



GoToS3
DepollutAir



GoToS3
TEXACOV



6^e workshop Nord-Européen sur le traitement des COV

6^{de} Noord-Europese workshop over de behandeling
van VOS



PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COV

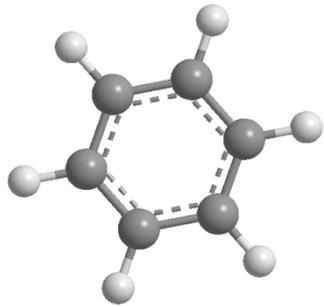
Jean-François LAMONIER



Dunkerque - 23 juin 2017

I. Définition des Composés Organiques Volatils

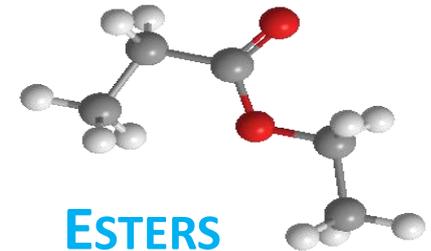
Tout composé organique, à l'exclusion du méthane, ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 20°C ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières



AROMATIQUES

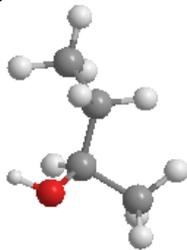
ALCOOLS

HYDROCARBURES

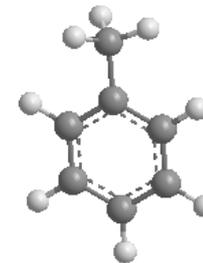


ESTERS

COVNM



CÉTONES



ALDÉHYDES

ETHERS

II. Emissions des Composés Organiques Volatils

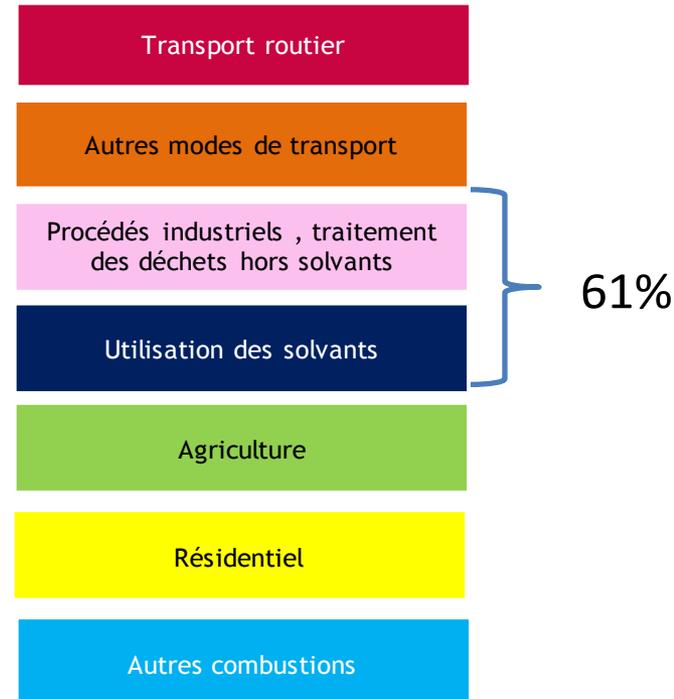
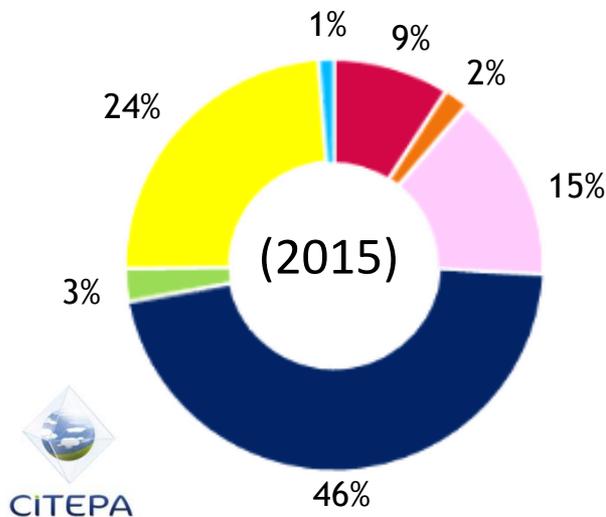
- 90% naturel (COV biogéniques) - 10% anthropogénique



« phénomènes de combustion, d'évaporation de solvants et de carburants »

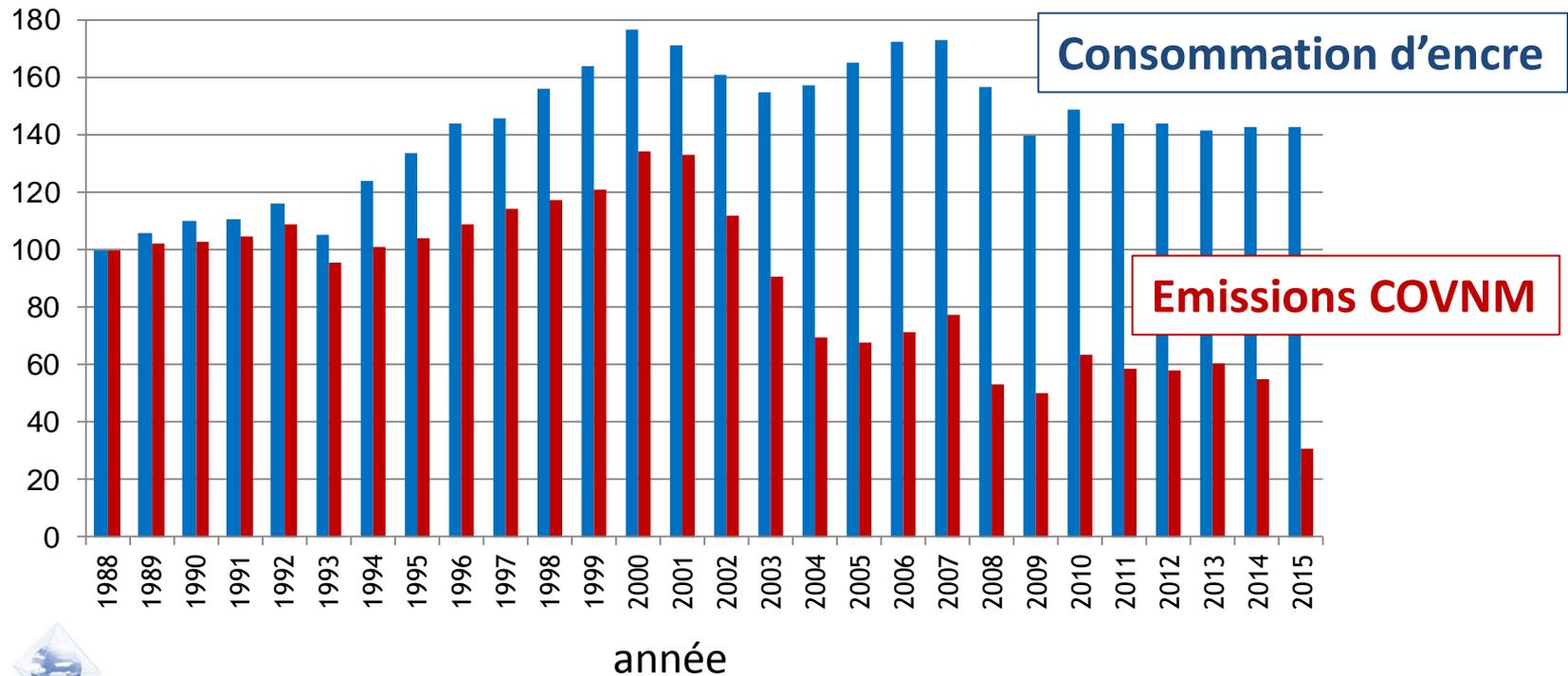
- Emissions COVNM en France métropolitaine

2445 kt (1998) → 627 kt (2015)



SOLVANTS

Usages d'encre dans l'imprimerie (base 100 en 1998)



III. Solutions pour réduire les émissions de COV

- **Technique primaire (à la source) : la substitution** (doit être privilégiée)
 - 311 Fiches toxicologiques (Institut national de recherche et de sécurité : INRS)

Toluène

Fiche toxicologique synthétique n° 74 - Edition Édition 2012

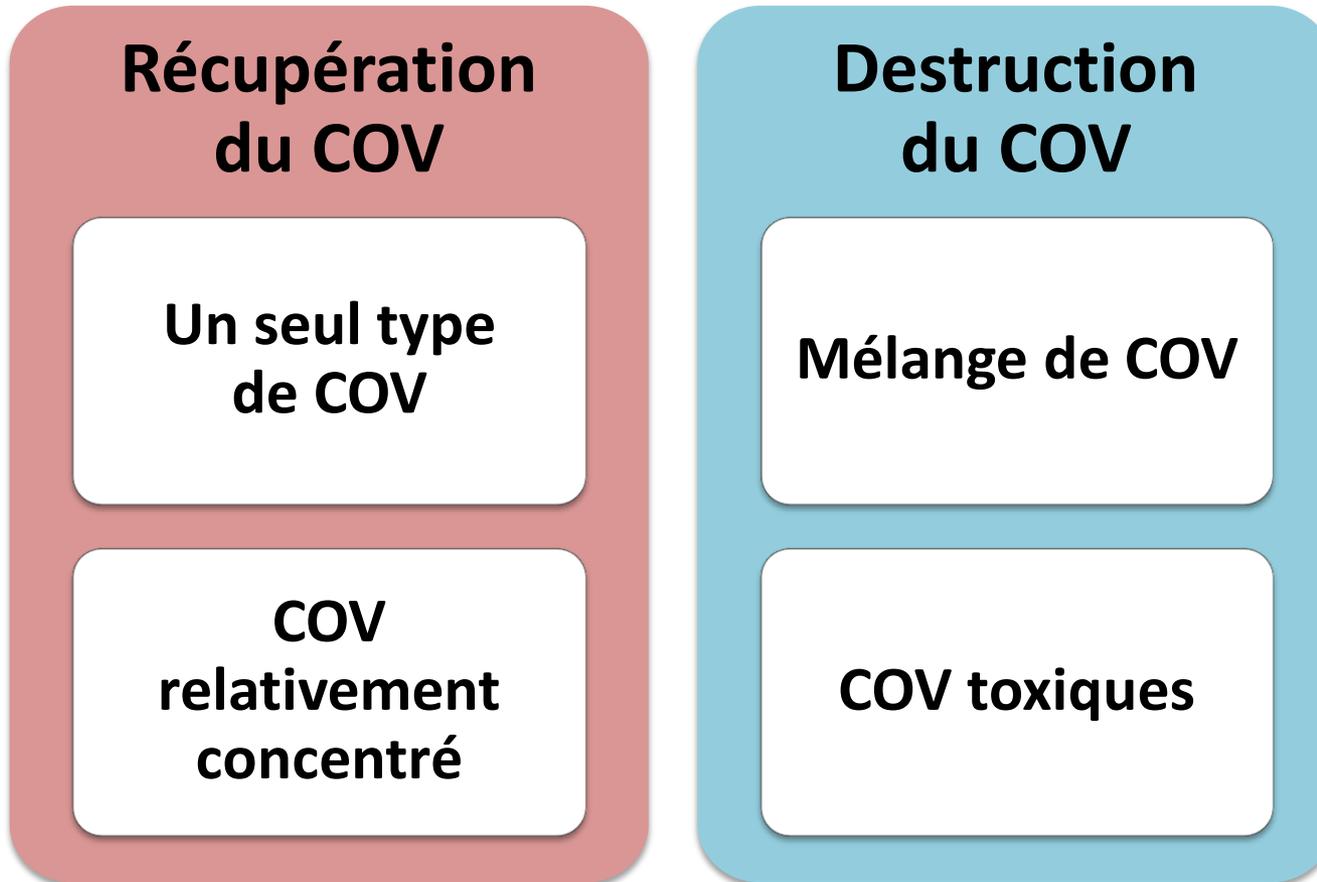
Pour plus d'information se référer à la fiche toxicologique complète.

Formule Chimique	Nom	Numéro CAS	Numéro CE	Numéro index	Synonymes
C ₇ H ₈	Toluène	108-88-3	203-625-9	601-021-00-3	Méthylbenzène

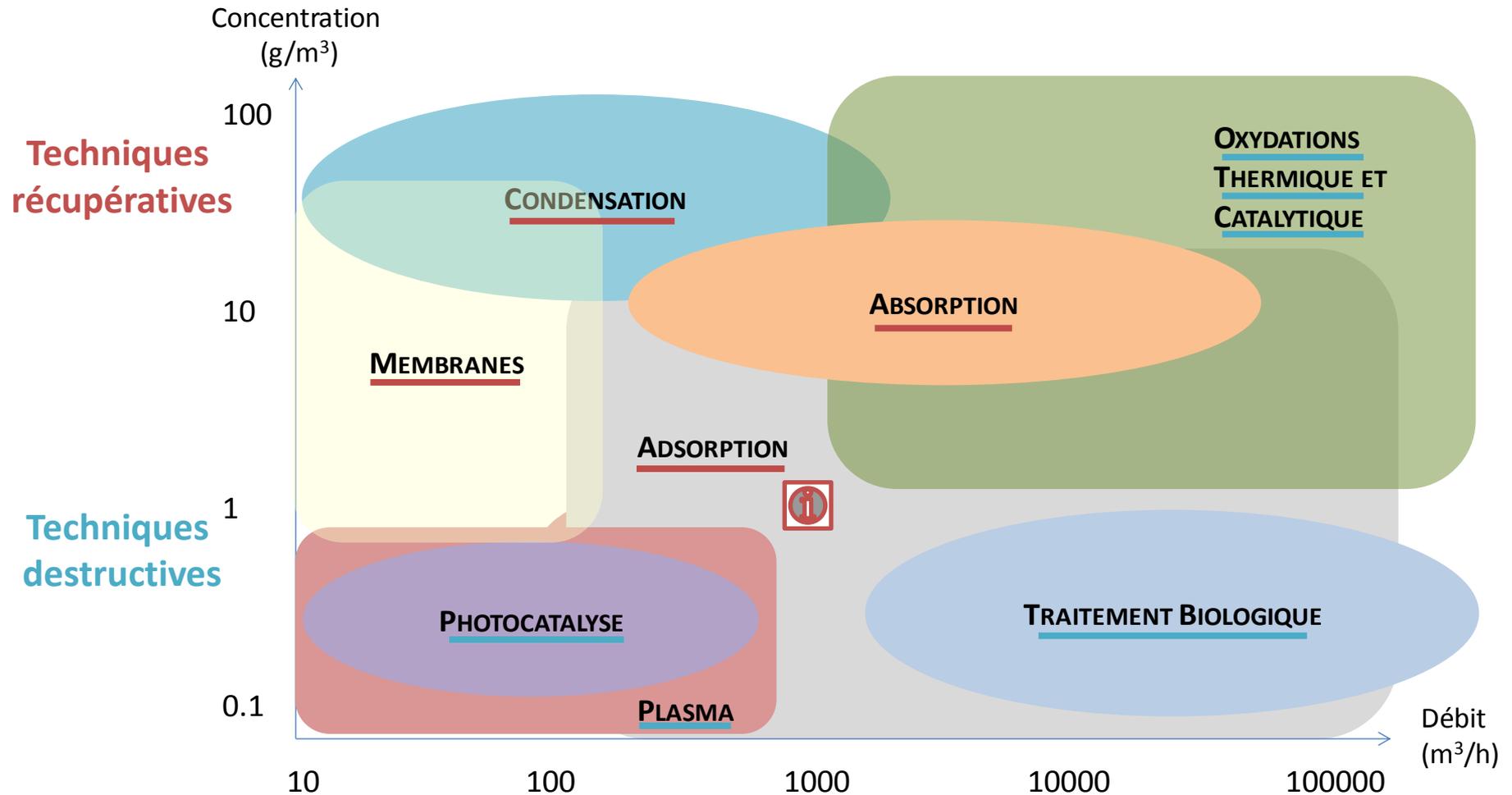
- Fiches d'aide à la substitution (INRS)

Fiche d'aide à la substitution FAS 1	<i>Produit à substituer</i> TRICHLOROÉTHYLÈNE Cancérogène avéré (1)
Activité : Nettoyage / dégraissage	

- **Techniques secondaires (sortie de procédé) : le traitement**



Techniques secondaires (sortie de procédé) : le traitement



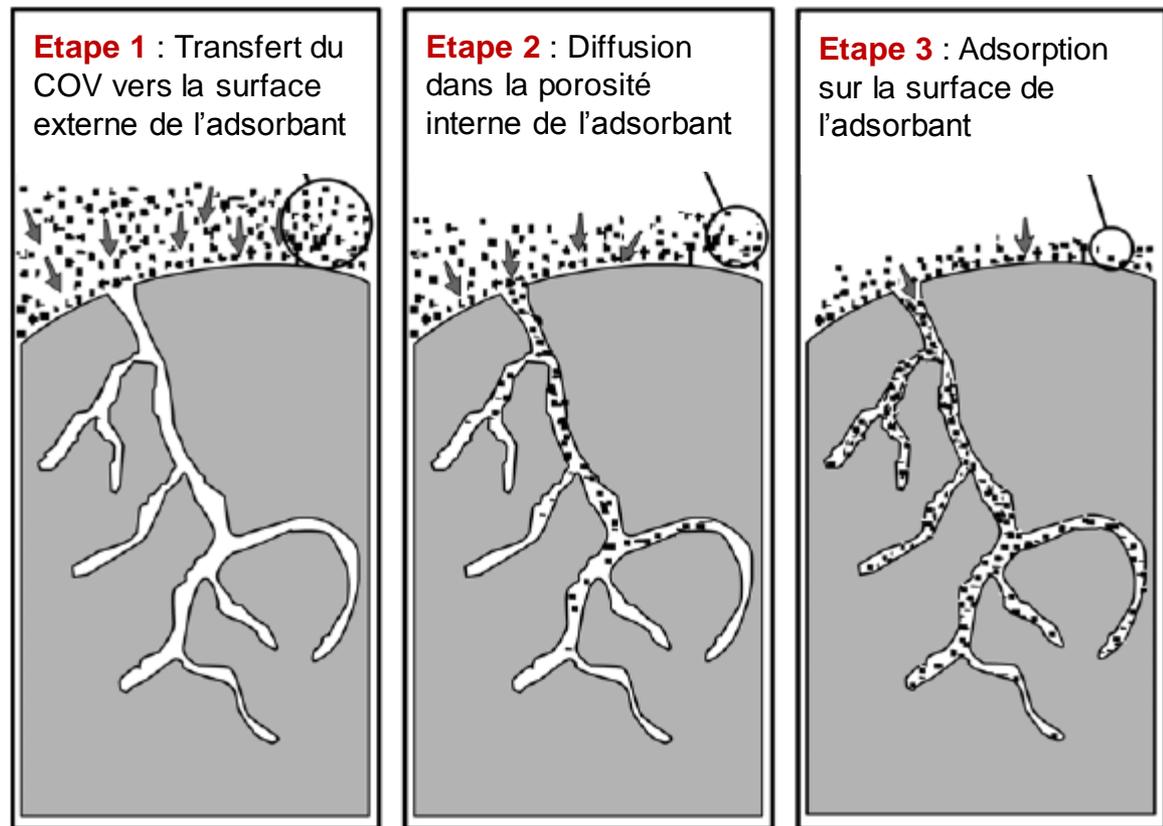
IV. L'adsorption des COV

IV.1. Principe

■ Fixation du COV, **adsorbat**, sur un solide poreux

à grande surface
interne, appelé
adsorbant

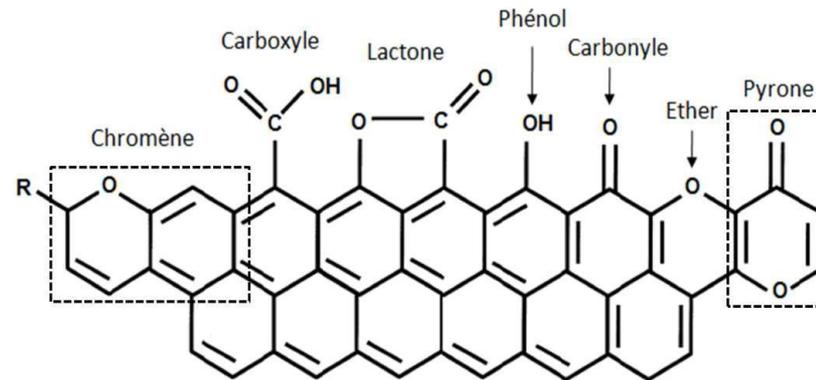
**Adsorption
en 3 étapes clés**



IV. L'adsorption des COV

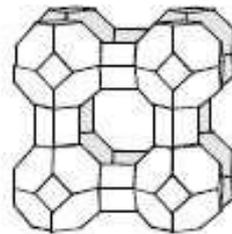
IV.2. Les matériaux adsorbants

■ charbons actifs (carbone microporeux)

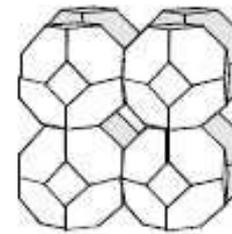


■ zéolithes (Alumino-silicates cristallisées)

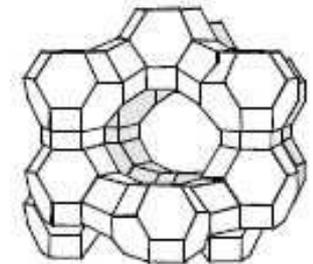
$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot m H_2O$, où M est un cation échangeable



Type A



Sodalite



Faujasite
(Type X, Y)

IV. L'adsorption des COV

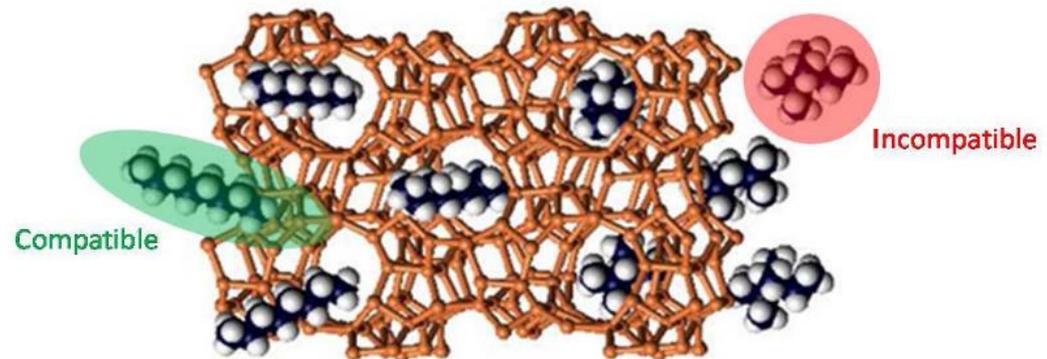
V.3. Paramètres influençant l'adsorption

■ La surface spécifique et le diamètre des pores de l'adsorbant

- 1000 - 2000 m²/g
- microporeux ($d_p < 2$ nm)

■ La structure de l'adsorbat (COV)

- Taille de la molécule
- Groupements fonctionnels

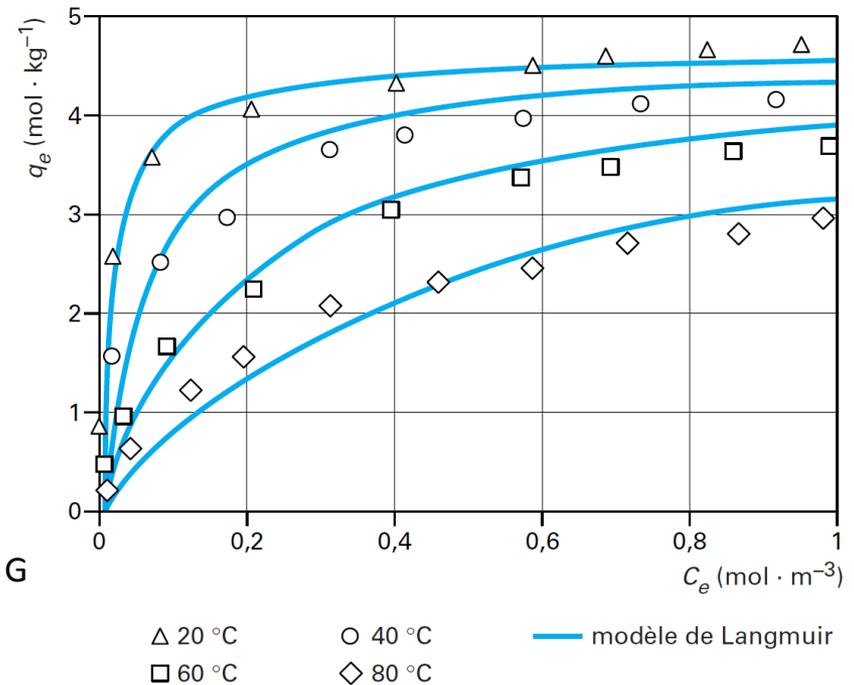


IV. L'adsorption des COV

■ La température

- Plus $T \nearrow$: moins l'adsorption est efficace

Techniques de l'Ingénieur P. Le Cloirec G
1 770 (2003)



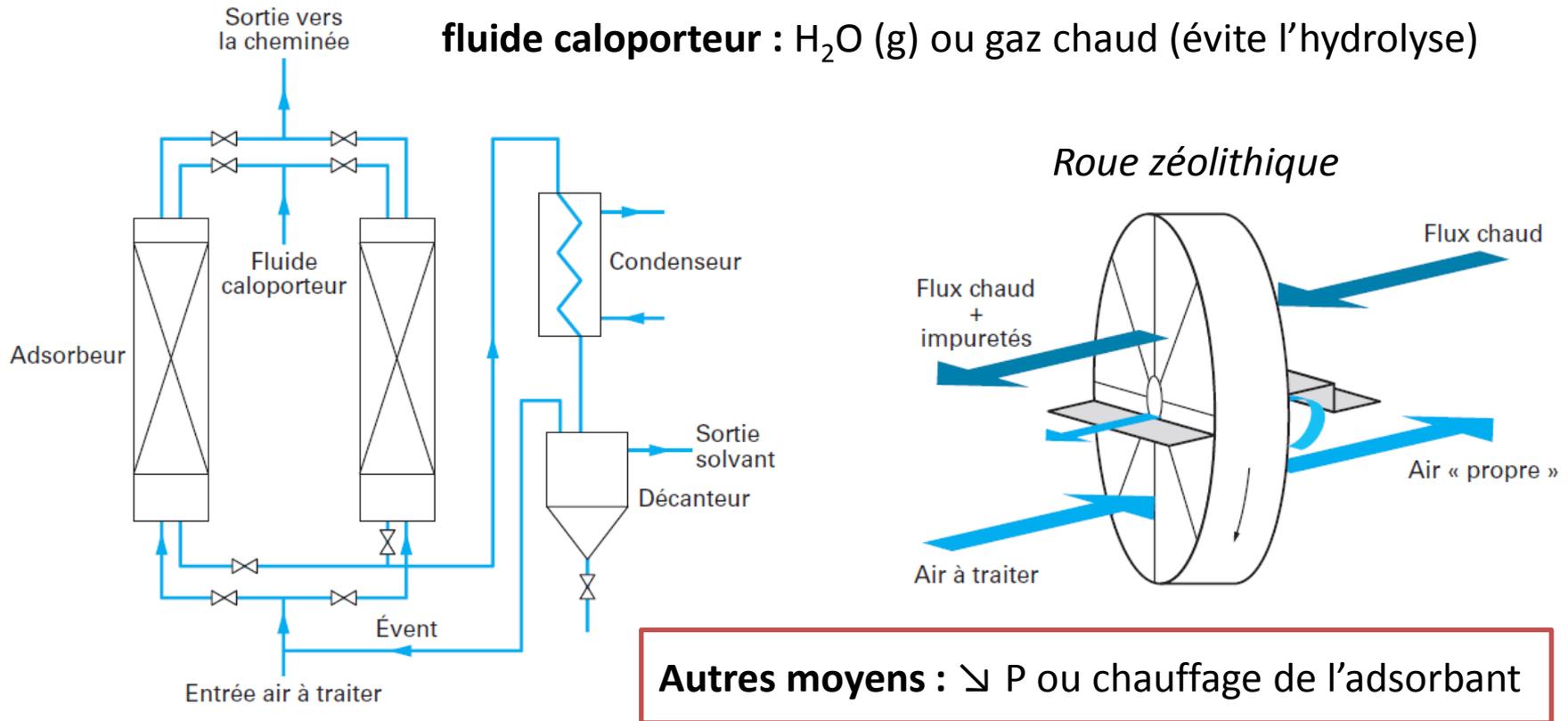
Isothermes d'adsorption du toluène sur charbon actif microporeux

■ La concentration de l'adsorbat (COV)

- Faibles concentrations (< 1000 ppm)
- Fortes concentrations (> 5000 ppm) : saturation rapide + augmentation de la T° dans le lit

IV. L'adsorption des COV

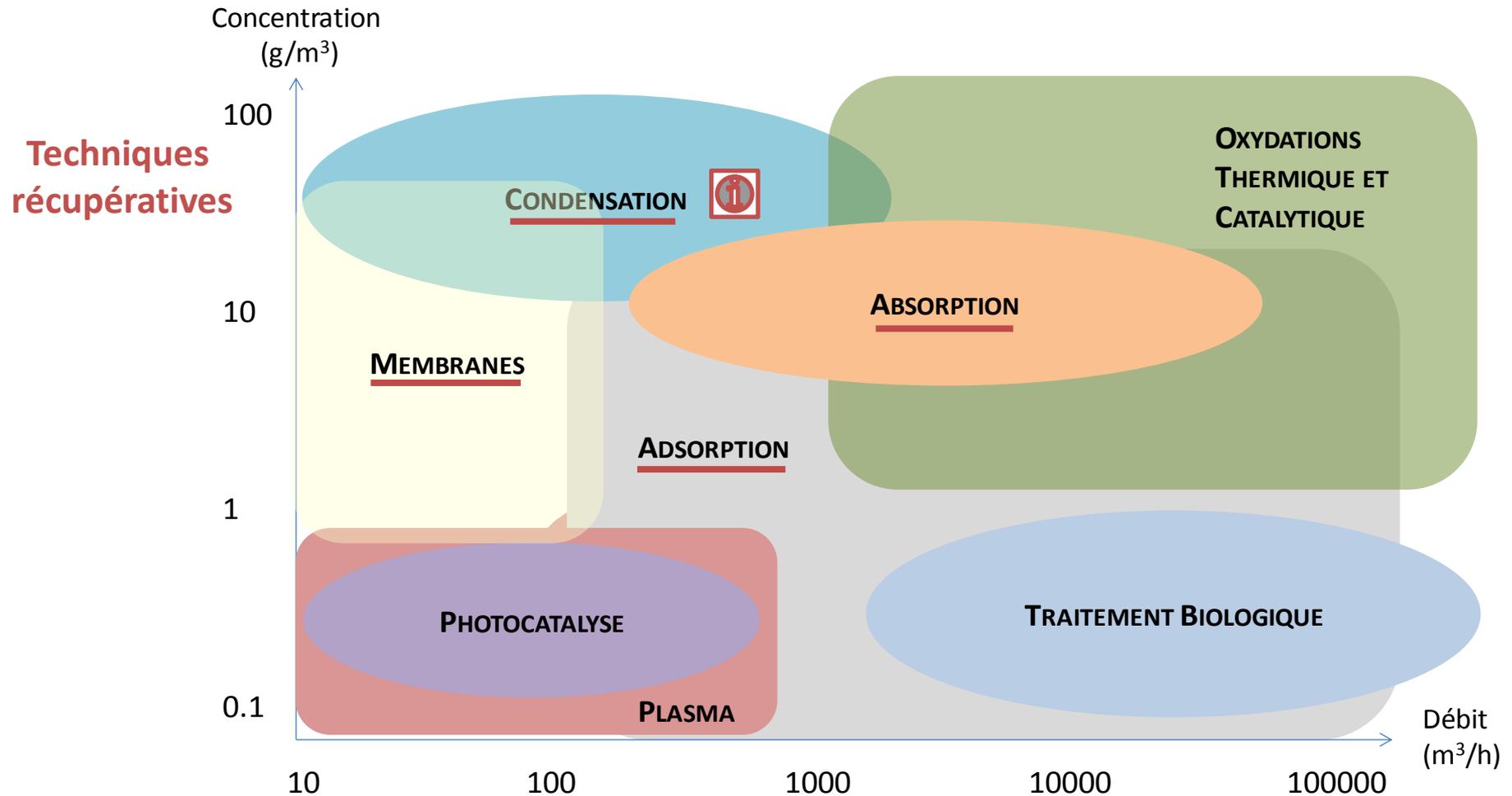
V.4. La régénération pour un fonctionnement en continu



Schémas de principe d'un système d'adsorption-désorption

(Techniques de l'Ingénieur P. Le Cloirec G 1 770 (2003))

Techniques secondaires (sortie de procédé) : le traitement



V. La condensation des COV

V.1. Principe

■ Passage du ou des COV de la phase gazeuse à la phase liquide par abaissement de la température et/ou en augmentant la pression → **approche la plus commune : $\searrow T$**

- Maîtriser le phénomène de condensation
= connaître les propriétés physico-chimiques du composé condensable, en particulier sa pression de vapeur P

V.2. Les sources de froid

■ Condensation multi-étagée :

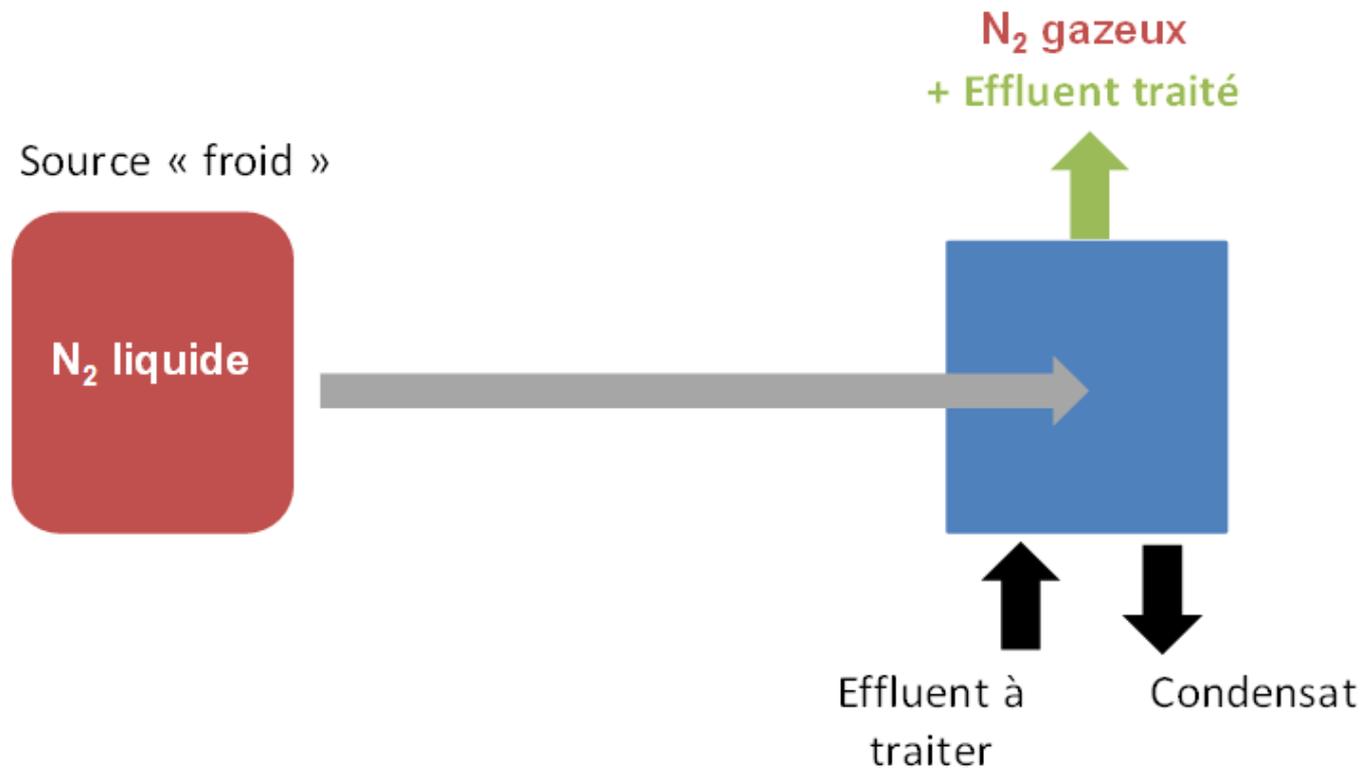
- Les premiers étages = pré-refroidir l'effluent et éliminer l'eau et les composés les moins volatils
- Le dernier étage = condenser les plus volatils

■ Différentes sources de froid

- Eau, air, eau saline
- Réfrigération mécanique : $T^{\circ} = 0$ à -30°C
- Les fluides cryogéniques (N_2 ou CO_2 liquide): T° jusqu'à -196°C

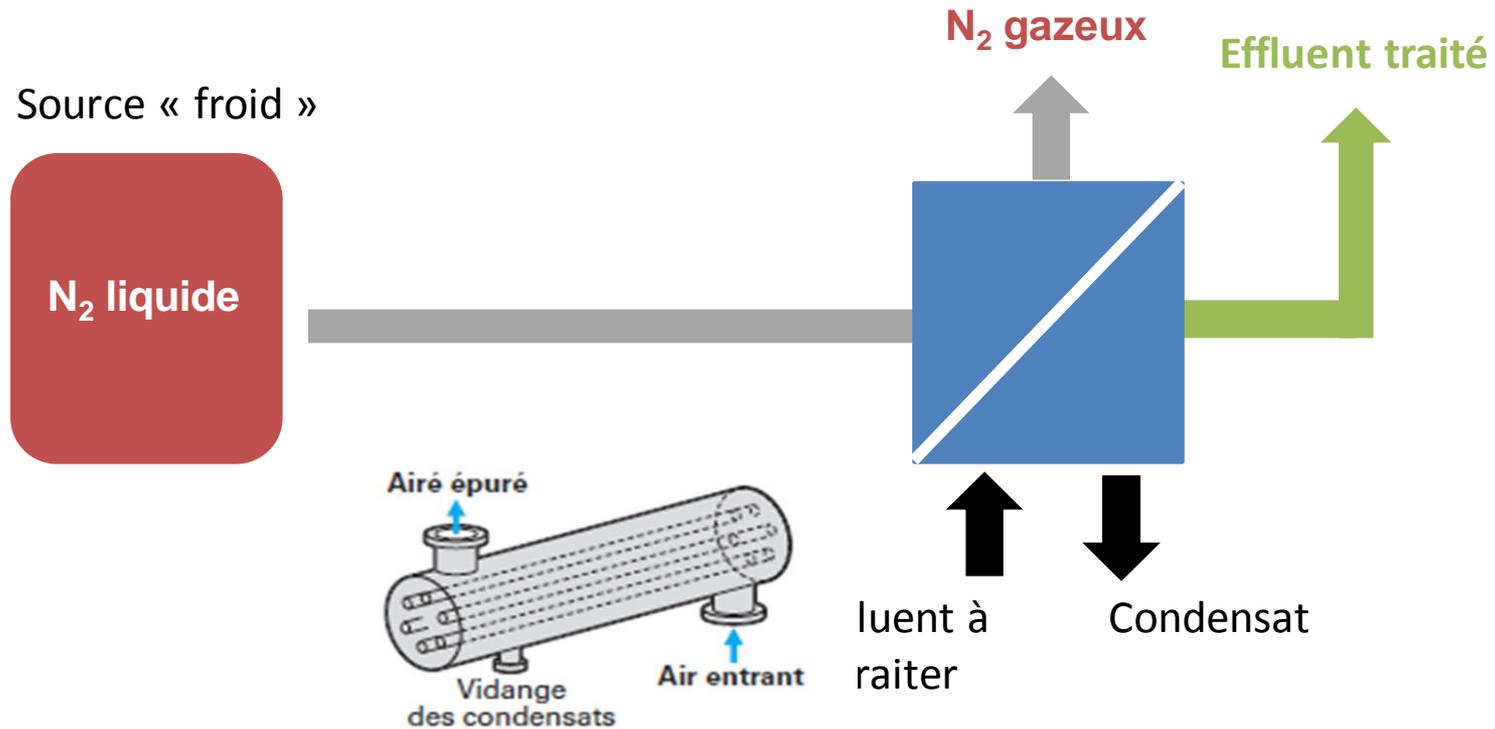
V.3. Les différentes familles de techniques

■ Condensation à contact direct avec le réfrigérant

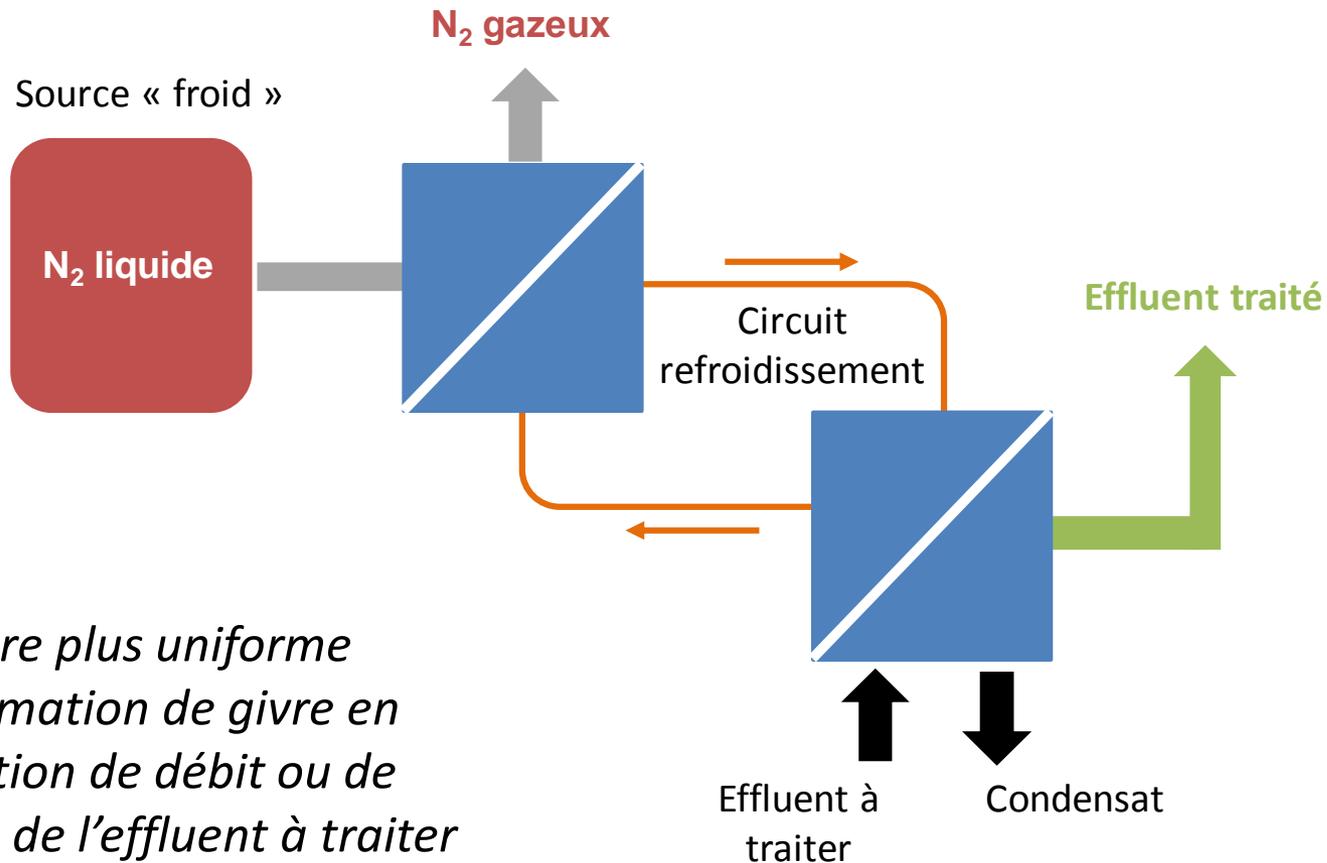


V.3. Les différentes familles de techniques

■ Condensation à contact indirect avec le réfrigérant

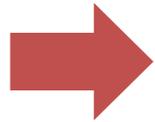


■ Condensation à contact indirect avec fluide caloporteur intermédiaire



Avantages

- *Température plus uniforme*
- *Evite la formation de givre en cas de variation de débit ou de composition de l'effluent à traiter*



Condensation utilisée pour le prétraitement et posttraitement des effluents, **en amont** d'absorbeur, adsorbeur ou incinérateurs pour réduire le volume total de gaz à traiter mais aussi **en aval** d'adsorbeur pour récupérer le produit sous forme liquide

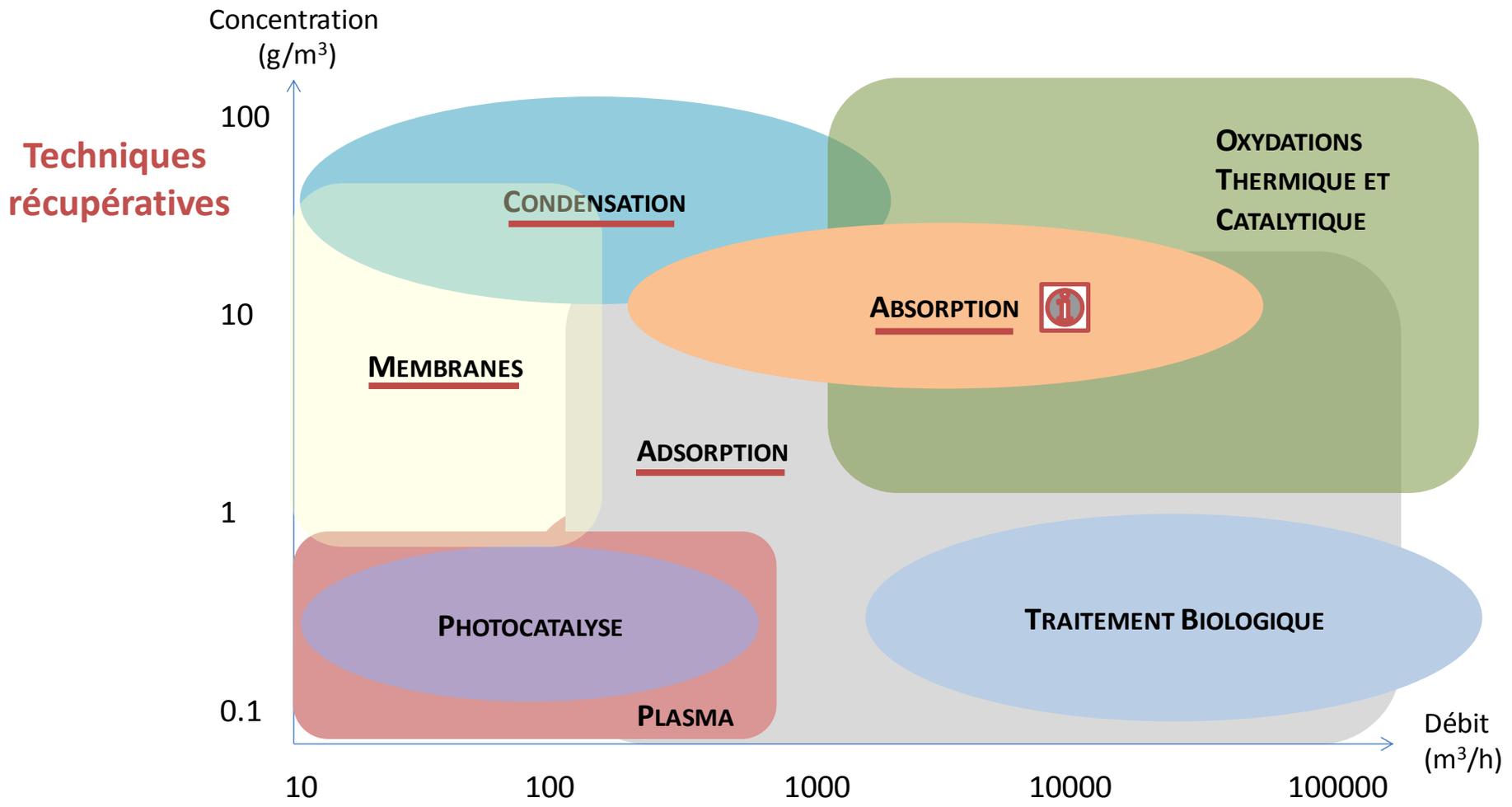
V.4. Les limites

Présence de vapeur d'eau qui peut entraîner :

- Givrage à la surface du condenseur
- Formation de produits corrosifs par hydrolyse de certains COVs

Solutions : (i) séchage préalable par adsorption ou (ii) élimination par un premier étage de condensation

■ **Techniques secondaires (sortie de procédé) : le traitement**



VI. L'absorption des COV

VI.1. Principe

- Transfert du polluant de la phase gazeuse vers une phase liquide, appelée *solvant*, où le COV est soluble
- **absorption physico-chimique** : mise en contact gaz – liquide et réaction chimique
 - Permet d'augmenter le transfert du COV du gaz vers le liquide

VI.2. Les paramètres influençant le transfert

■ Température

La solubilité \nearrow quand la $T^\circ \searrow$

■ Surface de contact

Important d'avoir une grande aire interfaciale gaz- liquide

■ Temps de contact

Suffisamment grand pour permettre le transfert du polluant

VI.3. Les liquides de lavage

- **Eau** : liquide de lavage le plus couramment employé
- Pour les COV dont la solubilité dans l'eau est plus difficile,
→ **huiles organiques**

■ Liquides aqueux

- Eau
- + Acides minéraux (H_2SO_4 , HCl)
- + Bases (NaOH, KOH)
- + Cosolvants (glycols...)
- + Réactifs oxydants (peroxyde d'hydrogène, acide hypochloreux...)
- + Réactifs réducteurs (bisulfite de sodium...)

■ Organiques

- Hydrocarbures saturé
- Dérivés de l'éthylène glycol
- Ethanolamines
- Huiles de silicone

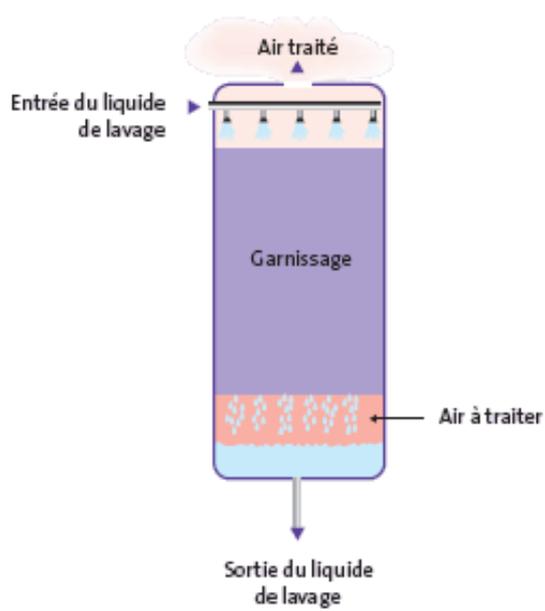
Propriétés du liquide de lavage	Faible	Fort
Solubilité du polluant		✓
Volatilité	✓	
Inertie (matériaux)		✓
Viscosité	✓	
Toxicité	✓	
Inflammabilité	✓	
Stabilité chimique		✓
Coût	✓	

VI.4. Les étapes du procédé

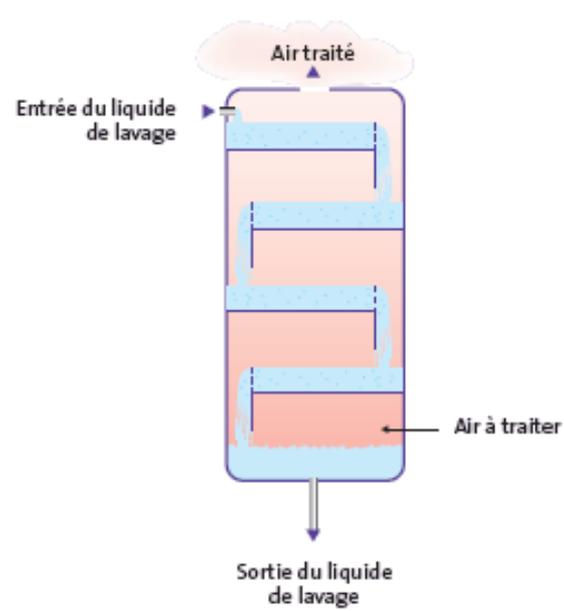
■ Une étape d'absorption

colonne de lavage dans laquelle les effluents gazeux à traiter et le liquide d'absorption circulent à contre courant (sauf laveur Venturi)

■ Une étape de **régénération** du liquide absorbant dans une colonne de désorption par **distillation sous vide**. Le liquide absorbant régénéré peut être réutilisé après refroidissement

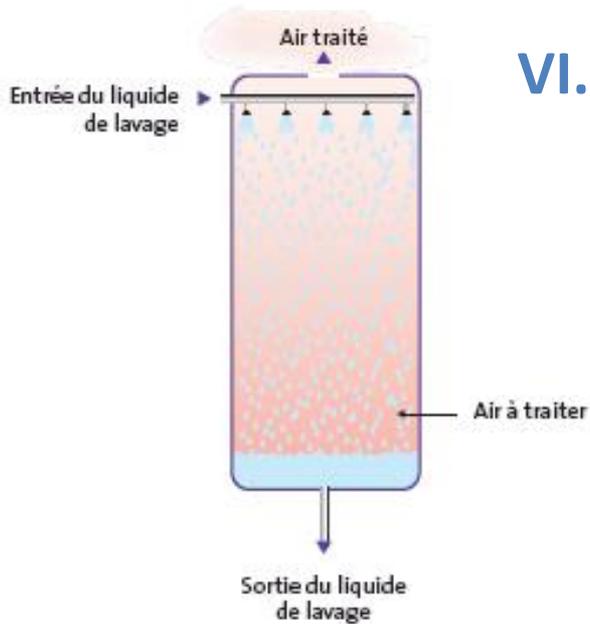


> Colonne à garnissage (contre-courant)

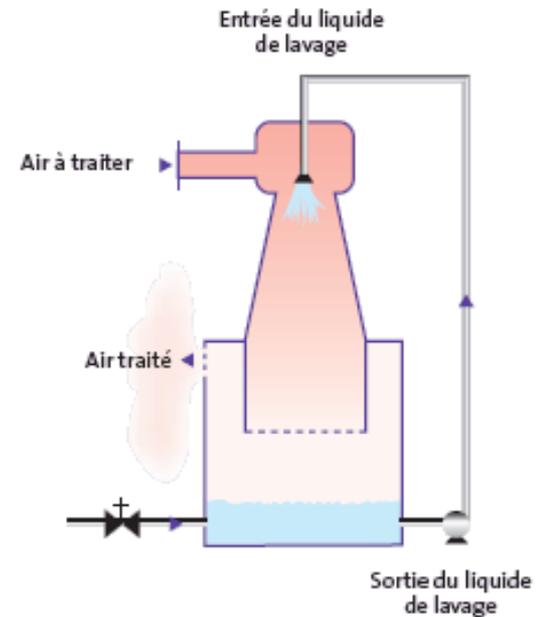


> Colonne à plateaux (contre-courant)

VI.5. Les équipements

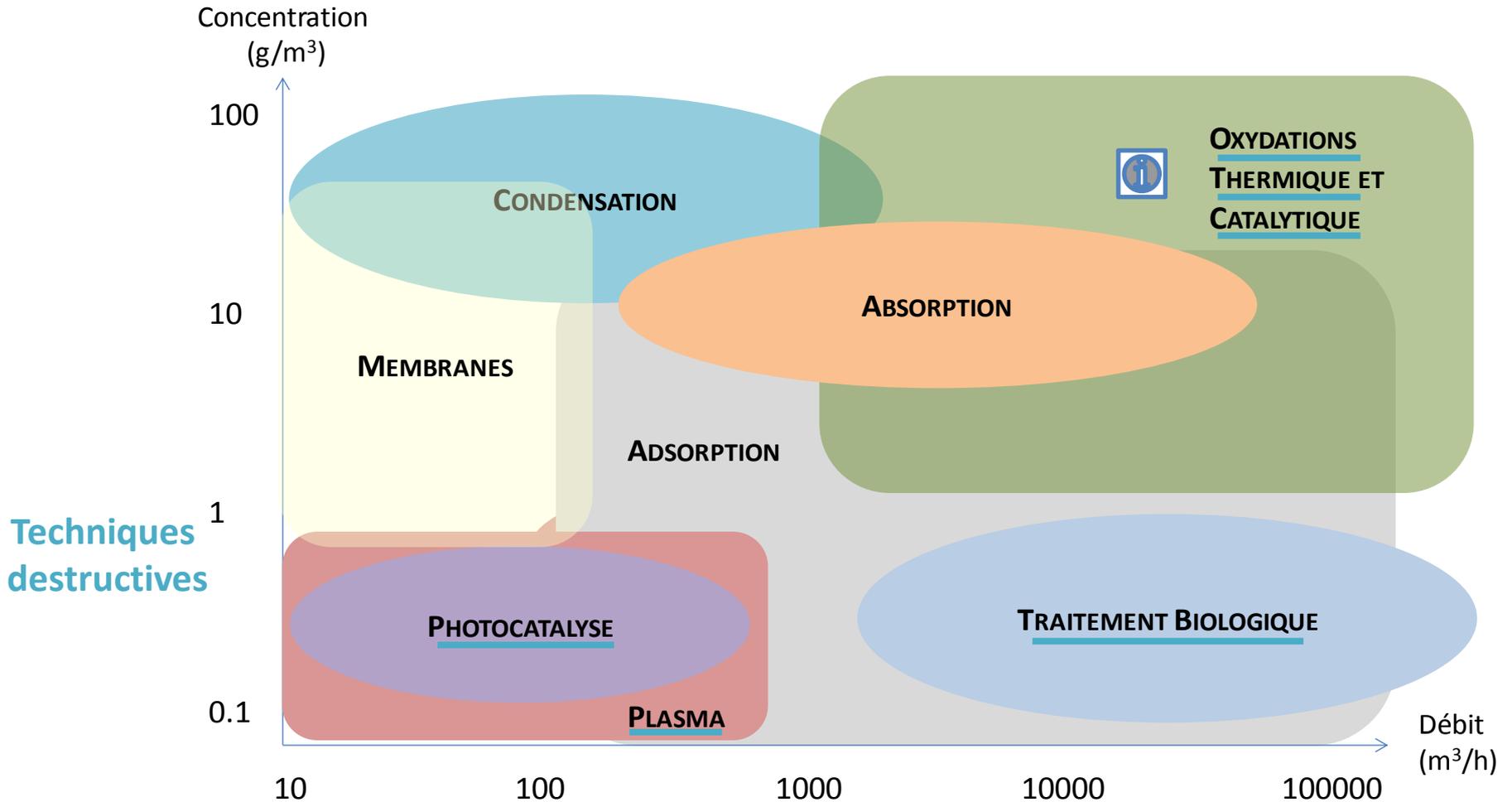


> Colonne à pulvérisation (contre-courant)



> Laveur Venturi (éjecteur)

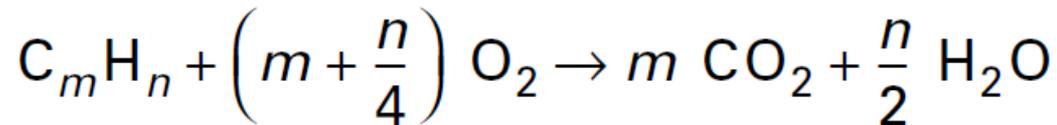
■ **Techniques secondaires (sortie de procédé) : le traitement**



VII. l'oxydation thermique ou incinération

VII.1. Principe

transformer les COV en CO₂ et H₂O en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant



En présence d'autres atomes (N, Cl, S ...)

- ➡ Formation de polluants secondaires tels que NO, HCl, SO₂
- ➡ nécessité de prévoir un traitement complémentaire de neutralisation.

VII.2. La règle des 3 T

 définit les conditions indispensables à la réaction d'oxydation

Température : > à la température d'auto-inflammation du COV à oxyder

Turbulence : mélange homogène entre les polluants et l'oxygène nécessaire à la réaction

Temps de séjour : le temps pendant lequel les gaz sont à la température requise

VII.3. Régime autothermique

Utiliser le pouvoir calorifique des COV pour produire la chaleur qui va le détruire = **autothermie**

**Pouvoir Calorique Inférieur (PCI) du COV élevé
+ Température de traitement basse**

Nature du COV	PCI (kWh/Kg)	T° d'inflammation (°C)
Toluène	11,37	585
Méthanol	5,23	510
Acétone	7,89	560
Acétate d'Ethyle	6,13	490

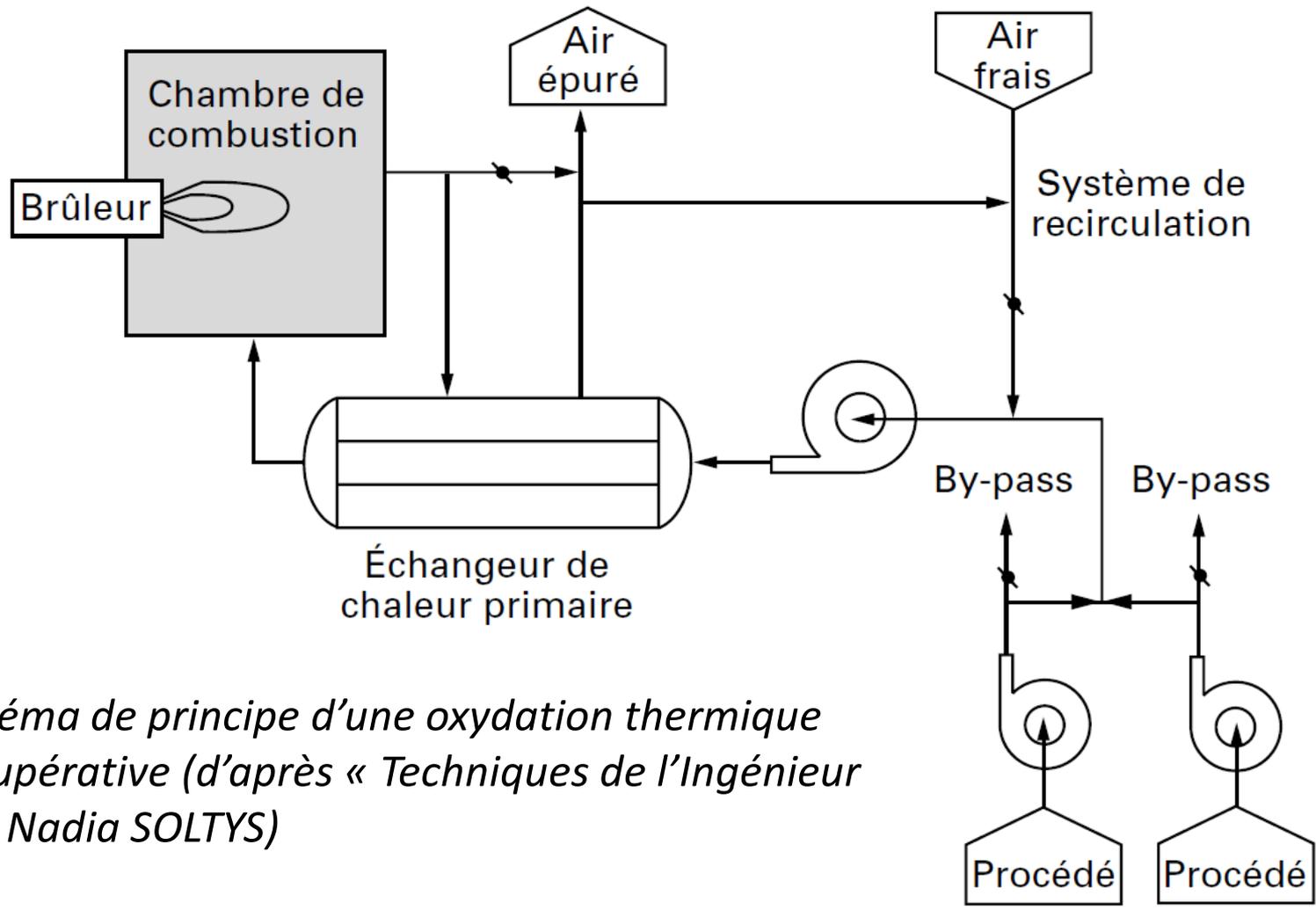
deux familles différenciées par le mode de récupération d'NRJ :

récupératif

régénératif

VII.4. L'oxydation thermique récupérative

- Concentrations élevées (**5 à 20 g/Nm³**)
 - Concentration de polluants nécessaire pour maintenir le système en autothermie : **8 g/Nm³**
- Débits d'effluents < **30 000 Nm³/h** (pour limiter les dimensions des chambres de combustion et des échangeurs)



*Schéma de principe d'une oxydation thermique
 récupérative (d'après « Techniques de l'Ingénieur
 par Nadia SOLTYS)*

VII.5. L'oxydation thermique régénérative

- Adaptée aux concentrations plus faibles grâce à un échangeur de chaleur intégré
 - Concentration de polluants nécessaire pour maintenir le système en autothermie : **1,5 g/Nm³**
- Débits d'effluents compris entre **1000 et 300 000 Nm³/h**



principe
 inverser régulièrement
 le sens du débit d'air,
 afin de charger
 et décharger la chaleur
 sur le ou les lits
 d'échange.

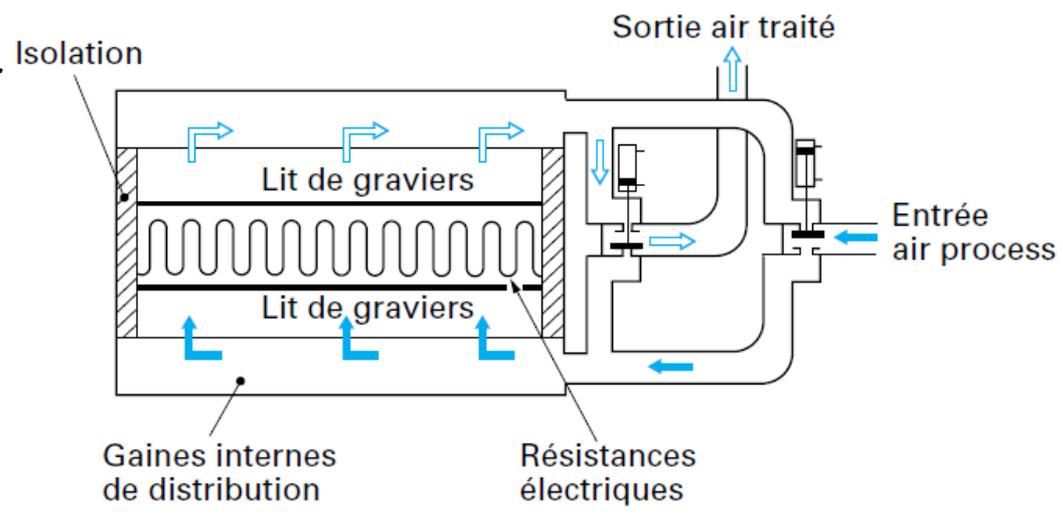
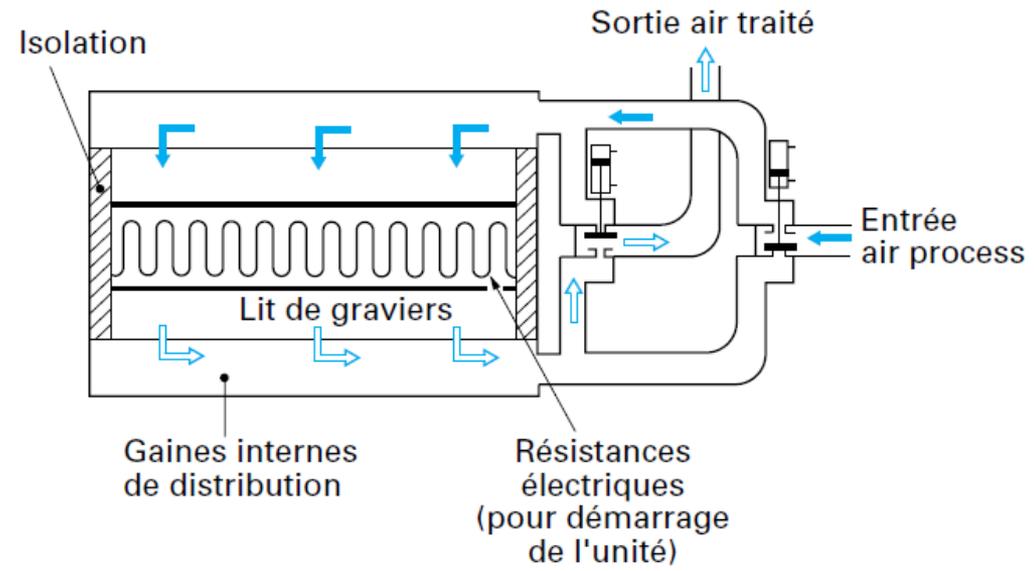


Schéma de principe d'une oxydation thermique régénérative (d'après « Techniques de l'Ingénieur par Nadia SOLTYS)

VIII. L'oxydation catalytique

VIII.1. Principe

Identique à l'oxydation thermique mais la présence d'un **catalyseur** permet :

- d'obtenir une réaction à plus basse température = **200 à 500°C**
- d'être plus **sélectif** (pas ou moins de sous produits formés)

On distingue **deux grands types de catalyseurs** :

- les catalyseurs à base de **métaux précieux** (platine, palladium ...)
- les catalyseurs à base **d'oxydes métalliques** (Fe, Mn, Co, Cu ...)

VIII.2. L'oxydation catalytique récupérative

■ **Principe** : identique à l'oxydation thermique récupérative mais l'ajout d'un catalyseur permet au système d'être autotherme avec des concentrations en polluants inférieures à **3 g/Nm³** (8 g/Nm³ pour le thermique)

VIII.3. L'oxydation catalytique régénérative

■ **Principe** : identique à l'oxydation thermique régénérative mais l'ajout d'un catalyseur permet au système d'être autotherme avec des concentrations en polluants inférieures à **1 g/Nm³** (1,5 g/Nm³ pour le thermique)

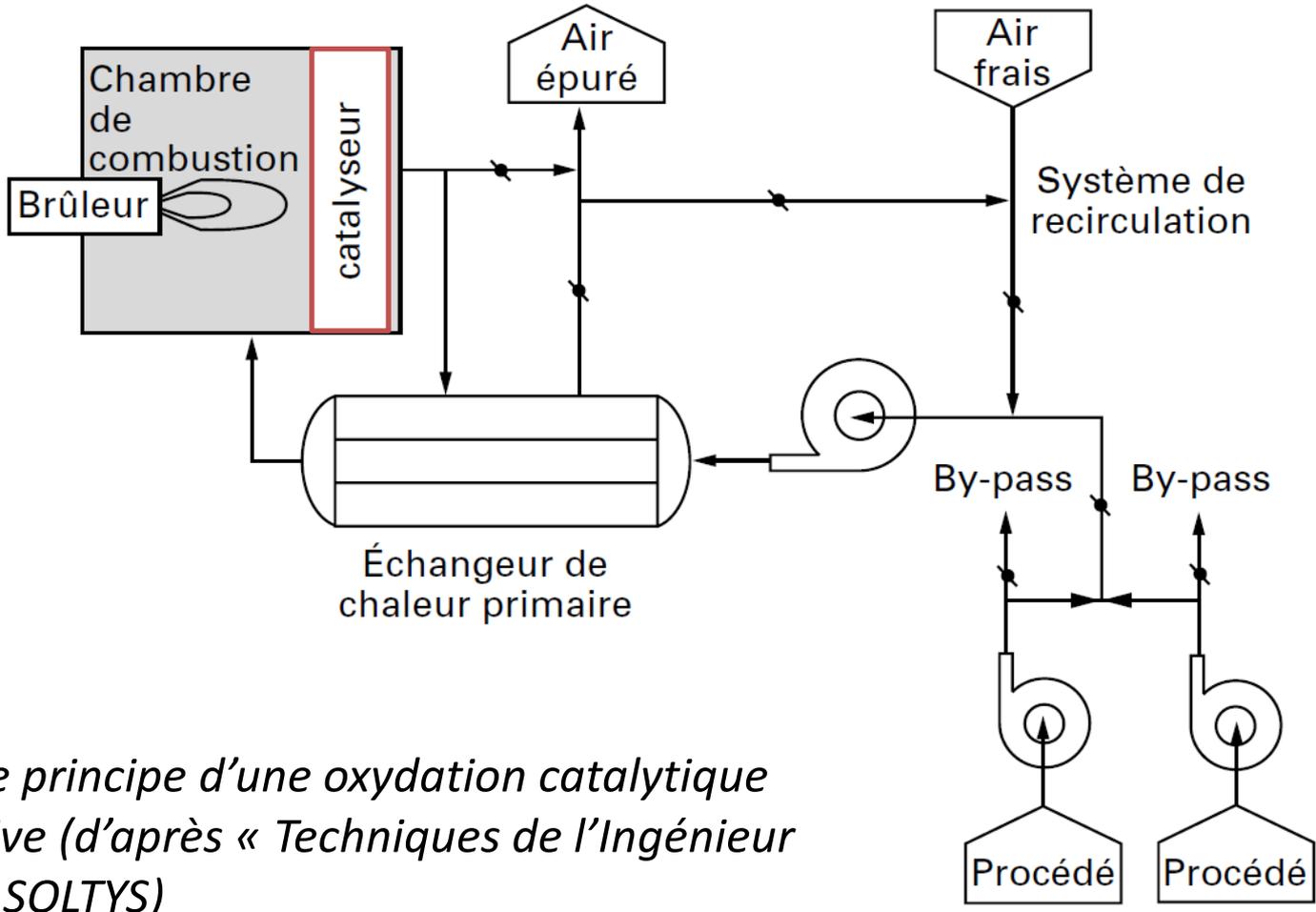
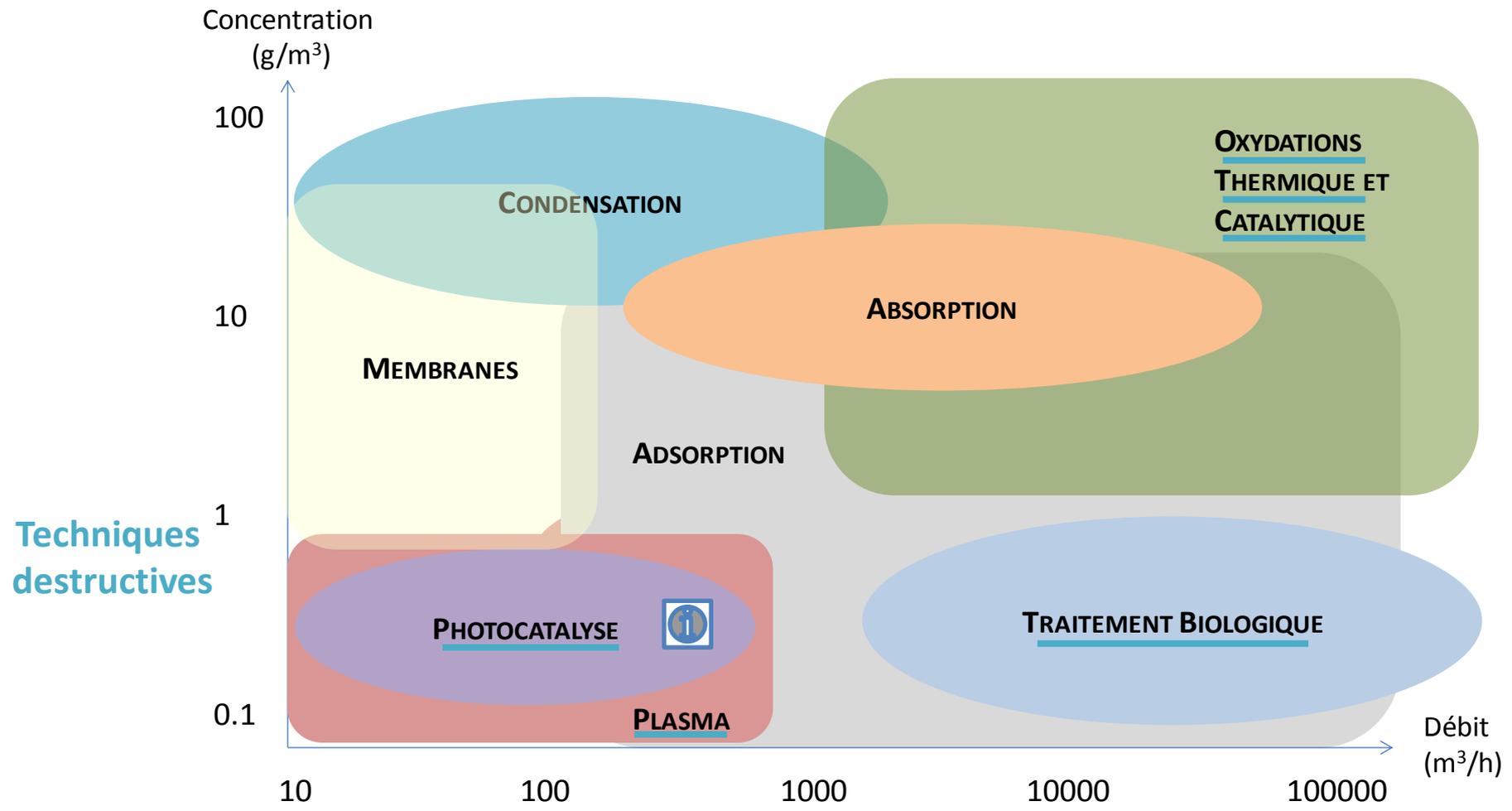


Schéma de principe d'une oxydation catalytique récupérative (d'après « Techniques de l'Ingénieur par Nadia SOLTYS)

■ Techniques secondaires (sortie de procédé) : le traitement

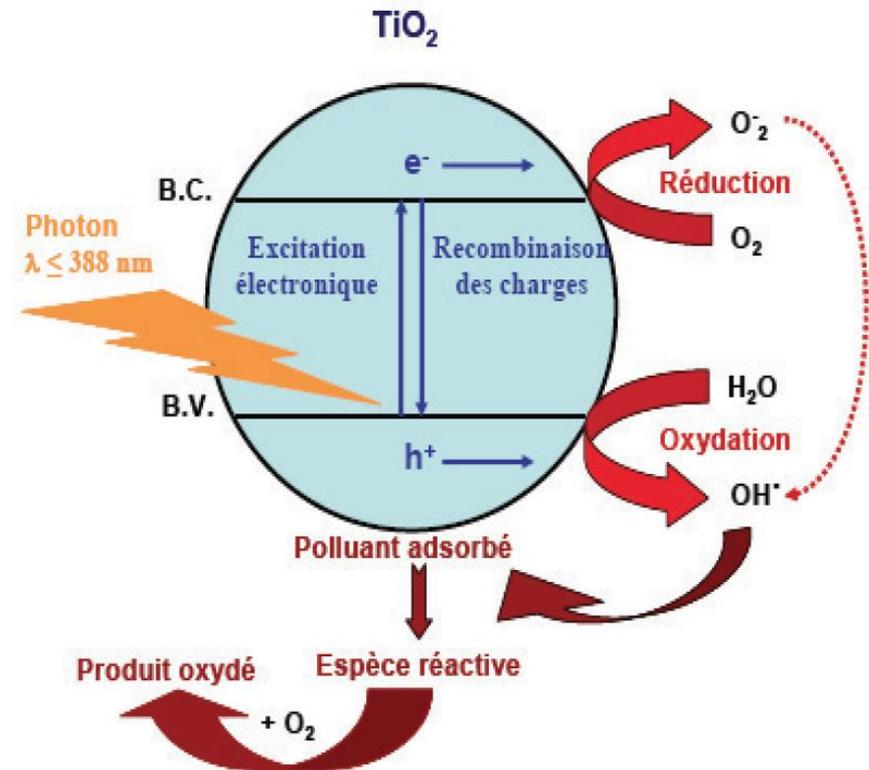


X. Procédés en émergence

La photocatalyse

« En présence d'oxygène et de vapeur d'eau, le rayonnement UV ou visible qui active un matériau semi-conducteur permet aux molécules entrant en contact avec la surface réactive de se transformer en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau »

UV → Visible !!!



Elsevier (Ed.) (2014).

Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability.

Energy procedia. Vol.50 Page 562

● Le plasma

« Dans un plasma d'air, on observera la formation **d'espèces radicalaires très réactives** qui vont réagir entre elles ou avec les COV à traiter pour développer des processus d'oxydation radicalaire »



Plasma

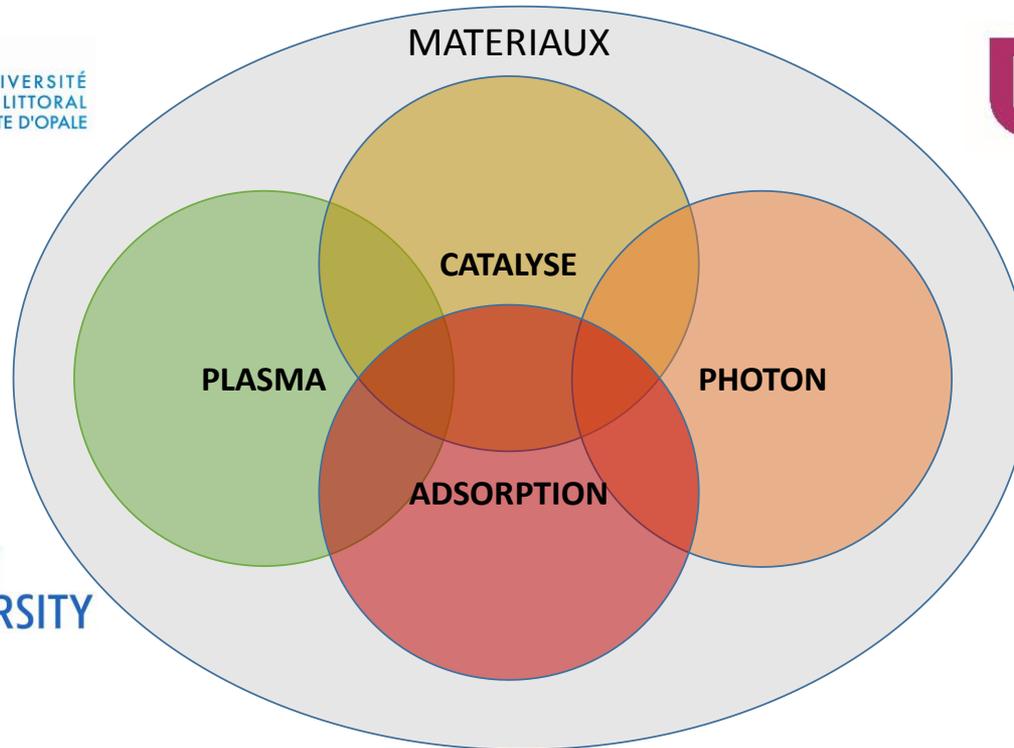
- t° de fonct. basse
- formation de O₃
- **non sélectif**



Le couplage de technologies



Objectifs : Améliorer l'efficacité du procédé d'un point de vue **énergétique** et **environnemental**



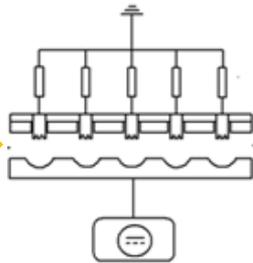
Un exemple : couplage plasma - catalyse



Plasma source

ED = 240J/L

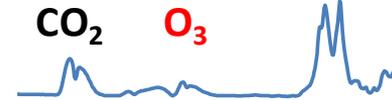
TCE/air/
RH=10%/CO₂



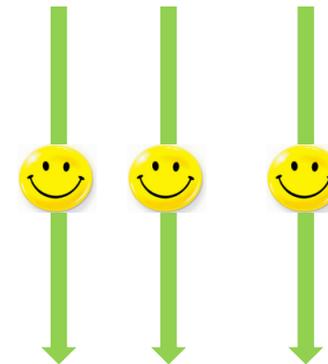
DC power supply

FT-IR spectroscopy

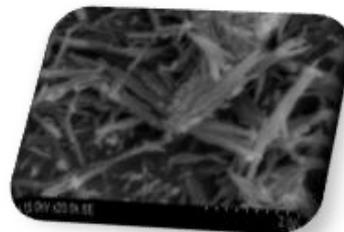
Polychlorinated
by-products



*Journal of Hazardous
Materials* vol. 314, pg.
88-94 (2016)



150°C



K-OMS-2

XI. Choix d'un procédé pour le traitement des émissions de COV





GoToS3
DepollutAir



GoToS3
TEXACOV



6^e workshop Nord-Européen sur le traitement des COV

6^{de} Noord-Europese workshop over de behandeling van VOS



PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COV

Jean-François LAMONIER



Dunkerque - 23 juin 2017