCO + C ₂ H ₄	9,602	25,44	29,27	45,54
	NC ₃ H ₇ => CH ₃ + C ₂ H ₄	4,071	6,446	3,498	< 1
	C ₂ H ₄ + O => CH ₃ CO + H	< 1	-2,64	-4,85	-17,3
	C ₂ H ₅ = C ₂ H ₄ + H	< 1	1,319	< 1	-1,08
	H + C ₃ H ₆ = NC ₃ H ₇	< 1	1,109	1,005	< 1
CH ₃ CHO	CH ₃ CHOH + O ₂ = CH ₃ CHO + HO ₂	100	87,37	42,09	13
	CH ₃ COHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHO + M	9,035	7,361	3,222	< 1
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	-47,1	-100	-100	-100
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	-14,8	-30,2	-28,7	-23,5
	OH + C ₃ H ₆ => CH ₃ + CH ₃ CHO	1,534	3,489	3,495	1,357
	CH ₃ CHO + H = CH ₃ CO + H ₂	< 1	-2,45	-3,49	-3,34
	CH ₃ CHO + O = CH ₃ CO + OH	< 1	-2,07	-3,57	-12,7
CO	HCO + O ₂ = CO + HO ₂	100	100	100	66,73
	CH ₃ CO = CH ₃ + CO	86,38	41,44	21,59	6,725
	HCO + M = CO + H + M	34,42	34,54	34,7	23,29
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	15,45	19,37	13	< 1
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	4,87	< 1	3,735	< 1
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	11,19	5,859	17,03	7,059
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	4,887	8,381	8,975	6,688
	CH ₂ O + HO ₂ = HCO + H ₂ O ₂	1,232	3,5	5,404	3,789
	CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O	3,245	9,6	15,62	13,41
	CO + OH = CO ₂ + H	-5,88	-14,6	-32,9	-100
	CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	-4	-9,54	-20,4	-50,8
	CH ₃ COCH ₃ + H = CH ₃ CO + CH ₄	< 1	1,158	1,585	2,005
	CH ₃ COCH ₃ + O = CH ₃ CO + CH ₃ O	< 1	< 1	1,617	2,393
	CH ₂ O + O = HCO + OH	< 1	< 1	< 1	2,44

CO2	CO + HO2 = CO2 + OH	67,99	65,24	61,98	50,76
	CO + OH = CO2 + H	100	100	100	100
CH4	CH4 + HO2 = H2O2 + CH3	38,88	11,31	3,734	-2,45
	CH3 + C3H6 = CH4 + C3H5	15,42	6,084	1,963	< 1
	CH2O + CH3 = HCO + CH4	10,2	5,871	3,54	< 1
	CH3CHO + CH3 = CH3CO + CH4	9,623	3,545	1,142	< 1
	CH3CHOHCH3 + CH3 = CH4 + CH3CHOHCH2	1,17	< 1	< 1	< 1
	CH3COCH3 + H = CH3CO + CH4	100	100	100	34,54
	CH3O2 + M => CH3 + O2 + M	< 1	1,499	1,514	< 1
	CH3 + O2 + M => CH3O2 + M	< 1	-1,5	-1,51	< 1
	CH3OH + CH3 = CH4 + CH2OH	87,04	63,35	43,94	6,884
	CH4 + OH = H2O + CH3	-10,3	-19,7	-43,5	-100
	H + O2 + M = HO2 + M	< 1	< 1	-1,01	< 1
	CH4 + O = OH + CH3	< 1	< 1	-1,61	-13,2
	CH3 + H = CH4	1,545	< 1	< 1	< 1
C3H6	CH3CHOHCH2 + M = C3H6 + OH + M	100	100	70,79	31,53
	C3H6 + OH => C3H5 + H2O	-22	-61,5	-100	-100
	C3H6 + OH => C2H5 + CH2O	-10,9	-30,6	-49,8	-49,8
	OH + C3H6 = CH3 + CH3CHO	-3,83	-10,7	-17,4	-17,4
	C3H6 + O => C2H5 + HCO	-2,13	-9,03	-25,4	-90,6
	O + C3H6 => CH3 + CH3CO	-2,13	-9,03	-25,4	-90,6
	C3H6 + O => C2H4 + CH2O	-2,13	-9,03	-25,4	-90,6
	H + C3H6 => IC3H7	< 1	-3,06	-7,03	-6,7
	H + C3H6 => NC3H7	< 1	-3,05	-7,01	-6,69
	IC3H7 + O2 => C3H6 + HO2	< 1	1,354	3,068	2,904
	H + C3H6 => C3H5 + H2	< 1	-1,54	-3,57	-3,42
	IC3H7 => H + C3H6	< 1	1,797	4,089	3,9
	CH3 + C3H6 => CH4 + C3H5	< 1	-1,12	-1,19	< 1

ETUDE DE SENSIBILITE A 750 °C					
Composés	Réactions	0,1 s	0,25 s	0,5 s	1,5 s
CH ₃ CHOHCH ₃	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ COHCH ₃	-100	-65,1	-40	-15,8
	CH ₃ CHOHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHOH + M	-92,8	-100	-100	-100
	CH ₃ CHOHCH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₃ CHOHCH ₂	-20,2	-13,1	-8,08	-3,18
	CH ₃ CHOHCH ₃ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + CH ₃ COHCH ₃	-1,03	< 1	< 1	< 1
	CH ₃ CHOHCH ₃ + O = OH + CH ₃ COHCH ₃	< 1	-1,3	-4,63	-2,31
	CH ₃ CHOHCH ₃ + H = H ₂ + CH ₃ COHCH ₃	-1,5	-1,01	< 1	< 1
CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COHCH ₃ + O ₂ = CH ₃ COCH ₃ + HO ₂	73,47	9,463	< 1	< 1
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	-100	-100	-83	-32,7
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	-45,1	-74,4	-100	-100
	CH ₃ COCH ₃ + H = CH ₃ CO + CH ₄	-12,8	-13,2	-9,13	-2,32
	CH ₃ COCH ₃ + O = CH ₃ CO + CH ₃ O	-14,8	-31,9	-53,7	-76,4
C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ + O ₂ = HO ₂ + C ₂ H ₄	59,44	24,06	8,955	2,759
	C ₃ H ₆ + O => C ₂ H ₄ + CH ₂ O	25,36	12,45	2,964	< 1
	C ₂ H ₄ + OH = C ₂ H ₃ + H ₂ O	-100	-100	-100	-85,5
	C ₃ H ₄ + OH => HCO + C ₂ H ₄	21,93	29,79	50,67	100
	NC ₃ H ₇ => CH ₃ + C ₂ H ₄	4,654	1,069	< 1	< 1
	C ₂ H ₄ + O => CH ₃ CO + H	-7,22	-15,5	-31,6	-97,3
	C ₂ H ₅ = C ₂ H ₄ + H	1,699	< 1	< 1	< 1
CH ₃ CHO	CH ₃ CHOH + O ₂ = CH ₃ CHO + HO ₂	53,86	17,86	3,833	< 1
	CH ₃ COHCH ₃ + M = CH ₃ + CH ₃ CHO + M	3,893	< 1	< 1	< 1
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	-100	-100	-100	-100
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	-18,4	-17,6	-15,8	-12,1
	OH + C ₃ H ₆ => CH ₃ + CH ₃ CHO	1,973	< 1	< 1	< 1
	CH ₃ CHO + H = CH ₃ CO + H ₂	-4,79	-4,95	-4,12	-2,65
	CH ₃ CHO + O = CH ₃ CO + OH	-5,55	-12	-24,3	-87,5
	CH ₃ CHO = CH ₃ + HCO	< 1	< 1	< 1	-1,01
CO	HCO + O ₂ = CO + HO ₂	100	100	53,77	5,388
	CH ₃ CO = CH ₃ + CO	47,12	30,96	11,07	< 1
	HCO + M = CO + H + M	53,48	53,76	28,98	2,896
	CH ₃ CHO + OH = CH ₃ CO + H ₂ O	11,82	6,683	1,945	< 1
	CH ₃ CHO + HO ₂ = CH ₃ CO + H ₂ O ₂	< 1	1,178	< 1	< 1
	CH ₃ COCH ₃ + OH = CH ₃ CO + CH ₃ OH	9,127	8,087	3,657	< 1
	CH ₃ COCH ₃ + O ₂ = CH ₃ CO + CH ₃ O ₂	4,111	6,014	4,407	< 1
	CH ₂ O + HO ₂ = HCO + H ₂ O ₂	2,174	1,14	< 1	< 1
	CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O	4,846	5,948	4,127	< 1
	CO + OH = CO ₂ + H	-26,2	-74,6	-100	-100
	CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	-13,7	-37,4	-44,9	-34,5
	CH ₃ COCH ₃ + H = CH ₃ CO + CH ₄	1,166	1,068	< 1	< 1
	CH ₃ COCH ₃ + O = CH ₃ CO + CH ₃ O	1,35	2,575	2,364	< 1
	CH ₂ O + O = HCO + OH	< 1	1,03	1,415	< 1
	CO + O + M = CO ₂ + M	< 1	< 1	< 1	-3,4

CO2	CO + HO2 = CO2 + OH	52,28	50,11	44,86	34,47
	CO + OH = CO2 + H	100	100	100	100
	CO + O + M = CO2 + M	< 1	< 1	< 1	3,401
CH4	CH4 + HO2 = H2O2 + CH3	3,951	< 1	-1,89	-1,56
	CH3 + C3H6 = CH4 + C3H5	2,547	< 1	< 1	< 1
	CH2O + CH3 = HCO + CH4	5,245	2,619	< 1	< 1
	CH3CHO + CH3 = CH3CO + CH4	2,439	< 1	< 1	< 1
	CH3COCH3 + H = CH3CO + CH4	100	97,2	28,52	< 1
	CH3OH + CH3 = CH4 + CH2OH	21,97	16,23	3,359	< 1
	CH4 + OH = H2O + CH3	-30,4	-100	-100	-100
	CH4 + O = OH + CH3	-1,93	-13,6	-27,4	-98,4
	CH3 + H = CH4	2,946	1,644	< 1	< 1
C3H6	CH3CHOHCH2 + M = C3H6 + OH + M	100	44,87	21,99	7,767
	C3H6 + OH => C3H5 + H2O	-99,6	-100	-59,2	-8,93
	C3H6 + OH => C2H5 + CH2O	-45,8	-46	-27,2	-4,11
	OH + C3H6 = CH3 + CH3CHO	-16	-16,1	-9,53	-1,44
	C3H6 + O => C2H5 + HCO	-38,5	-83,2	-100	-54,4
	O + C3H6 => CH3 + CH3CO	-38,5	-83,2	-100	-54,4
	C3H6 + O => C2H4 + CH2O	-38,5	-83,2	-100	-54,4
	H + C3H6 => IC3H7	-8,35	-8,65	-4,25	< 1
	H + C3H6 => NC3H7	-8,33	-8,62	-4,24	< 1
	IC3H7 + O2 => C3H6 + HO2	2,004	2,067	1,022	1,051
	H + C3H6 => C3H5 + H2	-4,2	-4,36	-2,15	< 1
	IC3H7 => H + C3H6	6,405	6,643	3,294	3,396
	CH3 + C3H6 => CH4 + C3H5	-2,04	< 1	< 1	< 1
	C3H5 + H = C3H6	< 1	< 1	< 1	100
	NC3H7 => H + C3H6	< 1	< 1	< 1	5,522
	C3H5 + H2 => H + C3H6	< 1	< 1	< 1	3,675
	CH3 + C2H4 => NC3H7	< 1	< 1	< 1	2,905
	NC3H7 => CH3 + C2H4	< 1	< 1	< 1	-2,85
	CO + OH = CO2 + H	< 1	< 1	< 1	1,441
	H + O2 + M = HO2 + M	< 1	< 1	< 1	-1,06

