

Procédé d'épuration de gaz contenant des COV soufrés par lavage à l'huile et oxydation à l'ozone des polluants absorbés

A process of cleaning gases containing organic sulfur compounds (VOCs) by silicon oil scrubbing and ozone oxidation of absorbed pollutants

Amaury DE GUARDIA (*), Abdelkrim BOUZAZA (*), Guy MARTIN (*), Alain LAPLANCHE (*)

RÉSUMÉ

Un procédé d'épuration de gaz chargés en composés organiques volatils est testé sur pilote semi-industriel. Le débit de gaz à traiter est de 90 à 210 m³/h et les COV sont des organo-soufrés : méthylmercaptop et diméthyl-disulfure. Les polluants sont transférés dans une huile de silicone puis oxydés à l'ozone et les oxydes sont extraits en phase aqueuse. L'huile est alors recyclée en absorption.

Le pilote est constitué d'un éjecteur pour le transfert des polluants au solvant et de mélangeurs statiques pour le transfert de l'ozone.

La solubilité élevée des polluants dans l'huile et leur oxydabilité à l'ozone expliquent les rendements d'épuration élevés obtenus. Le suivi de la composition de l'huile montre qu'il n'y a pas d'accumulation d'espèces soufrées et le bilan en soufre est vérifié.

ABSTRACT

A process of cleaning gases containing VOCs was tested on a larged-scale pilot plant. The gas for treatment flows at a rate between 90 and 210 m³/h and the VOCs are the organic sulfur compounds which are methanethiol and dimethyldisulfide. The pollutants are first tranfered into a silicon oil and then oxidised by ozone. The oxides are extracted in an aqueous phase till the silicon oil is re-used in absorption. The transfer of the pollutants is executed in an ejector and that of the ozone in static mixers.

The high solubility of the pollutants in the silicon oil and their oxidability to ozone are responsible for the high scavenging rates obtained. There is no sulfur compound accumulation in the oil and the sulfur mass balance is also carried out.

Introduction

Les composés organiques volatils et les oxydes d'azote sont les précurseurs majeurs de la formation de l'ozone troposphérique responsable de la pollution photochimique des pays industrialisés. Hormis les transports, l'industrie est à l'origine de l'essentiel des émissions de COV. De nombreuses activités, très différentes tant de par leurs natures que la dimension de leurs infrastructures, sont concernées.

Les composés organo-soufrés tels que les mercaptans, sulfures et disulfures, font partie des COV visés par l'arrêté du 1^{er} mars 1993 découlant des

directives établies au sein de l'Union Européenne et leur concentration, dans les effluents gazeux de débits supérieurs à 5 000m³/h doit être inférieure à 20 mg/m³.

Les stations d'épuration, les unités de traitement de déchets tels que les ordures ménagères, les déjections animales, les résidus d'abattages, les industries agroalimentaires, papetières, chimiques et pétrochimiques sont également préoccupées par leurs rejets de ces polluants, notamment en raison des nuisances olfactives qu'ils engendrent.

La faible solubilité en phase aqueuse des organo-soufrés rend difficile le traitement des gaz les contenant. Ainsi de nombreux procédés mettent en oeuvre leur absorption en phase organique. La régénération de l'absorbant se fait alors par voie physique, désorption thermique ou détente fractionnée, LANDECK H. [1], GEISTHARDT K. [2], ou par voie chimique par oxydation en phase aqueuse

(*) Laboratoire CNGE - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, avenue du Général Leclerc 35700 Rennes Beaulieu, France. Tél. : 02 99 87 13 52 - Fax : 02 99 87 13 99.

des polluants, BECKER H. [3], DESGRANCHAMPS G. [4].

Le procédé étudié consiste en le transfert des organo-soufrés dans un solvant organique puis en la régénération du solvant par oxydation à l'ozone, in situ, des polluants dissous. Les oxydes sont ensuite extraits par décantation ou par transfert en solution aqueuse. L'absorbant utilisé est une huile de silicone. Les huiles de silicone satisfont en effet le cahier des charges imposé par leur usage en tant que solvant de transfert, DE GUARDIA A. [5].

L'épuration en continu, selon ce procédé, de gaz chargés en organo-soufrés a été mise en oeuvre sur pilotes de laboratoires. Différents outils de transfert et différentes configurations de pilotes ont été testées, DE GUARDIA A. [6]. Les performances d'épuration sont satisfaisantes et ont conduit au dimensionnement d'un pilote semi-industriel de traitement de 90 à 210 m³/h de gaz.

Les essais sur ce pilote semi-industriel ont pour objectifs la confirmation des performances d'épu-

ration obtenues au laboratoire, le contrôle de l'accumulation des espèces soufrées dans le solvant et l'obtention d'un état stationnaire de fonctionnement. Le transfert des polluants a été modélisé et les rendements de transfert expérimentaux ont été comparés aux rendements théoriques. Le suivi des concentrations des espèces soufrées dans l'huile a permis de retrouver les cinétiques d'oxydation mesurées en discontinu, DE GUARDIA A. [5]. Outre l'efficacité des étapes d'absorption et d'oxydation, celle de l'étape d'extraction a été également contrôlée et le bilan en soufre a été vérifié.

1. Matériel et méthode

1.1. Description du pilote et des conditions expérimentales

Un schéma du pilote et ses dimensions sont donnés figure 1.

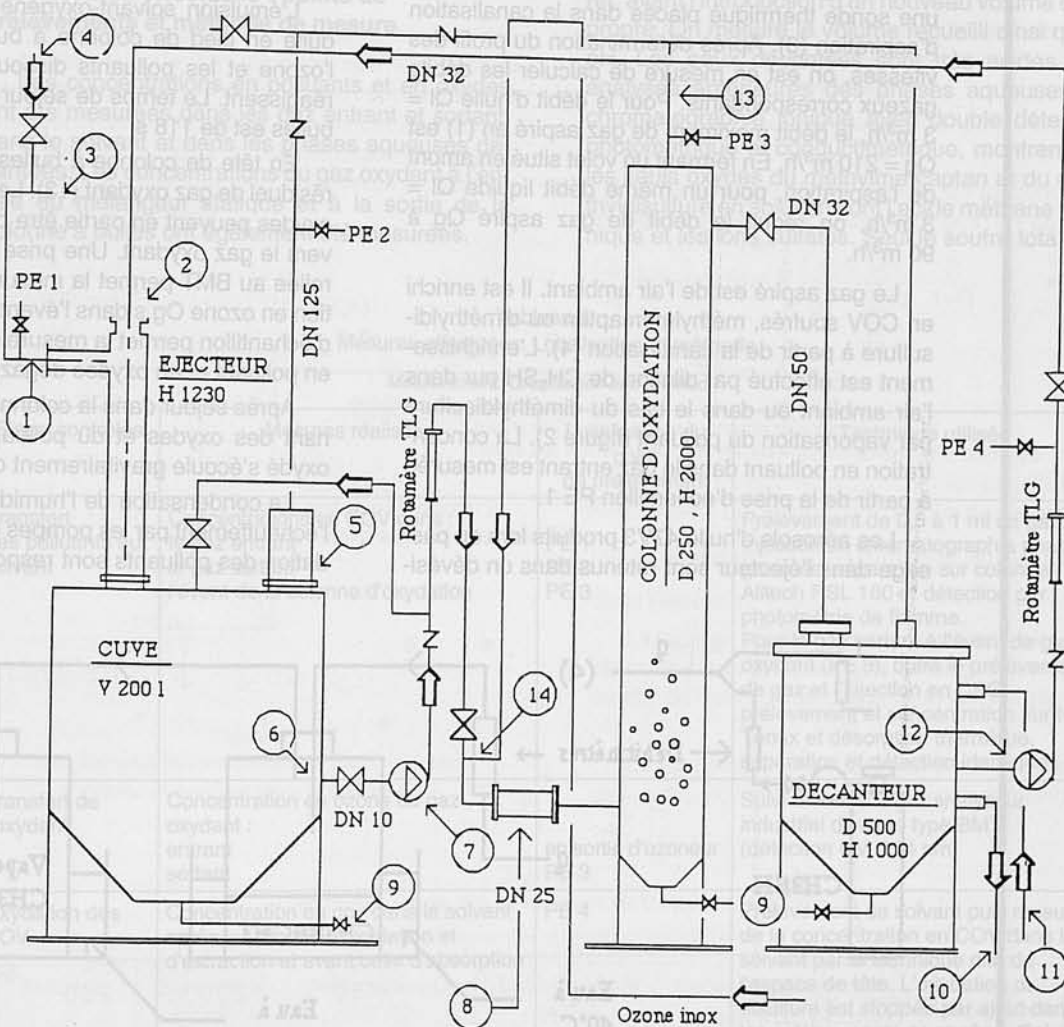


Figure 1.
Schéma et dimensions du pilote
Schematic Diagram of Experimental Setup.

Le solvant de transfert utilisé est une huile de silicone 47v3 dont les caractéristiques figurent dans le tableau 1. Son volume total dans le pilote est d'environ 350 l. La même huile sert pour tous les essais et des apports périodiques d'environ 20 l sont effectués pour compenser les diminutions du volume total liées aux fuites et aux prélèvements pour les analyses.

Tableau 1.
Caractéristiques de l'huile 47v3
Oil's Characteristics

Viscosité à 25 °C (mm ² /s)	Densité à 25 °C	Point d'éclair (°C)	Chaleur spécifique (Joule/g.°C)
3	0,89	75	1,97

Le transfert des polluants est effectué dans un éjecteur. Le débit d'huile 47V3 dans l'éjecteur est constant, $Q_l = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, mesuré par un rotamètre TLG-Trailgaz. La vitesse du gaz est mesurée par une sonde thermique placée dans la canalisation d'aspiration (3). Après détermination du profil des vitesses, on est en mesure de calculer les débits gazeux correspondants. Pour le débit d'huile $Q_l = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, le débit maximum de gaz aspiré en (1) est $Q_g = 210 \text{ m}^3/\text{h}$. En fermant un volet situé en amont de l'aspiration, pour un même débit liquide $Q_l = 3 \text{ m}^3/\text{h}$, on réduit le débit de gaz aspiré Q_g à $90 \text{ m}^3/\text{h}$.

Le gaz aspiré est de l'air ambiant. Il est enrichi en COV soufrés, méthylmercaptopur ou diméthylsulfure à partir de la canalisation (4). L'enrichissement est effectué par dilution de CH_3SH pur dans l'air ambiant ou dans le cas du diméthylsulfure par vaporisation du polluant (figure 2). La concentration en polluant dans le gaz entrant est mesurée à partir de la prise d'échantillon PE 1.

Les aérosols d'huile 47V3 produits lors du passage dans l'éjecteur sont retenus dans un dévési-

culeur (5) constitué de toiles plastiques tissées. La concentration en polluant dans le gaz sortant est contrôlée en aval du dévésiculateur en PE 2.

Le solvant chargé en polluant est aspiré en (6) par la pompe (7) avec le même débit $Q_l = 3 \text{ m}^3/\text{h}$ mesuré par un second rotamètre TLG. En (14) le gaz oxydant est introduit dans le solvant, le mélange est entraîné vers le mélangeur statique (8) où s'effectue le transfert de l'ozone dans l'huile.

Le gaz oxydant est un mélange oxygène-ozone produit dans un ozoneur Trailgaz type OC2 à partir d'oxygène. Le débit q_{O} et la concentration du gaz oxydant $O_{g,e}$ sont mesurés en sortie d'ozoneur à l'aide d'un débitmètre étalonné pour O_2 et d'un analyseur industriel d'ozone de type BMT. L'ozone y est dosé par absorption à 254 nm.

L'ozone est apporté en large excès par rapport au nombre de moles de polluant soufré à éliminer de la phase gazeuse.

Le mélangeur statique (8) est composé de deux éléments Sülzer, la vitesse du liquide dans le mélangeur est d'environ 1,3 m/s.

L'émulsion solvant-oxygène est ensuite introduite en pied de colonne à bulles dans laquelle l'ozone et les polluants dissous dans le solvant réagissent. Le temps de séjour dans la colonne à bulles est de 118 s.

En tête de colonne à bulles s'échappe l'évent résiduel de gaz oxydant (13). Les polluants et leurs oxydes peuvent en partie être dégazés du solvant vers le gaz oxydant. Une prise d'échantillon PE 3 reliée au BMT permet la mesure de la concentration en ozone $O_{g,s}$ dans l'évent. Cette même prise d'échantillon permet la mesure des concentrations en polluant et en oxydes dégazés du solvant.

Après séjour dans la colonne, le solvant contenant des oxydes et du polluant n'ayant pas été oxydé s'écoule gravitairement dans le décanteur.

La condensation de l'humidité du gaz à traiter, l'échauffement par les pompes et la réaction d'oxydation des polluants sont responsables d'une élé-

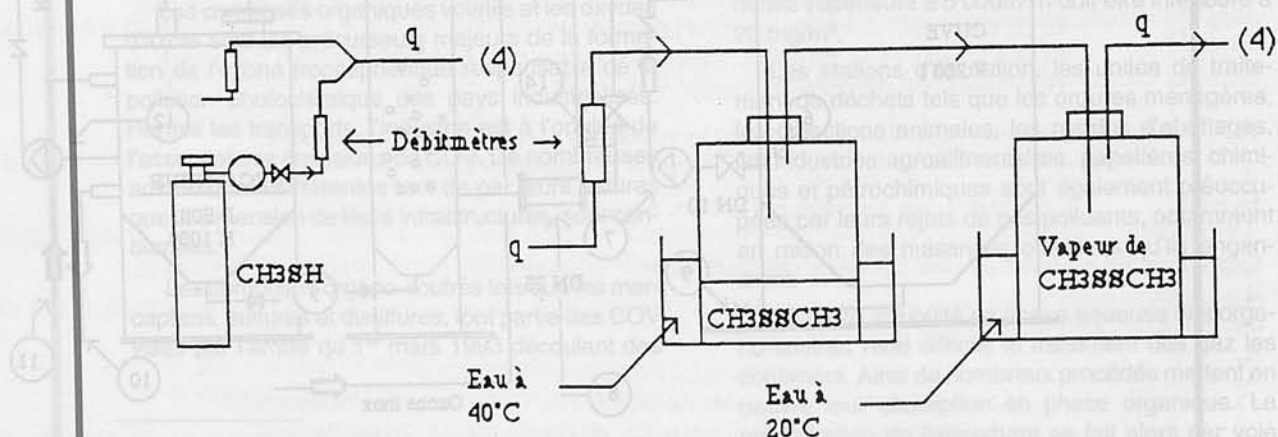


Figure 2.
Modes d'enrichissement en COV du gaz à traiter
Polluted inlet gas' synthesis

vation de température de l'huile 47V3. Un serpent de refroidissement a été installé dans le décanteur, il est alimenté en (10) par de l'eau à environ 14 °C. L'eau ressort en (11) à environ 15 °C.

Dans le décanteur, une partie des composés d'oxydation formés sont extraits par transfert en phase aqueuse. L'eau a deux origines : soit elle provient de la condensation de l'humidité du gaz à traiter soit elle est apportée en début de manipulation sous la forme d'un volume connu de 4 l introduit dans le décanteur.

En sortie de décanteur, le solvant est aspiré par (12) et recyclé en absorption en tête d'éjecteur (2). Une prise d'échantillon PE 4 permet le contrôle de sa composition avant l'étape d'absorption.

Le pilote a fonctionné une centaine d'heures. Un essai dure environ 10 heures, le pilote est ensuite à l'arrêt pendant 12 heures. 2 heures avant le début de la manipulation suivante, on vidange les phases aqueuses décantées dans la cuve, dans la colonne et dans le décanteur (9).

1.2. Mesures effectuées : points de prélèvements et méthode de mesure

Les concentrations en polluants et en oxydes ont été mesurées dans les gaz entrant et sortant, dans le solvant et dans les phases aqueuses décantées. Les concentrations du gaz oxydant à l'entrée du mélangeur statique et à la sortie de la colonne à bulles ont également été mesurées.

Le tableau 2 rassemble les mesures effectuées en fonction de l'étape du procédé contrôlée, les techniques de prélèvements et d'analyses utilisées. La localisation des points de prélèvement est indiquée sur la figure 1.

Le suivi de l'enrichissement du solvant en polluants soufrés et en oxydes est réalisé en prélevant de l'huile en PE 4 (figure 1) en amont de l'étape d'absorption et en aval des étapes d'oxydation et d'extraction des oxydes.

Le soufre total est dosé par fluorescence X. Pour le dosage du disulfure dans le solvant, on introduit du styrène dans l'échantillon de solvant prélevé. Le styrène, dont la constante d'oxydation à l'ozone est en phase aqueuse $k = 3.10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, HOIGNÉ J. [7], consomme instantanément l'oxydant et stoppe ainsi l'oxydation du diméthylsulfure. La modification de la matrice liquide par addition de styrène ne perturbe pas le dosage par la technique dite de l'espace de tête.

La phase aqueuse n'est vidangée qu'au début de l'essai suivant, après au moins 12 heures d'arrêt, avant l'introduction d'un nouveau volume d'eau propre. On mesure le volume recueilli ainsi que le pH. Les eaux décantées sont très acides. Des analyses antérieures des phases aqueuses par chromatographie ionique avec double détection, photométrie et conductimétrie, montrent que les seuls oxydes du méthylmercaptop et du diméthylsulfure en solution sont l'acide méthane sulfonique et les ions sulfates. Seul le soufre total sera

Tableau 2.
Mesures effectuées. Localisation et méthode

Measurement. Localisation and method

Etape contrôlée	Mesures réalisées	Localisation du point de prélèvement	Technique utilisée
Transfert des polluants au solvant	Concentrations en COV dans : le gaz entrant le gaz sortant l'évent de la colonne d'oxydation	PE 1 PE 2 PE 3	Prélèvement de 0,5 à 1 ml de gaz. Injection en chromatographie phase gazeuse, séparation sur colonne Alltech RSL 160 et détection par photométrie de flamme. Pour le gaz sortant à l'évent de gaz oxydant (PE 3), outre le prélèvement de gaz et l'injection en CPG, prélèvement et concentration sur tube Tenax et désorption thermique, séparation et détection identiques.
Transfert de l'oxydant	Concentration en ozone du gaz oxydant : entrant sortant	en sortie d'ozoneur PE 3	Suivi en continu par analyseur industriel d'ozone type BMT (détection UV 254 nm)
Oxydation des COV	Concentration en cov dans le solvant après les étapes d'oxydation et d'extraction et avant celle d'absorption	PE 4	Prélèvement de solvant puis mesure de la concentration en COV dans le solvant par la technique dite de l'espace de tête. L'oxydation du disulfure est stoppée par ajout dans les prélèvements de styrène. Celui-ci consomme rapidement O_3
Extraction des oxydes formés	Soufre total dans les phases organique et aqueuse	PE 4 - (9)	Le soufre est dosé par fluorescence X

dès lors dosé en phase aqueuse. La très faible solubilité des polluants non oxydés en phase aqueuse, qui plus est à pH acide, nous permet de négliger leurs concentrations dans les eaux décan-tées.

2. Résultats et discussion

2.1. Absorption au niveau de l'éjecteur

Conditions opératoires

15 essais d'épuration en continu, durant chacun une dizaine d'heures, ont été réalisés. Pour chaque essai, les concentrations en polluant sont mesurées périodiquement dans le gaz en entrée d'éjecteur et en sortie d'éjecteur. Ces concentrations sont ainsi représentées figure 3 pour l'un des essais réalisés avec le diméthylsulfure (essai n° 3).

Le taux de transfert des polluants vers le solvant dépend de la concentration et du débit du gaz entrant dans l'éjecteur ainsi que de la concentra-tion en polluant et en oxydant dans l'huile de l'éjec-

teur (équation 1). Partant des hypothèses, vérifiées ultérieurement, que les concentrations en oxydant et en polluant dans le solvant en entrée d'éjecteur sont faibles, leurs incidences sur le taux de trans-fert sont faibles. Nous sommes dès lors dans les conditions de transfert en circuit ouvert et on définit

le rendement de transfert $R = \frac{S_{g,e} - S_{g,s}}{S_{g,e}}$ avec

$S_{g,e}$ et $S_{g,s}$ la concentration en polluant respecti-vement dans le gaz entrant et sortant. Lorsque les concentrations en polluant dans le gaz entrant et dans le gaz sortant sont stables, on est en régime permanent. La représentation de la figure 3 ayant été réalisée pour chacun des 15 essais, on déter-mine R en fonction de la concentration dans le gaz entrant et du débit de gaz traité. L'ensemble des essais permet de représenter (figure 4) les rende-ments de transfert en fonction de Q_g et de $S_{g,e}$.

Remarque : Sur la figure 4 ne sont représen-tées pour le diméthylsulfure que les limites de concentrations avec lesquelles nous avons tra-vailé, à l'intérieur de ces limites plusieurs teneurs ont été validées.

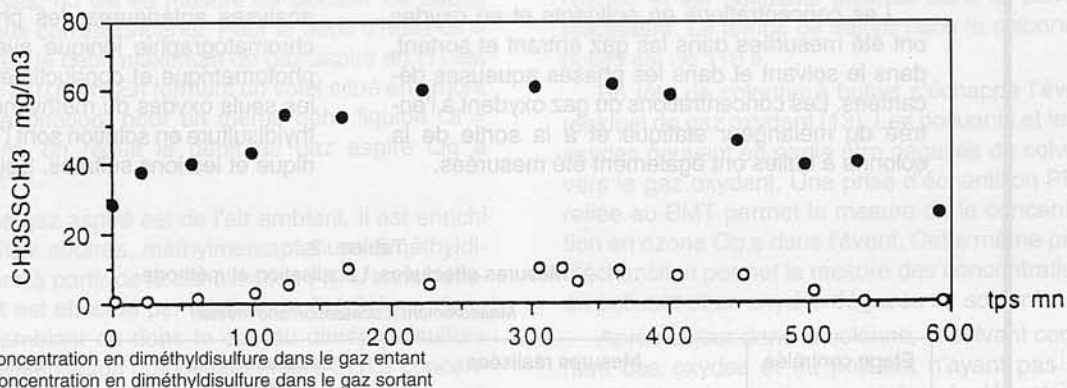


Figure 3.

Exemple d'épuration du gaz
Inlet and outlet gas concentration vs time

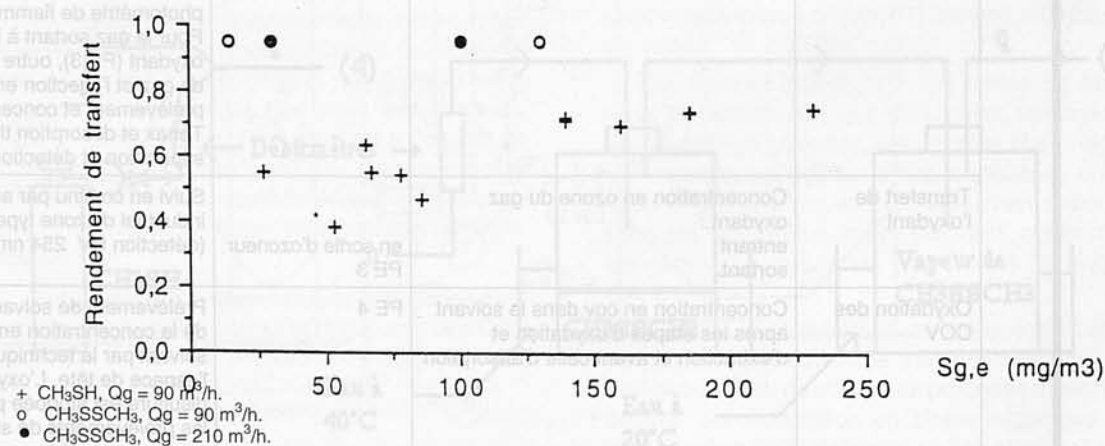


Figure 4.

Rendement de transfert lors de l'épuration de gaz chargés en méthylmercaptan et en diméthylsulfure
Transfer rates for gases containing methanethiol and dimethylsulfide

Rendements de transfert

La figure 4 montre que dans les conditions de l'expérience le rendement de transfert du diméthyl-disulfure est indépendant de sa concentration dans le gaz entrant ainsi que du débit de gaz traité. Ce rendement est supérieur à 95 %.

Concernant le méthylmercaptop, les rendements de transfert sont plus faibles et dépendent de la concentration en polluant dans le gaz. Pour $S_{g,e}$ supérieure à 120 mg/m³, R est au maximum de l'ordre de 70 à 75 %. Entre 25 et 80 mg/m³, R varie de 40 à 63 %.

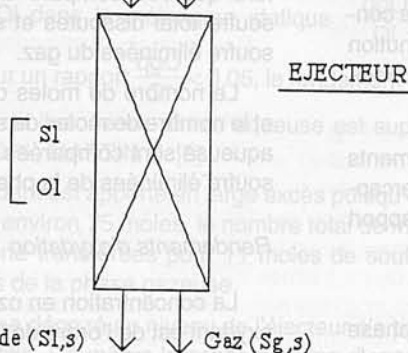
Modélisation du transfert

Dans l'éjecteur, le gaz et le liquide circulent à co-courant (figure 5).

Soient SI_e et SI_s les concentrations en polluant dans le solvant en entrée et en sortie d'éjecteur, SI et OI les concentrations moyennes respectives en polluant et en oxydant dans le solvant au sein de l'éjecteur.

Soit k la constante d'oxydation à l'ozone des polluants dissous. On suppose que la cinétique d'oxydation à l'ozone des polluants dissous est du premier ordre par rapport à l'oxydant et au polluant, HOIGNÉ J. [7]. Soit V le volume de contact gaz-liquide dans l'éjecteur, xV représente la fraction liquide dans l'éjecteur.

Liquide (SI_e) Gaz ($S_{g,e}$)



Liquide (SI_s) Gaz ($S_{g,s}$)

Figure 5.

Ecoulements et concentrations dans l'éjecteur

Flows and concentrations in the ejector

Le bilan massique du transfert gaz-liquide dans l'éjecteur s'écrit :

$$Ql \cdot (SI_s - SI_e) = Qg \cdot (S_{g,e} - S_{g,s}) - k \cdot OI \cdot SI \cdot x \cdot V \quad (1)$$

$k \cdot OI \cdot SI \cdot x \cdot V$ représente la consommation de polluant dans l'éjecteur par oxydation avec l'ozone dissous. xV ainsi que les profils de SI et OI sont inconnus. En négligeant en première approximation $k \cdot OI \cdot SI \cdot x \cdot V$ et en supposant qu'il n'y a pas de polluant dans l'huile en entrée d'éjecteur, $SI_e = 0$, (1) devient :

$$Qg \cdot (S_{g,e} - S_{g,s}) = Ql \cdot SI_s \quad (2)$$

Le transfert est optimum pour un rapport $\frac{Ql}{Qg}$ min tel que la concentration en polluant dans l'huile soit celle de l'équilibre gaz-liquide $SI_s = SI^*$.

Soit $pS_{g,s}$ la pression partielle correspondant à la concentration en polluant $S_{g,s}$,

$$pS_{g,s} = Po \cdot \frac{S_{g,s}}{S_{gs} + \frac{1190}{29}} = Po \cdot S_{g,s} \cdot \frac{1190}{29}$$

1 190 g/m³ est la masse volumique de l'air à 0 °C, 29 g/mol est la masse molaire de l'air, Po est la pression totale, $Po = 1$ atm.

Etant à co-courant gaz-liquide, $pS_{g,s} = H \cdot SI^*$ à l'équilibre (fig. 5).

En remplaçant dans (2) $S_{g,e}$ en fonction de R et $S_{g,s}$, puis $S_{g,s}$ en fonction de SI_s^* on obtient :

$$\frac{Ql}{Qg} \min (\text{vol/vol}) = \frac{1190}{29} \cdot \frac{H}{Po} \cdot \frac{R}{1-R} \quad (3)$$

$$R = \frac{1}{1 + \frac{1190}{29} \cdot \frac{H}{Po} \cdot \frac{Qg}{Ql}} \quad (4)$$

La relation (4) permet de calculer les rendements de transfert maximum qu'il est possible d'atteindre pour un polluant en fonction de sa solubilité dans l'absorbant mis en œuvre et du rapport $\frac{Ql}{Qg}$ dans l'éjecteur.

Le tableau 3 donne les rendements de transfert obtenus expérimentalement ainsi que les rendements de transfert maximum calculés à partir de (4).

La modélisation montre que pour chacun des polluants, les rendements de transfert maximums

Tableau 3.
Calculs théoriques des rendements de transfert maximums
Theoretical calculations of maximum transfer rates

Polluant	Solubilité H (atm.M ⁻¹)	Débit gazeux Qg (m ³ /h)	Débit liquide Ql (m ³ /h)	Rendement théorique maximum	Rendement expérimental maximum
CH ₃ SH	0,23	89	3	0,78	0,75

obtenus expérimentalement sont proches des rendements de transfert maximums obtenus à partir des calculs théoriques.

Ainsi pour augmenter le transfert du méthylmercaptop, moins soluble dans l'huile que le diméthyl-disulfure, il est nécessaire d'augmenter le rapport $\frac{Q_l}{Q_g}$ dans l'éjecteur. Pour épurer à 90 % 89 m³/h de gaz chargé en méthylmercaptop il faut un débit liquide $Q_l \text{ min} = 7,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

Toutefois la relation (4) n'explique pas la décroissance du rendement de transfert du méthylmercaptop lorsque celui-ci est en concentration inférieure à 80 mg/m³ dans le gaz entrant.

Le transfert côté gaz s'écrit aussi :

$$Q_g \cdot (S_{g,e} - S_{g,s}) = K_l \cdot a \cdot E \cdot V \cdot (S_l^* - S_l) \quad (5)$$

$K_l \cdot a$ est le coefficient de transfert global, E est l'accélération du transfert liée à la réaction d'oxydation des polluants dans l'éjecteur, $S_l^* - S_l$ est le gradient de transfert, on prend par hypothèse :

$$S_l^* - S_l = \frac{(S_{l,e^*} - S_{l,e}) - (S_{l,s^*} - S_{l,s})}{\ln \frac{S_{l,e^*} - S_{l,e}}{S_{l,s^*} - S_{l,s}}}$$

S_{l,e^*} et S_{l,s^*} sont les concentrations en polluant dans le solvant à l'équilibre gaz-liquide en entrée et en sortie d'éjecteur. Pour des écoulements à co-courant : $pS_{g,e} = H \cdot S_{l,e^*}$ et $pS_{g,s} = H \cdot S_{l,s^*}$.

Ainsi la diminution du rendement de transfert du méthylmercaptop lorsque celui-ci est en faible concentration dans le gaz s'explique par la diminution du gradient de transfert $S_l^* - S_l$ dans ces conditions.

La relation (4) permet le calcul des rendements de transfert en phase aqueuse du méthylmercaptop et du diméthyl-disulfure pour le même rapport $\frac{Q_l}{Q_g}$ dans l'éjecteur (tableau 4).

Les polluants sont moins solubles en phase aqueuse que dans l'huile et les rendements de transfert en phase aqueuse sont donc inférieurs aux rendements de transfert dans l'huile.

2.2. Oxydation par l'ozone

Nous ne présentons ici que les résultats obtenus lors de l'étude de l'épuration d'un gaz chargé en diméthyl-disulfure.

Conditions opératoires

L'oxydant est apporté en excès sous forme gazeuse. Le débit de gaz oxydant est de l'ordre de 0,5 m³/h et sa concentration en ozone est proche de 50 g/m³. La mesure de la concentration en ozone dans l'évent de gaz oxydant permet le calcul du rendement de transfert de l'ozone au solvant.

La mesure des concentrations en polluant et en oxydes dans l'évent permet d'évaluer le dégazage des soufrés.

Les concentrations en polluant et en oxydes dans l'huile sont déterminées à partir des prélèvements périodiques effectués et les efficacités des étapes d'oxydation du polluant et d'extraction des oxydes en sont déduites. Le dosage du soufre total dans les phases aqueuses décantées complète l'étude. Les techniques de prélèvements et d'analyses ont été explicitées dans le tableau 2.

A partir des représentations des concentrations en diméthyl-disulfure dans le gaz entrant et dans le gaz sortant, on calcule le nombre de moles de soufre total éliminées de la phase gazeuse au cours d'un essai (tableau 5).

A partir des concentrations en disulfure dans le solvant (tableau 5), on calcule le nombre de moles de soufre dissoutes sous la forme de diméthyl-disulfure que l'on compare au nombre de moles de soufre total dissoutes et au nombre de moles de soufre éliminées du gaz.

Le nombre de moles de soufre total dissoutes et le nombre de moles de soufre extraites en phase aqueuse sont comparées au nombre de moles de soufre éliminées de la phase gazeuse.

Rendements d'oxydation

La concentration en ozone dans l'évent de gaz oxydant est de l'ordre de 3 g/m³. Le rendement de transfert de l'ozone est donc proche de 95 %. L'efficacité du transfert s'explique notamment par le rapport du débit de gaz oxydant q_{gO} au débit de

Tableau 4.
Rendements de transfert dans l'huile et en phase aqueuse
Transfer rates in the oil and water

Polluant	Solubilité H dans l'eau (atm.M ⁻¹)	Débit gazeux Q_g (m ³ /h)	Débit liquide Q_l (m ³ /h)	Rendement maximum dans l'huile	Rendement maximum en phase aqueuse
CH ₃ SH	3,0	89	3	0,78	0,21
CH ₃ SSCH ₃	1,1	89 209	3 3	0,99 0,97	0,43 0,24

Tableau 5.
Bilan matière en soufre
Sulfur material balance

Essai n°	Prélèvement n°	Moles de S éliminées de la φ gazeuse (Ng)	Concentration en CH ₃ SSCH ₃ dans la φ organique (mg/l)	Moles de S dans la φ organique sous la forme CH ₃ SSCH ₃ (mg/l)	Soufre total dans la φ organique (mg/l)	Nombre total de moles de soufre dissoutes dans la φ organique (Norg)	Volume de la phase aqueuse décantée 12 heures après la fin de l'essai (l)	Moles de S extraites en φ aqueuse (Naq)	Norg + Naq Ng
1	1	0	< 0	0	10	0,1	5,58	1,346	0,82
	2		3,57	0,024					
	3	0,927	3,64	0,024	35	0,35			
	4		4,52	0,030					
	5	1,047 1,146	4,31	0,030	35	0,35			
2	6	0	2,92	0,020	25	0,25	5,26	1,294	0,62
	7		3,94	0,026					
	8	1,723	4,41	0,030	25	0,25			
	9		4,79	0,032					
	10	0,839	5,80	0,040	30	0,30			
3	11	0	3,45	0,024	20	0,20	4,96	1,306	0,92
	12		4,58	0,032					
	13	1,255	5,46	0,038	30	0,30			
	14		2,80	0,018					
	15	0,659	2	0,014	45	0,45			
4	16	0	2	0,014	25	0,25	5,09	1,565	0,88
	17		4,09	0,028					
	18	1,427	5,91	0,040	50	0,50			
	19	0,798	6,43	0,044	40	0,40			
5	20	0	5,78	0,040	40	0,40	5,03	1,178	0,88
	21		3,74	0,026					
	22	1,625	4,00	0,028	35	0,35			
	23	0,118	< 2	0,014	35	0,35			

(φ : phase)

solvant QI dans le mélangeur statique : $\frac{qgO}{QI} = 0,17$. Pour un rapport $\frac{qgO}{QI} < 0,05$, le rendement de transfert de l'ozone en phase aqueuse est supérieur à 90 %, MARTIN N. [8].

L'oxydant est apporté en large excès puisqu'on évalue à environ 75 moles, le nombre total de moles d'ozone transférées pour 11 moles de soufre éliminées de la phase gazeuse.

L'ozone dégazé au niveau de l'éjecteur n'a pas été quantifié. De même la consommation d'ozone par auto-décomposition dans l'huile n'a pu être évaluée. La consommation d'ozone par la seule réaction d'oxydation du disulfure n'est donc pas déterminée.

La concentration en diméthylsulfure dans l'évent de gaz oxydant est nulle. L'absence de dégazage du diméthylsulfure s'explique par sa forte solubilité dans l'huile 47v3.

Il y a en revanche dégazage de dioxyde de soufre dans l'évent de gaz oxydant. La concentration en SO₂ est inférieure à 100 mg/m³ et le débit gazeux étant inférieur à 0,5 m³/h, le flux de soufre S est inférieur à 10⁻³ mol/h. La quantité de dioxyde de soufre dégazée est donc négligeable devant le

soufre total absorbé dans l'huile. L'évent de gaz oxydant étant dilué dans le gaz traité, la concentration de SO₂ dans le gaz traité est de l'ordre de 0,2 à 0,3 mg/m³.

Nous avons représenté pour chaque essai l'enrichissement du solvant en moles de diméthylsulfure en fonction du nombre de moles éliminées de la phase gazeuse (figure 6). Il apparaît que quelque soit l'essai, cet enrichissement est négligeable devant la quantité de polluant transféré au solvant. On en conclut à l'efficacité de l'oxydation en continu.

Nous pouvons estimer la cinétique d'oxydation à l'ozone du dyméthylsulfure dans l'huile. Les calculs sont effectués à partir de l'essai n° 3 dont les concentrations dans les gaz entrant et sortant sont représentées figure 3. Les prélèvements de solvant sont réalisés après le décanteur en amont de l'éjecteur. En considérant l'ensemble colonne à bulles-décanteur comme un seul réacteur de type parfaitement agité, soient SI,eB et SI,sD les concentrations en polluant en entrée de colonne à bulles et en sortie de décanteur, le bilan matière s'écrit :

$$QI.(SI,sD - SI,eB) = -k.OI.SI,sD.(V_B + V_D) \quad (6)$$

$$k = \left(\frac{SI,eB}{SI,sD} - 1 \right) \frac{QI}{OI} \cdot (V_B + V_D) \quad (7)$$

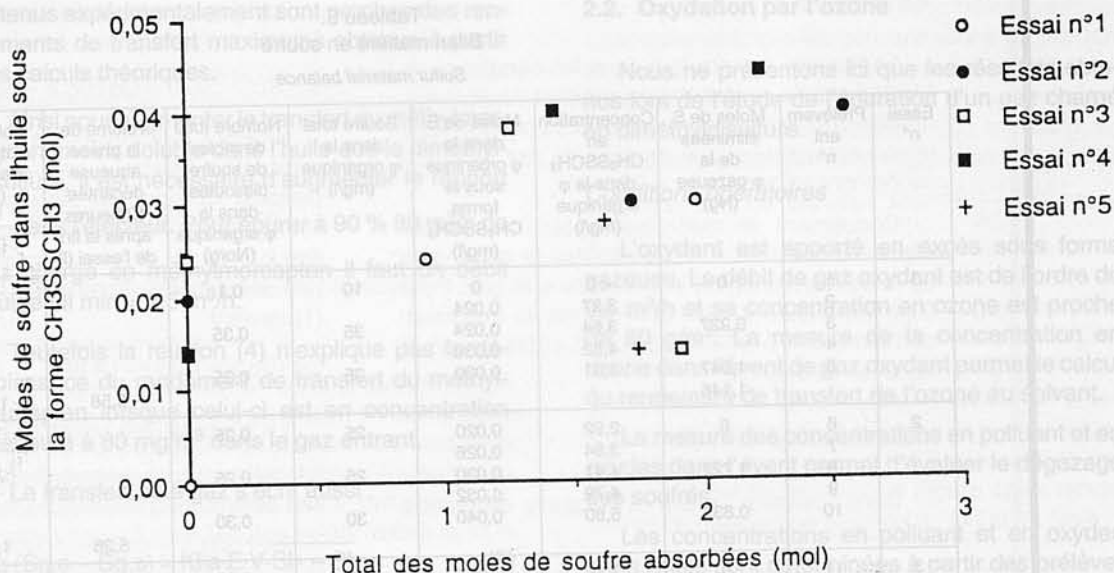


Figure 6.
Enrichissement du solvant en disulfure en fonction du soufre éliminé
Moles of dimethyldisulfide in the solvent vs the moles of sulfide removed

La concentration moyenne en diméthylsulfure en sortie de décanteur est pour l'essai 3 de l'ordre de 3,66 mg/l, SI,SD = $38,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$.

En négligeant l'oxydation dans l'éjecteur, le flux de polluant en entrée de colonne à bulles correspond à la somme du flux de polluant en sortie de décanteur et du flux de polluant transféré au solvant dans l'éjecteur. En prenant des concentrations moyennes des gaz entrant et sortant respectivement de 50 et 5 mg/m³ (fig. 3), on calcule le flux de disulfure transféré et on en déduit SI,eB = $72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$.

L'oxydant est apporté en excès. En prenant $q_g = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ et $O_{g,e} = 50 \text{ g/m}^3$ avec un transfert total et en admettant que seule la moitié est consommée, on a OI # 0,1 mol/m³. En admettant une accumulation de l'oxydant on fera également le calcul avec OI # 0,5 mol/m³.

Pour OI # 0,1 mol/m³ on calcule $k = 36 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Pour OI # 0,5 mol/m³ on calcule $k = 7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Il apparaît donc que les cinétiques déterminées lors de ces essais pilote sont de l'ordre de celle calculée en discontinu, DE GUARDIA A. [5]. Bien que la cinétique d'oxydation du disulfure soit peu élevée, un équipement de faibles dimensions permet une oxydation en continu satisfaisante.

Emissions d'ozone et de dioxyde de soufre

La concentration en ozone résiduel dans l'effluent de gaz oxydant doit être réduite. L'asservissement de l'apport d'ozone à sa consommation dans l'huile doit permettre d'en limiter les rejets. La mise en oeuvre industrielle du procédé pourra éga-

lement prévoir l'installation d'un destructeur thermique de l'oxydant en aval de la colonne à bulles.

Le dioxyde de soufre est dégazé en tête de colonne à bulles dans le gaz oxydant. Compte-tenu du faible débit de ce gaz, les émissions de SO₂ pourront être traitées par lavage ou adsorption. D'autres techniques de réduction de ces émissions entre autres par inhibition de la formation du dioxyde pourront être étudiées.

Rendements d'extraction

Le tableau 4 montre par ailleurs que la part du soufre sous la forme diméthylsulfure dans le solvant est également négligeable devant le soufre total dans le solvant. Ce sont donc essentiellement les oxydes non extraits en phase aqueuse qui sont responsables des concentrations en soufre total mesurées.

Bien que correspondant majoritairement aux oxydes formés, le soufre total dans le solvant n'excède pas 20 % du soufre éliminé de la phase gazeuse et absorbé dans l'huile (tableau 4). L'essentiel du soufre éliminé de la phase gazeuse se retrouve dans les phases aqueuses décantées. L'extraction est continue et il n'y a pas enrichissement du solvant en oxydes, acide méthane sulphonique et ions sulfate.

La figure 7 rend compte de la variation de la concentration en soufre total dans le solvant en fonction du nombre de moles de soufre éliminées du gaz pour l'ensemble des essais.

Au cours d'un essai on observe depuis le début jusqu'à l'arrêt du pilote une croissance de la concentration en soufre total ; Celle-ci chute ensuite pendant l'arrêt du pilote. Les oxydes formés sont

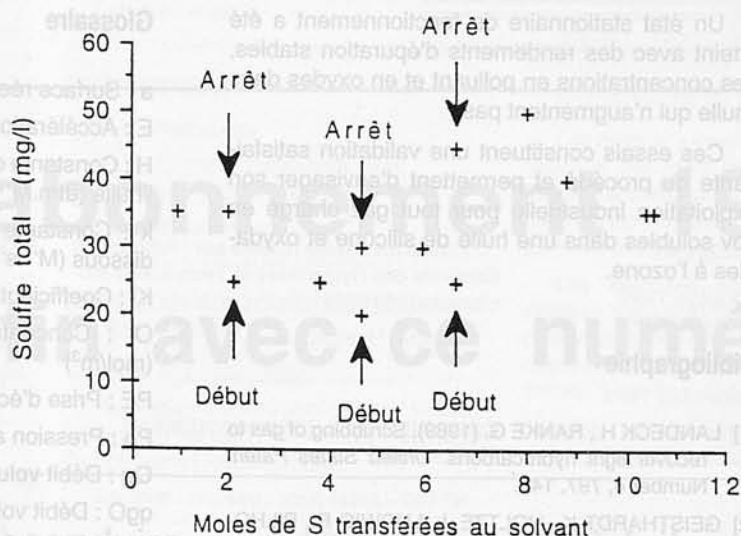


Figure 7.
Concentration en soufre total dans l'huile sur l'ensemble des essais
Total sulfide concentration in the solvent vs the total moles of sulfide removed

polaires et hygroscopiques. Ils transfèrent vers les microgouttelettes de la phase aqueuse en suspension. Lorsque le pilote est à l'arrêt ces gouttes se séparent plus facilement du solvant par décantation ce qui explique la décroissance observée.

La décantation de la phase aqueuse a lieu essentiellement dans la cuve. Compte tenu de la tendance à l'augmentation de la concentration en oxydes au cours d'un essai, on en conclue à des vitesses de l'huile trop élevées dans la cuve. La séparation des phases se produit normalement dans le décanteur, le diamètre de celui-ci doit donc être suffisamment grand pour une extraction en continue des oxydes.

Bilan matière en soufre

Pour chaque essai, la somme des espèces soufrées présentes dans le solvant et extraites en phase aqueuse a été comparée au soufre total éliminé de la phase gazeuse. Le tableau 4 montre que le bilan matière en soufre est vérifié à 80-90 %. L'écart à 100 % s'explique d'une part par l'accumulation d'espèces oxydées en des points bas du pilote, d'autre part par la sous-estimation des concentrations en oxydes dans l'huile. En effet entre le prélèvement de la phase organique et le dosage du soufre total dans celle-ci, il s'est écoulé plusieurs jours. Or après quelques heures au repos de cette phase, on observe qu'un faible volume d'eau a décanté dans l'échantillon. Il est vraisemblable qu'une part des oxydes se soit concentrée dans ce volume, trop faible pour qu'un dosage soit possible.

Bilan matière en huile de silicone 47v3

Préalablement à cette expérimentation, des essais de « vieillissement » de l'huile ont été menés au laboratoire, DE GUARDIA A. [5]. Ces essais ont

montré la stabilité à l'ozone de l'huile et l'absence d'altération de ces propriétés exploitées dans le procédé.

L'expérimentation sur pilote semi-industriel a confirmé les précédents résultats. Elle a en outre montré qu'il y avait des pertes sensibles d'huile sous forme d'aérosols. Le dimensionnement du dévésiculeur devra donc être modifié et les vitesses du gaz devront notamment y être réduites. Dans ces conditions le renouvellement de l'huile n'est pas nécessaire et seul un apport minime pour compenser des pertes accidentelles pourra être envisagé.

Conclusion

Ces essais montrent qu'avec un tel équipement, pour un débit de gaz traité de 90 à 210 m³/h et quelle que soit la concentration en CH₃SSCH₃ les rendements d'épuration sont supérieurs à 95 %. La plus faible solubilité du méthylmercaptan 0,23 atm.M⁻¹ contre 0,01 atm.M⁻¹ pour le disulfure entraîne des rendements de transfert moindres pour ce polluant : pour un débit de gaz de 90 m³/h et une concentration en CH₃SH variant de 20 à 250 mg/m³, les rendements obtenus varient de 40 à 75 %. La théorie explique ces faibles rendements. Des débits liquides plus élevés augmenteraient les rendements de transfert. La théorie confirme en outre l'efficacité du lavage à l'huile par rapport au lavage en phase aqueuse.

Ces essais ont également mis en évidence les efficacités des étapes d'oxydation du polluant et d'extraction des oxydes. Bien que sa cinétique d'oxydation soit peu élevée, le diméthyl-disulfure est oxydé en continu et ne s'accumule pas dans l'huile. Les oxydes sont extraits à 80 % en phase aqueuse et le bilan matière en soufre est vérifié.

Un état stationnaire de fonctionnement a été atteint avec des rendements d'épuration stables, des concentrations en polluant et en oxydes dans l'huile qui n'augmentent pas.

Ces essais constituent une validation satisfaisante du procédé et permettent d'envisager son exploitation industrielle pour tout gaz chargé en cov solubles dans une huile de silicone et oxydables à l'ozone.

Bibliographie

- [1] LANDECK H., RANKE G. (1989). Scrubbing of gas to recover light hydrocarbons. *United States Patent Number 4, 797, 140*.
- [2] GEISTHARDT K., HOLTZE J., LUDWIG R., PILHOFER T. (1989). Absorption process for the removal of organic solvents from exhaust air. *Chem. Eng. Technol.* n° 12, 63-70.
- [3] BECKER H., HEISEL M., BAUR K. (1985). Removal of sulfur compounds from gases. *Ger. Offen.*, 19 pp.
- [4] DESGRANCHAMPS G. (1982). Procédé pour l'élimination des mercaptans contenus dans des gaz. *Brevet Français n° 2, 537, 012*.
- [5] DE GUARDIA A., BOUZAZA A., MARTIN G., LALANCHE A., WOLBERT D. (1995). Treatment of gas containing volatil organic compounds by using a silicon oil. Part I : Chemical regeneration of the oil. *Odours and VOC's Journal*, vol. 1, n° 4, 277-285.
- [6] DE GUARDIA A., BOUZAZA A., MARTIN G., LALANCHE A. (1995). Treatment of gas containing volatil organic compounds by using a silicon oil. Part II : Absorption of the pollutants. *Odours and VOC's Journal*, vol. 1, 4, 286-291.
- [7] HOIGNÉ J., BADER H. (1983). Rate constants of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non dissociating organic compounds. *Water Research*, vol. 17, 2, 173-183.
- [8] MARTIN N., GALEY C. (1994). Use of static mixer for the oxidation and disinfection by ozone. *Ozone Science & Engineering*, vol. 16, 455-473.

Glossaire

- a : Surface réelle d'échange (m^2/m^3)
 E : Accélération du transfert
 H : Constante de Henry des polluants soufrés dans l'huile ($atm.M^{-1}$ ou $atm.m^3.mol^{-1}$)
 k : Constante d'oxydation des polluants soufrés dissous ($M^{-1}.s^{-1}$ ou $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
 KI : Coefficient global de transfert de masse (m/s)
 OI : Concentration en ozone dans le solvant (mol/m^3)
 PE : Prise d'échantillon
 Po : Pression atmosphérique (1 atm)
 Qg : Débit volumique de gaz à traiter (m^3/h)
 qgO : Débit volumique de gaz oxydant (l/h)
 QI : Débit volumique de solvant (l/h)
 R : Rendement de transfert défini sur le gaz
 Sg,e : Concentration en polluant dans le gaz entrant (mg/m^3)
 Sg,s : Concentration en polluant soufré dans le gaz sortant (mg/m^3)
 SI : Concentration en polluant dans le solvant (mol/m^3)
 SI* : Concentration en polluant dans le solvant à l'équilibre (mol/m^3)
 SI,e* : Concentration en polluant dans le solvant à l'équilibre en entrée de contacteur (mol/m^3)
 SI,s* : Concentration en polluant dans le solvant à l'équilibre en sortie de contacteur (mol/m^3)
 SI,eB : Concentration en polluant dans le solvant en entrée de colonne à bulles (mol/m^3)
 SI,sE : Concentration en polluant dans le solvant en sortie d'éjecteur (mol/m^3)
 SI,sD : Concentration en polluant dans le solvant en sortie de décanteur (mol/m^3)
 VB : Volume de la colonne à bulles (m^3)
 VD : Volume du décanteur (m^3)