



Epuration physico-chimique des oxydes d'azote en mélangeurs statiques par oxydation à l'ozone et réduction aux sulfures

Physico-chemical treatment of nitrogen oxides in static mixers by ozonisation and sulfur reduction

Docteur Erwan CHAGNOT (*), Docteur Samir TAHA (*), Professeur Guy MARTIN (*),
Professeur Alain LAPLANCHE (*), Docteur Bernard SIRET (**)

RÉSUMÉ

La pollution atmosphérique engendrée par les gaz de combustion et/ou d'oxydation n'est plus à démontrer. Il a toutefois fallu l'apparition de ces fameux « smogs » oxydants et des pluies acides pour attirer l'attention des spécialistes de l'environnement. Aujourd'hui de nombreuses solutions techniques, visant à éliminer cette pollution, existent et plusieurs états se sont donnés les moyens réglementaires nécessaires pour les appliquer ; toutefois nombre de ces solutions sont insatisfaisantes et d'importants progrès sont encore à réaliser dans le domaine. Notre travail a consisté en l'examen d'une filière de traitement possible des émissions de gaz de combustion, notamment les oxydes d'azote, provenant d'installations de type tunnels autoroutiers, avec de très faibles concentrations en polluants (de l'ordre de la dizaine de mg.m^{-3}) et d'importants débits volumiques (plusieurs milliers de $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$). Une étude de faisabilité a montré l'incapacité du monoxyde d'azote à transférer en milieu aqueux et/ou organique dans nos conditions de travail, et par conséquent, la nécessité de préoxyder le polluant pour obtenir une épuration performante sans générer de pollutions secondaires. Nous proposons un procédé d'épuration des NO_x , dans le cas d'effluents peu concentrés à fort débit, par élimination physico-chimique dans des contacteurs mélangeurs statiques avec préoxydation en phase gazeuse de NO en NO_2 par l'ozone suivi d'une absorption-réduction de NO_2 par les sulfures. Dans un premier temps, une étude hydrodynamique des contacteurs mélangeurs statiques permet de préciser les conditions de travail favorables au transfert. Dans un deuxième temps, nous sommes amenés à favoriser l'oxydation en phase gazeuse, en examinant l'influence de la concentration en ozone gazeux et du temps de contact gaz-liquide sur l'élimination de NO_2 par oxydation-absorption. L'utilisation d'un oxydant pour accélérer le transfert des NO_x , dans nos conditions opératoires, s'avère insuffisant ; l'emploi de sels réducteurs notamment les sulfures en solution s'avère indispensable pour atteindre les objectifs fixés.

ABSTRACT

Atmospheric pollution due to combustion or/and oxidation gas is no more to prove. However, the coming out of these famous smogs oxidisers and acid rains appeals environmental experts attention. Today, there are many technicals ways which aimed to eliminate this kind of pollution. Several methods of treatment have been published. Some of them are used in industries, others are at state of research and development. Therefore, many states have devoted statutory means to apply it. Nevertheless, a few number of those processes are not satisfactory, and great advances are still to achieve. However, all these methods can not be used in our conditions treatment detailed in previous work. Our study consisted in examining possible treatments of combustion gas emissions, especially the nitrogen monoxide, derived from installations or equipments like road-tunnels, with very small amounts of pollutants (in the order of ten mg.m^{-3}) and very large volumes flows (about many thousands of $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$). The temperature and the pressure of this gas are in ambient conditions. A feasibility study have shown in inefficiency of nitrogen monoxide to transfer in aqueous and/or organic solution in our experimental conditions, and therefore, the necessity to proceed in a preliminary oxidation to obtain a performant purification without generating a secondary pollution. Henceforth, we have developped a new technical way to NO_x treatment consisting in preliminary NO oxidation to NO_2 with O_3 in gaseous state, preceding an absorption-reduction of NO_2 to N_2 by sulfurs.

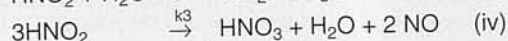
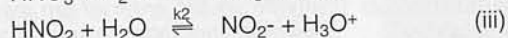
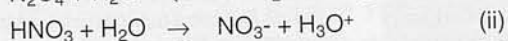
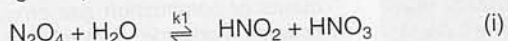
Preliminary oxidation with ozone and sulfur reduction were performed in static mixers. At first, hydrodynamic study of static mixers leads to detail the experimental conditions which can enhance the mass transfer. Secondly, to improve the mass transfer, the oxidation in the gas phase was favored. In order, the influence of the gaseous ozone concentration and the gas liquid contact time on NO_2 elimination by oxidation-absorption were studied. Under our experimental conditions, the use of an oxidant agent to accelerate NO_x transfer is apparently not sufficient. The use of reducing agent in solution such as sulfides is proved to be required to reach our aim. The two chemical mechanisms used have high reaction rates which allows testing operation with very low contact time ($\tau_g = 0,23 \text{ s}$). This important reactivity for sulfide with NO_2 remains compatible with removal of diluted pollutants in air since S^{2-} is a slow reactant with O_2 , allowing relatively low consumption in reactives. The use of low height static mixers ($z = 0,115 \text{ m}$) is sufficient to obtain high NO_x treatment rates greater than 90%.

(*) Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, ENSCR, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes-Beaulieu, France.

(**) Société LAB SA., Tour Crédit Lyonnais, 69431 Lyon Cedex 03, France.

1. Introduction

L'élimination des NO_x est devenue un problème majeur de notre société. Leurs impacts sur la santé humaine et sur l'atmosphère ne sont plus à démontrer [1]. De nombreuses méthodes existent pour les éliminer : certaines sont reconnues et employées au stade industriel [2, 3, 4], d'autres sont en voie de le devenir [5, 6] ; malheureusement, elles ne sont pas satisfaisantes dans nos conditions du travail [7]. En effet, le gaz que nous cherchons à épurer provient d'installations de combustion et/ou d'oxydation telles que tunnels autoroutiers, il est à faible concentrations en NO (50 mg.m^{-3}) et fort débit. La température et la pression de ce gaz seront celles de l'air ambiant. Notre démarche consiste à préciser les phénomènes ainsi que les performances du transfert gaz-liquide des NO_x , afin de développer des filières viables industriellement utilisant des technologies simples et ne générant pas de pollution secondaire notable. NO étant pratiquement insoluble dans l'eau [8], la stratégie mise en oeuvre pour élaborer un tel procédé d'épuration s'est orientée vers l'accélération du transfert de NO en phase liquide avec préoxydation du polluant par l'ozone en phase gazeuse. Ensuite, le produit formé sera réduit en azote en présence des sulfures. Les équations mises en jeu lors du transfert gaz-liquide seront alors :



avec, dans une première étape, la dismutation de NO_2 (ou N_2O_4) qui est très rapide (réaction (i) ; avec $k_1 = 11,6 \text{ s}^{-1}$ à 298 K), suivie de la dissociation instantanée et totale de HNO_3 qui est un

acide fort (réaction (ii)), et de celle de HNO_2 (réaction (iii)) moins rapide et qui, du fait de sa faible acidité, n'est que partielle ($\text{pK}_a = 3,37$). Si HNO_2 n'est pas rapidement éliminé de la solution, il aura tendance à reformer du NO selon l'équation (iv). Dans un tel système, nous supposons que c'est le taux de HNO_2 dissout en solution qui limite le transfert puisque c'est la seule espèce qui n'est pas entièrement et immédiatement dissociée en solution (réaction (iii)). Notre stratégie va, par conséquent, consister à déplacer l'équilibre de cette réaction en récupérant les produits azotés formés par l'ozone (O_3) et en les réduisant en azote par les sulfures (S^{2-}). L'ajout de tels réactifs en solution ou en phase gazeuse va induire un facteur d'accélération sur l'équation (i) par un système de réactions en cascade (fig. 1)

2. Matériel et méthodes

2.1. L'oxydant : O_3

L'ozone est un oxydant très puissant ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$). Il peut agir soit directement (réaction souvent d'ordre 1 par rapport à l'ozone), soit après décomposition en radicaux oxydants. Les propriétés d'oxydation sont valables pour les composés organiques et inorganiques. Des essais préliminaires [7] ont montré que l'ozone agit aussi bien sur NO en phase gazeuse qu'en phase aqueuse. L'air ozoné est fourni par un ozoneur « Trailgaz » laboratoire n° 72.

2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental ainsi que les conditions de travail sont représentés sur la figure 2.

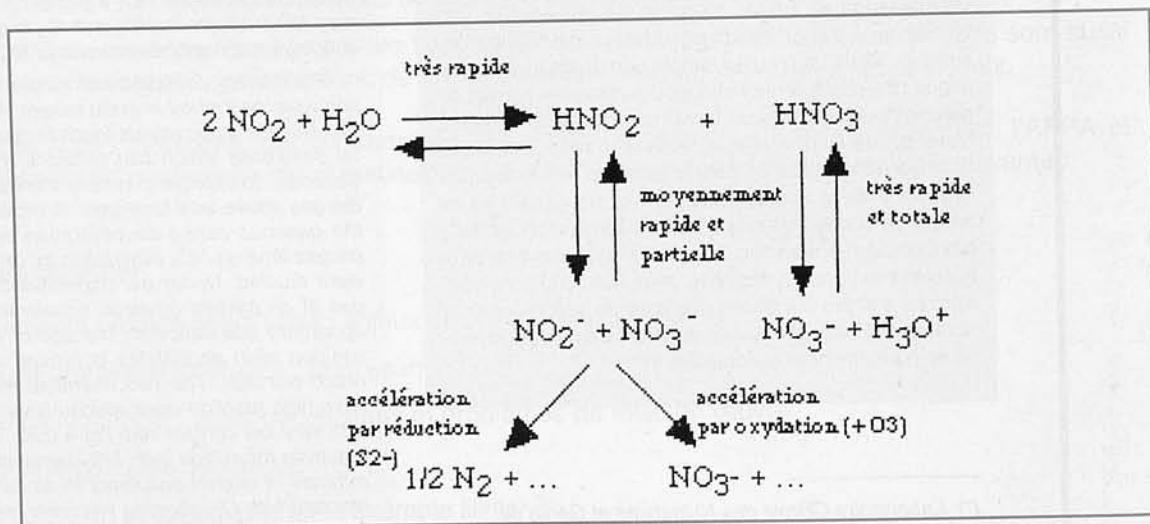


Figure 1.

Schématisation des réactions impliquées dans le transfert avec accélération de NO_2 .
Schematization of reactions involved in transfer with NO_2 acceleration.

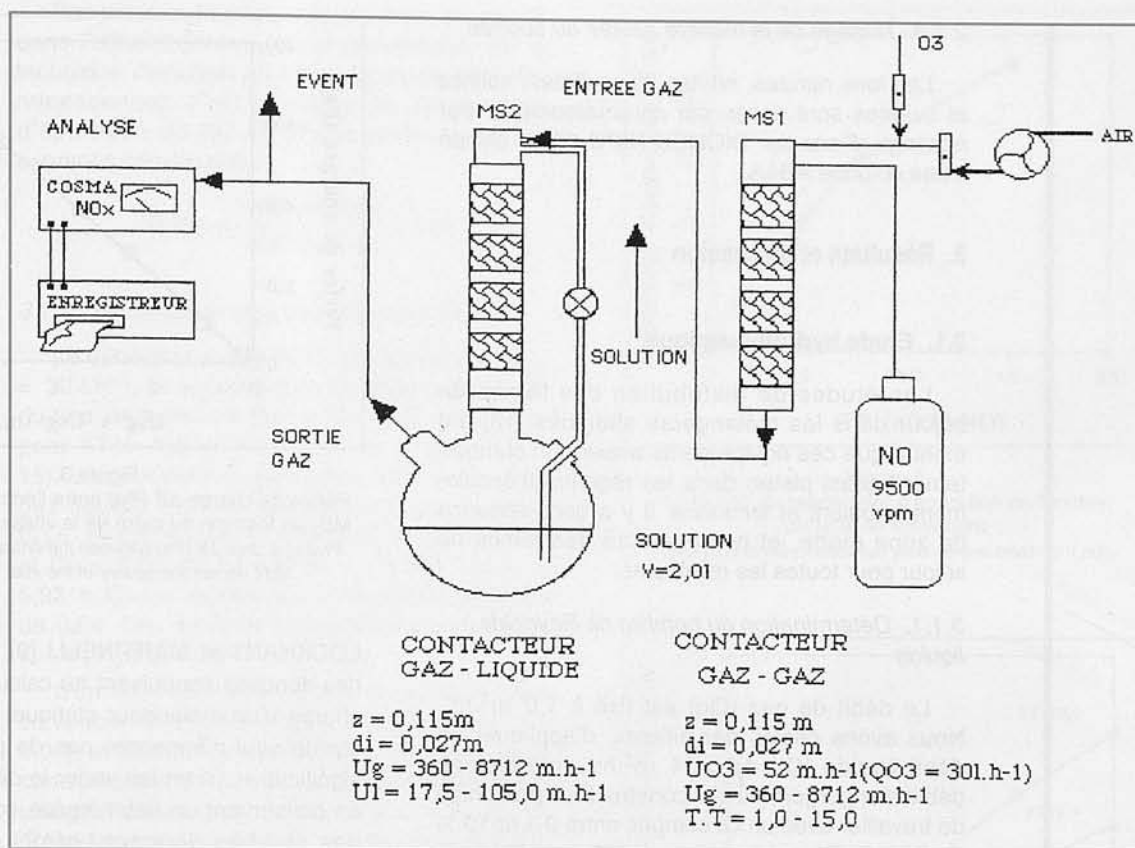


Figure 2.

Dispositif expérimental utilisé pour l'oxydation du NO et le transfert des produits formés en milieu aqueux.
 Experimental set-up used for NO oxidation and the transfer of products formed in aqueous solution.

Nous avons choisi d'employer des contacteurs mélangeurs statiques (MS_1 et MS_2) à puissance volumique dispersive élevée ($\sim 1 \text{ kW.m}^{-3}$), représentative de l'énergie liée à la perte de charge subie par le fluide dans la traversée du mélangeur. Ceci permet de favoriser le transfert (très forte turbulence, taille réduite des bulles et importante surface d'échange), tout en exploitant l'énergie du flux gazeux [13].

MS_1 et MS_2 sont constitués de quatre éléments Sölzer MSV4 DN25 [11] de 25 mm de longueur séparés par trois tronçons vides de 5 mm de longueur, ce qui représente une longueur globale L de 115 mm. Nous nous proposons de les employer verticalement avec écoulement descendant des fluides afin d'effectuer des mélanges gaz-gaz et gaz-liquide à co-courant.

L'opération de l'oxydation de NO en NO_2 est réalisée par injection d'ozone dans un premier mélangeur statique (MS_1), comportant les 4 éléments (avec $Q_{O_3} = 301 \text{ l.h}^{-1}$; le débit d'air pollué étant fonction des conditions de travail testées). La concentration en ozone dans le gaz est ajustée en fonction du taux de traitement désiré.

Le mélange gazeux ($NO_x + O_3$) est ensuite injecté dans un second mélangeur (MS_2) à co-courant avec la solution de lavage. La solution

absorbante d'un volume total de 2,0 litres circule en circuit fermé, à co-courant avec le gaz, avec un débit qui varie suivant la nature des essais $Q_1 = 10 - 60 \text{ l.h}^{-1}$ représentant un temps de contact $\tau_1 = 3,9$ à $23,7 \text{ s}$.

2.3. Les analyses

2.3.1. Dosages des NO_x

Cette analyse est effectuée à l'aide d'un analyseur d'oxyde d'azote type COSMA TOPAZE 820 dont le principe de fonctionnement repose sur la chimiluminescence.

2.3.2. Dosage de l'ozone

En phase gazeuse, l'ozone est absorbée par une solution neutre ou alcaline d'iodure de potassium. Après absorption, la solution est acidifiée par une solution d'acide sulfurique 1 N. L'iode libérée est alors titrée par le thiosulfate de sodium de normalité 0,1 N. L'ozone dissous est quantifié à l'aide de la méthode proposée par l'institut pour la qualité de l'air (IQA - référence n° 004/89CF, Bruxelles, 1989). Ce dosage repose sur une mesure spectrophotométrique à 600 nm en présence de réactif Carmin indigo.

2.3.3. Dosage de la matière azotée ou soufrée

Les ions nitrates, nitrites, thiosulfates, sulfites et sulfates sont dosés par chromatographie par échange d'ions sur DIONEX HIPC 2000i équipé d'une colonne AS4A.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude hydrodynamique

Les études de distribution des temps de séjour dans les mélangeurs statiques [13] ont montré que ces équipements avaient un comportement quasi piston dans les régimes d'écoulement turbulent et laminaire. Il y a donc absence de zone morte, et homogénéité des temps de séjour pour toutes les molécules.

3.1.1. Détermination du nombre de Reynolds liquide

Le débit de gaz (Q_g) est fixé à $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Nous avons choisi, par ailleurs, d'appliquer un débit liquide (Q_l) de $0,04 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, inférieur au débit d'engorgement (le constructeur préconise de travailler avec un Q_l compris entre 0,1 et 10 % du Q_g). Si Re est supérieur à 150 ou inférieur à 150, on met en œuvre un régime turbulent ou laminaire. A partir des caractéristiques physiques des mélangeurs, $\epsilon = 0,72$ et $D_i = 27,0 \text{ mm}$, nous obtenons un nombre de Reynolds : $Re = 672$. Nous admettons que la gamme de débits employée ($10\text{-}60 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) nous situe en régime turbulent.

3.1.2. Détermination des pertes de charge

En système monophasique, la perte de charge peut s'évaluer par :

$$\Delta P = Ne \cdot \rho \cdot U_s^2 \cdot \frac{L}{D_h} \quad (v)$$

avec ρ la masse volumique de l'effluent, D_h le diamètre hydraulique et U_s sa vitesse superficielle. Ne est le nombre de Newton. Ce nombre est constant quand le régime d'écoulement est turbulent à diamètre de mélangeur fixe. Une série d'essais est effectuée en variant la vitesse du gaz U_{sg} (m/s) et en mesurant la perte de charge ΔP (Pa) entre l'entrée et la sortie du MS_1 . Le tracé de ΔP en fonction du U_{sg}^2 nous permet de vérifier que la perte de charge est directement proportionnelle à la vitesse du gaz au carré (fig. 3). Ceci nous permet de remonter à la valeur du nombre de Newton ($Ne = 3,3$) qui est donnée par la relation (v). Cette valeur est relativement proche de celle fournie par Sölzer ($Ne = 3,7$) [11].

En système diphasique la perte de charge est analysée en fonction des pertes de charge relatives au gaz et au liquide seuls. La méthode de

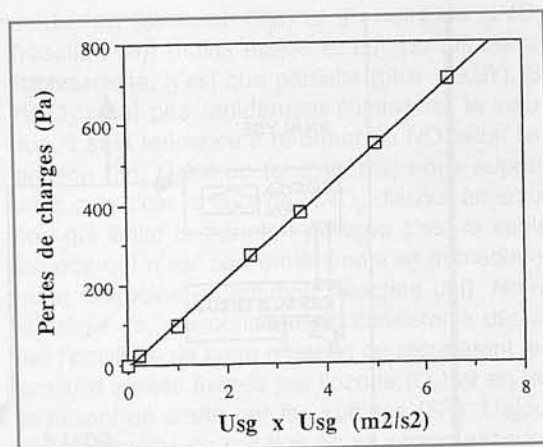


Figure 3.
Pertes de charge ΔP (Pa) entre l'entrée et la sortie du MS_1 en fonction du carré de la vitesse du gaz entrant.
Pressure drop ΔP (Pa) between the entrance and the exit of MS_1 versus the square of the inlet gas velocity.

LOCKHART et MARTINELLI [9] permet d'établir des abaques conduisant au calcul de la perte de charge d'un mélangeur statique. Le passage du liquide seul n'engendre pas de perte de charge significative. Si on fait varier le débit gazeux, tout en conservant un débit liquide constant, le tracé des courbes donnant $\ln(\Delta P)$ en fonction de $\ln(U_{sg})$ permet d'établir une formule empirique permettant d'évaluer la perte de charge dans le mélangeur statique en système diphasique :

$$\Delta P \text{ (Pa)} = 900 U_{sl}^{10,27} U_{sg}^{1,59}$$

Durant nos essais les pertes de charge mesurées oscillent entre 2,5 et 4,0 cm de colonne d'eau soit 245 et 392 Pa.

3.2. Oxydation du monoxyde d'azote par l'ozone

Le monoxyde d'azote est oxydé en dioxyde d'azote dans un premier mélangeur statique (MS_1), puis injecté à co-courant (de haut en bas) avec la solution de lavage dans un second mélangeur statique (MS_2). La solution de lavage est recirculée en continu pour chacun des essais. Le pH initial de la solution de lavage est à 7. Les essais sont réalisés sur une heure. Les paramètres étudiés sont :

- le taux de traitement ($TT = \frac{nO_3}{nNO}$)
- le débit gazeux (encore exprimé par $\tau_g = \frac{VMS}{Q_g}$)
- le débit liquide (encore exprimé par $\tau_l = \frac{VMS}{Q_l}$)

avec

V_{MS} : volume du mélangeur statique : $6,58 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$.

Par ailleurs la présence d'ozone en excès dans l'effluent provoque une interférence sur la technique d'analyse en phase gazeuse (chimiluminescence), c'est pourquoi les rendements d'épuration du NO en phase gazeuse seront exprimés comme suit :

$$R (\%) = \left(\frac{\text{NO}_3^- \text{ formés}}{\text{NO injecté}} \right) \times 100$$

3.2.1. Influence du taux de traitement (TT)

Le débit d'air ozoné est choisi faible (avec $Q_{O_3} = 30 \text{ l.h}^{-1}$), la concentration est fixée en fonction du taux de traitement désiré (ex : $[O_3] = 4,0 \text{ mg.l}^{-1}$ pour $TT = 1,5$ et $[O_3] = 40 \text{ mg.l}^{-1}$ pour $TT = 15$). Les conditions opératoires pour le transfert gaz-liquide sont maintenues constantes avec $Q_g = 1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ soit $U_g = 1750 \text{ m.h}^{-1}$ et $\tau_g = 0,23 \text{ s}$, et $Q_l = 0,04 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ soit $U_l = 70 \text{ m.h}^{-1}$ et $\tau_l = 5,92 \text{ s}$. Ce qui représente un rapport U_l/U_g voisin de 0,04. Les résultats obtenus sont rassemblés sur les figures 4 à 6.

Comme l'on observe sur la figure 4, aux conditions hydrodynamiques étudiées ($U_l/U_g = 0,04$), le taux de traitement ($TT = n_{O_3}/n_{NO}$) influe considérablement sur le rendement d'épuration. L'augmentation de la concentration en ozone en phase gazeuse contribue à augmenter la concentration en oxydant dans la solution et donc à accélérer la cinétique d'oxydation des nitrites en nitrates qui va favoriser la dissociation de HNO_2 dissout. Ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en ions nitrates (fig. 5), qui s'accompagne d'une diminution du pH (fig. 6).

Dans nos conditions de travail, les rendements d'épuration deviennent acceptables ($R \geq 90 \%$) pour des taux de traitement très importants ($n_{O_3}/n_{NO} = 15$). De telles valeurs sont inacceptables car elles entraînent une surconsommation d'ozone et génèrent, une pollution secondaire dans le gaz aval (plus de 80 % de l'ozone injecté est retrouvé en sortie). Pour pallier ces problèmes, nous proposons de travailler avec des taux de traitement plus faibles ($n_{O_3}/n_{NO} \leq 4$) et d'augmenter le temps de contact gaz-liquide (τ_g) et/ou (τ_l).

3.2.2. Influence de τ_g

Nous avons examiné l'influence du temps de contact τ_g sur les performances du système. Pour cette série d'essais, ont été fixés un taux de traitement et un débit liquide constants ($TT = 4$ $Q_l = 0,04 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ soit $\tau_l = 5,92 \text{ s}$). Seul le débit gazeux a été modifié (Q_g), ce qui, pour une hauteur z constante ($z = 0,115 \text{ m}$), modifie le temps de contact du gaz au sein du mélangeur (τ_g). Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 7.

Le rendement d'épuration de NO tend vers une limite de 60 % avec l'augmentation du temps de contact gaz-solution (τ_g). Au-delà de

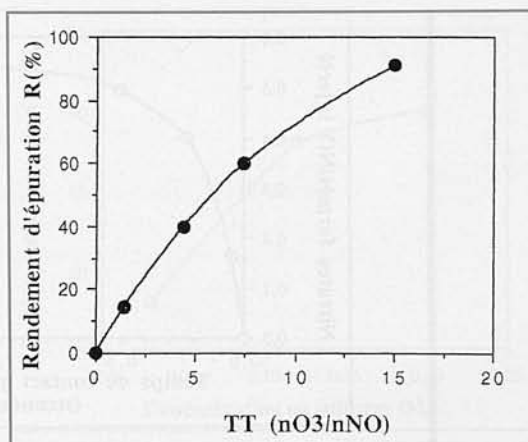


Figure 4.
Evolution du rendement d'épuration en fonction du taux de traitement.
Evolution of the purification yield versus treatment rate.

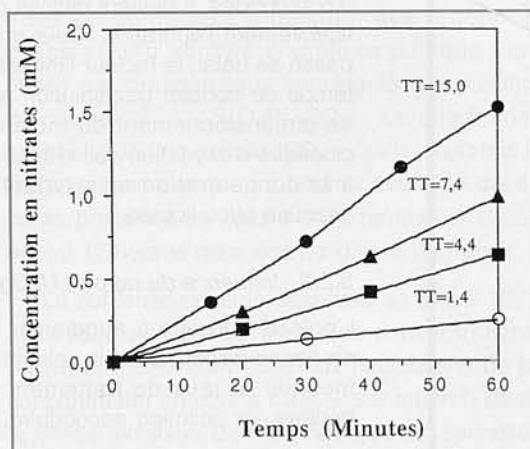


Figure 5.
Suivi des espèces azotées en solution pour différents taux de traitement.
Evolution of nitrogen species in solution for various treatment rates.

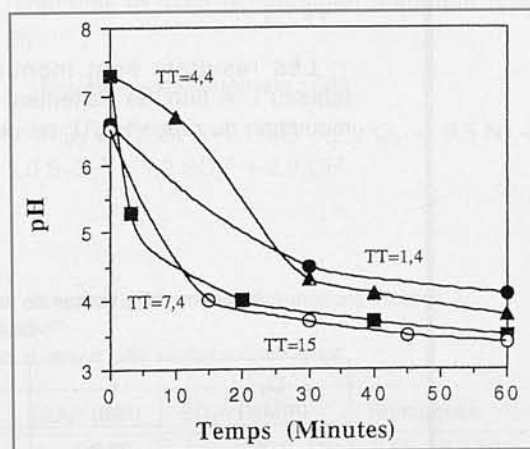


Figure 6.
Evolution du pH pour différents taux de traitement.
pH evolution for various treatment rates.

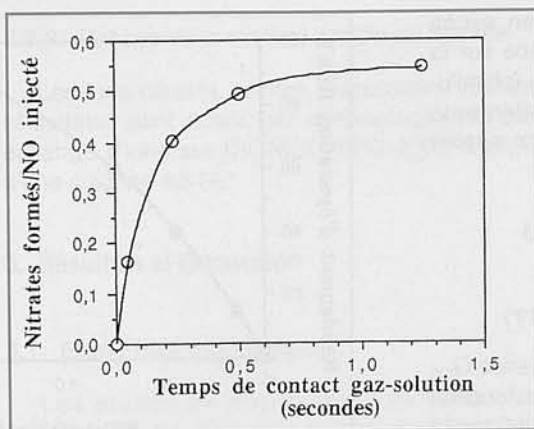


Figure 7.
Représentation graphique de rendement d'épuration en fonction du temps de contact gaz-solution.
Graphical representation of purification yield versus gas-solution contact time.

0,5 secondes, il devient difficile d'améliorer significativement l'épuration. Cela revient à dire que, passé ce délai, le facteur limitant n'est plus lié au temps de contact gaz-solution ni à un problème de dimensionnement du mélangeur, mais à la cinétique d'oxydation des nitrites en nitrates donc à la concentration en oxydant dans la phase gazeuse et/ou liquide.

3.2.3. Influence du rapport U_l/U_g

L'objectif consiste à augmenter la concentration en ozone dissout dans la solution de lavage sans modifier le taux de traitement afin de ne pas générer de pollution secondaire. Pour cela nous envisageons d'augmenter le rapport $\frac{U_l}{U_g}$ en maintenant U_g constant. Différents débits liquides ont été testés. Les conditions opératoires sont inchangées :

- $Q_g = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $\tau_g = 0,23 \text{ s}$
- $Q_l = 0,01 \text{ à } 0,06 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $\tau_l = 3,9 \text{ à } 23,7 \text{ s}$
- $TT \sim 4$

Les résultats sont mentionnés dans le tableau I. A taux de traitement constant, l'augmentation du rapport U_l/U_g ne permet pas d'aug-

menter la concentration en ozone dissout au sein de la solution de lavage. Cela se traduit par des rendements d'épuration constants quels que soient les débits liquides appliqués. Des essais réalisés en circuit ouvert (pour H_2O) n'ont pas montré une amélioration notable du transfert.

3.3. Réduction chimique avec les sulfures

NO_2 faiblement concentré dans l'air peut être efficacement éliminé par réduction à l'état gazeux (N_2), lorsqu'il est mis en contact avec des solutions concentrées de sulfures. L'objectif consiste à montrer qu'avec de très forts débits gazeux donc de très faibles temps de contact ($\tau_g < 1$ seconde) la réaction de réduction est réalisable en maintenant des taux d'épuration supérieurs à 90 %. Pour cela, différents temps de contact gaz-liquide et concentrations initiales en réactif (Na_2S) ont été testés. Les essais ont été menés en mélangeur statique avec le même dispositif expérimental que précédemment (fig. 2) : Oxydation de NO en NO_2 par l'ozone dans un premier mélangeur (MS1) où s'effectue le contact gaz-gaz ($n_{\text{O}_3}/n_{\text{NO}} = 1$ avec $\tau_g = 0,23 \text{ s}$), puis injection à co-courant avec la solution réductrice dans un second mélangeur (MS2) où s'effectue le contact gaz-liquide.

3.3.1. Influence des temps de contact τ_g et τ_l

La concentration initiale en sulfures est maintenue constante avec $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,2 \text{ M}$. Le gaz circule à température et pression ambiantes à co-courant avec la solution en recirculation continue. Les résultats sont représentés sur les tableaux II et III.

La cinétique réactionnelle de transformation du NO_2 en N_2 est si rapide que les rendements demeurent excellents quel que soit le temps de contact appliqué ; ce qui paraît très réaliste du point de vue d'une application industrielle ultérieure. Par conséquent nous choisirons pour la suite de notre étude un débit liquide minimum en veillant à respecter les conditions optimales de fonctionnement ($Q_l = 40 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ pour $Q_g = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Tableau I.
Influence de la vitesse de recirculation de la solution de lavage sur le rendement d'épuration des NO .
Effect of solution circulation rate on the NO purification yield.

Q_l ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	τ_l (s)	$\frac{U_l}{U_g}$	NO injecté (mM)	O_3 dissout (mM)	NO_3^- formés (mM)	R %
0,06	23,7	0,01	~ 1,67	0,030	0,70	42
0,04	11,8	0,02	~ 1,67	0,028	0,77	46
0,02	5,9	0,04	~ 1,67	0,031	0,63	38
0,01	3,9	0,06	~ 1,67	0,030	0,75	45

Tableau II.
Influence du débit de gaz sur le rendement d'épuration
des NO avec $Q_1 = 0,04 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $\tau_1 = 5,92 \text{ s}$.
Effect of gas flow on the NO purification yield
with $Q_1 = 0,04 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $\tau_1 = 5,92 \text{ s}$.

$Q_g(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	$U_g (\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	$\tau_g (\text{s})$	R %
1,0	1 764	0,23	90
0,5	864	0,50	93
0,2	720	1,25	95

Tableau III.
Influence du débit de liquide sur le rendement
d'épuration des NO avec $Q_g = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
soit $\tau_g = 0,23 \text{ s}$.
Effect of liquid flow on the NO purification yield
with $Q_g = 1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ soit $\tau_g = 0,23 \text{ s}$.

$Q_l(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	$U_l (\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$	$\tau_l (\text{s})$	R %
0,01	18	23,7	90
0,02	35	11,8	89
0,04	70	5,9	90
0,06	105	3,9	92

3.3.2. Influence de la concentration initiale en sulfures

Les essais sont réalisés avec 1 litre de solution de sulfure de sodium (Na_2S) à différentes concentrations (0 ; 0,03M ; 0,09M ; 0,12M ; 0,20M). Le pH est maintenu supérieur à 9, par ajout de soude concentrée (6,0 M) afin d'éviter tout dégagement d' H_2S . U_l est fixé à $70 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ et U_g à $1750 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$; ce qui représente un temps de contact τ_g de 0,23 s avec un $U_l/U_g = 0,04$. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8. Nous remarquons qu'une concentration minimale de 0,09 M en sulfures est à respecter si on désire conserver un rendement d'épuration des NO_x acceptable. En dessous de ce seuil une fuite en dioxyde d'azote est observée.

L'analyse des espèces en phase liquide et gazeuse permet d'effectuer des bilans matière ; ces bilans réalisés sur les deux premières heures d'expérience (régime établi) sont mentionnés dans le tableau IV. La réduction du NO_2 en N_2 s'accompagne d'une oxydation des espèces sou-

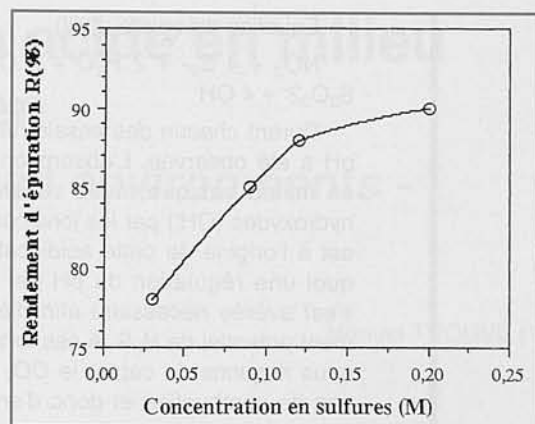


Figure 8.
Evolution du rendement d'épuration du NO en fonction
de la concentration initiale en sulfures.
Evolution of NO purification rate versus initial sulphur
concentration.

frées en solution. L'ensemble des réactions mises en jeu semble complexe puisque l'on passe par presque tous les degrés d'oxydation du soufre : $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$. Le degré final sera celui de l'ion sulfate (SO_4^{2-} : +VI) ; toutefois il faudra attendre plusieurs heures avant de déceler sa présence en solution. Ce temps est supérieur à 17 heures dans nos conditions de travail.

La surconsommation observée en réactif (S^{2-}) au niveau des essais avec des concentrations 0,09M et 0,12M sont dues aux fluctuations de la concentration en ozone ($\Delta\text{O}_3 = \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) dans la phase gazeuse. Ce paramètre sera à surveiller dans le cadre d'une amélioration industrielle. Nous admettrons que, dans nos conditions opératoires, la consommation en réactif oscille entre 3,2 et 6,3 moles de sulfures pour une mole de dioxyde d'azote. L'équation bilan (vii) obtenue pour l'essai à 0,20M en Na_2S est celle qui se rapproche le plus de l'équation théorique (viii) [3] :

Equation expérimentale : (vii)

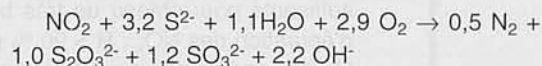
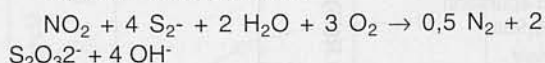


Tableau IV.
Bilans matière effectués sur les deux premières heures d'essais à différentes concentrations initiales
en sulfure de sodium.

Mass balance realized after 2 hours operating tests at various initial sulphur concentrations.

$\text{Na}_2\text{S} (\text{M})$	$\text{NO}_2 (\text{mM})$	$\text{S}^{2-} (\text{mM})$	$\text{SO}_3^{2-} (\text{mM})$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{mM})$	$\text{SO}_4^{2-} (\text{mM})$	Remarques
0,03	- 2,52	- 7,00	+ 0,59	+ 1,09	0,00	Bilan S bouclé à 60 %
0,09	-2,78	-18,00	+ 4,12	+ 5,60	0,00	Bilan S bouclé à 85 %
0,12	- 2,88	- 18,20	+ 4,60	+ 6,70	0,00	Bilan S bouclé à 99 %
0,20	-2,87	- 9,40	+ 3,50	+ 2,77	0,00	Bilan S bouclé à 96 %

Equation théorique : (viii)



Durant chacun des essais, une diminution du pH a été observée. L'absorption du CO_2 de l'air en milieu basique, avec substitution des ions hydroxydes (OH^-) par les ions carbonates (CO_3^{2-}), est à l'origine de cette acidification. C'est pourquoi une régulation du pH par ajout de soude s'est avérée nécessaire afin d'éviter le dégagement potentiel de H_2S . A ces fortes valeurs de pH, nous risquons de capter le CO_2 présent dans le gaz de combustion et donc d'entraîner une surconsommation de soude ; ce qui aura également pour effet de diminuer le pH et d'engendrer des risques de pollution secondaire. Une préétape de lavage alcalin à la soude sera certainement à envisager dans le cadre d'une application industrielle.

4. Conclusion

Nous avons proposé et étudié un procédé physico-chimique de traitement d'un flux gazeux peu chargé en NO_x avec d'importantes vitesses de passage impliquant nécessairement des faibles temps de contact entre les phases gazeuse et liquide. Il repose sur deux étapes :

- La préoxydation de NO en NO_2 par l'ozone en phase gazeuse ;
- L'accélération du transfert par réduction avec les sulfures en phase liquide.

Les deux mécanismes chimiques appliqués possèdent des cinétiques réactionnelles très importantes, ce qui permet de travailler avec des temps de contact très faibles : $\tau_g = 0,23$ s. Cette très importante réactivité des sulfures avec le dioxyde d'azote reste compatible avec l'épuration de polluants dilués dans l'air puisque S_2^{2-} réagit très faiblement avec O_2 . Cela se traduit par des consommations en réactifs relativement faibles. L'utilisation de mélangeurs statiques permet un excellent contact entre les deux phases. Une faible hauteur de garnissage ($z = 0,115$ m) est suffisante pour obtenir de très bons rendements d'épuration des NO_x : $R > 90$ % pour $\tau_g < 0,23$ s. Un tel paramètre sera très important en vue d'une applicabilité ultérieure.

5. Références bibliographiques

- [1] DUMON R. Les oxydes d'azote, polluants de l'avenir, Masson et Cie, 1972.
- [2] LYON R.K. Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using ammonia, US Patent, applied n° 3, 900, 554, 1975.
- [3] SENJO T., et KOBAYASHI T. Progress for removing nitrogen oxide from waste gas, US Patent, applied n° 645, 350, 1975.
- [4] LEWIS H. W. Nitrogen oxides removal, Pollution Technology Review, 1975.
- [5] HIRAI H., WADA K., KOMIYAMA M. Active carbon supported aluminium copper(1) chloride as solid carbon monoxide adsorbent, Bull. chem. Soc. Jpn., 59, 1986, 1043.
- [6] KANEKO K., OZEKI S., INOUE K. Dynamic NO absorption characteristics of iron-treated activated carbon fibers, Atmospheric Environment, 21 (9), 1987, 2053-2055.
- [7] PECULIER M.F. Epuration d'un gaz de combustion faiblement concentré en NO, émis à fort débit - D.E.A. - Rennes, France, 1992.
- [8] PERRY R.H. Chemical Engineering, 6th Edition, ROBERT H. PERRY & DOW GREEN - GRAW - HILL Book Company, 1984.
- [9] LOCKHART R.W. et MARTINELLI R.C. Chemical Engineering Progress, 45 (1), 1949, 39-48.
- [10] CHAGNOT E. Possibilités de traitements curatifs des émissions de gaz de combustion à faibles concentrations et forts débits. Thèse, Rennes, France, 1994.
- [11] SÜTZER, Documentation technique, 1993.
- [12] GREIVELDINGER J. et ROGEAUX F. Utilisation des mélangeurs statiques pour l'injection d'ozone dans le traitement des eaux. Projet intégrée CGE, Ecole Centrale de Paris, 1992.
- [13] MARTIN N. Etude de l'application de l'ozone en traitement des eaux. Stratégie de qualification de cuve industrielles. Emploi de mélangeurs statiques. Thèse, Rennes, France, 1992.

Mots-clés

Oxydes d'azote, ozone, mélangeurs statiques, sulfures.

Key-words

Nitrogen oxide, ozone, static mixer, sulfurs.