

**UNIVERSITE DE LIMOGES**

**ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'ENVIRONNEMENT**

**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

**Laboratoire « Groupement de Recherche Eau Sol Environnement »**

**Equipe Chimie des Plasmas**

**Thèse N° [39 2012]**

## **Thèse**

pour obtenir le grade de

## **Docteur de l'Université de Limoges**

Discipline / Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau

présentée et soutenue par

**Majdi MABROUK**

Le 30 octobre 2012

---

### **Contribution au développement d'un procédé d'incinération de déchets organiques liquides par plasma d'arc immergé**

---

Thèse dirigée par **Jean-Marie BARONNET**

#### **JURY :**

##### **Rapporteurs**

M A. GLEIZES

Directeur de recherche, CNRS, LAPLACE

M L. FULCHERI

Maître de recherche, Ecole des Mines de Paris

##### **Examineurs**

M J.F. COUDERT

Professeur, Université de Limoges

M C. DAGOT

Professeur, Université de Limoges

M P. FAUCHAIS

Professeur, Université de Limoges

M F. LEMONT

Ingénieur, HDR, CEA/DEN/DTCD/SCDV/LPIC

M R. SAID

Professeur, Université de Monastir, Tunisie

M J.M. BARONNET

Professeur, Université de Limoges

##### **Invitée**

Mme R.M. ATABEK

Ingénieur, CEA SACLAY / DEN



## Résumé

Ce travail concerne un procédé de destruction de déchets organiques liquides utilisant une torche à plasma à arc non transféré fonctionnant avec de l'oxygène comme gaz plasmagène ; l'originalité du procédé réside dans le fait que le jet de plasma formé des produits de combustion est immergé dans une solution aqueuse. Les résultats présentés concernent l'incinération de trois types de déchets : un mélange de tributylphosphate (TBP) et de dodécane, une huile perfluoropolyéthers (PFPE) et du trichloroéthylène (TCE). Pour évaluer le comportement du plutonium dans le cas de l'incinération du TBP/dodécane, le choix s'est porté sur le zirconium ; la méthode pour enrichir le mélange TBP/dodécane en zirconium est détaillée. Le dispositif expérimental est décrit : il comprend pour l'essentiel un réacteur rempli d'eau à la base duquel se trouve la torche à plasma. Au cours de l'essai, les teneurs en CO<sub>2</sub> et CO contenus dans les gaz d'exhaure sont mesurées en continu ; les échantillons, prélevés périodiquement à partir de la solution, sont analysés par des méthodes appropriées : les teneurs en carbone organique total (COT), phosphore, fluor et chlore sont mesurées. L'efficacité du procédé, lors des essais avec quelques L/h de déchets, séparés ou mixtes, est donnée par le taux de destruction du carbone organique total qui est meilleur que 99,7 % tandis que les rendements en phosphore comme en fluor et en chlore capturés sont proches de 100 %. Des essais, sur une longue durée, ont montré également que l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique peuvent être neutralisés en continu par une solution aqueuse de carbonate de potassium.

**Mots clefs** : Plasma thermique immergé, incinération, tributylphosphate, perfluoropolyéthers, trichloroéthylène.

## Abstract

This work deals with incineration of organic liquid wastes using an oxygen thermal plasma jet, submerged under water. The results presented here are focused on incineration of three different wastes: a mixture of tributylphosphate (TBP) and dodecane, a perfluoropolyethers oil (PFPE) and trichloroethylene (TCE). To evaluate the plutonium behavior in used TBP/dodecane incineration, zirconium is used as a surrogate of plutonium; the method to enrich TBP/dodecane mixture in zirconium is detailed. Experimental set-up is described. During a trial run, CO<sub>2</sub> and CO contents in the exhaust gas are continuously measured; samples, periodically taken from the solution, are analyzed by appropriate methods: contents in total organic carbon (TOC), phosphorus, fluorine and chlorine are measured. Condensed residues are characterized by RX diffraction and SEM with EDS. Process efficiency, during tests with a few L/h of separated or mixed wastes, is given by mineralization rate which is better than 99.7 % for feed rate up to 4 L/h. Trapping rate is also near to 100 % for phosphorous as for fluorine and chlorine. Trials, with long duration, have shown that there is no corrosion problems, also the hydrogen chloride and fluoride have been neutralized by an aqueous solution of potassium carbonate.

**Key words**: Submerged thermal plasma, incineration, tributylphosphate, perfluoropolyethers oil, trichloroethylene.

## *Remerciements*

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé et m'ont apporté leurs soutiens. Que les personnes qui pensent avoir été oubliées dans ces remerciements veuillent bien m'excuser.

Tout d'abord, je remercie Monsieur le Professeur *Pierre Fauchais* d'avoir bien voulu honorer ce travail en acceptant de présider mon jury de thèse.

Monsieur *Alain Gleizes*, Directeur de recherche au LAPLACE/CNRS, et Monsieur *Laurent Fulcheri*, Maître de recherche à l'école des Mines de Paris, ont accepté de rapporter mon travail : qu'ils trouvent ici ma reconnaissance la plus sincère.

Je tiens également à remercier Messieurs les Professeurs *Christophe Dagot*, *Jean François Coudert* et *Rachid Said* pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour les remarques constructives qu'ils ont faites sur mon projet de thèse.

Je remercie en particulier mon directeur de thèse Monsieur le Professeur *Jean Marie Baronnet* qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et m'a donné cette chance. Je lui en suis reconnaissant pour m'accorder sa confiance totale, pour ses encouragements, ses conseils et ses critiques qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je lui témoigne toute ma gratitude pour m'avoir consacré tout son temps pendant ces 3 années. J'ai été extrêmement sensible et touché par ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail. A l'occasion, je voudrais lui exprimer tous mes sentiments de respect et de fierté.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre notre laboratoire de Chimie des Plasmas et le CEA/SCDV. Ma reconnaissance s'adresse particulièrement à *Florent Lemont*, directeur du laboratoire LPIC, pour ses conseils, son aide et la confiance totale qu'il nous a accordé. Je souhaite adresser également mes remerciements à Monsieur *Philippe Moisy*, qui est à l'origine d'une phase de mon travail, et à ses collaborateurs du

CEA/DRCP. J'ai été sensible à la présence dans mon jury de Madame Rose-Marie Atabek, Directeur de Recherche au CEA, et à ses remarques bienveillantes.

Un merci tout particulier à *Sébastien Faure* et *Jacques Charbonnel* pour l'aide inconditionnelle qu'ils m'ont apportée durant la phase de préparation des essais. Leurs compétences techniques, leurs disponibilités, leurs encouragements et leurs efforts intenses m'ont permis d'accomplir ma tâche dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier *Nicolas Boudescoque*, ancien doctorant du laboratoire, qui m'a bien aidé pour arriver au but. Je le suis reconnaissant de sa participation à toutes les étapes de ce travail.

En plus de mon travail, j'ai vraiment apprécié mon séjour à l'Université de Limoges, toutes les personnes de la Faculté des Sciences et Techniques avec qui j'ai travaillé et avec qui j'ai passé de bons moments.

Je remercie chaudement amis, frères, sœur et parents pour leurs soutiens, leurs bonnes humeurs et leurs encouragements. Et bien sûr *Nouha*, qui a souvent eu plus confiance en mes capacités que moi-même.

Enfin, un clin d'œil à tous ceux qui lisent ce mémoire et l'évaluent.

*Majdi*



---

**TABLE DES MATIERES**

<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>XIV</b>
<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>XVII</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>I - ETAT DE L'ART ET LA SITUATION.....</b>	<b>3</b>
<b>I - 1 - Problématique de l'incinération des déchets liquides organiques.....</b>	<b>3</b>
<b>I - 2 - Problématique de l'incinération des déchets liquides organohalogénés .....</b>	<b>4</b>
<b>I - 3 - Les procédés d'incinération dits en « combustion submergée » .....</b>	<b>5</b>
<b>I - 4 - Les procédés d'incinération de déchets mixtes – solides et liquides - par     plasma thermique .....</b>	<b>7</b>
<b><i>I - 4 - 1 - Le procédé PYROLYSIS SYSTEMS.....</i></b>	<b>7</b>
<b><i>I - 4 - 2 - Le procédé INCIDIS .....</i></b>	<b>9</b>
<b><i>I - 4 - 3 - Le procédé RETECH/PLASMOX/PACT .....</i></b>	<b>11</b>
<b>I - 5 - Les procédés de destruction des ODS par plasma thermique.....</b>	<b>12</b>
<b><i>I - 5 - 1 - Le procédé PLASCON.....</i></b>	<b>13</b>
<b><i>I - 5 - 2 - Le procédé de /TAKEUCHI S. et al., 1995/.....</i></b>	<b>17</b>
<b><i>I - 5 - 3 - Le procédé de /SEKIGUCHI H. et al., 1993/ .....</i></b>	<b>17</b>
<b><i>I - 5 - 4 - Le procédé de /WATANABE T. et al., 2008/.....</i></b>	<b>18</b>
<b>I - 6 - Problématique de l'incinération des déchets liquides organiques radioactifs</b>	<b>20</b>
<b><i>I - 6 - 1 - Le procédé d'incinération par combustion dite « submergée » de         /UCHIYAMA G. et al., 1994/ .....</i></b>	<b>21</b>
<b><i>I - 6 - 2 - Les procédés d'incinération par pyrolyse suivi de la post-combustion des         gaz .....</i></b>	<b>23</b>
<b><i>I - 6 - 3 - Le procédé IDHOL.....</i></b>	<b>26</b>
<b>I - 7 - Décontamination d'effluents aqueux et plasmas thermiques immergés .....</b>	<b>27</b>
<b>I - 8 - Notre sujet de thèse .....</b>	<b>31</b>
<b>II - DECHETS, MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>33</b>
<b>II - 1 - Les déchets traités .....</b>	<b>33</b>
<b><i>II - 1 - 1 - TBP/dodécane.....</i></b>	<b>33</b>

---

II - 1 - 2 - <i>Trichloroéthylène</i> .....	36
II - 1 - 3 - <i>Huile PFPE</i> .....	39
II - 2 - <b>Le matériel</b> .....	43
II - 2 - 1 - <i>Le réacteur</i> .....	43
II - 2 - 2 - <i>Les servitudes</i> .....	45
II - 2 - 3 - <i>Analyse des gaz</i> .....	46
II - 2 - 4 - <i>Les prises de mesures et le contrôle de l'essai</i> .....	47
II - 2 - 5 - <i>Analyses de la solution</i> .....	47
II - 3 - <b>La torche et la tête de torche</b> .....	53
II - 3 - 1 - <i>La torche</i> .....	53
II - 3 - 2 - <i>En sortie de torche</i> .....	54
II - 3 - 3 - <i>Injection du déchet</i> .....	55
II - 3 - 4 - <i>Etage de dilution</i> .....	61
II - 3 - 5 - <i>Etage de refroidissement</i> .....	63
II - 3 - 6 - <i>Réinjection de la solution</i> .....	65
II - 4 - <b>Bilans prévisionnels</b> .....	68
II - 5 - <b>Procédure pour la conduite d'un essai</b> .....	75
II - 6 - <b>Ensemencement du TBP/dodécane en zirconium</b> .....	77
II - 6 - 1 - <i>Principe de la méthode</i> .....	77
II - 6 - 2 - <i>Préparation du déchet simulé ensemencé en zirconium</i> .....	78
II - 7 - <b>Neutralisation de la solution</b> .....	83
III - <b>LES RESULTATS</b> .....	85
III - 1 - <b>Incinération de TBP / dodécane</b> .....	85
III - 1 - 1 - <i>Avec des étages en cuivre</i> .....	85
III - 1 - 2 - <i>Avec des étages en inconel</i> .....	93
III - 1 - 3 - <i>Bilan</i> .....	100
III - 2 - <b>Incinération de TBP / dodécane / zirconium</b> .....	102
III - 2 - 1 - <i>Déroulement d'un essai</i> .....	102
III - 2 - 2 - <i>Analyses de la solution</i> .....	104
III - 2 - 3 - <i>Devenir du zirconium</i> .....	106
III - 2 - 4 - <i>Etat des composants du réacteur en fin d'essai</i> .....	109
III - 3 - <b>Incinération de TCE</b> .....	110
III - 3 - 1 - <i>Déroulement de l'essai</i> .....	110

---

III - 3 - 2 -	<i>Analyses de la solution</i> .....	115
III - 4 -	<b>Incinération d'une huile PFPE</b> .....	117
III - 4 - 1 -	<i>Déroulement d'un essai typique</i> .....	117
III - 4 - 2 -	<i>Analyses de la solution</i> .....	120
III - 4 - 3 -	<i>Etat des composants du réacteur en fin d'essai</i> .....	122
III - 4 - 4 -	<i>Bilan des essais PFPE</i> .....	122
III - 5 -	<b>Incinération de PFPE et TCE avec neutralisation</b> .....	123
III - 5 - 1 -	<i>PFPE</i> .....	123
III - 5 - 2 -	<i>Mélange PFPE / TCE</i> .....	131
IV -	<b>BILAN ET PERSPECTIVES</b> .....	141
V -	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	145
VI -	<b>ANNEXE</b> .....	151
VI - 1 -	<b>Modélisation de la cinétique chimique du système</b> .....	151
VI - 1 - 1 -	<i>Mécanismes globaux ou moléculaires</i> .....	151
VI - 1 - 2 -	<i>Mécanismes chimiques détaillés ou mécanistiques</i> .....	151
VI - 1 - 3 -	<i>Principe de la méthode</i> .....	152
VI - 1 - 4 -	<i>Système chimique en écoulement piston</i> .....	153
VI - 1 - 5 -	<i>Méthode de résolution du système d'équations différentielles</i> .....	154
VI - 1 - 6 -	<i>Réduction du modèle cinétique</i> .....	154
VI - 2 -	<b>Spectre X des poudres</b> .....	156

**LISTE DES FIGURES**

Figure I-1 : Four de cimenterie à voie sèche et circulation des chlorures.....	3
Figure I-2 : Usine de Salaise de TREDI/groupe Séché.....	4
Figure I-3 : Four d'incinération de déchets liquides organochlorés.....	5
Figure I-4 : Procédé d'incinération par combustion avec trempe submergée.....	6
Figure I-5 : Schéma du four d'incinération de PCP de /BARTON T.G. et al., 1984/.....	7
Figure I-6 : Torche Westinghouse.....	7
Figure I-7 : Schéma de la plate-forme mobile de PYROLYSIS SYSTEMS Inc.....	8
Figure I-8 : La plate-forme mobile de PYROLYSIS SYSTEMS Inc.....	9
Figure I-9 : Schéma du procédé INCIDIS.....	10
Figure I-10 : Schéma du procédé PLASMOX de RETECH.....	11
Figure I-11 : Le procédé PACT de ZWILAG.....	12
Figure I-12 : Schéma de principe (initial) du procédé PLASCON.....	13
Figure I-13 : Une installation PLASCON sur son skid.....	16
Figure I-14 : Le réacteur du CSIRO.....	16
Figure I-15 : Destruction du CFC-12 avec formation de CFC-13.....	16
Figure I-16 : Destruction de CFC en torche RF alimentée en vapeur d'eau.....	17
Figure I-17 : Réacteur à contre courant de /HAN Q.Y. et al., 1993/.....	18
Figure I-18 : Schéma du procédé développé par /WATANABE T. et al., 2008/.....	19
Figure I-19 : Procédé de combustion dite « submergée » de /UCHIYAMA G. et al., 1994/.....	22
Figure I-20 : Schéma du procédé MDS de La Hague /REDONNET C. et al., 2000/.....	24
Figure I-21 : Le procédé JAEA /SASAKI T. et al., 2009/.....	26
Figure I-22 : Schéma du procédé IDHOL.....	27
Figure I-23 : Réacteur à plasma thermique immergé /ALEKSEEV N.V. et al., 2000/.....	28
Figure I-24 : Enrichissement de la phase aqueuse en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	28
Figure I-25 : Destruction du phénol par un plasma d'argon/oxygène immergé.....	28
Figure I-26 : Réacteur à plasma immergé de l'université de Sherbrooke.....	29
Figure I-27 : Schéma du réacteur de décontamination d'effluents avec recirculation par gazosiphon /BOUDESOCQUE N., 2007/.....	30
Figure I-28 : Réacteur de décontamination d'effluents avec recirculation par gazosiphon....	30
Figure II-1 : TBP.....	33
Figure II-2 : Schéma de principe du procédé PUREX.....	33

Figure II-3 : Formule générique du FOMBLIN Y .....	40
Figure II-4 : Schéma réactionnel virtuel pour évaluer l'enthalpie de formation standard d'une « mole de FOMBLIN Y » .....	42
Figure II-5 : Enthalpie de formation standard $\Delta H_f^0(n,m)$ d'une « mole (n,m) de FOMBLIN Y » en fonction de la masse molaire M.....	42
Figure II-6 : Schéma de principe du procédé .....	43
Figure II-7 : Schéma du condenseur.....	44
Figure II-8 : Les filtres dans la boucle en sortie de l'échangeur .....	44
Figure II-9 : Dispositif de prélèvement et d'analyse de la phase gazeuse .....	46
Figure II-10 : La torche à plasma .....	53
Figure II-11 : Composition du système Ar/O <sub>2</sub> en fonction de la température .....	54
Figure II-12 : Enthalpie massique du système Ar/O <sub>2</sub> en fonction de la température.....	54
Figure II-13 : Etage d'injection du déchet.....	55
Figure II-14 : Composition du système Ar/O <sub>2</sub> /TBP/dodécane en fonction de la température	56
Figure II-15 : Enthalpie du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane en fonction de la température	57
Figure II-16 : Evolution de la composition pour une vitesse de trempe de $2 \cdot 10^7$ K/s.....	59
Figure II-17 : Evolution du taux de production de CO pour une vitesse de trempe de $2 \cdot 10^7$ K/s	60
Figure II-18 : Evolution de la fraction molaire en CO pour différentes vitesses de trempe ...	60
Figure II-19 : Etage de dilution .....	61
Figure II-20: Composition du système Ar/O <sub>2</sub> /TBP/dodécane en fonction de la température.	62
Figure II-21 : Enthalpie du système Ar/O <sub>2</sub> /TBP/dodécane en fonction de la température .....	62
Figure II-22: Composition du système après un temps de séjour de 0.1 ms.....	63
Figure II-23: Etage de refroidissement.....	63
Figure II-24: Enthalpie du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane en fonction de la température	64
Figure II-25 : Composition du système Ar/O <sub>2</sub> /TBP/dodécane/H <sub>2</sub> O en fonction de la température.....	65
Figure II-26 : Enthalpie du système Ar/O <sub>2</sub> /TBP/dodécane/H <sub>2</sub> O en fonction de la température	65
Figure II-27 : Réinjection de la solution .....	66
Figure II-28 : Etage de réinjection .....	66
Figure II-29 : Injection des gaz .....	68
Figure II-30 : Teneur en CO <sub>2</sub> (en % volume) dans les gaz d'exhaure .....	69
Figure II-31 : Perte en eau en fonction de la température de sortie pour un débit de gaz de 257 NL/min .....	70
Figure II-32 : Puissance thermique dégagée par l'incinération de la solution .....	70

---

Figure II-33 : Composition du système Ar/O <sub>2</sub> /TCE en fonction de la température dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique atteint.....	71
Figure II-34 : Composition du système chimique en fonction de la température dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique atteint.....	74
Figure II-35 : Le dispositif expérimental .....	75
Figure II-36 : Acidité de la phase aqueuse après pré équilibrage .....	79
Figure II-37 : Courbe de répartition de l'acide nitrique /MOISY P., 2011/.....	80
Figure II-38 : La poudre de carbonate de zirconium.....	81
Figure II-39 : Mise en solution du carbonate de Zr dans HNO <sub>3</sub> 4N .....	81
Figure II-40 : Transfert du zirconium de la phase aqueuse.....	81
Figure II-41 : Injection de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> au cours de l'essai.....	84
Figure III-1 : Les étages en cuivre .....	85
Figure III-2 : Evolution de l'intensité et de la tension au cours de l'essai.....	86
Figure III-3 : Puissance transférée à l'anode et à la cathode au cours de l'essai .....	86
Figure III-4 : Puissance effective de la torche au cours de l'essai .....	86
Figure III-5 : Puissance transférée dans l'étage de refroidissement.....	87
Figure III-6 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans l'échangeur.....	87
Figure III-7 : Puissance transférée au circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation.....	87
Figure III-8 : La température dans le fond du réacteur .....	88
Figure III-9 : La température de la phase gazeuse en sortie d'échangeur.....	88
Figure III-10 : Teneur en CO <sub>2</sub> .....	88
Figure III-11 : Teneur en CO .....	89
Figure III-12 : Evolution du pH .....	89
Figure III-13 : Teneur en phosphore dans la solution .....	91
Figure III-14 : Teneur en nitrates dans la solution.....	91
Figure III-15 : Les étages d'injection, de dilution et de refroidissement.....	92
Figure III-16 : Nouvelles pièces en INCONEL .....	94
Figure III-17 : Le filtre en aval du cyclone .....	94
Figure III-18 : Injection de la charge au cours de l'essai.....	95
Figure III-19 : Puissance transférée dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai .....	96
Figure III-20 : Teneur en CO <sub>2</sub> au cours de l'essai.....	97
Figure III-21 : Teneur en CO au cours de l'essai.....	97
Figure III-22 : Etat du filtre en aval du cyclone.....	98
Figure III-23 : Evolution du pH au cours de l'essai.....	98

---

Figure III-24 : COT au cours de l'essai.....	99
Figure III-25 : Concentrations en phosphore total au cours de l'essai.....	99
Figure III-26 : Les étages en inconel à la fin de l'essai.....	100
Figure III-27 : Nouvelle configuration de l'étage d'injection de charge .....	101
Figure III-28 : Volume de charge injecté en fonction du temps au cours de l'essai.....	102
Figure III-29 : Puissance dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai.....	103
Figure III-30 : Teneur en CO <sub>2</sub> au cours de l'essai.....	103
Figure III-31 : Teneur en CO au cours de l'essai .....	104
Figure III-32 : Evolution du pH de la solution au cours de l'essai .....	104
Figure III-33 : Evolution du COT dans la solution au cours de l'essai.....	104
Figure III-34 : Concentrations en phosphore total au cours de l'essai.....	105
Figure III-35 : Concentrations en nitrate au cours de l'essai .....	106
Figure III-36 : Les 2 filtres de la boucle.....	106
Figure III-37 : Poudres sur le fond du réacteur .....	106
Figure III-38 : Spectre EDS au MEB de poudres collectées sur le filtre .....	107
Figure III-39 : Teneurs en Zr dans la solution au cours de l'essai .....	108
Figure III-40 : La couleur de la solution .....	109
Figure III-41 : Les pièces en inconel.....	109
Figure III-42 : Teneur en CO <sub>2</sub> .....	110
Figure III-43 : Analyses de la solution.....	110
Figure III-44 : Corrosion des étages en cuivre .....	111
Figure III-45 : Injection de TCE .....	111
Figure III-46 : Puissance transférée dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai .....	112
Figure III-47 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans le condenseur.....	112
Figure III-48 : Puissance transférée au circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation.....	113
Figure III-49 : La température dans le fond du réacteur au cours de l'essai.....	114
Figure III-50 : Teneurs en CO <sub>2</sub> et CO au cours de l'essai.....	114
Figure III-51 : COT au cours de l'essai.....	115
Figure III-52 : Concentrations en chlorures au cours de l'essai.....	115
Figure III-53 : Schéma du procédé.....	117
Figure III-54 : Puissance effective de la torche au cours de l'essai .....	117
Figure III-55 : Injection de la charge .....	118
Figure III-56 : Puissance dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai .....	118

Figure III-57 : Puissance totale transférée.....	119
Figure III-58 : La température dans le fond du réacteur .....	119
Figure III-59 : La température à la sortie du condenseur .....	119
Figure III-60 : Teneur en CO <sub>2</sub> au cours de l'essai.....	119
Figure III-61 : Teneur en CO au cours de l'essai .....	119
Figure III-62 : COT au cours de l'essai.....	120
Figure III-63 : Concentration en fluorures dans la solution au cours de l'essai.....	121
Figure III-64 : Les étages de la torche à la fin de l'essai .....	122
Figure III-65 : Puissance effective de la torche au cours de l'essai .....	124
Figure III-66 : Injection de la charge au cours de l'essai .....	124
Figure III-67 : Puissance dans l'étage de refroidissement .....	125
Figure III-68 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans le condenseur.....	125
Figure III-69 : Puissance transférée dans la boucle de recirculation au cours de l'essai .....	125
Figure III-70 : La température dans le fond du réacteur au cours de l'essai.....	125
Figure III-71 : Teneur en CO <sub>2</sub> au cours de l'essai.....	126
Figure III-72 : Teneur en CO au cours de l'essai .....	126
Figure III-73 : Etat des filtres placés dans la boucle de recirculation .....	127
Figure III-74 : Aspect du filtre F3 placé dans la branche d'injection de la solution.....	127
Figure III-75 : Couleurs de la solution extraite du réacteur à différents instants.....	127
Figure III-76 : Solution récupérée en bas de la boucle de recirculation .....	128
Figure III-77 : Evolution du pH au cours de l'essai .....	128
Figure III-78 : COT au cours de l'essai.....	129
Figure III-79 : Concentrations en fluorures dans la solution au cours de l'essai .....	130
Figure III-80 : Agitation de la charge.....	131
Figure III-81 : Injection de la charge au cours de l'essai .....	132
Figure III-82 : Puissance dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai .....	133
Figure III-83 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans le condenseur.....	134
Figure III-84 : Puissance transférée au circuit froid de la boucle de recirculation .....	134
Figure III-85 : La température dans le fond du réacteur au cours de l'essai.....	134
Figure III-86 : La température de la phase gazeuse en sortie au cours de l'essai .....	135
Figure III-87 : Teneur en CO <sub>2</sub> au cours de l'essai .....	135
Figure III-88 : Volume de CO <sub>2</sub> extrait au cours de l'essai .....	136
Figure III-89 : Teneur en CO au cours de l'essai .....	136
Figure III-90 : Evolution du pH au cours de l'essai .....	137

---

Figure III-91 : COT au cours de l'essai.....	137
Figure III-92 : Concentration en fluorure dans la solution au cours de l'essai .....	139
Figure III-93 : Concentration en chlorure dans la solution au cours de l'essai.....	139
Figure IV-1 : Le pilote ELIPSE du CEA/.../LPIC à Marcoule .....	143
Figure VI-1 : Spectre X des poudres collectées sur le filtre.....	156
Figure VI-2 : Spectre X des poudres collectées au fond du réacteur .....	157

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Techniques susceptibles d'être utilisées pour le traitement des déchets organiques liquides radioactifs /IAEA, 2004/ .....	21
Tableau I-2 : Bilan carbone dans le procédé de /UCHIYAMA G. et al., 1994/ .....	23
Tableau I-3 : Bilan phosphore, ruthénium et iode dans le procédé de /UCHIYAMA G. et al., 1994/ .....	23
Tableau II-1 : Propriétés physiques du tributylphosphate.....	34
Tableau II-2 : Propriétés physiques du dodécane.....	35
Tableau II-3 : Propriétés physiques du trichloroéthylène .....	36
Tableau II-4 : Propriétés physiques de l'huile NC 1/14 fournie par OERLIKON LEYBOLD39	
Tableau II-5 : Propriétés physiques des huiles FOMBLIN Y L et H VAC .....	40
Tableau II-6 : Débits d'eau des circuits de refroidissement.....	45
Tableau II-7 : Composition du système Ar/O <sub>2</sub> à 3400 K.....	55
Tableau II-8 : Composition élémentaire du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane.....	56
Tableau II-9 : Composition en fraction molaire du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane à T= 3450 K.....	57
Tableau II-10 : Espèces et constantes de vitesse des réactions prises en compte .....	58
Tableau II-11 : Composition élémentaire du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane .....	61
Tableau II-12: Composition en fraction molaire du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane à T= 3300 K.....	62
Tableau II-13: Composition en fraction molaire du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane à T= 3150 K.....	64
Tableau II-14 : Composition élémentaire du système avec injection de 20 L/h d'eau .....	65
Tableau II-15 : Composition en fraction molaire du système avec injection de 20 L/h d'eau à T= 2300 K .....	66
Tableau II-16 : Vitesses à la sortie des étages.....	67
Tableau II-17 : Temps de séjour dans les étages.....	67
Tableau II-18 : Bilan matière prévisionnel de l'essai TBP/dodécane .....	68
Tableau II-19 : Bilan matière prévisionnel de l'essai TCE.....	72
Tableau II-20 : Bilan matière prévisionnel de l'essai PFPE .....	73
Tableau II-21 : Espèces prises en compte pour le calcul de la composition.....	73
Tableau III-1 : Mesure du COT.....	89
Tableau III-2: Teneurs en nitrates et phosphates dans la solution mesurées par	

---

chromatographie ionique.....	90
Tableau III-3 : Concentrations en phosphore total par test en cuve LANGE .....	90
Tableau III-4 : Composition de l'inconel 600 .....	93
Tableau III-5 : Propriétés thermique et électrique du cuivre et de l'inconel 600.....	93
Tableau III-6 : Puissance transférée au cours de l'essai .....	102
Tableau III-7 : Teneurs en Zr dans la solution au cours de l'essai.....	107
Tableau III-8 : Augmentation de la puissance transférée au cours de l'injection de TCE...	113
Tableau III-9 : Concentrations en ions $H^+$ / L et fluorures dans la solution.....	121
Tableau III-10 : Bilan des essais d'incinération d'une huile PFPE.....	122
Tableau III-11 : Bilan matière prévisionnel .....	123
Tableau III-12 : Concentration en fluorures dans la solution au cours de l'essai .....	129
Tableau III-13 : Teneurs en cuivre et en nickel dans la solution .....	130
Tableau III-14 : Injection de la charge et du $K_2CO_3$ au cours de l'essai.....	133
Tableau III-15 : Concentrations en fluorures dans la solution au cours de l'essai.....	138
Tableau III-16 : Teneurs en cuivre et en nickel dans la solution .....	140



---

## GLOSSAIRE

CFC	Chlorofluorocarbones
CHC	Hydrocarbures chlorés
COT	Carbone Organique Total
GES	Gaz à Effet de Serre
HFC	Hydrofluorocarbones
ICP	Inductively Coupled Plasma (Spectrométrie par torche à plasma à couplage inductif)
ODS	Ozone Depleting Substances (substances qui appauvrissent la couche d'ozone)
PCB	Polychlorobiphényles
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PFPE	Perfluoropolyéther
ppb	Part per billion ( partie par milliard)
ppm	Part per million
TBP	Tributylphosphate
TCE	Trichloroéthylène
TEQ	Toxic Equivalent Quantity (Facteur d'équivalence toxique)

Les données thermodynamiques des corps purs, utilisées dans ce travail, sont issues des tables dites « tables JANAF » /[CHASE M.W., 1998](#)/ et de /[STULL D.R. et al., 1969](#)/.



---

## INTRODUCTION

Dans l'industrie nucléaire, les déchets liquides peuvent contenir des fractions organiques très variables. S'il existe des filières de traitement spécifiques et satisfaisantes pour les déchets purement aqueux ou faiblement chargés en organiques, il n'en est pas de même pour ceux dont la fraction organique est significative et qui sont considérés comme des déchets liquides organiques. Ce sont des produits aussi différents les uns des autres que des hydrocarbures, éventuellement aromatiques, que des lubrifiants, que des solvants éventuellement chargés en chlore, en fluor, en phosphore..., que des liquides dits scintillants. Leurs pouvoirs calorifiques, comme les fractions minérales contenues, peuvent aussi être très variables.

Il serait donc intéressant de disposer d'un procédé flexible, efficace, robuste, capable d'incinérer ces déchets, la fraction minérale étant transférée dans une solution aqueuse susceptible d'être décontaminée par des procédés éprouvés.

Lors de travaux antérieurs, notre laboratoire avait validé le concept de plasma thermique immergé qui avait montré son efficacité pour décontaminer des effluents aqueux contaminés par des aromatiques chlorés réfractaires tels que des polychlorophénols mais à des faibles teneurs.

Pour incinérer des déchets liquides dont la fraction organique est proche de 100 %, nous avons décidé de conjuguer le potentiel d'oxydation d'une torche à plasma fonctionnant à l'oxygène et le concept de jet de plasma immergé : nous avons construit un pilote, de laboratoire mais quasi à l'échelle 1, afin de démontrer et la faisabilité et les potentialités d'un tel procédé. C'est l'objet de ce travail.

Afin de situer ce procédé dans la problématique de l'incinération des déchets organiques liquides, nous présentons dans le premier chapitre de ce mémoire les différentes techniques utilisées aussi bien pour les effluents industriels usuels non radioactifs dont les flux se mesurent en milliers de tonnes par an que pour des déchets issus de l'industrie nucléaire qui peuvent se présenter sous forme de lots de quelques centaines de litres. Une attention particulière est portée aux procédés utilisant un plasma thermique.

Avec le deuxième chapitre nous rentrons dans le cœur de notre travail. Après une présentation des déchets d'intérêt ciblés avec nos partenaires industriels – TBP/dodécane, trichloroéthylène, huiles perfluoropolyéthers-, nous décrivons le dispositif expérimental développé en fonction des résultats progressivement acquis. Les méthodes et la procédure utilisés pour les essais suivent.

Le dernier chapitre est dédié aux résultats obtenus avec les différents déchets.

---

## I - ETAT DE L'ART ET LA SITUATION

### I - 1 - Problématique de l'incinération des déchets liquides organiques

Les déchets liquides organiques - donc possédant un certain PCI (pouvoir calorifique inférieur) sont, en particulier en France, préférentiellement incinérés en cimenterie : ils constituent un combustible d'appoint intéressant et la fraction minérale est incorporée au ciment. On ne peut guère les désigner par « effluents liquides » ; ce sont plutôt des « lots » de natures très diverses : huiles usagées, effluents de l'industrie pétrochimique, de la régénération des solvants, de la chimie et de la parachimie, etc.... En outre, ils se caractérisent par une grande dispersion des lieux de production, ce qui a justifié le développement de plates-formes techniques de regroupement et de pré traitement qui élaborent des combustibles de substitution liquides qui sont ensuite livrés aux cimenteries (cf. Figure I-1) /[NAVARRO A., 2004](#)/.

Cet exutoire connaît des limites. Certes, l'effluent peut contenir du chlore ; dans les conditions de fonctionnement du four, le chlore est totalement transformé en chlorure d'hydrogène HCl qui se combine pour donner des chlorures alcalins qui se retrouvent en phase gazeuse dans la zone de clinkérisation [résultat de la cuisson à 1450°C du calcaire, d'argiles et d'ajouts tels que sables siliceux, minerai de fer, ...]. Ces chlorures alcalins circulent alors dans le four, entraînés par les gaz de combustion, en direction de la zone froide où ils se condensent et passent à l'état de solide en se mélangeant à la matière, avant de retourner à la zone chaude de clinkérisation (cf. Figure I-1).

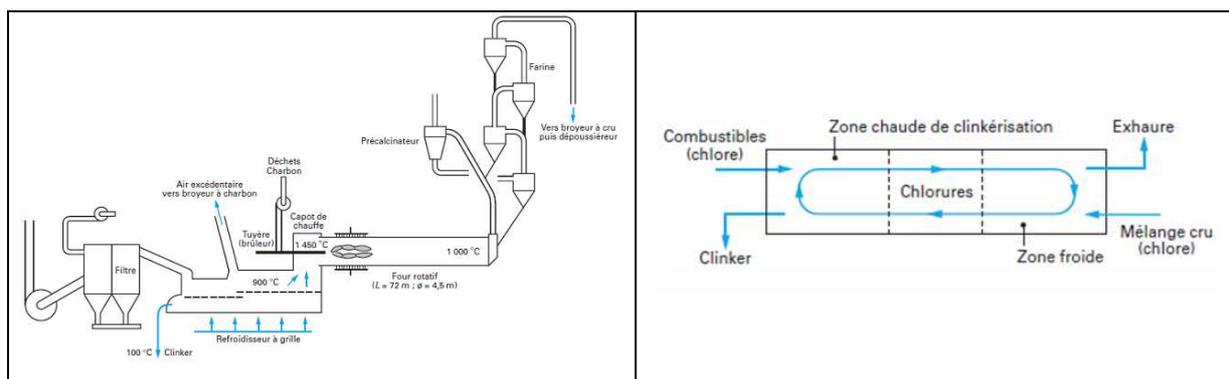


Figure I-1 : Four de cimenterie à voie sèche et circulation des chlorures

Lorsque le cycle est établi, il est nécessaire de veiller à maintenir l'équilibre entre la somme des entrées et le chlore sortant du four piégé dans le clinker. C'est ce qui explique la limite technologique de l'introduction du chlore dans le four à ciment. En effet, si l'apport de chlore dépasse la capacité d'évacuation par le clinker, il se produit un enrichissement qui a

pour conséquence la formation de concrétions dans la partie amont du four rotatif, en particulier dans le conduit principal à la base du préchauffeur, voire dans le premier cyclone de celui-ci.

En conséquence les déchets liquides organochlorés dont la teneur en chlore est supérieure à 7% (masse) doivent suivre une autre filière.

### I - 2 - Problématique de l'incinération des déchets liquides organohalogénés

Il s'agit entre autres des solvants organochlorés tels que trichloroéthylène (> 80 % (masse) de chlore), perchloroéthylène, chlorure de méthylène provenant pour l'essentiel du traitement des métaux, du nettoyage à sec, mais aussi des huiles utilisées dans les transformateurs et condensateurs de puissance – les fameux polychlorobiphényles (PCB) connus sous le nom de PYRALENE en France, d'ASKAREL aux USA. On peut aussi citer les chlorofluorocarbones (CFC) liquides, par exemple le CFC 112 (ou  $C_2F_3Cl_3$ ), un solvant non mouillant utilisé massivement en microélectronique ; ce sont des molécules extrêmement stables totalement ininflammables qu'on ne peut détruire sans un autre combustible. En France, ces déchets peuvent être incinérés en interne dans l'usine ARKEMA de Saint Auban (Alpes du sud) /[ARKEMA, 2008](#)/, mais plus souvent regroupés sur un centre de traitement collectif : les usines de Saint Vulbas (Ain) et de Salaise de TREDI/groupe Séché /[TREDI, 2012](#)/. Ces sites disposent de réservoirs où sont stockés les déchets par famille (teneurs en chlore, PCI) d'où ils sont repris pour constituer une recette plus au moins homogène dans le temps (cf. Figure I-2).

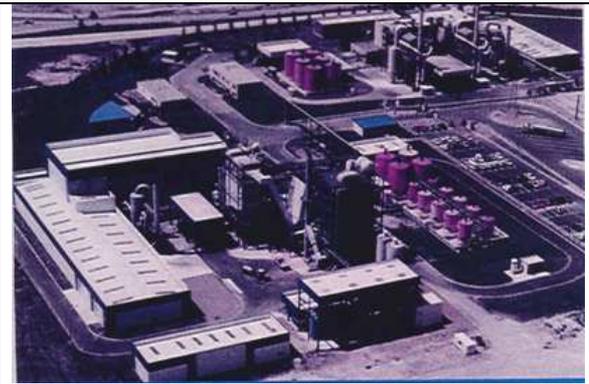
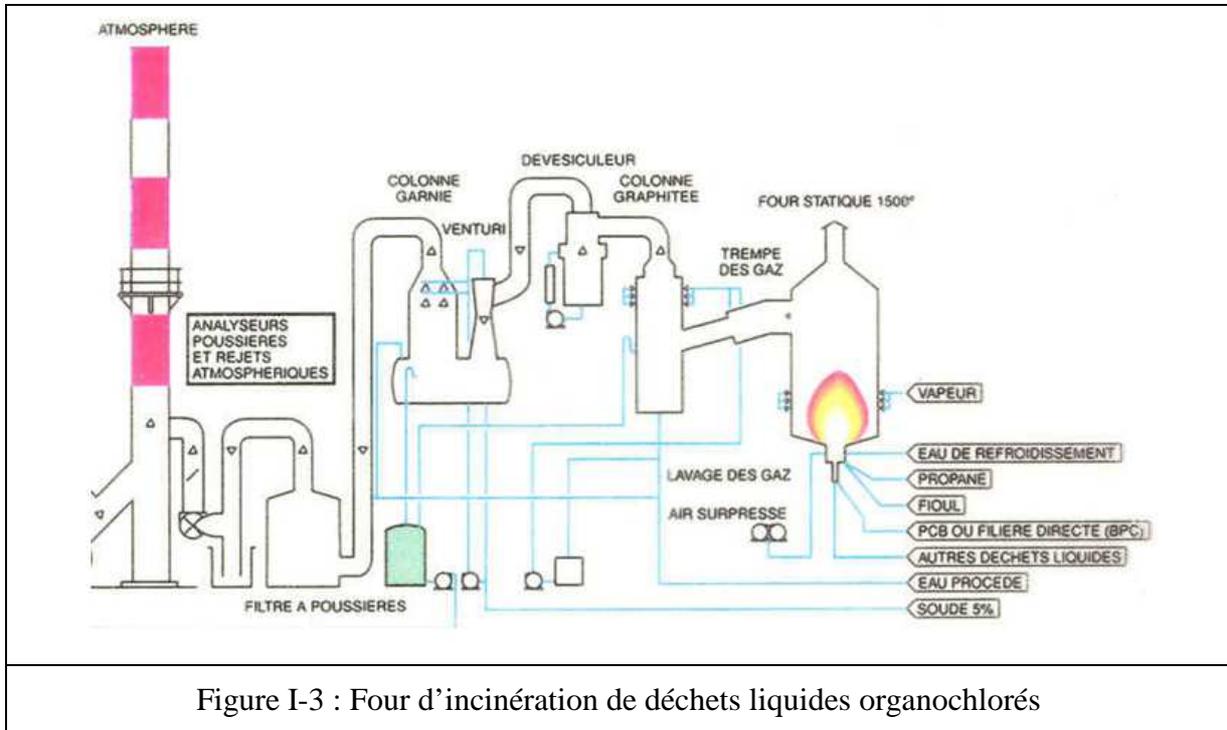


Figure I-2 : Usine de Salaise de TREDI/groupe Séché

Ils sont incinérés dans un brûleur quasi conventionnel à la base d'un four où doit être respecté le duo « plus de 1200°C pendant plus de 2s ». L'incinération de ces déchets fortement chlorés est critique : toutes les conditions sont réunies pour former des dioxines et dibenzofuranes, dites de novo, puisque ces molécules risquent de se former lors du refroidissement des fumées dans la plage 500 → 200°C ; dès lors il est préférable d'éviter la présence d'une chaudière en aval du four qui implique, pour obtenir un transfert d'énergie efficace, un temps de séjour long (plusieurs secondes) dans cette plage de température. Si on ne peut effectuer à partir de ce déchet une valorisation énergétique, par contre on peut

envisager une valorisation matière du chlore sous forme de HCl. En sortie du four, à plus de 1200°C, les fumées sont brutalement trempées par injection d'eau dans une manchette en graphite et passent au travers de tube en graphite refroidi par circulation d'eau (cf. Figure I-3); la phase liquide peut être reprise pour concentrer HCl.



### I - 3 - Les procédés d'incinération dits en « combustion submergée »

De nombreux déchets organiques liquides peuvent contenir des composés inorganiques tels que des sels métalliques ; nombre d'entre eux ont un point de fusion relativement bas, de l'ordre de 750 – 850°C, alors que la température nécessaire pour détruire les organiques est nettement plus haute. Les sels vont fondre mais aussi se solidifier sur n'importe quelle surface à plus basse température (orifice d'injection, portes d'inspection, ...) ; il va alors se former un « gâteau » qui va progressivement croître, diminuer la section de passage, éventuellement réagir avec les réfractaires du four et entraîner une corrosion. Des procédés de combustion dite « submergée » ont été développés pour remédier à ces situations. Initialement utilisés pour la récupération de saumures, ils ont été modifiés pour fonctionner en incinérateur : en sortie de la chambre de combustion les fumées sont forcées à traverser un réservoir rempli d'eau (cf. Figure I-4) /[SANTOLERI J.J., 1972/](#).

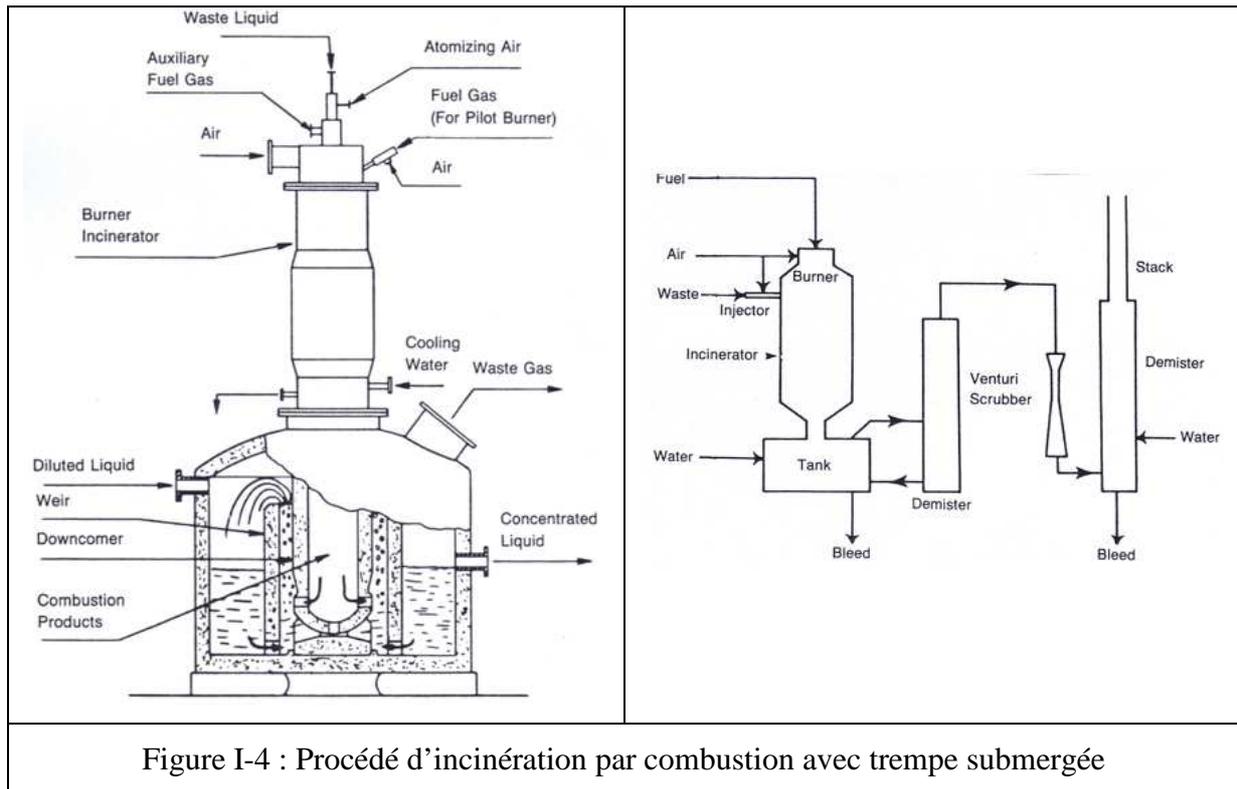


Figure I-4 : Procédé d'incinération par combustion avec trempe submergée

L'incinérateur utilise un brûleur vortex qui crée un intense tourbillon au sommet du réacteur vertical à flux descendant ; la température dans le réacteur est de l'ordre de  $1000^{\circ}\text{C}$ , bien au-dessus de la température de fusion de la matière minérale qui passe en phase liquide ; le temps de séjour est de l'ordre de 5 secondes, ce qui serait suffisant pour détruire la plupart des organiques. Sous l'effet de la force centrifuge créée par le vortex les sels fondus sont plaqués sur la paroi du réacteur ; sous l'effet de la gravité ils coulent le long de la paroi et sont entraînés au travers d'un déversoir dans un réservoir rempli d'eau assurant la trempe des fumées. Les gaz trempés traversent un dévésiculateur pour éliminer les micro gouttelettes d'eau puis un laveur. Les particules minérales repassées en phase condensée sont piégées dans l'eau du réservoir. En toute rigueur, cette appellation de combustion submergée n'est pas exacte : pour qu'il y ait une combustion véritablement submergée, le brûleur devrait se situer au-dessous de la surface libre de l'eau du réservoir.

Ce principe de procédés a ensuite évolué pour incinérer des déchets à forte concentration en chlore et en fluor, notamment dans l'industrie des réfrigérants à base de CFC mais aussi partout où on utilise des solvants fortement chlorés y compris, par exemple, la production de carburant pour propulseur de fusée. Les indications de ce type de procédé pour de tels déchets sont nombreuses : diminution de la teneur en dioxines dans les fumées, diminution des problèmes de corrosion, prises en charge des halogènes par la solution de trempe, ... . La température dans le réacteur a progressivement augmenté, jusqu'à  $1300^{\circ}\text{C}$

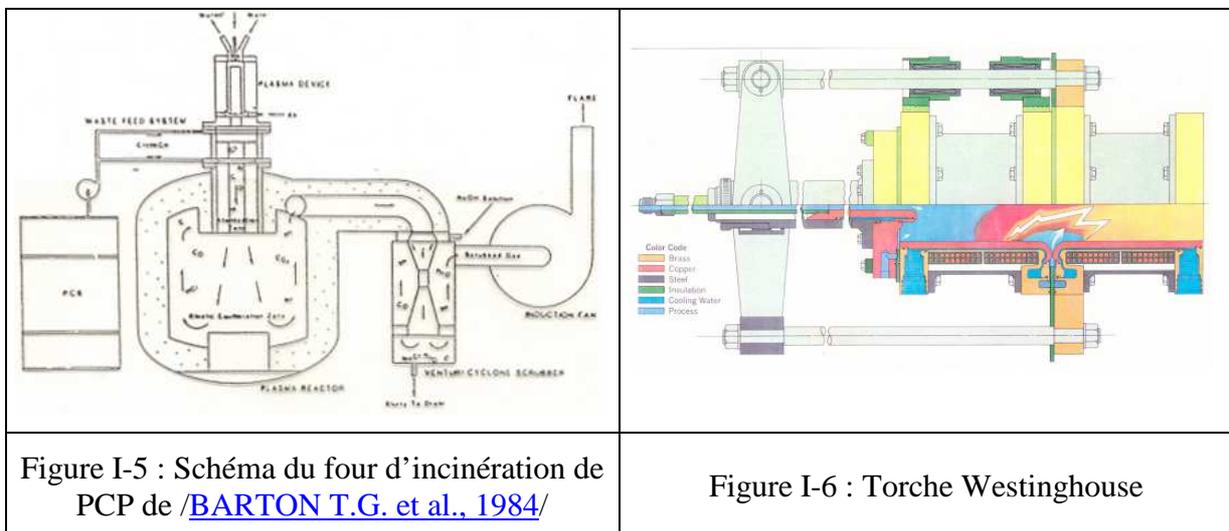
puis 1450°C mais au détriment de la durée de vie des réfractaires /[LEITE O.C., 2002](#)/. Ce type d'installation est proposé par plusieurs compagnies notamment TSKE au Japon /[TSKE, 2006](#)/.

#### I - 4 - Les procédés d'incinération de déchets mixtes – solides et liquides - par plasma thermique

En présence de déchets organohalogénés, souvent extrêmement dangereux, on doit rechercher d'autres types de procédés : par exemple utilisant un plasma thermique dont le premier avantage est d'apporter un degré de liberté supplémentaire. La température devient indépendante de la composition chimique des entrants ; en outre le niveau élevé de température, associé à la présence de radicaux particulièrement réactifs, va permettre de réduire le temps de séjour nécessaire pour une oxydation complète ; par conséquent, à débit-masse comparable, le volume du réacteur plasma sera réduit /[FAUCHAIS P., 2007](#)/.

##### I - 4 - 1 - Le procédé PYROLYSIS SYSTEMS

Le premier à être passé à l'acte, en 1979, est sans doute Thomas G. BARTON, Professeur au Royal Military College de Kingston dans l'Ontario /[BARTON T.G. et al., 1984](#)/ ; il a développé un procédé (cf. Figure I-5) fondé sur une torche Westinghouse de 250 kW (cf. Figure I-6) fonctionnant à l'air pour brûler, entre autres, des PCB.



Des alcanes liquides étaient injectés dans le jet de plasma d'air et l'énergie thermique générée par leur combustion augmentait l'enthalpie spécifique du plasma ; l'objectif était de préchauffer plus rapidement l'ensemble du four pour éviter les points froids ; les produits à incinérer n'étaient introduits que lorsque la température des gaz en sortie du four dépassait 850°C. Des PCB (ASKAREL), du trichlorométhane ont été testés mais aussi des mélanges de CCl<sub>4</sub> et de méthanol (50/50) [la forte proportion de méthanol permettait d'accroître de façon

significative la pression partielle d'hydrogène pour éviter la formation de phosgène  $\text{COCl}_2$  ; les débits de charge étaient de l'ordre du L/min. Les résultats publiés font état d'un taux de destruction des PCP à neuf 9 (six suffisent)! Ces résultats furent jugés suffisamment prometteurs pour que l'EPA et le Département de Protection de l'Environnement de l'Etat de New-York impulsent la création de la société PYROLYSIS SYSTEMS Inc. : l'objectif était de traiter les liquides pollués du fameux site Love Canal dans la banlieue de la ville de Niagara Falls dans l'état de New-York au moyen d'une plate-forme mobile de démonstration d'un four d'incinération plasma.

Cette plateforme, équipée d'une torche Westinghouse Mark 11 de 850 kW, occupait le plateau (15 m de long) d'un semi-remorque ; le débit de charge initialement prévu était de 4 kg de PCB par min (1 fût de 220 L par h) (cf. Figure I-7 et Figure I-8). Les organochlorés liquides – $\text{CCl}_4$  et PCB- étaient mélangés à un solvant –du méthyléthylcétone- pour fluidifier la charge. En fait il s'agissait plus d'une pyrolyse que d'une incinération , le système dans le réacteur plasma étant en défaut d'air bien que la torche fonctionne à l'air : en sortie de réacteur les majeurs formés sont  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$  et de la suie avec un peu ( ?) de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et de  $\text{C}_2\text{H}_4$  ; ils sont neutralisés par pulvérisation de soude ; gaz et sels formés sont séparés ; les gaz sont ensuite brûlés dans une torchère de 10 m de haut. En fait le débit de charge fut de l'ordre du kg/min pour une puissance torche de ~350 kW.

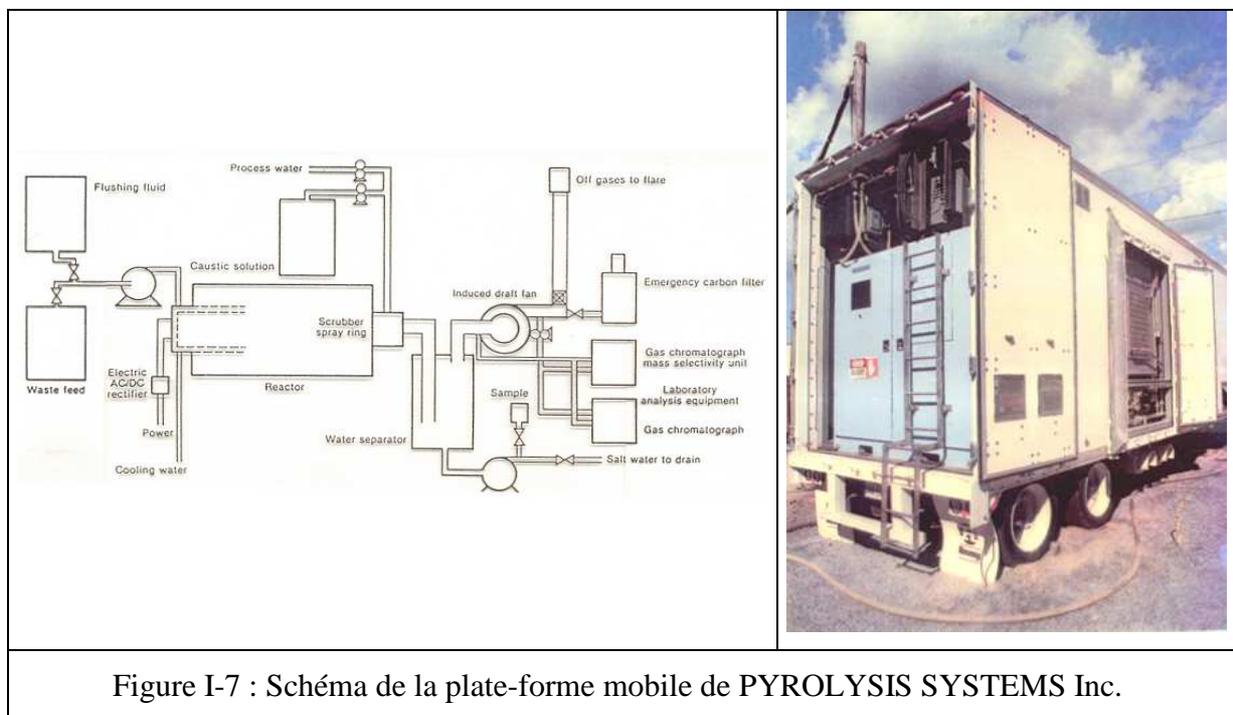


Figure I-7 : Schéma de la plate-forme mobile de PYROLYSIS SYSTEMS Inc.

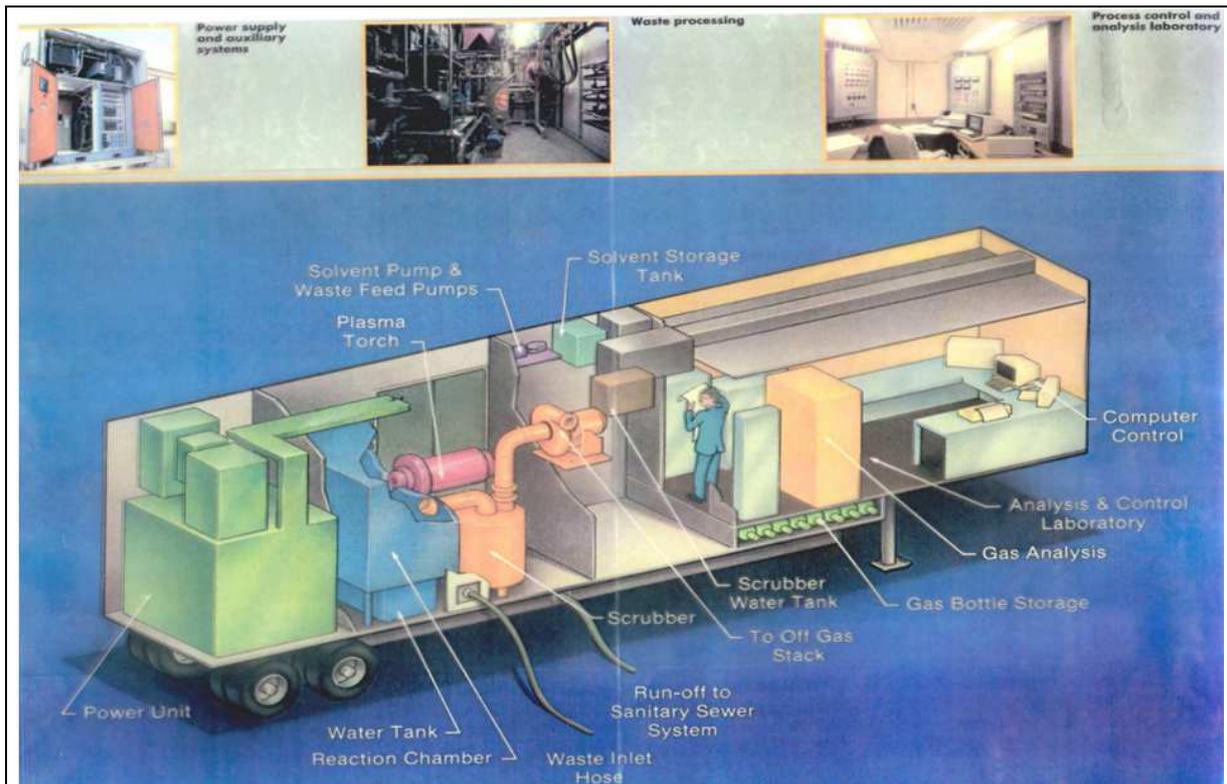


Figure I-8 : La plate-forme mobile de PYROLYSIS SYSTEMS Inc

Les résultats des essais furent très positifs : des taux de destruction à sept 9 quand 6 suffisaient. Mais les autorisations d'exploiter tardèrent à venir. Deux ans après que les résultats sur PCB aient été présentés, les permis n'étaient toujours pas obtenus alors que les coûts pour maintenir opérationnels les équipements et les hommes s'accumulaient ; les partenaires financiers abandonnèrent le projet.

#### ***I - 4 - 2 - Le procédé INCIDIS***

A la fin des années 80, en France, les sociétés RHONE-POULENC associées à EDF/DER et SPIE-BATIGNOLES ont construit un pilote de démonstration à l'échelle 1 – INCIDIS- pour incinérer des déchets pâteux – des terres de filtration polluées par de l'hexachlorocyclohexane (connu sous le nom de lindane) un pesticide particulièrement dangereux /[ORFEUIL M. et al., 1991](#)/.

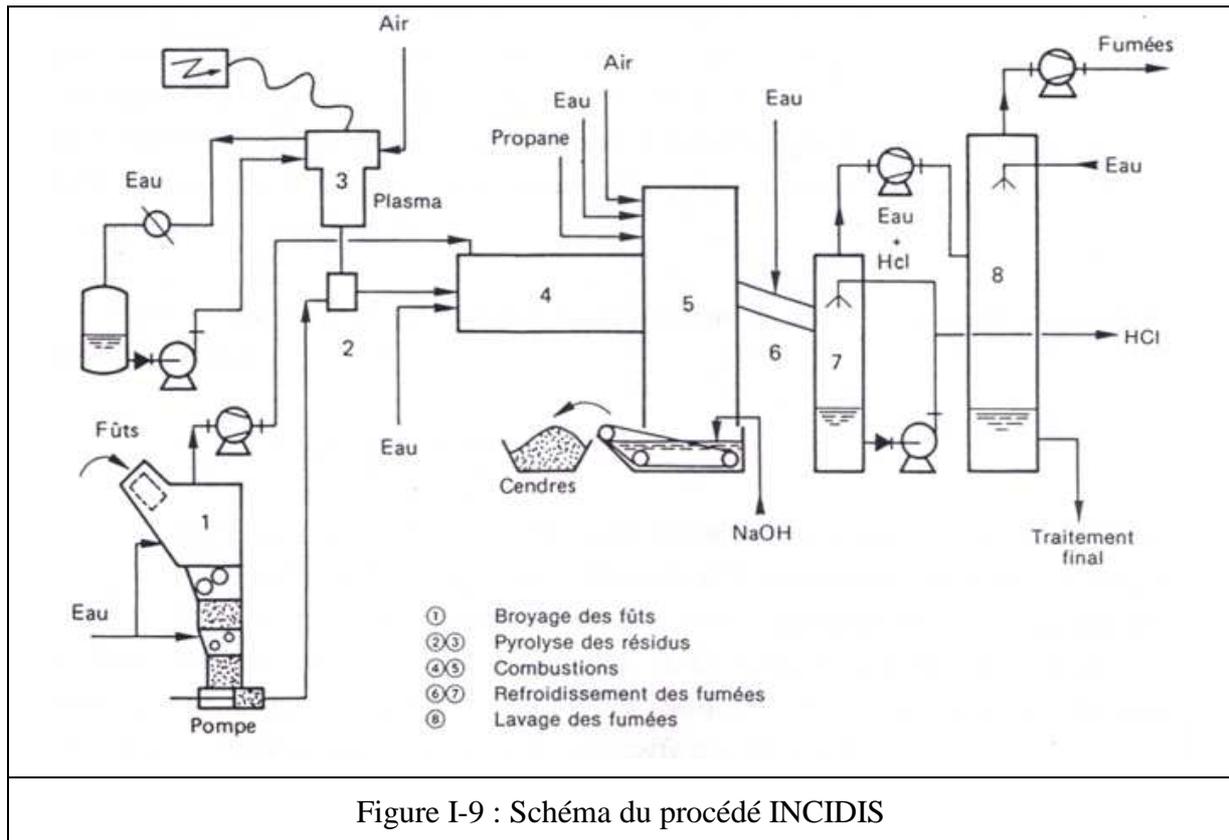


Figure I-9 : Schéma du procédé INCIDIS

Le procédé est fondé sur une torche à arc non transféré fonctionnant à l'air placé dans l'axe d'un four tournant suivi d'une tour de post-combustion pour contrôler indépendamment l'une de l'autre les histoires thermiques et chimiques d'une part des gaz, d'autre part des solides ; les fûts, sans avoir du être préalablement ouverts, sont broyés finement et le déchet, mis sous forme d'une pâte poussée par une pompe à béton, est injecté en sortie de torche ; on maintient un défaut d'oxygène en tête et dans le four pour réaliser une pyrolyse à haute température et un excès d'oxygène dans la tour de post-combustion (cf. Figure I-9) ; la réglementation française exige pour ce type de déchet un temps de séjour d'au moins 2 secondes à une température d'au moins 1200°C. En sortie de tour de post-combustion les fumées sont trempées sur un quench en graphite. Le débit de charge était de l'ordre de 200 kg/h pour une puissance torche de ~ 350 kW. Les performances techniques se sont révélées très satisfaisantes : des taux de destruction à cinq 9 quand 4 suffisaient , une qualité de combustion ( $[\text{CO}_2]/([\text{CO}]+[\text{CO}_2])$ ) supérieure à quatre 9 (trois suffisent), des teneurs en COV inférieures à 2 ppm et en  $\text{NO}_x$  inférieures à 100 mg/Nm<sup>3</sup>. Néanmoins le procédé n'a pas connu de développement industriel. Il faut remarquer qu'il avait été conçu pour un type de déchet très particulier.

### I - 4 - 3 - Le procédé RETECH/PLASMOX/PACT

La société RETECH aux USA a développé le concept du procédé PACT (pour Plasma Arc Centrifugal Treatment) basé sur une torche à arc transféré placée plus ou moins dans

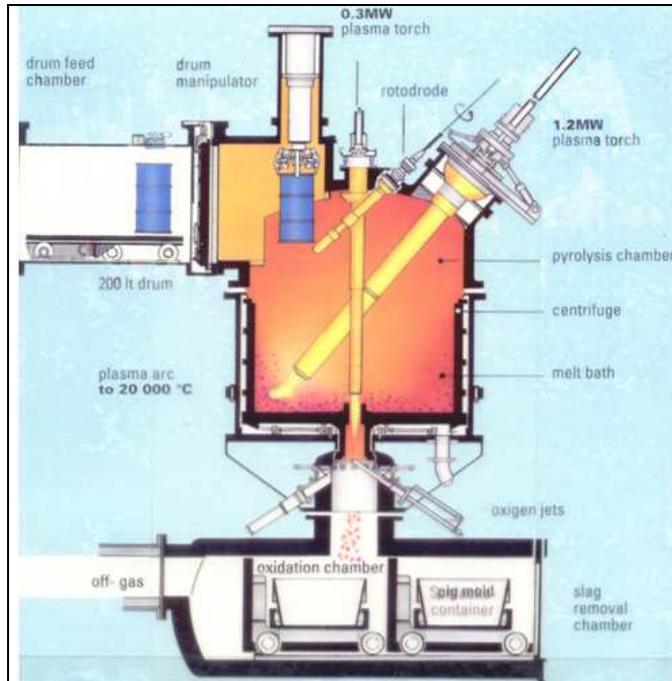


Figure I-10 : Schéma du procédé PLASMOX de RETECH

l'axe d'un bol tournant à grande vitesse ; ainsi le déchet en cours d'incinération est plaqué sur la paroi sous l'effet de la force centrifuge ; en cas d'une quelconque panne, s'il y a arrêt de la rotation, à travers un orifice ouvert en permanence à la base du creuset, le déchet s'écoule par gravité dans un pot vidant ainsi le creuset. Ce procédé a été pensé pour des déchets « mixtes » -solides et liquides, organiques et minéraux- présentant un potentiel de dangerosité élevé, provenant des industries chimiques ou nucléaires. La fraction minérale du

déchet passe à l'état liquide et en fin de traitement elle est coulée dans le pot sous forme d'un verre quasi inerte. S'agissant d'un arc transféré toute l'énergie dissipée dans l'arc est utilisée. Les fûts, sans qu'ils soient ouverts avant d'entrer dans l'installation, passent dans un sas où ils sont perforés pour pomper l'éventuelle fraction liquide qui est alors pulvérisée dans le four avec un débit contrôlé pour éviter une « bouffée » de pyrolyse. Plusieurs pilotes ont été construits au cours des années 90 ; le plus achevé (cf. Figure I-10), désigné sous le vocable PLASMOX, fût celui de MOSER GLASER & Co (MGC) associée au groupe SANDOZ, à Muttenz dans la banlieue de Bâle ; le diamètre du bol est de 2.5 m ; la puissance de la torche principale est 1.2 MW (2000 A, 600 V) ; le four est un four de pyrolyse : le débit d'oxygène est juste suffisant pour convertir tout le carbone du déchet en CO ; la post-combustion s'effectue dans la chambre située sous le four. Les débits de charge étaient de l'ordre de 600 kg/h. Une licence de ce procédé a été cédée à la société ZWILAG (pour Zwischenlager Würenlingen AG) en Suisse pour traiter directement des fûts de 200 L contenant des déchets radioactifs de très faible activité issus de l'industrie nucléaire suisse (~2 10<sup>9</sup> becquerels/fût) /[SHUEY M.W. et al., 2006](#)/.

Le four à plasma centrifuge (cf. Figure I-11) fonctionne en mode de pyrolyse ; le gaz plasmagène est de l'azote ; la combustion des gaz de pyrolyse a lieu dans une chambre de post-combustion ; en sortie les gaz traversent un échangeur de chaleur, sont trempés à l'eau, subissent un lavage acide, sont dépoussiérés dans un électrofiltre, sont réchauffés, traversent un filtre très haute efficacité et enfin un DeNOx avant d'atteindre la cheminée. Cette usine fonctionne depuis 2005 à raison de plusieurs campagnes par an.

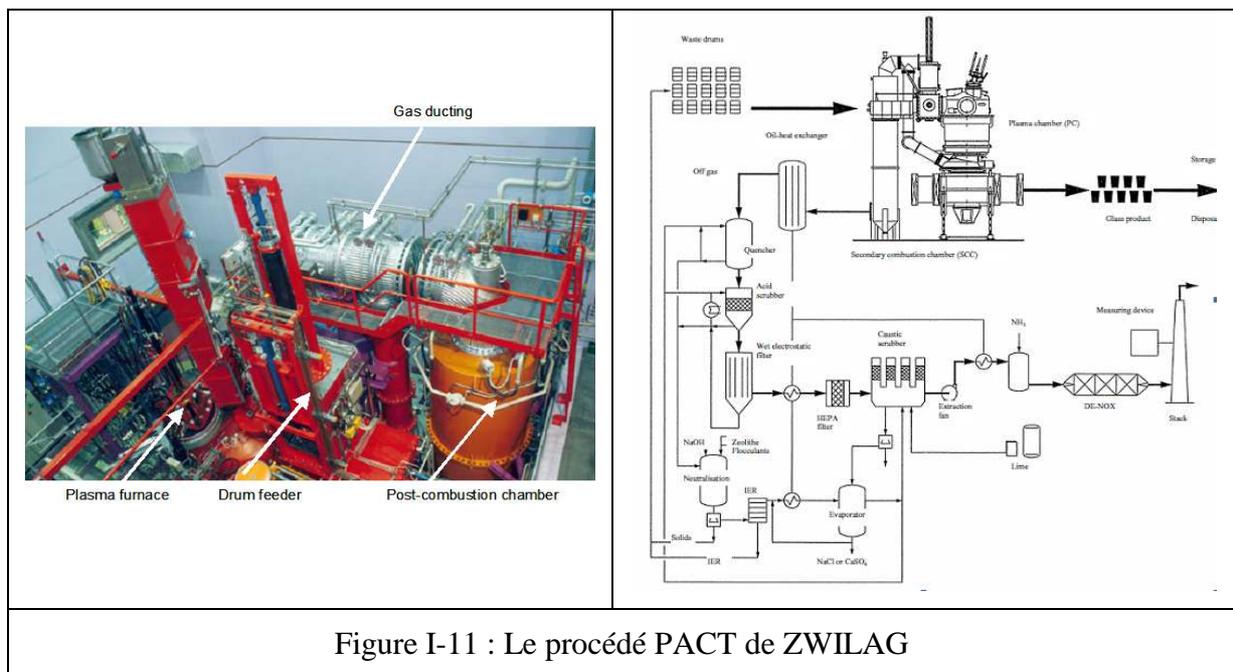


Figure I-11 : Le procédé PACT de ZWILAG

### I - 5 - Les procédés de destruction des ODS par plasma thermique

A la fin des années 80 le protocole dit de Montréal a prescrit l'interdiction des substances les plus nocives pour la couche d'ozone de la stratosphère (ODS pour Ozone Depleting Substances) telles que les CFC (pour chlorofluorocarbones) et les halons qui sont des organobromés ; il a été prévu leur remplacement par des composés moins nocifs tels que les HCFC (pour hydrochlorofluorocarbones) ; enfin la destruction des stocks existants dans des installations où le taux de destructions soit supérieur à quatre 9 soit 99.99 % est imposée. Dans les années 90 à la suite de la conférence de Kyoto des réglementations plus contraignantes pour tenter de diminuer la production des GES (pour Gaz à Effet de Serre) ont abouti à la création de l'index PRG (pour Potentiel de Réchauffement Global) qui quantifie et permet de comparer les effets respectifs des gaz à effet de serre. L'introduction du PRG a permis d'instituer le crédit-carbone, qui est une unité correspondant à une tonne d'équivalent CO<sub>2</sub>, et de là une bourse du carbone qui est un marché organisé de négociation et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub>, méthane, protoxyde d'azote...). Ces évolutions réglementaires ont induit le développement de nouveaux procédés susceptibles de

détruire ces ODS qui sont souvent des gaz mais qui peuvent être des liquides comme le R123 (pour  $C_2HF_3Cl_2$ ). Nombre de ces procédés peuvent traiter aussi bien des déchets liquides que gazeux puisque, une fois le liquide pulvérisé en gouttelettes inférieures à  $100\ \mu m$ , il y a peu de différence entre les contraintes de traitement respectives.

### I - 5 - 1 - Le procédé PLASCON

Le procédé PLASCON ( pour PLASma CONversion ) a été développé en Australie, au début des années 90 par le CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) associé à la société SRL (pour SIDDONNS RAMSET Limited, aujourd'hui filiale du groupe Toxfree leader du traitement des déchets en Australie) pour la société Nufarm Limited ; elle produit un herbicide – l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique – connu sous le nom de 2,4-D, extrêmement efficace contre les mauvaises herbes mais inactif sur le gazon et les céréales (c'était un constituant de l'agent orange utilisé durant la guerre du Vietnam) ; sa toxicité pour l'homme l'a fait interdire dans les pays d'Europe du Nord. Le procédé de fabrication génère des effluents liquides fortement chargés en chlorophénols.

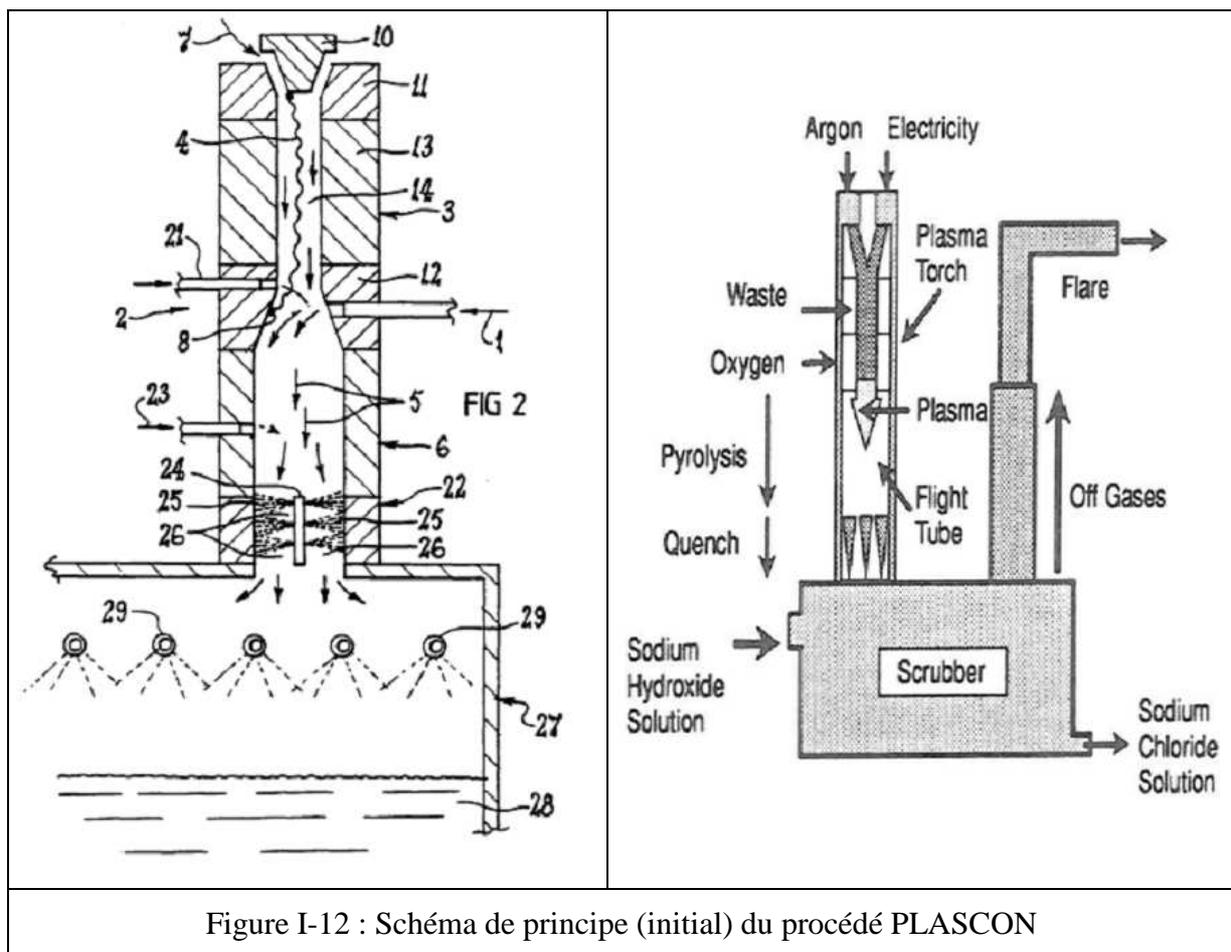


Figure I-12 : Schéma de principe (initial) du procédé PLASCON

Le procédé, [/RAMAKRISHNAN S. et al., 1993/](#) et [/DEAM R.T. et al., 1993/](#) est fondé sur l'utilisation d'une torche à plasma à arc non transféré dont la tuyère anode (13) est segmentée ce qui permet de tirer un arc long, donc d'avoir une tension d'arc élevée et ainsi une puissance dissipée importante bien que le gaz plasmagène soit de l'argon (cf. Figure I-12). Remarquons que, bien que ce procédé ait fait l'objet ultérieurement d'un très grand nombre de publications, ni l'intensité du courant d'arc, ni la tension, ni le débit de gaz plasmagène, ni la composition complète des déchets introduits, n'ont jamais été indiqués, tout au plus peut-on supposer qu'il s'agit d'une solution organique contenant du dichlorophénol. Seule la puissance électrique fournie est annoncée entre 50 et 150 kW ; l'enthalpie moyenne en sortie d'anode (12) serait de 11 MJ/kg ce qui correspond à une température enthalpique moyenne de 12 000 K. En sortie d'anode le déchet liquide est pulvérisé dans le jet de plasma (1) pour subir une pyrolyse ; de l'oxygène (23) est ajouté, non pour réaliser une combustion complète mais seulement pour minimiser la formation de suies ; le temps nécessaire pour porter le déchet à 5 000 K est estimé à 1 ms ; la géométrie du réacteur de pyrolyse (6) est déterminée pour satisfaire le temps nécessaire à une pyrolyse complète estimé être de l'ordre de 20 ms ; les gaz sont alors trempés (25, 26) pour éviter les réactions inverses et l'éventuelle formation de dioxines et dibenzofuranes ; à ce stade ils sont composés majoritairement de H<sub>2</sub>, d'argon, de CO et d'un peu de CO<sub>2</sub> mais aussi d'oxygène ; le temps de séjour serait trop court pour qu'hydrogène et oxygène se recombinent pour former H<sub>2</sub>O (rien n'est dit concernant le chlore), la température est inférieure à 100°C ; ils sont alors lavés à la soude (29) puis envoyés à une torchère pour être brûlés ; on trouve en amont de la torchère un disque de rupture en cas d'explosion dans le réacteur. Le taux de destruction est meilleur que six 9. La teneur en dichlorophénol résiduel est estimée être un indicateur de la teneur en dioxines qui est comprise entre 1 et 5 picogrammes par litre de solution aqueuse. Ces polluants sont a priori adsorbés à la surface des particules de suies récupérées dans la tour de lavage. Le facteur limitant les performances, pourtant remarquables, du procédé serait l'existence de zones plus froides au voisinage des parois du pyrolyseur. En 1995 une seconde installation a été construite sur le même site de Nufarm à Laverton près de Melbourne. Le déchet est composé, en % masse, de chlorophénols (34.2), de phénoxyes (similaires au 2, 4 - D) (46.7), de toluène (ajouté pour réduire la viscosité) (19.1) et de dioxines & furanes ( 6 ppb TEQ). Les deux unités tournent 24 h/24 avec un débit de déchet de ~ 35 kg/h et la teneur en dioxines & furanes dans les gaz en sortie de torchère est inférieure à 0.06 ng/Nm<sup>3</sup> TEQ soit bien inférieure à la norme de 0.1 ng/Nm<sup>3</sup> [/SRL PLASMA, 2012b/](#).

A la même époque, à la suite des protocoles de Montréal (85 et 87) destinés à lutter contre les substances qui appauvrissent la couche d'ozone (ODS) dans la stratosphère, il a été décidé d'interdire les usages non-essentiels de ces composés ( chlorofluorocarbones (CFC) et composés bromés (ou halons)) et de détruire les stocks existants. Le gouvernement australien a créé une agence pour collecter les halons utilisés dans les extincteurs et les détruire par une installation PLASCON à Tottenham près de Melbourne à partir de 1997 ; sur des CFC et des halons le débit traité peut atteindre 100 kg/h avec des taux de destruction à six 9. Une quatrième installation a été construite pour la société BCD Technologies à Brisbane /[SRL PLASMA, 2012a](#)/. Cette installation a aussi traité des huiles contenant plus de 5 % de PCB provenant de condensateurs de puissance (~ 40 à 50 kg/h) ; la teneur en PCB dans la solution de lavage serait < 2 ppb.

A la suite des protocoles de Montréal et de Kyoto, les CFC sont progressivement remplacés par les HFC (hydrofluorocarbones), a priori moins dangereux pour la couche d'ozone et donc autorisés dans les pays « développés » jusqu'en 2030. Toutefois le potentiel de réchauffement global (PRG) est à prendre en compte. La production du HFC-22 (CHF<sub>2</sub>Cl) présente l'inconvénient de générer comme sous-produit inévitable du HFC-23 (CHF<sub>3</sub>) dont le PRG à 100 ans est de 12000 (1 t de HFC-23 rejeté à l'atmosphère aura dans 100 ans un effet 12000 fois plus important que le rejet de 1 t de CO<sub>2</sub>). Une installation PLASCON a été mise en route en 2006 dans l'usine Quimobasicos à Monterrey au Mexique pour détruire 185 t/an de HFC-23 /[PLASCON, 2006](#)/. Antérieurement ce HFC-23 était rejeté tel quel à l'atmosphère ; alors que le procédé PLASCON le transforme selon la réaction :  $\text{CHF}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3 \text{HF} + \text{H}_2$  générant seulement 7 t de CO<sub>2</sub> par t de CHF<sub>3</sub> : 7 t à comparer à 12000 t ; le crédit carbone ainsi généré – il est actuellement de l'ordre de 10 €/t – atteint 120 000 € alors que le coût de destruction par le procédé PLASCON est estimé de l'ordre de 10 000 €/t /[HEBERLEIN J. et al., 2008](#)/. Quatre autres ateliers du même type fonctionneraient actuellement au Japon dans l'usine de Mitsubishi Chemicals Corp. de Yokkaichi au Japon pour détruire des stocks de PCB. Remtec International exploite une installation PLASCON dans l'Ohio pour détruire des CFC et des halons.

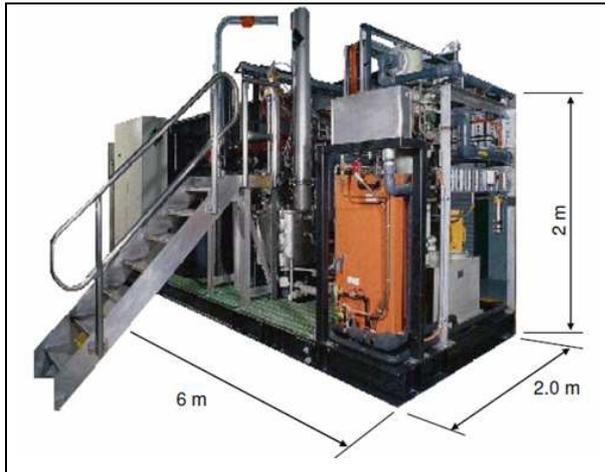


Figure I-13 : Une installation PLASCON sur son skid

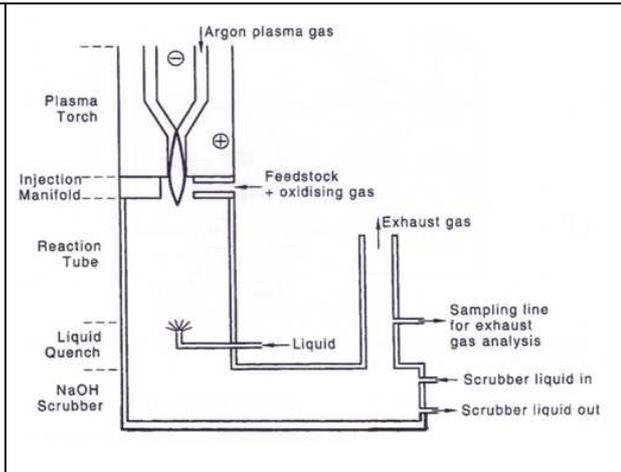


Figure I-14 : Le réacteur du CSIRO

Le coût d'une installation PLASCON (cf. Figure I-13) serait de 1.5 million de US\$

[/PLASCON, 2009/](#).

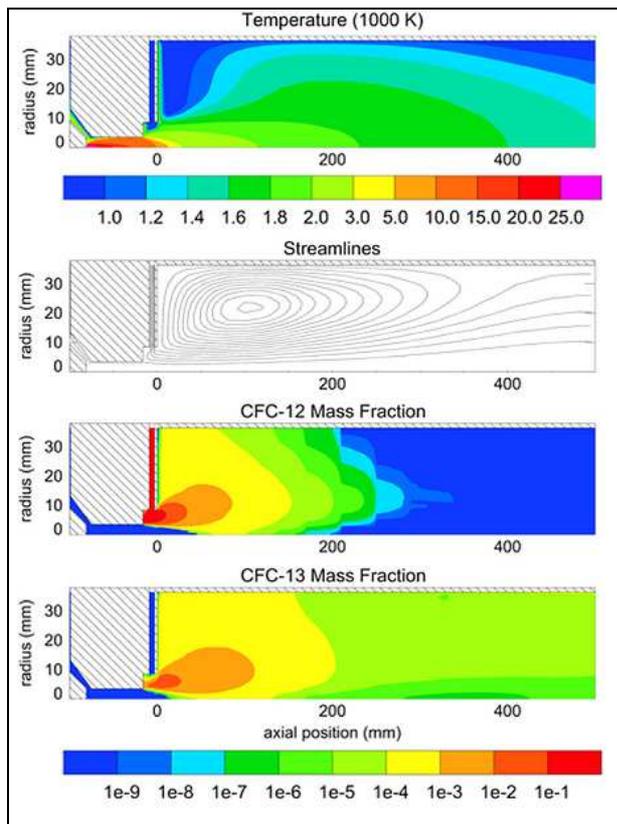


Figure I-15 : Destruction du CFC-12 avec formation de CFC-13

[/DAYAL A.R. et al., 2004/](#), en faisant varier le diamètre de 100 à 200 mm ont montré qu'un diamètre de 150 mm donnait les meilleurs résultats quand on utilisait du CO<sub>2</sub> pour atomiser une charge de dichlorophénol. Les autres paramètres étudiés sont l'usage de vapeur d'eau en

Dans le même temps la R&D sur ce procédé s'est poursuivi au CSIRO avec un réacteur de laboratoire mieux adapté à la mesure et à la validation de modèles associant la dynamique des fluides et la cinétique chimique (cf. Figure I-14); la puissance électrique est ramenée à 15kW pour un débit d'argon de 42 NL/min; le débit de CFC-12 est de 40 L/min, celui d'oxygène de 42 NL/min; le diamètre et la longueur du réacteur de pyrolyse sont respectivement de 70 et 500 mm. Dans ces conditions [/MURPHY A.B. et al., 1998/](#) ont modélisé la destruction du CFC-12 et la formation concomitante de CFC-13 (cf. Figure I-15); la géométrie du réacteur a peu d'influence sur les taux de conversion.

place de l'oxygène, le temps, le rapport entre le débit de charge et la puissance fournie (entre 4 et 16 moles/kWh) /[MURPHY A.B., 2001](#)/ et /[MURPHY A.B. et al., 2002](#)/.

### *I - 5 - 2 - Le procédé de /[TAKEUCHI S. et al., 1995](#)/*

Au Japon, au début des années 90, le MITI a créé un consortium de plusieurs sociétés (Nippon Steel, TEPCO, ...) pour développer, sur le site de Ichikawa Kankyo Engineering Co, un procédé de destruction de CFC, de HCFC et d'halons fondé sur une torche à plasma RF fonctionnant avec de la vapeur d'eau jouant le rôle d'oxydant (cf. Figure I-16) ; la puissance plaque atteint 180 kW pour des débits de charge de l'ordre de 50 kg/h, la pression est comprise entre 20 et 40 kPa ; le taux de destruction serait de quatre 9 ce qui est le minimum exigé par le protocole de Montréal /[TAKEUCHI S. et al., 1995](#)/.

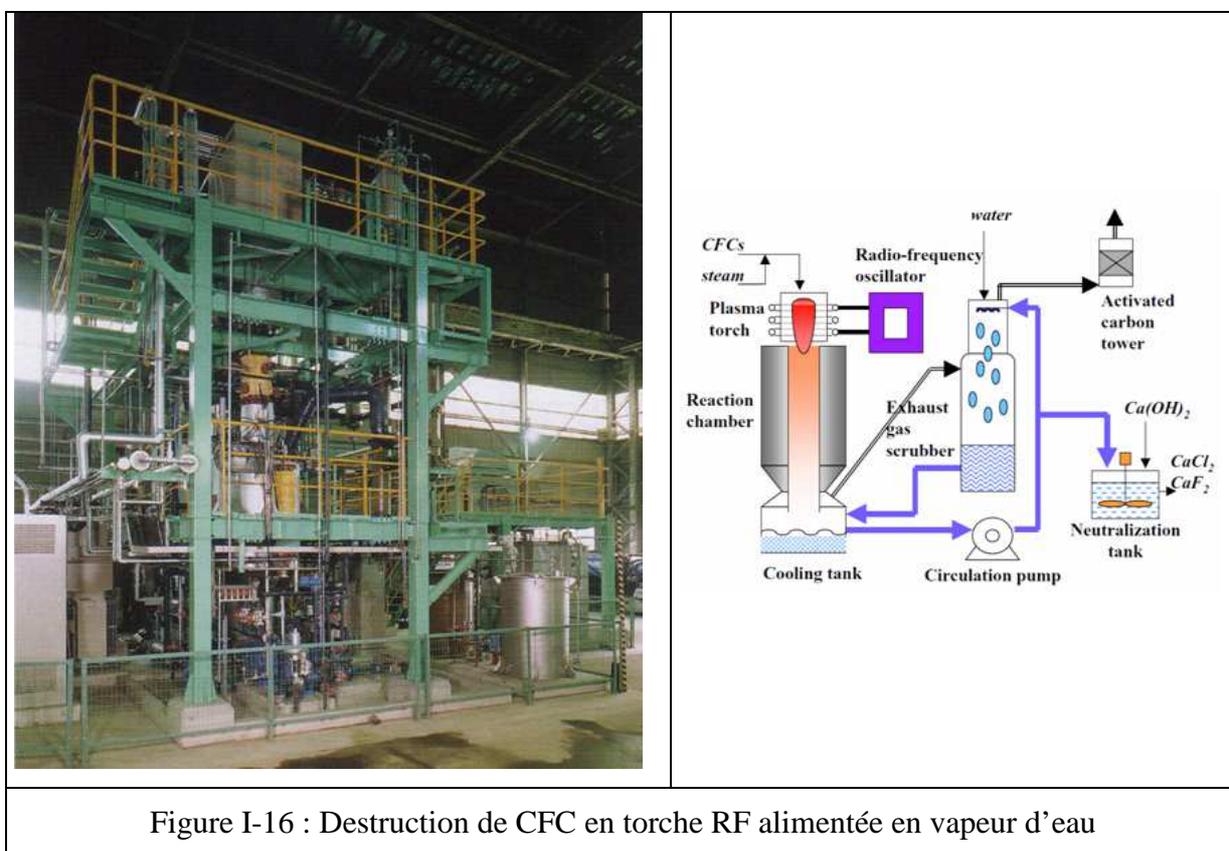


Figure I-16 : Destruction de CFC en torche RF alimentée en vapeur d'eau

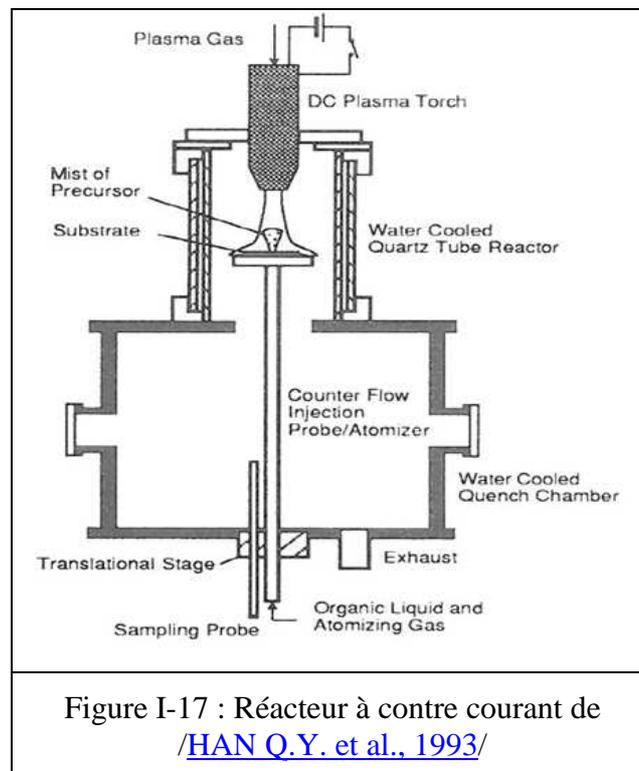
### *I - 5 - 3 - Le procédé de /[SEKIGUCHI H. et al., 1993](#)/*

/[SEKIGUCHI H. et al., 1993](#)/ ont étudié la décomposition de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  dans un réacteur équipé d'une torche à arc non transféré fonctionnant avec de l'argon comme gaz plasmagène (la puissance effective est de l'ordre du kW pour un débit de charge de l'ordre du NL/min). Le CFC à détruire est introduit dans le jet de plasma d'argon en mélange avec de l'hydrogène et de l'oxygène. Les auteurs ont étudié l'influence des concentrations respectives en  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , de la géométrie du réacteur, sur les taux de conversions ; ils ont comparés leurs

résultats expérimentaux avec ceux d'un modèle prenant en compte l'hydrodynamique, la thermodynamique et la cinétique chimique à travers 60 réactions.

Signalons encore dans le même domaine des travaux concernant :

- un réacteur à arc transféré entre des électrodes métalliques liquides (très original) pour la destruction de PCB /[PREDETECHENSKII M. et al., 2006](#)/,
- un réacteur équipé d'une torche où l'arc est stabilisé par champ magnétique entre 2 électrodes de cuivre cylindriques concentriques pour la destruction de  $\text{CCl}_4$  /[KOLACINSKI Z. et al., 1997](#)/,
- un réacteur RF fonctionnant à basse pression (150 torrs) testé avec de l'éthylène glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  /[SOUCY G. et al., 1999](#)/,
- un réacteur dit à contre-courant où le déchet liquide -  $\text{CCl}_4$ , PCB et benzène, quelques g/min -, atomisé par un flux d'hydrogène, est injecté, avec un peu de vapeur d'eau, face à un jet de plasma produit par une torche à arc transféré (20 kW) : le fait original est que les auteurs /[HAN Q.Y. et al., 1993](#)/ ont observé la formation d'un film de diamant sur un substrat refroidi.



**I - 5 - 4 - Le procédé de /[WATANABE T. et al., 2008](#)/**

Plus intéressant et non moins original est le procédé développé par /[WATANABE T. et al., 2008](#)/ fondé sur une torche à arc non transféré utilisant de l'eau liquide qui est évaporée

dans le corps de torche, la vapeur ainsi formée servant de gaz plasmagène (cf. Figure I-18) ; la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau suffit pour refroidir les électrodes ; la cathode est un insert d'hafnium, l'anode est en cuivre ; le débit d'eau est de 0.3 L/h pour une puissance de l'ordre du kW. Le déchet, liquide ou gazeux, est injecté en sortie de torche dans le jet de plasma de vapeur d'eau, la chambre de réaction est un tube refroidi par circulation d'eau, les gaz produits traversent une chambre de neutralisation avant d'être évacués. L'efficacité du procédé a été testée au cours d'essais sur des liquides tels que l'acétone, l'éthanol, de la glycérine qui ont mis en évidence l'influence bénéfique du radical OH sur l'oxydation des radicaux CH et CH<sub>3</sub> qui peuvent être des précurseurs de suies /[WATANABE T. et al., 2011](#)/. D'autres essais /[WATANABE T. et al., 2008](#)/, conduits avec un gaz - du HFC 134 ( C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> tétrafluoroéthane) - ont montré des taux de destruction de 99.9 % pour un débit de déchet de 160 g/h et une puissance de 1 kW. Mais rien n'a été encore publié concernant une éventuelle mise à l'échelle du procédé.

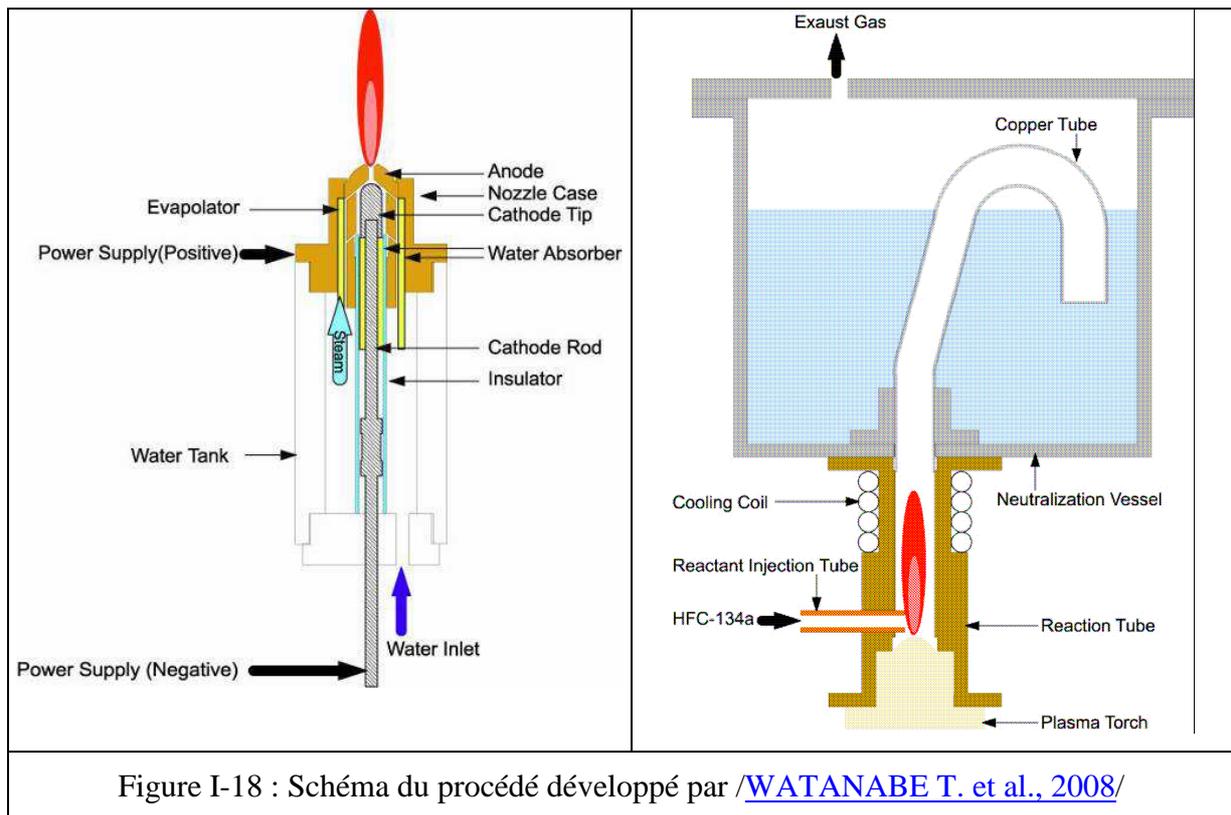


Figure I-18 : Schéma du procédé développé par /[WATANABE T. et al., 2008](#)/

Concernant la destruction des déchets halogénés, qu'ils soient liquides ou gazeux, de nombreux procédés mettant en jeu des plasmas non-thermiques tels que des plasmas HF ou  $\mu$ ondes basse pression, glidarc, DBD, ont été développés mais nous considérons qu'ils sortent du cadre de cette étude.

Abordons le cas des déchets liquides organiques radioactifs.

### **I - 6 - Problématique de l'incinération des déchets liquides organiques radioactifs**

Une grande variété de liquides organiques sont utilisés dans l'industrie nucléaire /[IAEA, 2004](#)/ : grossièrement ils peuvent être classés comme lubrifiants, solvants, fluides de procédés et diluants, agents de décontamination. Typiquement la fraction organique liquide représente globalement une faible proportion de la fraction organique totale contenue dans les déchets. Les déchets aqueux qui contiennent une fraction organique significative, comme par exemple des agents organiques de décontamination solubles, sont généralement considérés comme des déchets organiques liquides.

La classe des lubrifiants comprend les huiles et les graisses. Ils sont présents dans les appareils de circulation des gaz et des liquides ; ils sont généralement faiblement contaminés en émetteurs bêta/gamma.

Les solvants organiques sont d'origines très variées. Les procédés d'extraction employés dans les usines de retraitement des combustibles usés génèrent des déchets organiques liquides radioactifs. Il s'agit pour l'essentiel de l'extractant – le tributylphosphate (TBP) - et de son solvant ou diluant – dodécane ou kérosène - : ils sont dégradés par hydrolyse et radiolyse. Progressivement cette dégradation réduit les performances du solvant qui ne peut alors plus être recyclé ; il est stocké et devient un déchet. Ces solvants, étant en contact direct avec les solutions de combustibles dissous, sont hautement contaminés : ils contiennent du l'uranium, du plutonium et des produits de fission. Une autre catégorie de solvants est constituée par les solvants utilisés pour le nettoyage et le dégraissage ; ce sont des organochlorés et des organofluorés. Par exemple le perchloroéthylène et des solvants similaires ont été utilisés pour le nettoyage à sec des vêtements, l'effluent résultant devenant un déchet organique liquide.

Les liquides dits scintillants sont générés lors des analyses radiochimiques de routine des radioéléments : ce sont des mélanges de toluène, de xylène, d'espèces éventuellement solubles dans l'eau. De grandes quantités de scintillants sont générées chaque année.

Enfin vient la classe des agents de décontamination qui sont utilisés dans les centrales pour enlever les radioéléments et réduire les doses reçues par les opérateurs. Après usage ce sont des déchets organiques liquides bien que certains soient solubles dans l'eau tels que l'acide citrique et l'éthylène diamine tétra acétate (EDTA).

La caractéristique la plus importante de ces déchets organiques liquides est leur mobilité. Ils s'écoulent sous l'effet de la gravité et contribuent à diffuser la contamination : ils doivent être rigoureusement conditionnés. Beaucoup sont volatiles et combustibles. Beaucoup sont non miscibles avec l'eau et sont classés comme liquides en phase non-

aqueuse : ils peuvent migrer rapidement dans l'environnement, en effet moins dense que l'eau ils flottent à la surface. Les agents chélatants peuvent former des complexes solubles dans l'eau contenant des radioéléments tels que des actinides.

Le transvasement et le stockage de ces déchets présentent des dangers : beaucoup sont inflammables et présentent un point éclair bas. Leur dégradation pendant le stockage, par radiolyse, peut produire des gaz et conduire à des fractions plus légères ayant un point éclair encore plus bas jusqu'à l'hydrogène. Il est nécessaire pour prévenir tout départ de feu de ventiler et d'inertiser les réservoirs avec un gaz.

Le Tableau I-1 /[IAEA, 2004](#)/ liste les techniques susceptibles d'être utilisées pour le traitement des déchets organiques liquides radioactifs.

Technique	Waste type		
	Lubricants	Organic solvents	Other liquids
Non-destructive techniques			
Drying and evaporation		Y	Y
Distillation		Y	
Physical conditioning	N	N	N
Decontamination	Y	Y	
Absorption	Y	Y	Y
Compaction	N	N	N
Direct immobilization	N	N	N
Destructive techniques			
Incineration	Y	Y	Y
Pyrolysis/steam reforming	Y	Y	Y
Alkaline hydrolysis (TBP/ odourless kerosene (OK))		Y	
Vitrification			
Plasma treatment	Y	Y	Y
Molten salt oxidation		Y	

Tableau I-1 : Techniques susceptibles d'être utilisées pour le traitement des déchets organiques liquides radioactifs /[IAEA, 2004](#)/

Dans ce qui suit nous ne nous intéressons qu'aux procédés en lien direct avec notre sujet, soit parce qu'il s'agit d'un procédé thermique soit parce qu'il concerne un des déchets que nous avons nous-mêmes traités.

#### ***I - 6 - 1 - Le procédé d'incinération par combustion dite « submergée » de /[UCHIYAMA G. et al., 1994](#)/***

Au début des années 90 l'Institut de Recherche de l'Agence Japonaise de l'Energie Nucléaire a développé un procédé d'incinération de TBP/dodécane /[UCHIYAMA G. et al., 1994](#)/, dimensionné pour 1 kg/h de déchet, fondé sur un four de combustion dite

« submergée » (cf. Figure I-4 et Figure I-19). Il faut remarquer que la chambre de combustion ( $\Phi = 7$  cm,  $H = 35$  cm) est garnie de réfractaire. Le déchet simulé est ensemencé en ruthénium non actif sous forme de nitrosyle ( $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ ) et en iode sous forme organique ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  et  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ) en tant que produits de fission volatiles, en zirconium sous forme d'oxynitrate en tant que produit de fission non volatil et en lanthanides (Ce, Sm, et Eu) sous forme de nitrates en tant que transuraniens ; les concentrations pour chaque simulant étaient de l'ordre de 100 à 200 mg/L de déchet. On notera que le « démisteur » ( $\Phi = 60$  cm,  $H = 65$  cm) est rempli de fibres de verre à raison de  $250 \text{ kg/m}^3$ , que l'adsorbeur de Ru est constitué de pastilles de silica-gel de 5 mm de diamètre et qu'il est chauffé à 350 K, que l'iode est piégée par de la soude, que du nitrite de sodium est ajouté pour oxyder  $\text{I}^-$  en gaz  $\text{I}_2$  plus volatile, enfin que la taille mesurée des gouttes de brouillard dans les gaz d'exhaure était de l'ordre du micron.

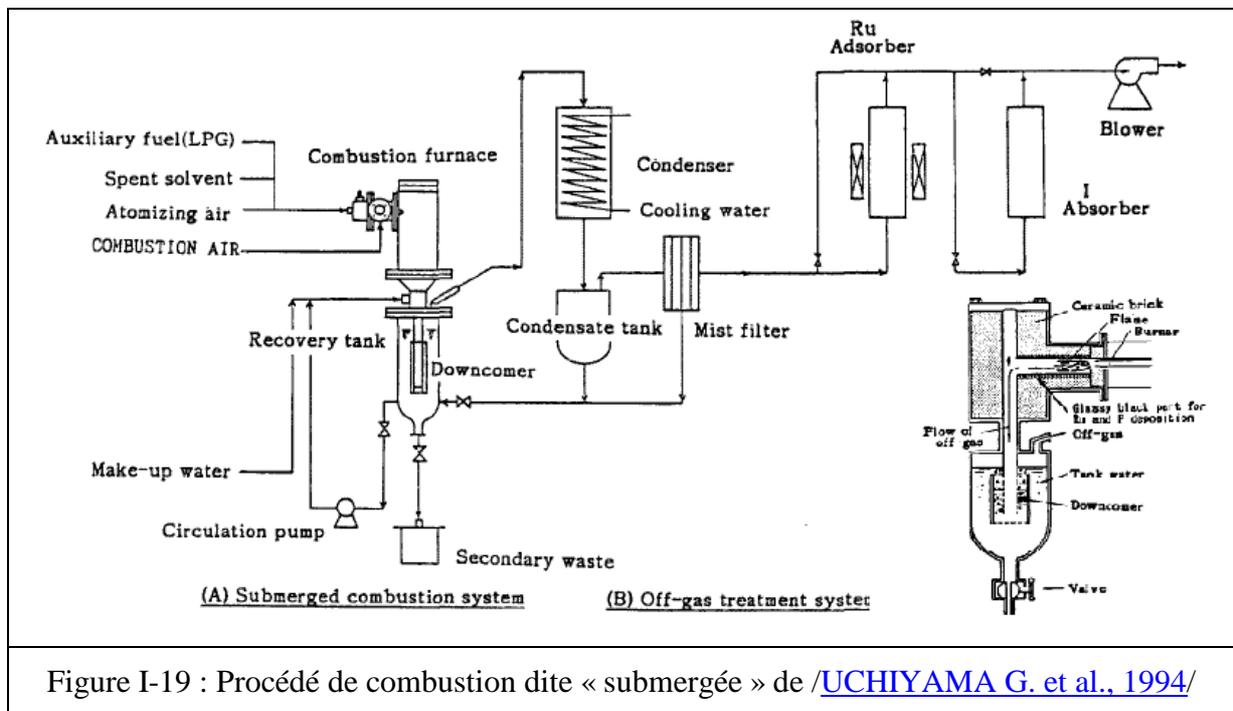


Figure I-19 : Procédé de combustion dite « submergée » de [UCHIYAMA G. et al., 1994/](#)

[UCHIYAMA G. et al., 1994/](#) donne les bilans matière en carbone (cf. Tableau I-2) et en phosphore, ruthénium et iode (cf. Tableau I-3).

Simulated spent solvents	Excess air ratio $\epsilon$	Combustion gas temperature (K)	Gaseous carbon			Liquid carbon	Combustion ratio $\phi$ (%)
			Carbon in CO <sub>2</sub> (g)	Carbon in CO (g)	Carbon in HC (g)	Carbon in TOC (g)	
100 vol% nDD	1.35	1,550~1,650	1,252.0	4.0	0.3	0.10	99.6
30 vol% TBP/ 70 vol% nDD	1.5	1,520~1,600	775.5	2.0	0.2	0.18	99.0
100 vol% TBP	1.2	1,500~1,600	810.0	0.6	0.4	0.28	99.8

Combustion ratio  $\phi$  [%] =  $\frac{[\text{CO}_2]_g}{[\text{CO}_2]_g + [\text{CO}]_g + [\text{HC}]_g + [\text{TOC}]_l} \times 100$

[CO<sub>2</sub>]<sub>g</sub> : Total carbon as CO<sub>2</sub> in combustion off-gas  
[CO]<sub>g</sub> : Total carbon as CO in combustion off-gas  
[HC]<sub>g</sub> : Total carbon as hydrocarbon gas (HC) in combustion off-gas  
[TOC]<sub>l</sub> : Total carbon as organic carbon in aqueous solution

Tableau I-2 : Bilan carbone dans le procédé de [/UCHIYAMA G. et al., 1994/](#)

Element	Chemical form in feed	Conc. in feed (mg/dm <sup>3</sup> )	Recovery tank (%)	Receiver tank (%)	Mist filter (%)	Outlet of mist filter (%)
P	TBP	120,000	48.6	0.6	0.9	0.003
Ru	RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	200	59.2	1.6	0.1	0.0005
I	CH <sub>3</sub> I, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	600	27 <sup>†1</sup> 1 <sup>†2</sup>	1 1	7 12	65 <sup>†3</sup> 86 <sup>†3</sup>

<sup>†1</sup> Sodium nitrite was not added to the water in the recovery tank.  
<sup>†2</sup> Sodium nitrite was added to the water in the recovery tank.  
<sup>†3</sup> Iodine was absorbed in 0.5 % NaOH solution.

Tableau I-3 : Bilan phosphore, ruthénium et iode dans le procédé de [/UCHIYAMA G. et al., 1994/](#)

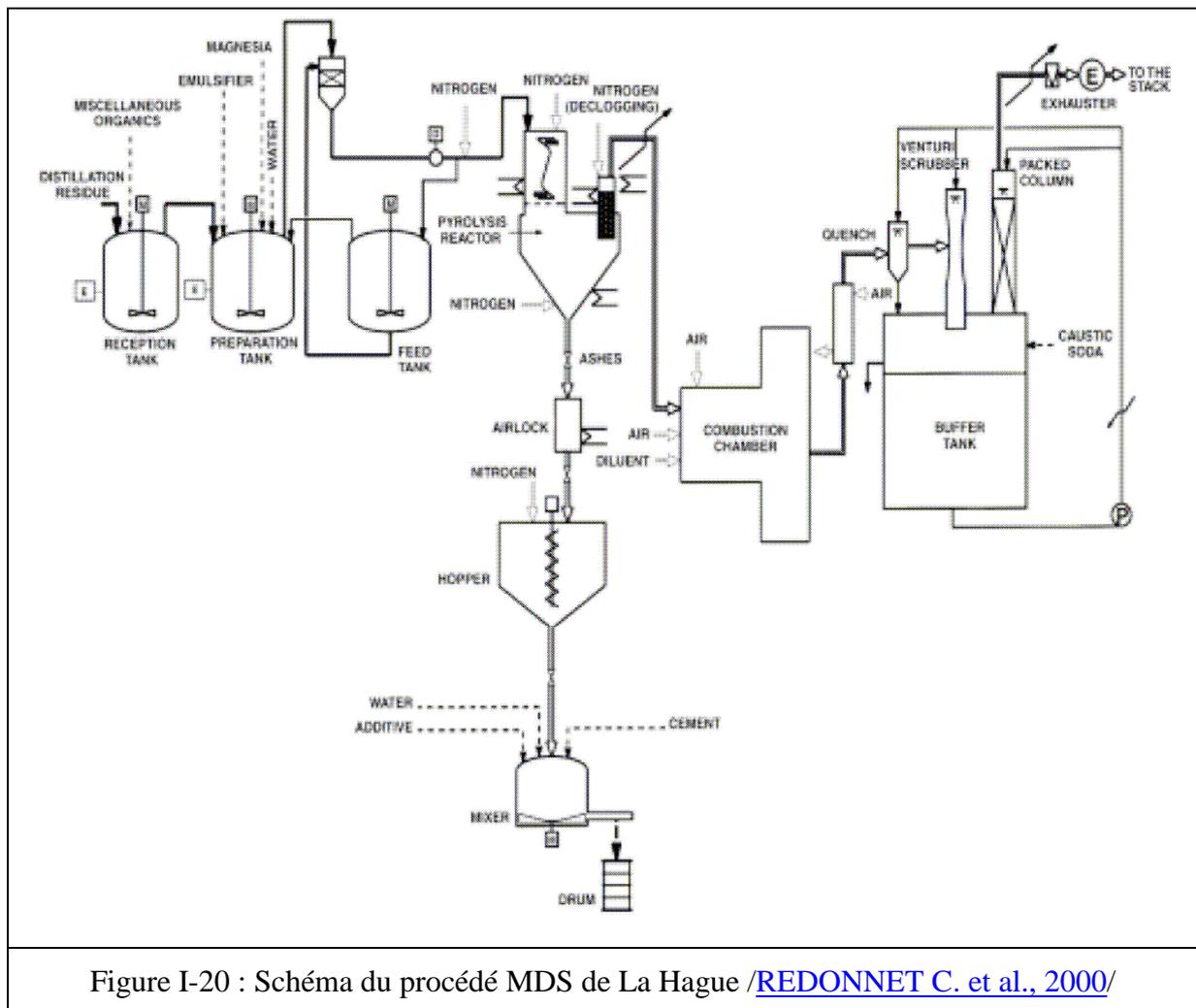
Les auteurs soulignent la difficulté de piéger le brouillard des gaz d'exhaure, et suspectent que le phosphore est piégé dans le four garni de réfractaire : il réagit avec l'aluminium des briques réfractaires. On remarque que les bilans phosphore et ruthénium ne ferment qu'à 50 et 60 % ; cette similarité ainsi que l'aspect du réfractaire du four suggère que le ruthénium puisse être piégé dans le réfractaire sous forme de phosphate de ruthénium de couleur noire. Les bilans masse en zirconium et en lanthanides ne sont pas donnés (ou n'ont pu être dressés ?) mais une fraction a été détectée dans la solution de lavage sous forme de phosphates en particules de 0.1 à 30 µm.

### *I - 6 - 2 - Les procédés d'incinération par pyrolyse suivi de la post-combustion des gaz*

A la fin des années 90 la société BELGOPROCESS a utilisé le procédé allemand NUKEM pour convertir 17 m<sup>3</sup> de solvant usé – 20 % de TBP et 80 % de diluant – en un produit pouvant être entreposé en stockage souterrain [/LUYCX P. et al., 1999/](#) : il s'agit d'une pyrolyse à 500°C sur un lit de boulets, en dépression et sous atmosphère d'azote, le

TBP est converti en acide phosphorique et en butylène alors que les hydrocarbures sont évaporés ; l'acide phosphorique est neutralisé par de l'hydroxyde de magnésium et le pyrophosphate résultant et les cendres sont cimentés dans des fûts de 200 L ; les vapeurs d'hydrocarbure sont envoyées, via un filtre, dans une chambre de post-combustion : ils sont brûlés à 1150°C et donc convertis en CO<sub>2</sub> et vapeur d'eau ; les gaz sont trempés, lavés et filtrés avant d'être relâchés dans l'atmosphère.

Dans le même temps COGEMA avait développé un procédé similaire pour traiter les résidus de distillation des effluents générés par les ateliers UP2 et UP3 : les solvants usés sont dans un premier temps « distillés » dans l'atelier TEO (pour Traitement des Effluents Organiques) puis dans un second temps le résidu, qui peut aller jusqu'à du TBP « presque » pur, est minéralisé par le procédé MDSB (pour Minéralisation des Solvants) /[REDONNET C. et al., 2000](#)/ (cf. Figure I-20). A cette date l'atelier traitait 6 kg/h d'émulsion TBP/magnésie.



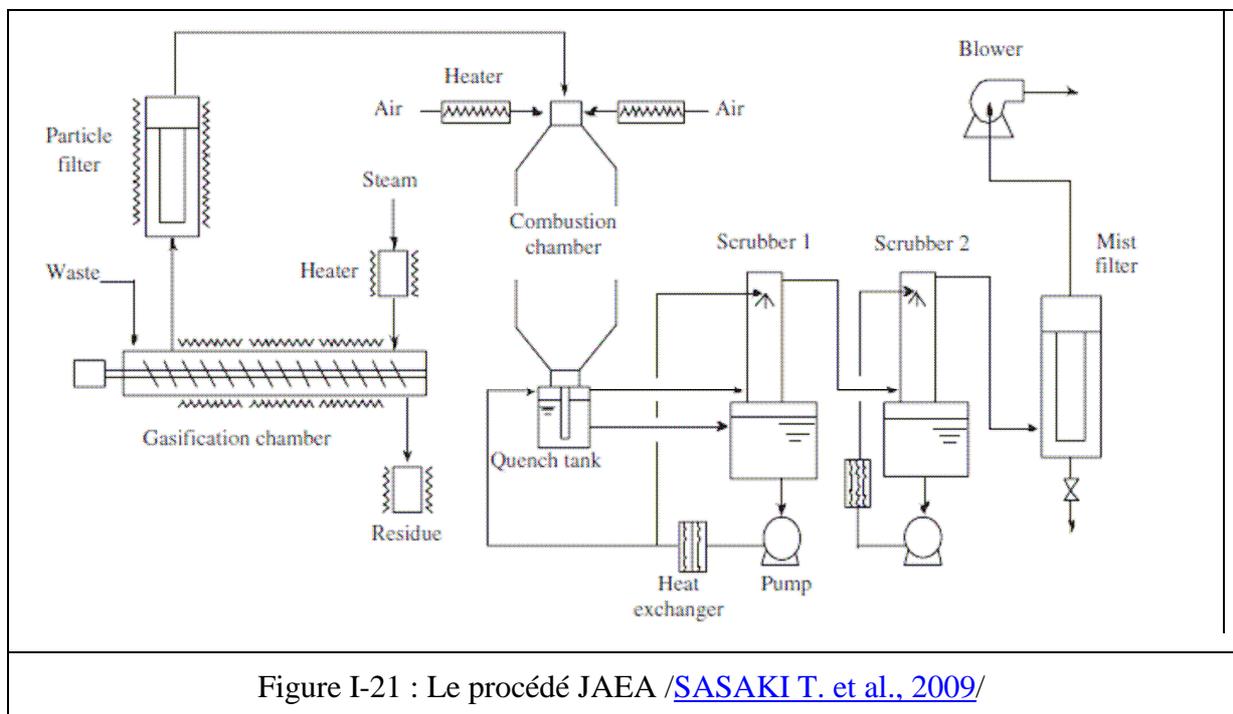
On peut aussi mentionner le procédé THOR (pour Thermal Organic Reduction) construit initialement à Erwin, TN, en 1999 par la société Studsvik pour traiter une grande variété de déchets liquides de faible activité contenant de fortes concentrations de sels inorganiques et des composés organiques : les déchets liquides sont chauffés à 700/750°C par de la vapeur surchauffée en présence de poudre de silicoaluminates ; les composés inorganiques contenus dans le déchet et ceux produits par pyrolyse des composés organiques sont stabilisés sous forme d'aluminosilicates de sodium ; les composés organiques sont convertis par réaction de reformage à la vapeur en hydrogène, CO et CH<sub>4</sub> qui sont brûlés dans une chambre de post-combustion /[BRADLEY MASON J. et al., 2002](#)/.

L'intérêt de la pyrolyse est d'opérer à une température plus basse qu'en incinération conventionnelle : on réduit le problème de la corrosion des matériels et les oxydes de phosphates corrosifs sont transformés en phosphates inorganiques relativement inertes plutôt qu'en acide phosphorique. Mais le produit final – le déchet du déchet- est souvent moins homogène que celui issu d'un incinérateur conventionnel.

L'Agence de l'Energie Atomique Japonaise (JAEA) a développé un système de pyrolyse assisté à la vapeur d'eau composé de 3 modules : décontamination, destruction et traitement des gaz issus de l'installation /[SASAKI T. et al., 2009](#)/.

Dans le procédé de décontamination (cf. Figure I-21) la fraction organique est convertie en gaz dans une chambre de pyrolyse ( $\Phi = 12$  cm, L = 2.2 m) à environ 600/650°C ; la température modérée limite la corrosion du réacteur et des conduites ; de la vapeur d'eau limite la formation de suies susceptibles de colmater réacteur et conduites. Les radioéléments tels que l'uranium sont collectés à la base de la chambre de gazéification. Les gaz organiques décontaminés sont acheminés via un filtre dans une chambre de combustion où ils sont brûlés à l'air à environ 1100°C. En sortie de la chambre de combustion les gaz sont trempés par passage dans un réservoir (en Inconel 622) rempli de 38 L d'eau pour piéger les acides halogénés et limiter la corrosion dans les installations en aval. Toutes les conduites entre la chambre de gazéification et la chambre de combustion sont tracées et chauffées par des résistances électriques pour éviter la condensation et le dépôt d'acides polyphosphoriques. Le premier laveur a un volume de 150 L ; l'eau utilisée est en circuit avec le réservoir de trempage via un échangeur de chaleur pour maintenir la température dans le réacteur de trempage ; le second laveur qui a un volume de 700 L est rempli d'une solution à 5 % de soude. Enfin un « démisteur » ( $\Phi = 40$  cm, L = 1 m) rempli de fibres de verre permet de piéger le brouillard contenant de l'acide phosphorique. Le procédé est en légère dépression par rapport à

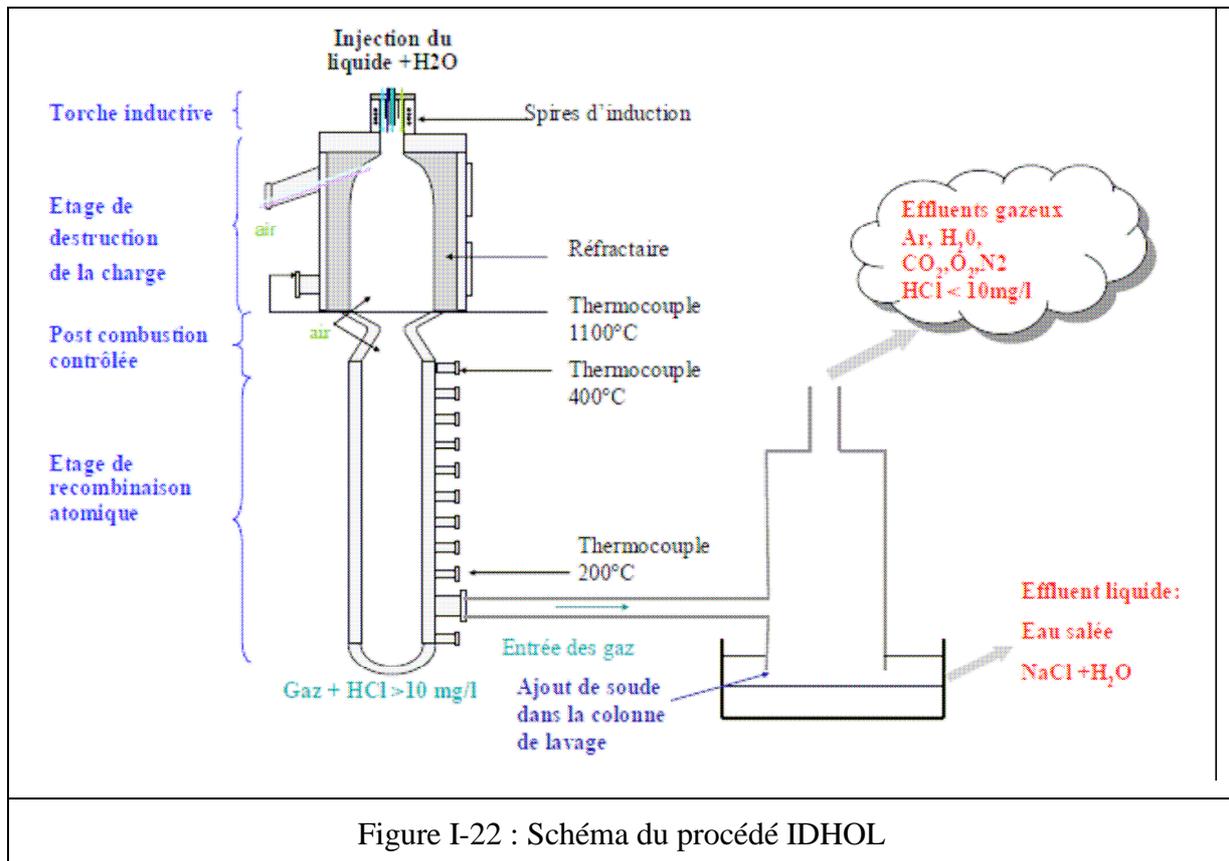
l'extérieur (- 7 kPa). Le procédé est dimensionné pour 3 kg/h au maximum. Il a été qualifié par des essais conduits sur des mélanges de TBP/dodécane, des mélanges d'huiles perfluoropolyéther (PFPE) et d'huiles minérales, des mélanges de PFPE, de chlorotrifluoroéthylène et d'huiles minérales. Pour simuler un véritable déchet radioactif un mélange de TBP/dodécane contenant 0.76 g/L de  $\text{NO}^{3-}$ , 0.23 g/L de dibutylphosphate et 0.07 g/L d'uranium. Les concentrations en uranium dans les gaz et dans les eaux de lavage étaient mesurées par comptage de l'activité alpha. Le seul déchet radioactif secondaire est le résidu collecté dans la chambre de gazéification conduisant à un taux de gazéification de 99 %. L'intérêt de ce type de procédé serait de produire une très petite quantité de déchet secondaire radioactif.



### I - 6 - 3 - Le procédé IDHOL

Le procédé IDHOL (pour Installation de Destruction d' Organo-Halogénés Liquides) a été développé par le CEA sur le site du CEA/DAM/LR pour incinérer des déchets scintillants non chargés en matière minérale, contaminés par  $^{14}\text{C}$  et  $^3\text{H}$ . Il consiste, pour l'essentiel en l'injection du déchet liquide au sein d'un plasma haute fréquence à la pression atmosphérique (cf. Figure I-22) /[MEILLOT E. et al., 2005](#)/. Initialement il s'agissait d'un plasma de vapeur d'eau pour éviter la formation de co-produits indésirables comme le phosgène  $\text{COCl}_2$  et la puissance nécessaire était de plusieurs dizaine de kW pour une productivité de l'ordre de 0.1 mole / kWh sur du chloroforme  $\text{CHCl}_3$  comme déchet simulé. Pour minimiser la consommation énergétique nécessaire à l'évaporation de l'eau et diminuer

la puissance électrique de l'installation, un nouveau pilote a été construit au CEA/DEN/DTCD/SCD/LPIC sur le site de Marcoule autour d'une torche HF de 4 kW, le gaz plasmagène étant de l'oxygène /[KAMGANG YOUNG G. et al., 2012](#)/. Le débit de déchet, toujours du chloroforme, a été porté jusqu'à 400 g/h en même temps que la consommation énergétique était diminuée jusqu'à 1 kWh/mole, le débit de  $\text{COCl}_2$  étant inférieur à 1 g/h. Le pilote est en cours de transfert en milieu actif.



### I - 7 - Décontamination d'effluents aqueux et plasmas thermiques immergés

Les domaines d'application des plasmas thermiques immergés se limitaient jusqu'à la fin des années 90 au coupage par plasma (Air Liquide) /[GIRARD L. et al., 2006](#)/ et au rajout de matière pour le rechargement off-shore des pipelines et de pieds de plate-formes par projection plasma immergée /[WALDIE B. et al., 1981](#)/, /[LUGSCHEIDER E. et al., 1996](#)/.

L'évolution des technologies et la nécessité de développer de nouveaux procédés de décontamination d'effluents aqueux pollués par des composés organiques toxiques, dits AOP pour Advanced Oxydation Process, ont induit l'idée d'utiliser des jets de plasma thermique immergés que l'on savait riches en radicaux oxydants très actifs.

Dès 1983 /[ALEKSEEV N.V. et al., 1983](#)/ avaient étudié la pénétration d'un jet de plasma d'azote et d'argon dans de l'eau et évalué le transfert de chaleur entre le plasma et la

phase aqueuse. Ils ont ensuite étudié la dégradation de phénol en solution aqueuse par l'action d'un plasma thermique immergé fonctionnant à l'argon et à l'oxygène, la puissance étant de 5 kW (cf. Figure I-23) /[ALEKSEEV N.V. et al., 2000](#)/.

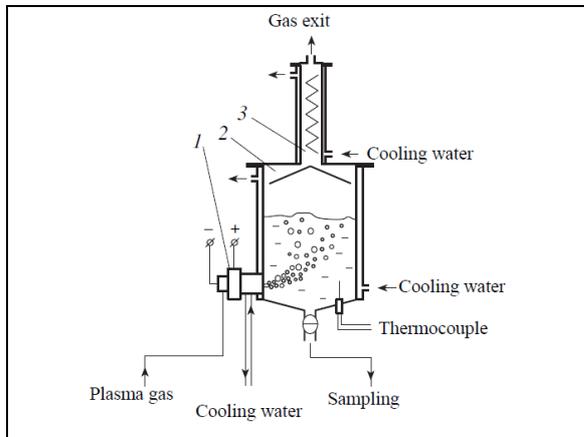


Figure I-23 : Réacteur à plasma thermique immergé /[ALEKSEEV N.V. et al., 2000](#)/

Les auteurs estiment la vitesse de trempe à plus de  $2.10^7$  K/s, ce qui permet la préservation d'espèces réactives présentes dans le plasma -  $HO^\circ$ ,  $O^\circ$  et  $O_3$ . La phase aqueuse s'enrichit au cours des essais en  $H_2O_2$  (cf. Figure I-24) et en ozone tandis que l'abattement du phénol est quasi égal à 100 % au delà de 30 min (cf. Figure I-25). Le pH semble avoir une influence sur la vitesse de dégradation.

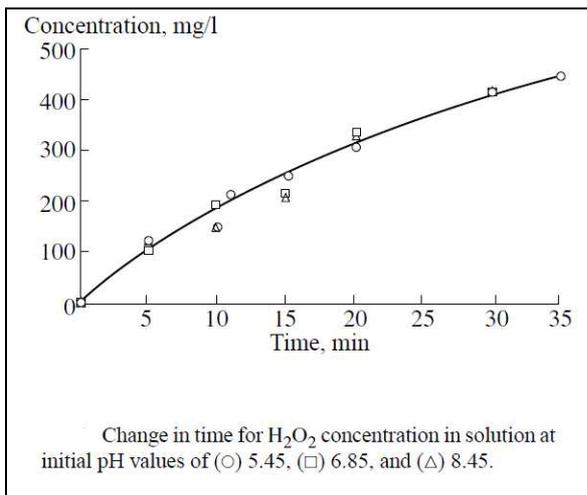


Figure I-24 : Enrichissement de la phase aqueuse en  $H_2O_2$

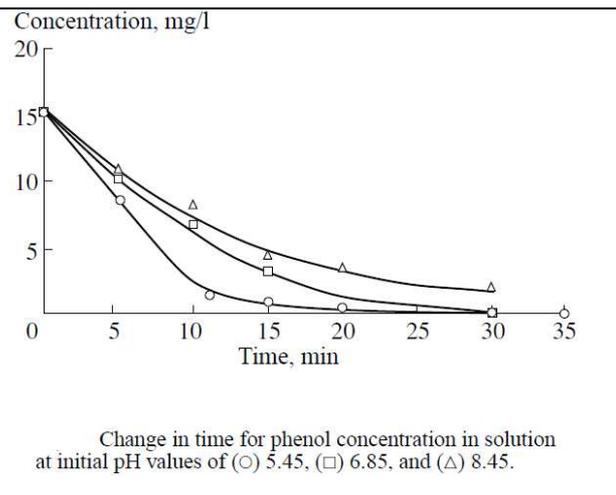
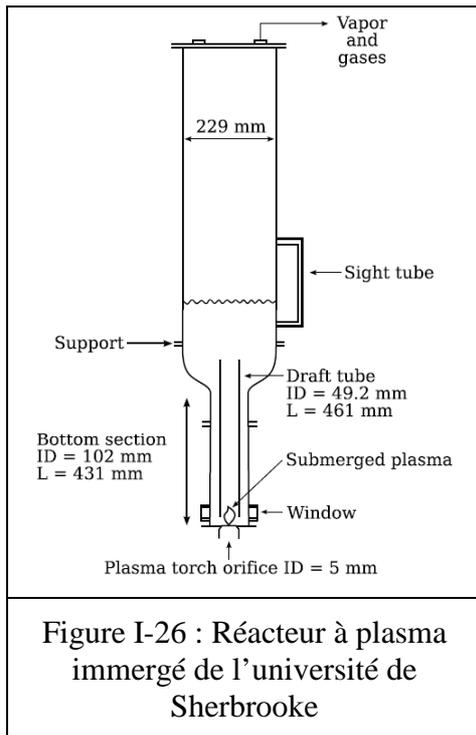


Figure I-25 : Destruction du phénol par un plasma d'argon/oxygène immergé

Au Québec, les travaux pionniers de /[SOUCY G. et al., 1999](#)/ à l'Université de Sherbrooke ont été menés sur la décontamination de solutions aqueuses pour le traitement des cyanures contenus dans le lixiviat provenant du nettoyage des pots d'électrolyse pour la production d'aluminium /[BERNIER J.L. et al., 1997](#)/.

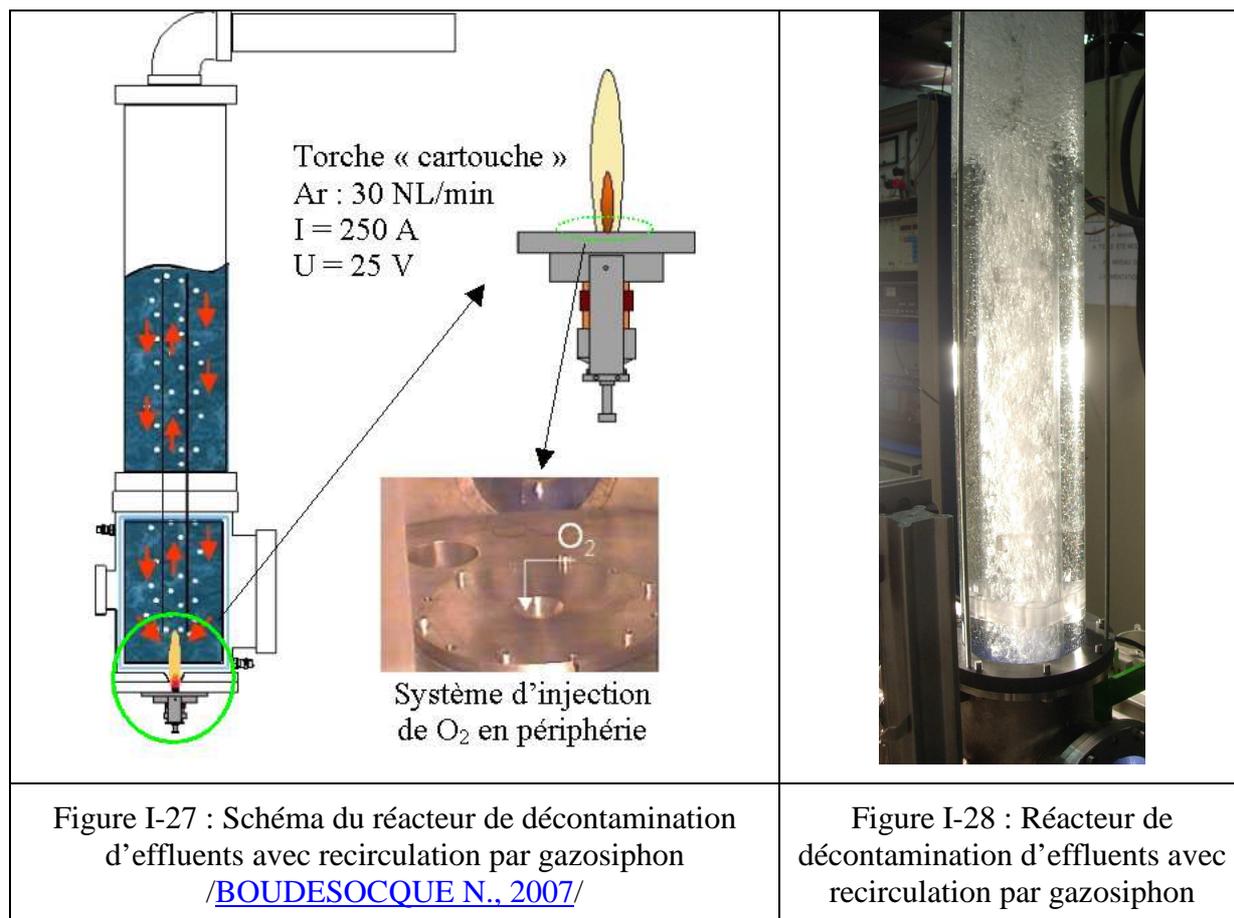
Le réacteur mis en œuvre est présenté en Figure I-26. La torche à arc non transféré, fonctionnant avec un mélange argon/azote et d'une puissance entre 10 et 20 kW, est immergée à la base d'un réacteur cylindrique vertical ; la solution recircule en permanence autour du tube interne. Les essais ont montré un abattement de 80 % des cyanures en 180 min. La vitesse de décomposition des cyanures est 20 fois plus élevée qu'avec un procédé classique.



Des travaux concernant l'hydrodynamique du réacteur présenté ont été réalisés par [/MUNHOLAND L., 2006/](#). Des sondes de mesure du taux de rétention local du gaz ont été développées. Une simulation numérique du réacteur à plasma immergé a été réalisée.

[/YARGEAU V. et al., 2003/](#) ont poursuivi par une étude thermodynamique et cinétique concernant le recyclage de liqueur noire (effluent pâteux ou liquide de l'industrie papetière). Les travaux ont montré un abattement de près de 40 % de l'acide formique contenu dans la liqueur noire et que l'élément soufre était oxydé sous forme de sulfates.

Dans le même temps notre laboratoire avait entrepris des études similaires [/VIOLIER M. et al., 2003/](#), [/VIOLIER M. et al., 2004/](#), [/N'DOUSSY B. et al., 2005/](#), [/BOUDESOCQUE N. et al., 2007a/](#) et [/BOUDESOCQUE N. et al., 2007b/](#) avec le réacteur présenté sur les Figure I-27 et Figure I-28. Il est muni à sa base d'une torche à plasma dite « cartouche », et comporte un dispositif permettant la recirculation du liquide et du gaz : il utilise le principe du gzosiphon. Deux tubes de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) concentriques, de diamètre respectif de 70 mm et 140 mm surmontent le réacteur à double enveloppe. La position du tube interne peut être ajustée à une distance connue du nez de la torche plasma. La colonne d'eau centrale contenue dans le cylindre interne est allégée par le gaz plasmagène. Pour certaines positions du tube interne et pour certains paramètres de fonctionnement de la torche, des bulles de gaz redescendent dans le volume annulaire défini par le tube externe et le tube interne. La solution de déchets à traiter est introduite après démarrage de la torche et le réacteur fonctionne en mode semi-ouvert. La solution traitée est évacuée du réacteur avant l'extinction du jet de plasma.



Les différents essais menés sur la décontamination d'effluents aqueux ont prouvé l'efficacité du procédé : par exemple dans le cas des molécules aromatiques modèles, telles que phénol, chlorophénols, ..., la minéralisation en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est complète. Les hétéroatomes, comme le chlore, parfois gênants dans les procédés « classiques », sont minéralisés sous forme Cl<sup>-</sup>, inoffensifs pour le milieu naturel. Les cinétiques de dégradation et les produits intermédiaires identifiés confirment l'hypothèse d'une attaque des espèces oxydantes telles HO°. Les mécanismes mis en jeu sont semblables à ceux des procédés d'oxydation avancés. La réduction de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) dans des effluents complexes et « réels » confirme le potentiel de ce type de procédé. La solubilisation de la matière organique, observée dans le cas du traitement de boues résiduaires urbaines, permet également la réduction, in fine, de leur volume.

Toutefois si ce type de procédé s'est montré particulièrement efficace pour décontaminer des solutions aqueuses contaminées par des polluants organiques dont les concentrations se mesurent en g/L, son potentiel d'oxydation est tout à fait insuffisant pour détruire des déchets liquides organiques dont la fraction organique est proche de 100 %.

### **I - 8 - Notre sujet de thèse**

Ainsi lorsque le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives a demandé à notre laboratoire d'envisager un procédé susceptible d'incinérer des solutions de TBP/dodécane, il a été proposé de conjuguer le potentiel d'oxydation d'une torche à plasma fonctionnant à l'oxygène (et non pas une torche produisant un jet de plasma d'argon dans lequel on introduit de l'oxygène) et le concept de jet de plasma immergé.

Le traitement par plasma thermique immergé a pour avantage de permettre d'obtenir de très hautes températures dans un réacteur globalement froid ; la forte concentration de radicaux oxydants dans le cas d'un plasma d'oxygène et le rayonnement UV intense permettent une combustion quasi instantanée de la matière organique. Les réactions de recombinaison sont minimisées par une trempe rapide. La turbulence induite par l'éjection du jet de plasma dans l'eau assure un bon transfert du gaz au liquide et permet ainsi de piéger dans la solution la fraction minérale du déchet, susceptible de contenir des radioéléments.

A l'origine de notre travail nous disposions d'une torche robuste et fiable fonctionnant à l'air et à l'oxygène, dimensionnée initialement pour fonctionner à près de 100 kW pour un débit de 300 NL/min d'air ; nous savions pouvoir la faire fonctionner, en diminuant le diamètre intérieur de l'anode, de façon fiable et reproductible avec ~ 200 NL/min d'oxygène ; le diminuer plus aurait pu avoir comme conséquence de ramener le pied d'arc dans la partie de l'anode de petit diamètre et de perturber le fonctionnement(cf. Figure II-10). Nous pouvions faire fonctionner cette torche avec une intensité comprise entre 100 et 400 A sachant qu'à 200 A la tension s'établit à ~ 200 V donc la puissance à 40 kW ; dans ces conditions le fonctionnement est parfait c'est-à-dire stable et reproductible. La plupart des essais ont été conduits dans ces conditions, même si, pour certains essais nous nous en sommes écartés. Ceci étant, compte tenu du débit de déchet qui nous était demandé – 3 L/h de TBP/dodécane –, 200 NL/min d'oxygène correspond à un excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie supérieur à 2 ou 3, ce qui est beaucoup.

Nous savions donc que notre torche était surdimensionnée, en débit d'oxygène et en puissance-, mais l'objectif de notre travail était de quantifier l'efficacité de notre procédé et non d'optimiser les paramètres torche par rapport au débit de déchet demandé.

Notre procédé est détaillé dans le chapitre qui suit ; en fait sa configuration a évolué constamment au cours de ces trois années en même temps d'ailleurs que la demande de nos partenaires CEA et AREVA concernant la nature et le débit des déchets et les résultats des essais qui sont rapportés dans le dernier chapitre.



## II - DECHETS, MATERIELS ET METHODES

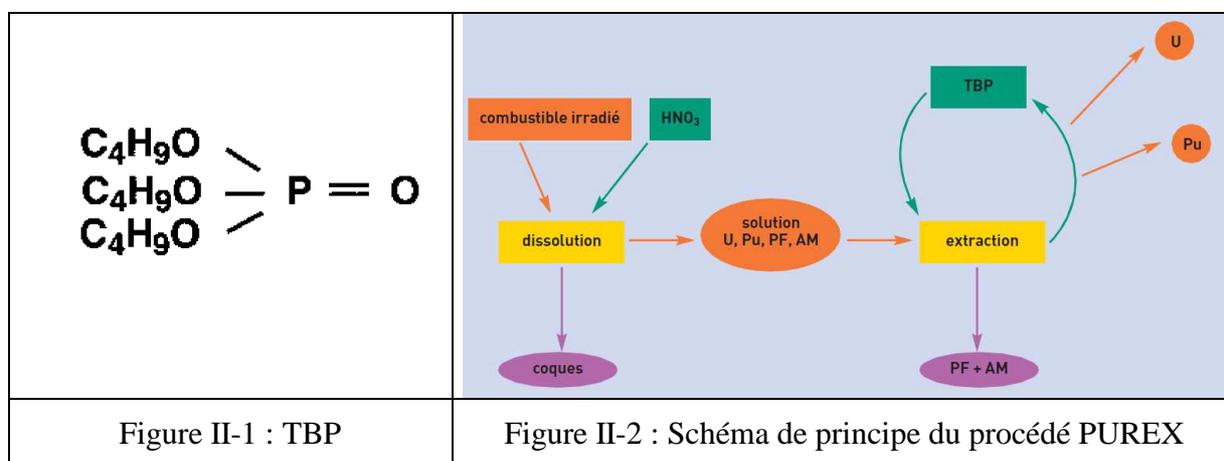
### II - 1 - Les déchets traités

Ce sont évidemment des déchets simulés constitués de produits aussi « purs » que possible !

#### II - 1 - 1 - TBP/dodécane

##### II - 1 - 1 - 1 - Origine du déchet : le procédé PUREX

Le tributylphosphate, noté TBP en abrégé, occupe une position importante parmi les extractants métalliques.



En effet le procédé mis en œuvre pour traiter les combustibles nucléaires usés est aujourd'hui, de façon quasi exclusive, le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction).

Le procédé consiste dans une première phase à mettre en solution l'ensemble des éléments qui constituent le combustible usé, puis à extraire sélectivement l'uranium et le plutonium de cette solution en mettant à profit l'affinité du TBP envers ces éléments [/TURLAY R., 1997/](#).

Ces opérations rendues complexes par la diversité des espèces présentes, mais aussi par les conditions particulières de leur mise en œuvre et la rigueur des contraintes à considérer, permettent d'obtenir des taux de séparation très élevés, et par là l'obtention :

- d'uranium et de plutonium récupérés à mieux que 99,8 % et ne présentant qu'une contamination résiduelle très faible (facteurs d'épuration de l'ordre de  $10^7$ ) en vue de leur recyclage ;

- des produits d'activation, actinides mineurs et des produits de fission qui constituent le déchet.

Les principales étapes du procédé sont :

- 1) Les opérations de tête de procédé : réception, entreposage, cisailage et dissolution du combustible utilisé.
- 2) Les opérations de séparation et de purification de l'uranium et du plutonium à l'aide de cycles d'extraction.
- 3) L'élaboration des produits finis qui sont en général les oxydes d'uranium et de plutonium.

Le solvant et son diluant sont dégradés par hydrolyse et radiolyse. Progressivement cette dégradation réduit les performances du solvant qui ne peut alors plus être recyclé ; il est stocké et devient un déchet. Ces solvants, étant en contact direct avec les solutions de combustibles dissous, sont hautement contaminés : ils contiennent du l'uranium, du plutonium et des produits de fission.

### II - 1 - 1 - 2 - Le TBP :

Formule	$C_{12}H_{27}O_4P$
Etat physique	Liquide Incolore
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	266,32
Masse volumique ( $kg \cdot L^{-1}$ )	0,979
Viscosité (mPa.s)	3,56
Point d'ébullition	298°C à 760 mm Hg
Point de fusion	<-80°C
Solubilité dans l'eau ( $g \cdot 100mL^{-1}$ )	0,6
Enthalpie de formation (kJ/mole)	- 1454.64
Tableau II-1 : Propriétés physiques du tributylphosphate	

Le TBP présente des propriétés physiques intéressantes pour un procédé d'extraction : outre son affinité chimique vis-à-vis de l'acide nitrique, il présente un haut point d'ébullition.

Néanmoins, sa viscosité importante ainsi que sa masse volumique proche de celle de l'eau nécessitent d'utiliser un autre composé organique (diluant) pour faciliter l'extraction [/BOURAQADI A.L., 2006/](#).

Par conséquent, il est primordial de le mélanger à un diluant de viscosité et de masse volumique faible afin de faciliter la décantation et éviter une consommation excessive d'énergie au cours du mélange.

Les principales caractéristiques qui ont conduit au choix du TBP pour le développement d'un procédé de retraitement du combustible usé sont :

- Son excellente sélectivité, à savoir une forte affinité pour le Pu et le U sous leurs formes stables en milieu nitrique et une faible affinité pour d'autres éléments.
- Sa bonne résistance chimique à la radiolyse et à l'hydrolyse dans les milieux nitriques concentrés /[PATARIN L., 2002](#)/.

#### II - 1 - 1 - 3 - Le dodécane :

Formule	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
Etat physique	Liquide Incolore
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	170,34
Masse volumique (Kg.L <sup>-1</sup> )	1.46
Viscosité (mPa.s)	0.55 à 20°C
Point d'ébullition	87°C
Point de fusion	-86°C
Tableau II-2 : Propriétés physiques du dodécane	

Le dodécane s'est montré comme le diluant le plus adapté pour les composés organophosphorés. Le dodécane est un alcane aliphatique de chaîne carbonée à 12 atomes de carbone /[BOURAQADI A.L., 2006](#)/.

#### II - 1 - 1 - 4 - Le déchet simulé

Il est constitué de 30 % en masse de TBP fourni par Sigma Aldrich sous la référence 158615 et de 70 % en masse de dodécane fourni aussi par Sigma Aldrich sous la référence : 44030, alors que dans le process industriel le mélange solvant / diluant est de 30/70 % mais en volume.

Remarquons que la pureté du dodécane et du TBP ne sont respectivement que de 90 et 97 %.

Pour préparer la solution à 30 % de TBP en masse on ajoute 2.88 volumes de dodécane à 1 volume de TPB. 1 litre d'une telle solution a une masse de 796 g, contient 0.897 moles de TBP et 3.263 moles de dodécane.

Dans notre procédé, la vapeur d'eau issue de la combustion du TBP et du dodécane est immédiatement condensée dans la solution : c'est donc le pouvoir calorifique supérieur (PCS) qui doit être pris en compte.

- PCS du dodécane :

Selon la réaction  $C_{12}H_{26} + (37/2) O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 13 H_2O_{liquide}$

compte tenu d'une enthalpie de formation du dodécane dans les conditions STP de 69.52 kcal/mole, il vient :

$$\Delta H_r = [12 (-393,322) + 13 (-285,83)] - [-290.56] = - 81447 \text{ kJ/mole de dodécane.}$$

- PCS du TBP :

Selon la réaction  $C_{12}H_{27}PO_4 + 18 O_2 \rightarrow H_3PO_4 + 12 CO_2 + 12 H_2O_{\text{liquide}}$

compte tenu d'une enthalpie de formation du TBP dans les conditions STP de 348 kcal/mole, il vient :

$$\Delta H_r = [12 (-393,322) + 12 (-285,83) + (- 1279)] - [-1454.64] = - 7974.2 \text{ kJ/mole de TBP.}$$

En conséquence l'incinération de 1 L/h de solution doit libérer :

par la seule combustion du dodécane une puissance thermique de  $3.263 * 8147.84 / 3600 = 7.38 \text{ kW}$ ,

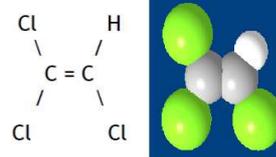
par la seule « décomposition » du TBP une puissance thermique de  $0.897 * 7974.2 / 3600 = 1.99 \text{ kW}$ ,

soit un total de  $7.38 + 1.99 = 9.37 \text{ kW}$  pour un débit de 1L/h de solution incinérée

## II - 1 - 2 - Trichloroéthylène

### II - 1 - 2 - 1 - Propriétés du trichloroéthylène

Nous avons choisi de prendre comme modèle d'un déchet liquide fortement chloré, le trichloroéthylène  $C_2HCl_3$  (TCE) qui contient plus de 80 % en masse de chlore. C'est un liquide incolore, d'odeur douce rappelant celle du chloroforme. Il est



pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible dans la plupart des autres solvants organiques. De plus, c'est un excellent solvant pour un grand nombre de substances synthétiques ou naturelles [/INRS, 2011/](#).

Formule	$C_2HCl_3$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	131.5
Masse volumique ( $Kg \cdot L^{-1}$ )	1.463
Viscosité (mPa.s)	1,15
Point d'ébullition	216,2°C
Point de fusion	-9,6°C
Solubilité dans l'eau ( $g \cdot 100mL^{-1}$ )	Presque insoluble
Enthalpie de formation (kJ/mole)	- 290.56
Tableau II-3 : Propriétés physiques du trichloroéthylène	

Souvent utilisé comme dégraissant, il a été massivement employé dans l'industrie, y compris dans l'industrie nucléaire. Son incinération séparée pose quelques difficultés dans les procédés classiques notamment en ce qui concerne certains coproduits. Aujourd'hui la production et l'utilisation de ce solvant sont progressivement interdites, ne serait-ce que par son impact sur la couche d'ozone. Néanmoins en 2004 la production de TCE était en France de 7000 t, de 3000 t en Europe et de 70 000 t aux USA ; et des stocks de solvants usés existent.

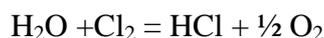
Jusqu'aux années 80 la combustion des hydrocarbures chlorés (CHC) avait été peu étudiée d'une part parce que les produits de combustion HCl et Cl<sub>2</sub> sont particulièrement corrosifs rendant ces produits indésirables dans les installations d'incinération avec valorisation énergie, d'autre part parce que certains sont des inhibiteurs de flamme. Les CHC sont réputés pour leur vitesse de combustion particulièrement lente et leur propension à former des suies.

L'étude de la combustion de ces composés, débutée au Massachusetts Institute of Technology par l'équipe de SENKAN M., a été évidemment effectuée dans des flammes plus ou moins riches, avec des brûleurs conventionnels, où la température n'excède pas 1700°C et dépend de la composition du système.

On peut écrire la réaction de combustion du TCE sous la forme :



qui traduit la conversion de tout le carbone en CO<sub>2</sub> et privilégie la formation de HCl à la formation de H<sub>2</sub>O. Mais il faut tenir compte de l'équilibre de Deacon

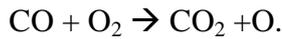
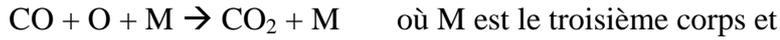


qui est endothermique dans le sens direct, lequel sera privilégié en présence de hautes températures et d'une forte pression partielle de vapeur d'eau /[BOSE D. et al., 1983](#)/.

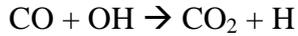
En conséquence il apparaît que HCl doit être privilégié à H<sub>2</sub>O comme produit de combustion, même en présence d'une forte pression partielle d'oxygène et la réaction globale doit s'écrire :



/[BOSE D. et al., 1983](#)/ observent aussi, considérant les réactions élémentaires prises en compte, que la réaction  $\text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$  (+ 74 kcal) est rapide mais que la réaction  $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$  (+136 kcal) est lente et « inhibée » par HCl et Cl<sub>2</sub>. La combustion de CO est intrinsèquement une réaction lente qui implique le mécanisme réactionnel fondamental (en l'absence d'hydrogène) :



Cependant en présence d'hydrogène (même en faible concentration), l'oxydation de CO est fortement accélérée grâce à la réaction rapide :



Le radical OH agit comme un catalyseur de la réaction d'oxydation de CO ; il est consommé par la réaction  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  qui produit le radical H lequel réagit avec  $\text{O}_2$  selon  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  régénérant ainsi le radical OH.

Ces avancées ont été par la suite confirmées par des études plus sophistiquées y compris par la validation de modèles cinétiques complexes /[CHANG W.D. et al., 1986](#)/, /[CHANG W.D. et al., 1989](#)/, /[FISHER E.M. et al., 1990](#)/, /[SENKAN S.M., 1993](#)/ et /[WERNER J.H. et al., 2000](#)/

En conséquence, la combustion de TCE sera améliorée par une température élevée, une forte concentration de radical OH, une forte pression partielle de vapeur d'eau, conditions qui peuvent être obtenues simultanément dans un plasma thermique.

### II - 1 - 2 - 2 - Le déchet simulé

Le TCE utilisé pour nos essais nous a été fourni par SIGMA-ALDRICH (N° CAS: 79-01-6, référence: 251402) avec une pureté supérieure à 99.5 %.

Pour déterminer la puissance thermique dégagée par la combustion du TCE, en écrivant la réaction de décomposition du TCE sous la forme :



où HCl(a) désigne HCl en solution aqueuse,

avec  $\Delta H_{\text{f TCE}}^0 = - 43.601 \text{ kJ/mole}$

$$\Delta H_{\text{f H}_2\text{O(l)}}^0 = - 285.4 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H_{\text{f CO}_2}^0 = - 393.32 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H_{\text{f HCl(a)}}^0 = - 167.193 \text{ kJ/mole}.$$

Il vient :

$$q_r = - \Delta H_r = - \left\{ \left[ 2 \Delta H_{\text{f CO}_2}^0 + 3 \Delta H_{\text{f HCl(a)}}^0 \right] - \left[ \Delta H_{\text{f TCE}}^0 + \Delta H_{\text{f H}_2\text{O(l)}}^0 \right] \right\}$$

soit  $q_r = 959.21 \text{ kJ/mole}$  de TCE.

**II - 1 - 3 - Huile PFPE****II - 1 - 3 - 1 - Propriétés des huiles PFPE**

Les PFPE sont également appelés polyéthers perfluoroalkylés ou simplement perfluoropolyéthers. Si ce n'était leur prix très élevé ( ~ 160 €/L soit 500 à 1 000 fois celui des huiles, minérales), ils seraient, de loin, les meilleurs lubrifiants liquides utilisables entre - 70 et + 300 °C. Ils ont été synthétisés par Du Pont de Nemours sous la marque KRYTOX, par la division MONTEFLUOS de MONTEDISON sous les désignations FOMBLIN Y (perfluoropropylpolyéthers) et FOMBLIN Z (perfluoroéthylpolyéthers), plus performants que les précédents. Cette activité de MONTEDISON a été reprise en 2002 par SOLVAY.

Leur stabilité thermique et leur résistance à l'oxydation sont exceptionnelles, de même que leur résistance au feu (complètement ininflammables). Ils présentent une très grande inertie chimique vis-à-vis de l'oxygène, des halogènes, des acides, des bases, etc. Ils sont dotés d'un très bon pouvoir lubrifiant, d'une excellente résistance à l'hydrolyse, d'une très faible tension de vapeur qui peut encore être améliorée par distillation (série FOMBLIN VAC).

Ils présentent également un bas point d'écoulement (-30 à - 60 °C et même -90 °C pour FOMBLIN Z), une bonne compatibilité avec les matériaux plastiques, les élastomères et les métaux et une bonne résistance aux radiations (inférieure cependant à celle du polyphényléther). Leur masse volumique élevée (1.9 à 2 kg/dm<sup>3</sup>) augmente le prix de la charge d'huile. Leurs utilisations sont très variées, mais limitées à des applications stratégiques ou exceptionnellement sévères comme, par exemple, la lubrification en milieu agressif très chaud, en milieu corrosif ou réactif, en présence de chlore, d'acide, etc., la lubrification des compresseurs de

Technical Data		NC 1/14
Viscosity at 40 °C (104 °F)	mm <sup>2</sup> /s	47
Viscosity at 100 °C (212 °F)	mm <sup>2</sup> /s	5
Flash point	°C (°F)	No known <sup>3)</sup>
Vapor pressure at 20 °C (68 °F)	mbar (Torr)	3 x 10 <sup>-7</sup> (2.5 x 10 <sup>-7</sup> )
Vapor pressure at 100 °C (212 °F)	mbar (Torr)	6 x 10 <sup>-4</sup> (8 x 10 <sup>-4</sup> )
Density at 15 °C (59 °F)	g/ml	1.89 <sup>2)</sup>
Pour point	°C (°F)	-40 (-40)
Middle molecular weight	g/mol	2.500

Tableau II-4 : Propriétés physiques de l'huile NC 1/14 fournie par OERLIKON LEYBOLD

gaz réactif (O<sub>2</sub>), la lubrification en présence d'oxygène liquide (pompes en sidérurgie), la lubrification de pompes à vide à diffusion, des matériels d'enregistrement et informatiques, la préparation de graisses spéciales (haute température, vide, radiations) épaissies par du PTFE ou par de la silice colloïdale et la formulation de fluides hydrauliques non inflammables.

L'échantillon d'huile qui nous a été fourni pour tester le procédé est commercialisé par la société OERLIKON LEYBOLD sous la référence NC 1/14 ; les propriétés physiques

sont présentées dans le Tableau II-4. Son usage est conseillé pour des pompes transvasant des gaz réactifs tels que UF6, F2, O2, O3 et tritium : l'huile peut être utilisée en contact direct avec ces gaz sans réaction ni dégradation de l'huile.

Cette huile est initialement fabriquée par la société SOLVAY SOLEXIS sous le nom générique de FOMBLIN Y dont les propriétés physiques sont présentées dans le Tableau II-5.

Fomblin Y LVAC Grades					Fomblin Y HVAC Grades						
Typical Physical Properties					Typical Property						
Typical Property	Units	Fomblin Y LVAC Grades				Units	18/8	25/9	40/11	140/13	
		06/6	14/6	16/6	25/6						
Average molecular weight	a.m.u.	1800	2500	2700	3300	Average molecular weight	a.m.u.	2800	3400	4100	6600
Specific gravity (20°C) (68°F)	g/cm <sup>3</sup>	1.88	1.89	1.89	1.90	Specific gravity (20°C) (68°F)	g/cm <sup>3</sup>	1.89	1.90	1.91	1.92
Kinematic Viscosity (20°C) (68°F)	cSt	64	148	168	276	Flash Point	—	None	None	None	None
Viscosity Index (20°C) (68°F)		71	97	110	113	Kinematic Viscosity @ 20°C (68°F)	cSt	190	285	474	1508
Vapor Pressure @ 25°C (68°F)	torr	6x10 <sup>-7</sup>	1x10 <sup>-7</sup>	2x10 <sup>-6</sup>	6x10 <sup>-8</sup>	@ 100°C (212°F)		9	12		
@ 100°C (212°F)	torr	3x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	2x10 <sup>-4</sup>	6x10 <sup>-5</sup>	@ 200°C (392°F) cSt		2	2.6		
Pour Point	°C	-50	-45	-45	-35	Pour Point	°C	-42	-35	-32	-23
	°F	-58	-49	-49	-31	Refractive Index, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> @ 20°C (68°F)	°C	1.300	1.300	1.301	1.304
Heat of vaporization (200°C) (392°F)	cal/g	11	8	8	7	Specific Heat (cal/g) @ 38°C (100°F)	cal/g	0.24	0.24	0.24	0.24
Surface Tension	dyne/cm	21	22	22	22	Surface Tension @ 25°C (77°F)	dyne/cm	20	20	20	20
Evaporation loss (22hrs; 149°C for 14/6, 16/6, and 25/6, 120°C for 06/6)	% by wt.	2.8	2.6	3.9	0.6	Heat of vaporization (200°C) (392°F)	cal/g	9	7	7	5
Ultimate total pressure	torr	1.7x10 <sup>-3</sup>	1.4x <sup>-3</sup>	2.4x <sup>-3</sup>	1.2x10 <sup>-3</sup>						
Specific oil consumption	cm <sup>3</sup> /hr	0.4	0.6	0.5	0.7						

Tableau II-5 : Propriétés physiques des huiles FOMBLIN Y L et H VAC

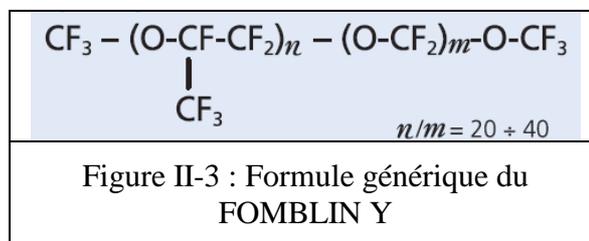
II - 1 - 3 - 2 - Le déchet simulé

Dans la suite nous désignons notre déchet simulé par PFPE.

II - 1 - 3 - 2 - 1 - Quelle est sa composition élémentaire ?

En fait nous ne connaissons pas le grade exact de l'échantillon qui nous a été fourni et encore moins sa composition élémentaire ni sa pureté ; mais compte tenu de sa masse molaire moyenne - ~ 2500 g/mole -, de sa masse volumique - 1.9 g/cm<sup>3</sup> -, de sa viscosité cinématique - 47 mm<sup>2</sup>/s -, de son point de coulée - 40°C -, on peut estimer qu'il s'agit de la référence Y LVAC 14/6. Mais on ne connaît pas pour autant la composition centésimale.

Toutefois SOLVAY SOLEXIS donne pour les huiles FOMBLIN Y la formule générique présentée sur la Figure II-3 mais ne précise pas les valeurs respectives de n et m.



Ainsi une mole de FOMBLIN Y est constituée de :

$$n_C = 3n + m + 2 \text{ atomes de carbone,}$$

$$n_O = n + m + 1 \text{ atomes d'oxygène,}$$

$$n_F = 6n + 2m + 9 \text{ atomes de fluor.}$$

Afin d'approcher la composition élémentaire de l'huile et d'évaluer approximativement la composition des produits de décomposition par notre procédé, nous avons tenté de déterminer une pseudo-formule sous la forme  $(C_xO_yF_z)_p$ . A partir de la formule donnée sur la Figure II-3, nous avons exprimé la masse molaire en fonction de n et m soit  $M = 166 n + 66 m + 211$  et donné à n et m des valeurs aléatoires ; nous n'avons conservé que les couples (n,m) conduisant à une masse molaire comprise entre 2000 et 3000 g/mole. Pour chaque couple (n,m) retenu nous avons calculé les masses respectives de carbone, d'oxygène et de fluor ; nous avons constaté que nous avons :

masse de carbone :  $19.7 \pm 0.3 \%$ ,

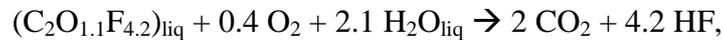
masse d'oxygène :  $14.01 \pm 1.13 \%$ ,

masse de fluor :  $66.27 \pm 0.85 \%$ .

Nous en avons déduit :  $x = 1$ ,  $y = 0.53$  et  $z = 2.12$  ; finalement nous avons adopté  $(C_2O_{1.1}F_{4.2})_p$  comme pseudo-formule molaire, p étant de l'ordre de 20 si l'on considère que la masse molaire moyenne de l'huile est de 2500 g.

### II - 1 - 3 - 2 - 2 - Quel est son PCS ?

Pour tenter de le déterminer, on peut modéliser sa « combustion » par la réaction globale modèle :



Il est donc nécessaire d'évaluer l'enthalpie de formation standard  $\Delta H_f^0(n,m)$  d'une « mole (n,m) de FOMBLIN Y » qui n'est évidemment pas connue. Pour ce faire, on peut l'approcher en envisageant le schéma réactionnel virtuel représenté sur la Figure II-4.

La réaction 1 correspond à la sublimation du carbone solide et à la dissociation d'une part des molécules d'oxygène, d'autre part des molécules de fluor :

$$\Delta H1 = n_C \Delta H_f^0(C(g)) + n_O \Delta H_f^0(O) + n_F \Delta H_f^0(F) = n_C * 716.7 + n_O * 249.174 + n_F * 78.91 \text{ (kJ)}$$

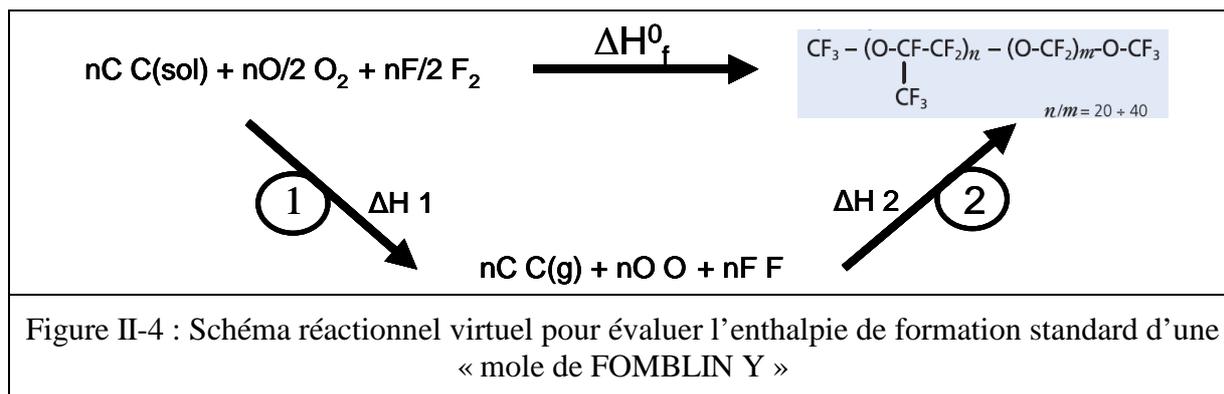
La réaction 2 correspond à la formation de la « mole (n,m) de FOMBLIN Y » représentée sur la Figure II-3 à partir des éléments C(g), O et F : elle comporte :

$$n_{C-F} = 6 n + 2 m + 6 \text{ liaisons C—F d'énergie } - 485 \text{ kJ,}$$

$$n_{C-O} = n + m + 5 \text{ liaisons C—O d'énergie } - 344 \text{ kJ,}$$

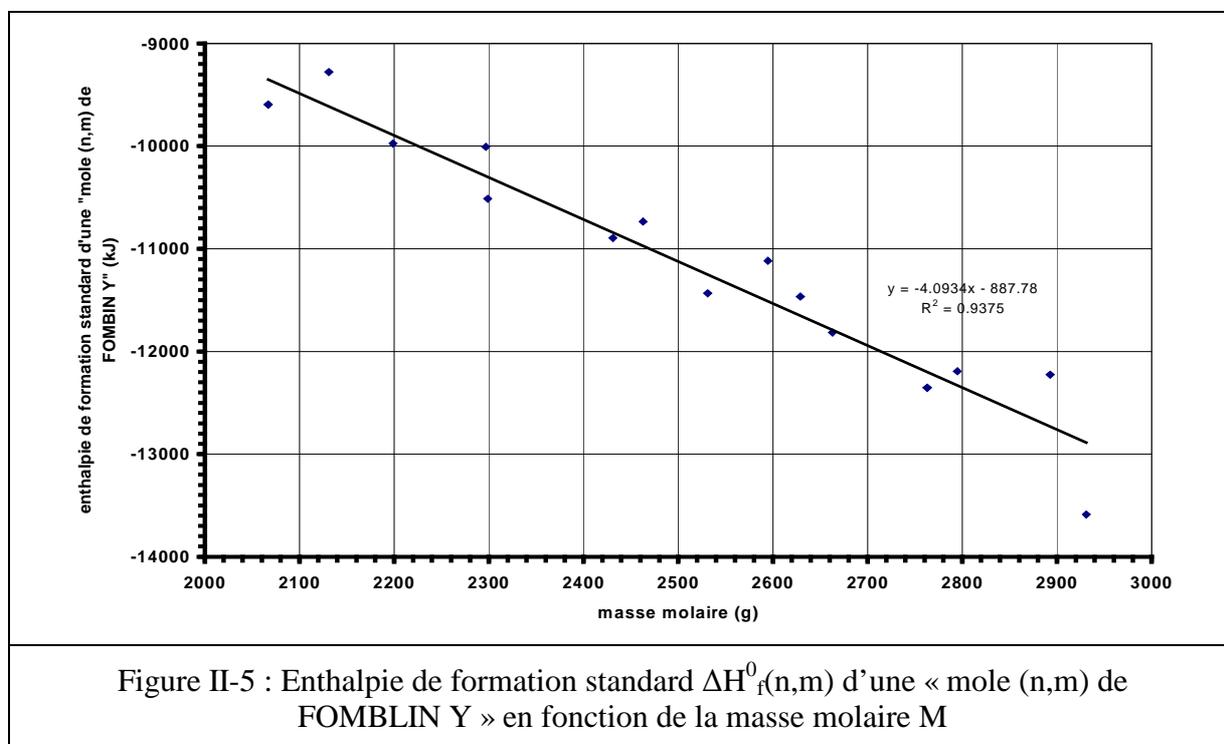
$$n_{C-C} = \text{liaisons C—C d'énergie } - 348 \text{ kJ et :}$$

$$\Delta H2 = n_{C-F} * (-485) + n_{C-O} * (-344) + n_{C-C} * (-348) \text{ (kJ)}$$



Et  $\Delta H_f^0(n,m) = \Delta H1 + \Delta H2$

Nous avons calculé pour différents couples (n,m), conduisant à une masse molaire comprise entre 2000 et 3000 g,  $\Delta H_f^0(n,m)$  et tracé  $\Delta H_f^0(n,m)$  en fonction de la masse molaire (cf. Figure II-5).



Ainsi à une masse molaire moyenne de 2500 g correspond une enthalpie de formation de - 11121 kJ que l'on peut rapporter à une pseudo-mole  $C_2O_{1.1}F_{4.2}$  de masse molaire 121.4 g soit - 540 kJ que l'on peut corriger de la chaleur de vaporisation donnée par SOLVAY soit 8 cal/g ou 4 kJ/mole (cf. Tableau II-5). Il en résulte une enthalpie de formation standard  $\Delta H_f^0$  pour la pseudo-mole  $(C_2O_{1.1}F_{4.2})_{liq}$  de - 536 kJ.

Ainsi la chaleur de réaction s'obtient par :

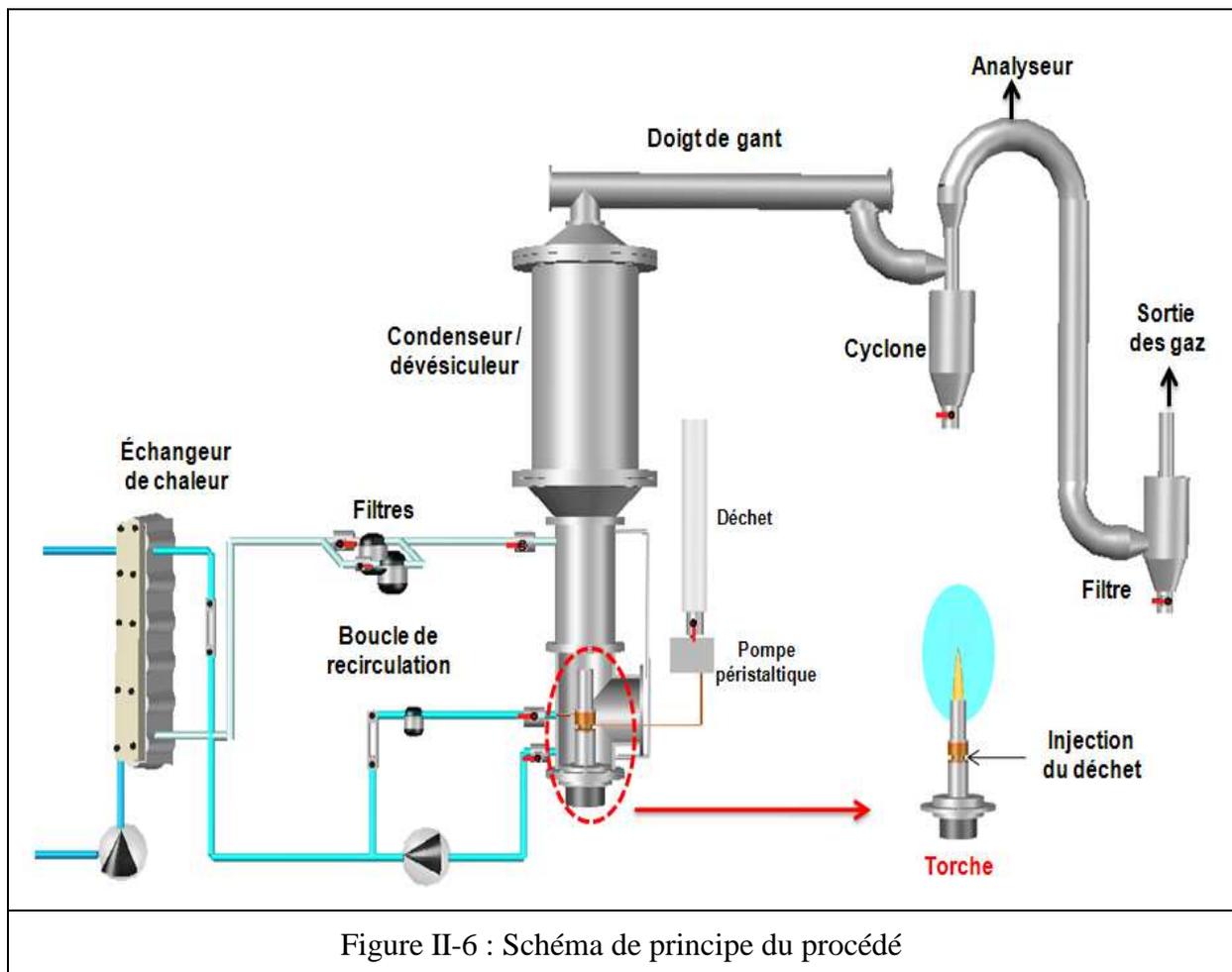
$$\begin{aligned}
 qr = - \Delta Hr &= - [(2 * \Delta H_{fCO_2}^0 + 4.2 \Delta H_{fHF(a)}^0) - (\Delta H_{fPFPEliq}^0 + 2.1 \Delta H_{fH_2Oliq}^0)] \\
 &= - [(2 * (-393.32) + 4.2 * (-332.67)) - ((-536) + 2.1 * (-285.4))] \\
 &= 1048.5 \text{ kJ/pseudo-mole de PFPE.}
 \end{aligned}$$

## II - 2 - Le matériel

### II - 2 - 1 - Le réacteur

Le procédé (cf. Figure II-6) est fondé sur une torche à arc non transféré d'un design original produisant un jet de plasma d'oxygène que nous décrirons en détails, avec la tête de torche et les dispositifs associés, ultérieurement.

La torche est disposée verticalement à la base du réacteur de type water-jacket en acier inoxydable de diamètre intérieur 15 cm et de hauteur totale de 50 cm.



Le jet pénètre alors dans la solution – initialement de l'eau à pH 7 -, de volume ~30 L, qui remplit le réacteur.

La vapeur d'eau se condense et la phase gazeuse incondensable qui a traversé la solution passe dans un condenseur/dévésiculateur pour piéger la vapeur d'eau résiduelle et arrêter les gouttelettes d'eau entraînées par primage. Ce condenseur est construit par la société Potiron SA (cf. Figure II-7) ; il est rempli par des anneaux de Raschig en acier inoxydable et refroidie par 3 circuits intérieurs qui sont connectés en parallèle et l'ensemble est mis en série avec le circuit de refroidissement des parois latérales du réacteur.

Ce condenseur est suivi d'un échangeur de chaleur de type doigt de gant pour améliorer le refroidissement de la phase gazeuse et d'un cyclone pour parfaire le piégeage de la phase condensable et vérifier l'efficacité du condenseur.

En aval du cyclone, nous avons placé un filtre rempli de laine minérale afin de tenter de piéger le brouillard résiduel.

Des thermocouples donnent la température en différents points du réacteur : en bas du réacteur (température de la solution), à la sortie du condenseur et à la sortie des gaz.

La température de la solution est contrôlée par une boucle de recirculation en circuit fermé ( $D_{vol} \sim 2 \text{ m}^3/\text{h}$ ) comprenant une pompe et un échangeur de chaleur à plaques refroidi par circulation d'eau.

Pour piéger toute particule solide dans la solution, nous avons placé, en amont de l'échangeur de chaleur, 2 filtres (Jura Filtration ENW 25-34), de surface unitaire double, placés en série ; le premier est équipé d'un tamis en inox à  $100 \mu\text{m}$ , le second d'un tamis en fibres synthétiques non tissées non feutrées à  $10 \mu\text{m}$ .

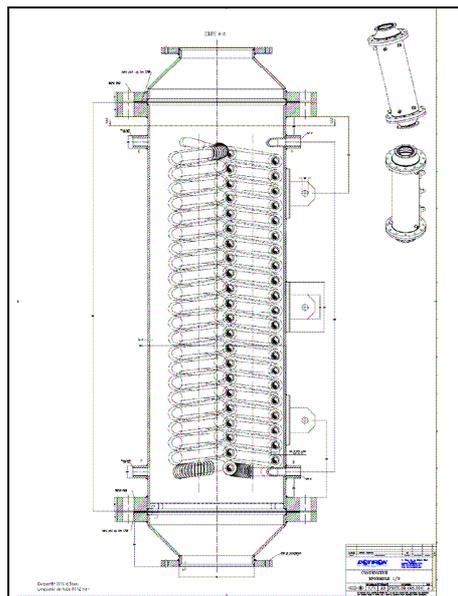


Figure II-7 : Schéma du condenseur



Figure II-8 : Les filtres dans la boucle en sortie de l'échangeur

**II - 2 - 2 - Les servitudes****II - 2 - 2 - 1 - Le générateur de courant continu**

Le réacteur est alimenté par un générateur de courant continu de marque MERLIN GERIN. Il comprend un redresseur, type pont de Graëtz à six thyristors, alimenté par un transformateur à trois prises secondaires (1000 V / 125 A, 510 V / 250 A et 260 V / 300 A).

Tous les essais ont été conduits avec le même couplage : l'intensité maximum disponible est de 400 A, la tension maximum de 300 V.

L'arc est amorcé par une étincelle produite entre la cathode et le diaphragme (cf. II - 3 - 1 - ) à l'aide d'un éclateur haute fréquence (quelques dizaines de kilohertz) et haute tension (entre 10 et 15 kV).

**II - 2 - 2 - 2 - L'alimentation en eau des circuits de refroidissement**

Douze circuits d'eau sont mis en parallèles et permettent de refroidir les différents éléments du réacteur. Ils sont alimentés par deux pompes : la première est sous 15 bars et elle est réservée aux éléments dont le refroidissement est critique tels que l'anode et la cathode de la torche, la deuxième pompe est sous 10 bars.

Les débits respectifs sont mesurés par des rotamètres et l'on peut estimer l'incertitude relative à 1 %.

Le refroidissement pour chaque circuit est contrôlé par deux thermocouples de type K. Ils permettent de mesurer en différentiel l'élévation de la température avec une précision de l'ordre de 0.5 °C.

<b>Circuit de refroidissement</b>	<b>Débit</b>
Anode	20 L/min
Cathode	10 L/min
Etage de refroidissement	0.5 m <sup>3</sup> /h
Parois du réacteur et condenseur	17 L/min
Boucle de recirculation	2 m <sup>3</sup> /h
Doigt de gant	6 L/min
Tableau II-6 : Débits d'eau des circuits de refroidissement	

Il faut remarquer qu'une incertitude de 0.5°C sur la mesure d'une température entraîne une incertitude de 1°C sur un écart de température qui peut n'être que de quelques degrés comme par exemple dans le circuit cathode.

Pour donner un ordre de grandeur de l'incertitude sur les puissances thermiques mesurées, considérons par exemple le circuit « boucle de recirculation » : le débit  $D_m$  est de  $2 \text{ m}^3/\text{h}$  et l'élévation de température  $\Delta\Theta$  typiquement de  $20^\circ\text{C}$  soit une puissance thermique transférée de  $46 \text{ kW}$ , l'incertitude relative est donnée par :

$$\Delta P_{th} / P_{th} = \Delta D_m / D_m + \Delta(\Delta\Theta) / \Delta\Theta = 1\% + 5\% = 6\% \text{ soit } P_{th} = 46 \pm 3 \text{ kW}$$

### II - 2 - 3 - Analyse des gaz

Un tube, placé dans l'axe au sommet du réacteur (cf. Figure II-9), permet de prélever un échantillon de gaz ; il traverse d'abord un dispositif de prétraitement constitué d'un piège froid –un serpentin de 5 m de cuivre placé dans de la glace à l'intérieur d'une glacière – suivi d'un filtre grossier. On trouve ensuite un filtre universel (EMERSON FS-3SS), un filtre pour particules liquides (EMERSON CLF-SS) puis une pompe analytique à membranes (EMERSON MP06) suivie d'un débitmètre à flotteur muni d'une vanne de réglage ; on trouve enfin un arrêt liquide (EMERSON LB-1/SS).

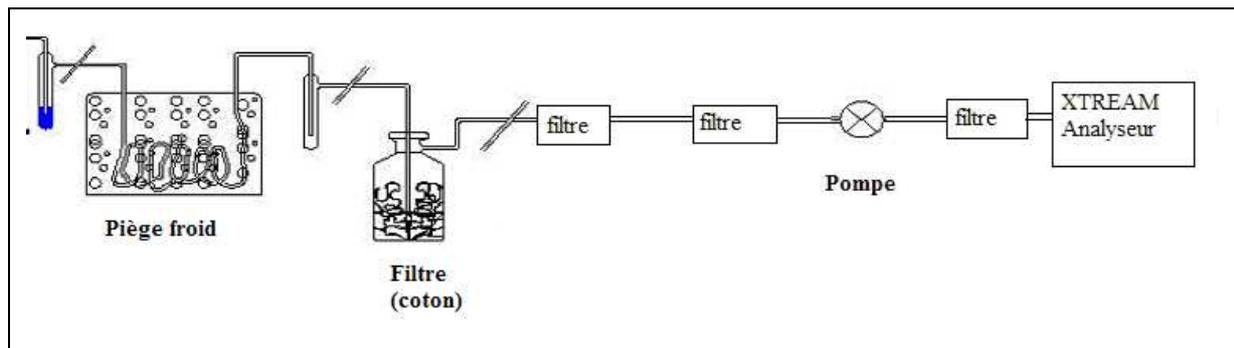


Figure II-9 : Dispositif de prélèvement et d'analyse de la phase gazeuse

Le gaz prélevé arrive alors à l'analyseur de gaz par absorption infra-rouge de marque ROSEMOUNT EMERSON, de type XSTREAM : les mesures sont faites sur  $\text{CO}_2$  dans la bande passante  $2349 \text{ cm}^{-1}$  et sur  $\text{CO}$  dans la bande  $2170 \text{ cm}^{-1}$  et les résultats rendus en pourcentages volumiques.

Il faut savoir que compte tenu de la longueur de la conduite ( $\sim 10 \text{ m}$ ) et de sa section ( $\Phi = 4 \text{ mm}$ ), il s'écoule environ 3 min entre le changement effectif de composition des gaz dans le réacteur et la manifestation de cette variation sur les teneurs affichées par l'analyseur.

Les mesures sont effectuées en continu tout au long de l'essai.

#### ***II - 2 - 4 - Les prises de mesures et le contrôle de l'essai***

Les signaux analogiques issus des thermocouples, des galvanomètres de lecture de l'intensité et de la tension, du capteur de pression, de l'analyseur de gaz, sont envoyés à un multiplexeur HP3797, qui dirige les signaux vers un voltmètre numérique, connecté via un bus IEEE-488 à un micro-ordinateur fonctionnant sous le logiciel LABVIEW.

Les positions des flotteurs dans les différents débitmètres d'eau sont lues par le manipulateur, et entrées manuellement au clavier du micro-ordinateur.

Un programme de gestion de l'essai effectue en permanence le bilan calorimétrique, édite et stocke les paramètres de fonctionnement du réacteur tels que :

- l'intensité du courant et la tension d'arc,
- les débits respectifs des différents gaz,
- les débits d'eau dans les différents circuits de refroidissement,
- la composition des gaz.

#### ***II - 2 - 5 - Analyses de la solution***

Périodiquement, toutes les 10 ou 5 min, on soutire 100 ou 200 mL de solution et on mesure le pH. Les échantillons sont analysés en temps différé : mesure du COT (Carbone Organique Total) et mesures des concentrations de la matière minérale.

##### ***II - 2 - 5 - 1 - Mesure du COT et calcul de son taux de destruction***

###### ***II - 2 - 5 - 1 - 1 - Mesure du COT***

Le carbone organique total (COT) est mesuré à l'aide d'un analyseur de marque DOHRMANN modèle phoenix 8000 utilisant un système d'oxydation chimique par voie humide. Ce dosage s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le carbone minéral est éliminé sous forme de CO<sub>2</sub> par bullage d'azote (pendant 120 s) après acidification de l'échantillon avec de l'acide orthophosphorique (0.5 mL d'acide orthophosphorique à 20%).

Dans un second temps, on dose le carbone organique : du persulfate de sodium (1 mL à 100 g/L) est introduit dans l'échantillon pour oxyder le carbone organique à 100°C et former du CO<sub>2</sub> qui est également purgé puis détecté par infrarouge. Le principe de quantification repose sur une relation de proportionnalité entre la quantité de CO<sub>2</sub> et la masse de carbone contenu dans l'échantillon. La valeur du COT est déduite de la mesure de la quantité de CO<sub>2</sub>, l'appareil étant étalonné à partir d'une solution d'hydrogénophthalate de potassium.

L'incertitude relative sur cette mesure – désignée dans la suite par  $\frac{\Delta C_f}{C_f}$  - est estimée être de l'ordre de 1 %.

### II - 2 - 5 - 1 - 2 - Calcul du taux de destruction du COT

Soient :

$m_i$  la masse de COT initialement introduite dans le réacteur au cours de l'essai ; elle est déduite de la composition du produit utilisé pour simuler le déchet ; elle dépend donc de la pureté de ce produit – dodécane, TBP, TCE, PFPE - ; nous estimons l'incertitude relative  $\frac{\Delta m_i}{m_i} \approx 1\%$  .

$V_f$  le volume de solution récupérée en fin d'essai ; nous constaterons lors des essais que l'incertitude sur ce volume est de l'ordre du litre alors que ce volume est lui de l'ordre de 25 L soit  $\frac{\Delta V_f}{V_f} \approx 4\%$  .

$C_f$  la concentration en COT de la solution récupérée en fin d'essai.

$m_f$  la masse de COT récupérée dans la solution en fin d'essai donc  $m_f = C_f V_f$  .

Nous caractérisons l'efficacité du procédé par le taux de destruction  $\tau_{COT}$  du COT

défini par  $\tau_{COT} = \frac{m_i - m_f}{m_i}$  .

$$\begin{aligned} \frac{d\tau}{\tau} &= \frac{d(m_i - m_f)}{m_i} - \frac{dm_i}{m_i} = dm_i \left( \frac{1}{m_i - m_f} - \frac{1}{m_i} \right) - \frac{dm_f}{m_i - m_f} \\ &= -\frac{dm_i}{m_i - m_f} - \frac{dm_f}{m_i - m_f} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta m_i}{m_i - m_f} + \frac{\Delta m_f}{m_i - m_f}$$

$$\text{D'où : } \frac{\Delta\tau}{\tau} = \frac{\Delta m_i + \Delta m_f}{m_i - m_f}$$

$$\text{avec } m_f = C_f V_f \text{ et } \frac{\Delta m_f}{m_f} = \frac{\Delta C_f}{C_f} + \frac{\Delta V_f}{V_f} = 1\% + 4\% = 5\%$$

Enfin les résultats des essais montreront que  $m_f \ll m_i$  .

Il vient donc :  $\frac{\Delta\tau}{\tau} \approx \frac{\Delta m_i}{m_i}$  soit  $\sim 1\%$  : l'incertitude sur la mesure du taux de destruction du COT provient pour l'essentiel de l'incertitude sur la composition du produit « pur » utilisé pour simuler le déchet et non pas de l'incertitude sur la technique de mesure.

#### *II - 2 - 5 - 2 - Mesure des concentrations de la matière minérale*

##### *II - 2 - 5 - 2 - 1 - Chromatographie ionique*

Les échantillons de solution prélevés ont été analysés par chromatographie ionique afin de déterminer les concentrations en ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  et nitrates  $\text{NO}_3^-$ .

L'appareil utilisé est le DIONIX DX 120 et le protocole de mesure répond aux normes NF EN ISO 10304-1 et NF EN ISO 14911. Mais nous n'avons pu effectuer des analyses avec cette technique précise que pour un seul essai.

##### *II - 2 - 5 - 2 - 2 - Test en cuve LANGE*

Les analyses en phosphore total, chlorures, fluorures et nitrates sont réalisées à l'aide des tests en cuve Lange.

###### *II - 2 - 5 - 2 - 2 - 1. Principe de la méthode*

Les tests en cuve Lange sont d'une grande simplicité d'utilisation et très pratiques : il suffit d'insérer la cuve dans le photomètre et de lire le résultat de l'analyse.

En effet, un lecteur laser identifie la cuve à partir de son code barre. Le DR 2800 rappelle automatiquement les données du test correspondant et affiche le résultat directement en mg/L pour chaque analyse.

La teneur en phosphore total dans les échantillons est mesurée à l'aide d'un test en cuve LANGE LCK 350 de gamme 2 – 20 mg/L, avec un spectrophotomètre DR 2800 et un thermostat LT 200 : les ions phosphate réagissent en solution acide avec les ions molybdate et antimoine pour donner un complexe de phosphore molybdate d'antimoine. Celui-ci est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphoremolybdène.

La teneur en nitrate est mesurée à l'aide d'un test en cuve LANGE LCK 340 de gamme 5 – 35 mg/L : dans une solution d'acide sulfurique et phosphorique, les ions nitrates réagissent avec le 2.6-diméthylphénol pour donner du 4-nitro-2.6-diméthylphénol.

La mesure de la concentration en fluorures a été effectuée à l'aide d'un test en cuve LANGE LCK 323 (0.1 → 1.5 mg/L) : les ions fluorures réagissent avec le zirconium en

formant un complexe fluorure-zirconium incolore. Celui-ci provoque une décoloration de la laque rouge zirconium.

La teneur en chlorures est mesurée à l'aide d'un test en cuve Lange LCK 311 de gamme 1 – 1000 mg/L : la réaction d'ions chlorures avec du thiocyanate de mercure donne du chlorure mercurique(II) peu dissocié. Il y a simultanément libération d'une quantité équivalente d'ions thiocyanates qui forment avec des sels ferriques(III) du thiocyanate ferrique(III).

#### *II - 2 - 5 - 2 - 2 - 2. Incertitude de mesure*

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre ; elle est rapide ce qui est très appréciable car nous avons un très grand nombre d'échantillons à analyser ( > 200 ) et plusieurs analyses par échantillon.

L'inconvénient réside dans le fait que les gammes de concentrations sont très faibles : par exemple pour les fluorures, la gamme de mesure est (0.1 → 1.5 mg/L) alors que nos solutions peuvent contenir jusqu'à 10 g/L ; ce qui entraîne des facteurs de dilution considérables (jusqu'à 20 000) et par conséquent induit des incertitudes relatives très importantes.

Donc, pour chaque mesure, la dilution est réalisée en série sur n prises. Soit  $n$  la dernière dilution, nous avons :

$$C_n = C_m \frac{V_{en} + V_{dn}}{V_{en}}$$

Avec  $C_n$  : concentration de l'échantillon avant la  $n^{\text{ème}}$  dilution

$C_m$  : concentration mesurée par l'appareil

$V_{en}$  : volume échantillon ajouté pour la dilution

$V_{dn}$  : volume d'eau distillé utilisé pour la dilution

Nous trouvons alors :

$$\begin{aligned} \frac{dC_n}{C_n} &= \frac{dV_{en}}{V_{en} + V_{dn}} + \frac{dV_{dn}}{V_{en} + V_{dn}} + \frac{dC_m}{C_m} - \frac{dV_{en}}{V_{en}} \\ &= \frac{dC_m}{C_m} + \frac{dV_{dn}}{V_{en} + V_{dn}} - \frac{V_{dn}}{V_{en}} \frac{dV_{en}}{(V_{en} + V_{dn})} \end{aligned}$$

Prenons  $V_n = V_{en} + V_{dn}$

$$\text{Et par suite : } \frac{\Delta C_n}{C_n} = \frac{\Delta C_m}{C_m} + \frac{\Delta V_{dn}}{V_n} + \frac{V_{dn}}{V_{en}} \frac{\Delta V_{en}}{V_n}$$

De même pour les autres dilutions:  $\frac{\Delta C_i}{C_i} = \frac{\Delta C_{i+1}}{C_{i+1}} + \frac{\Delta V_{di}}{V_i} + \frac{V_{di}}{V_{ei}} \frac{\Delta V_{ei}}{V_i}$

Nous obtiendrons donc :

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{\Delta C_m}{C_m} + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta V_{di}}{V_i} + \frac{V_{di}}{V_{ei}} \frac{\Delta V_{ei}}{V_i}$$

- $V_{ei}$  est prélevé par une pipette ajustable de 1 mL ( $\Delta V_{ei} = 0.007$  mL)
- $V_{di}$  est obtenue par ajustage d'une fiole jaugée ( $\Delta V_{di} = 0.02$  mL pour 10 mL et 0.06 pour 100 mL)

Par exemple, pour mesurer la concentration en fluorures avec un test LCK 323, nous diluons le premier échantillon 1000 fois et le dernier 16000 fois pour arriver dans la gamme de mesure (0.1 – 1.5 mg/L).

Pour le premier échantillon, la dilution est réalisée à 3 reprises (10\*10\*10 fois) en partant de 1 mL d'échantillon.

Nous avons donc :  $\frac{\Delta C_0}{C_0} = \frac{\Delta C_m}{C_m} + \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta V_{di}}{V_i} + \frac{V_{di}}{V_{ei}} \frac{\Delta V_{ei}}{V_i}$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_0}{C_0} &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + 3 * \left( \frac{\Delta V_{d1}}{V_1} + \frac{V_{d1}}{V_{e1}} \frac{\Delta V_{e1}}{V_1} \right) \\ &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + 3 * \left( \frac{0.02}{10} + \frac{9}{1} * \frac{0.007}{10} \right) \\ &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + 0.0249 \end{aligned}$$

Pour le dernier échantillon, la dilution est réalisée à 3 reprises (20\*20\*40 fois)

Nous avons donc :  $\frac{\Delta C_f}{C_f} = \frac{\Delta C_m}{C_m} + \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta V_{di}}{V_i} + \frac{V_{di}}{V_{ei}} \frac{\Delta V_{ei}}{V_i}$

Nous regroupons les termes qui correspondent à la même mesure de volume et nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_f}{C_f} &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + 2 * \left( \frac{\Delta V_{d1}}{V_1} + \frac{V_{d1}}{V_{e1}} \frac{\Delta V_{e1}}{V_1} \right) + \frac{\Delta V_{d3}}{V_3} + \frac{V_{d3}}{V_{e3}} \frac{\Delta V_{e3}}{V_3} \\ &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + 2 * \left( \frac{0.02}{10} + \frac{9.5}{0.5} * \frac{0.007}{10} \right) + \frac{0.02}{10} + \frac{9.75}{0.25} * \frac{0.007}{10} \\ &= \frac{\Delta C_m}{C_m} + 0.0599 \end{aligned}$$

Que prendre comme incertitude relative  $\Delta C_m/C_m$  sur la mesure liée au test de cuve Dr. Lange ?

Les notices techniques ne font référence qu'à des interférences éventuelles avec d'autres espèces qui, a priori, ne sont pas présentes dans les échantillons que nous avons analysés. Il semble que prendre une incertitude relative de 3 % soit raisonnable.

Dans cette hypothèse, concernant les exemples ci-dessus, nous obtenons :

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} \approx 5.5\% \text{ et } \frac{\Delta C_f}{C_f} \approx 9\%$$

$$\text{Donc : } \begin{cases} C_0 = 0.44 \pm 0.03 \text{ g/L} \\ C_f = 11.7 \pm 1 \text{ g/L} \end{cases}$$

#### *II - 2 - 5 - 2 - 3 - Calcul du rendement de capture du minéral X*

X sera le phosphore, le chlore ou le fluor. Le rendement de capture du minéral X est défini par  $\rho_X = \frac{m_f}{m_i}$ .

Avec  $m_i$  : la masse de X initialement introduite dans le réacteur au cours de l'essai,

$m_f$  : la masse de X récupérée dans la solution en fin d'essai donc  $m_f = C_f V_f$

$$\text{Il vient : } \frac{d\rho_X}{\rho_X} = \frac{dm_f}{m_f} - \frac{dm_i}{m_i}$$

$$\frac{\Delta\rho_X}{\rho_X} = \frac{\Delta C_f}{C_f} + \frac{\Delta V_f}{V_f} + \frac{\Delta m_i}{m_i}$$

Par exemple, dans le cas des essais sur PFPE :  $\frac{\Delta\rho_F}{\rho_F} = (5 \text{ à } 9)\% + 4\% + 1\%$ , soit 10 à 15 %.

Il faut remarquer que les incertitudes relatives ainsi calculées sont de l'ordre de plusieurs %. Alors que les mesures que nous avons reproduit plusieurs fois sur des échantillons identiques ont, dans la quasi totalité des cas, donné des résultats dont les écarts étaient inférieurs à 1%. C'est pourquoi nous donnerons, quand même, les résultats avec 3 chiffres significatifs.

### II - 3 - La torche et la tête de torche

Dans ce paragraphe, nous utiliserons des résultats de calculs de composition du système obtenus

d'une part, dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique réalisé, avec le code de calcul ALEX /[BARONNET J.M. et al., 1989](#)/ utilisant la méthode de minimisation de l'enthalpie libre,

d'autre part avec le code de calcul C3GAZ /[BARTHELEMY B. et al., 1999](#)/ dédié à la modélisation de la cinétique chimique du système (cf. VI - 1 - ); il utilise le code SENKIN qui était autrefois dans le domaine public.

Pour notre étude nous considérons que le système est isobare à 1 bar.

#### II - 3 - 1 - La torche

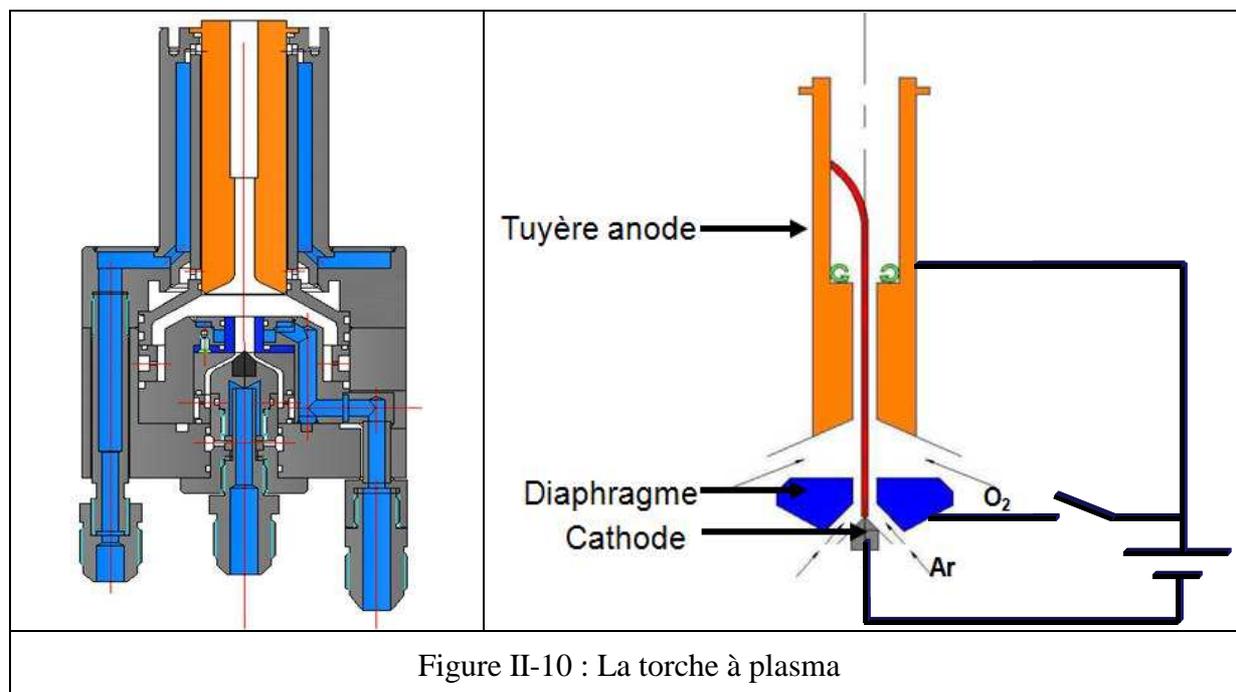


Figure II-10 : La torche à plasma

L'arc électrique éclate entre une cathode en tungstène dopé par de l'oxyde de thorium et une anode en cuivre  $\text{CuCr}_2$  ; les oxydes de tungstène étant volatiles dès  $800^\circ\text{C}$ , la cathode est protégée de l'oxygène par injection d'argon ( $\sim 30 \text{ NL/min}$ ) à sa périphérie à l'intérieur d'un diaphragme ; en aval on introduit l'oxygène ( $\sim 200 \text{ NL/min}$ ) en vortex pour allonger l'arc qui vient s'accrocher dans la partie aval de la tuyère, le changement de diamètre créant une zone de recirculation plus froide donc plus résistive.

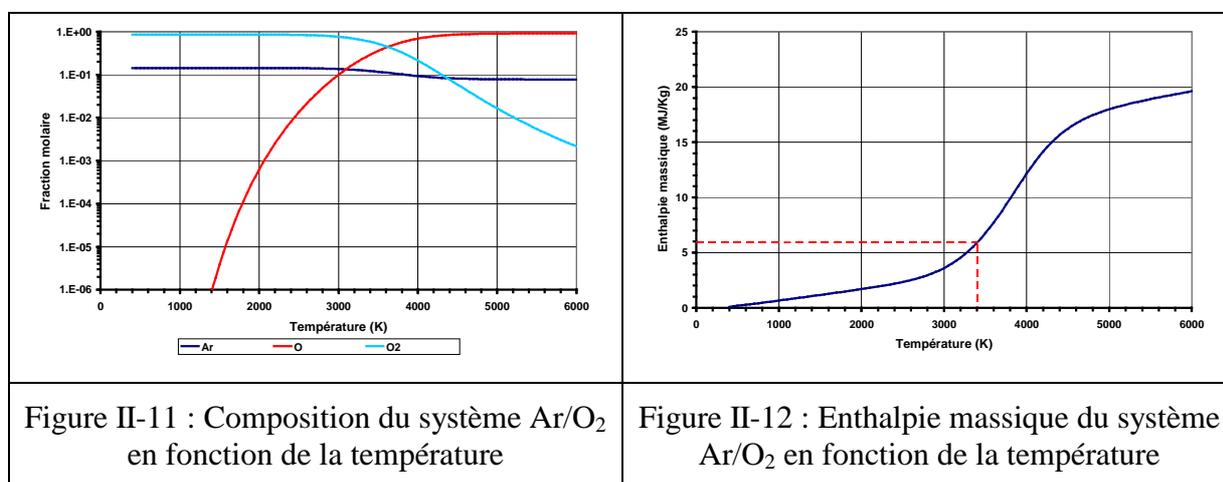
Sous  $\sim 200 \text{ A}$  et ces débits, la tension d'arc s'établit à  $\sim 250 \text{ V}$  : la puissance électrique dissipée est de  $\sim 50 \text{ kW}$ .

**II - 3 - 2 - En sortie de torche**

Pour un essai typique de notre travail, nous considérons le système formé par 30 NL/min d'argon introduit au niveau de la cathode et par 180 NL/min d'oxygène introduit au niveau de l'anode.

Donc nous introduisons au total 9.37 moles/min dans la tuyère anode avec un débit massique de 5.17 g/s.

La Figure II-11 présente l'évolution de la composition du système en fonction de la température, dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet. Nous retrouvons l'argon qui évidemment ne réagit pas et l'oxygène qui est complètement dissocié en oxygène atomique dès 3000 K. De la composition nous obtenons l'évolution de l'enthalpie massique présentée sur la Figure II-12.



Nous imposons une intensité de 200 A, étant donné les débits des gaz décrits précédemment, nous obtenons une tension de 250 V. Bien évidemment, il y a des pertes au niveau des deux circuits de refroidissement de l'anode et de la cathode et typiquement, la puissance effective délivrée par la torche n'est que de 30 kW.

Soit  $h$  l'enthalpie massique du système et  $(m/t)$  le débit massique, donc on a :  $m * h = P * t$ , d'où  $h = P / (m :t) = 5.79 \text{ MJ/kg}$ .

Pour caractériser globalement l'écoulement, nous utilisons le concept de température enthalpique moyenne qui suppose que tous les paramètres sont identiques dans une même section droite de l'écoulement, ce qui n'est certes pas la réalité. Bien que, s'agissant d'une stabilisation de l'arc par injection du gaz plasmagène en vortex, les profils de température mesurés sur ce type de torche, sont relativement « plats » /[BRILHAC J.F., 1993](#)/.

A cette enthalpie massique correspond donc une température enthalpique moyenne en sortie d'anode de  $T = 3400 \text{ K}$  (cf. Figure II-12).

La composition du système Ar/O<sub>2</sub> à cette température est donnée dans le Tableau II-7:

Ar	O	O <sub>2</sub>
0.1219	0.2927	0.5853
Tableau II-7 : Composition du système Ar/O <sub>2</sub> à 3400 K		

A cette température, la masse volumique du système est  $\rho = 0.101 \text{ kg/m}^3$ , le débit volumique est donc :  $(v/t) = (m/t) / \rho = 5,17 \cdot 10^{-3} / 0.101 = 51,19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  dans une section de diamètre 10 mm.

La vitesse moyenne  $V$  à la sortie de la tuyère anode est donc  $V = (v/t) / S = 652 \text{ m/s}$

### II - 3 - 3 - Injection du déchet

La charge est injectée dans un étage fixé à la sortie de l'anode, elle est introduite dans une chambre annulaire ( $\Phi = 10 \text{ mm}$ ,  $H = 15 \text{ mm}$ ) percée d'un trou de diamètre 1 mm et dirigée vers l'axe de la tuyère avec un angle de 55°.

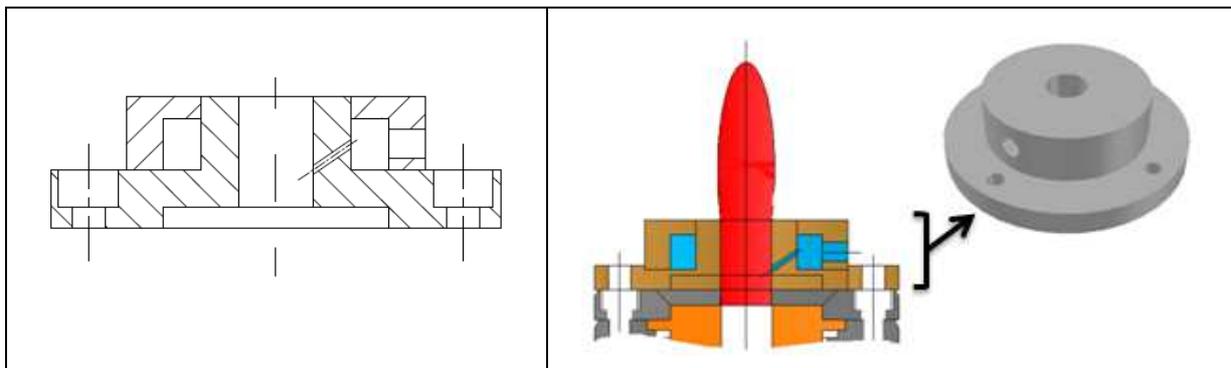


Figure II-13 : Etage d'injection du déchet

Pour doser le déchet et l'amener à l'étage d'injection nous utilisons une pompe péristaltique fourni par la société WATSON-MARLOW (série 300) ; nous introduisons, entre la pompe et l'étage, 7 NL/min d'argon pour améliorer la pulvérisation et faciliter le passage du déchet dans le tube reliant la pompe à l'étage ; il s'agit d'un tube CHEM-SURE 3.2 \* 1.6 mm\*mm (réf : 965 0032 016 de la société WATSON-MARLOW).

L'étude faite dans la suite de ce paragraphe concerne le déchet : TBP/dodécane. Sachant que 1 L de ce déchet contient 0.897 mole de TBP (C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>PO<sub>4</sub>) et 3.263 mole de dodécane (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>), si le débit d'injection est de  $x \text{ L/h}$ , nous introduisons dans le système par min :

$$n_C = x / 60 * (0.897*12+3.263*12) \text{ atomes de C,}$$

$$n_{H_2} = x / 60 * (0.897*27+3.263*26) / 2 \text{ moles de H}_2,$$

$$n_{O_2} = x / 60 * 0.897 * 4 / 2 \text{ moles de O}_2,$$

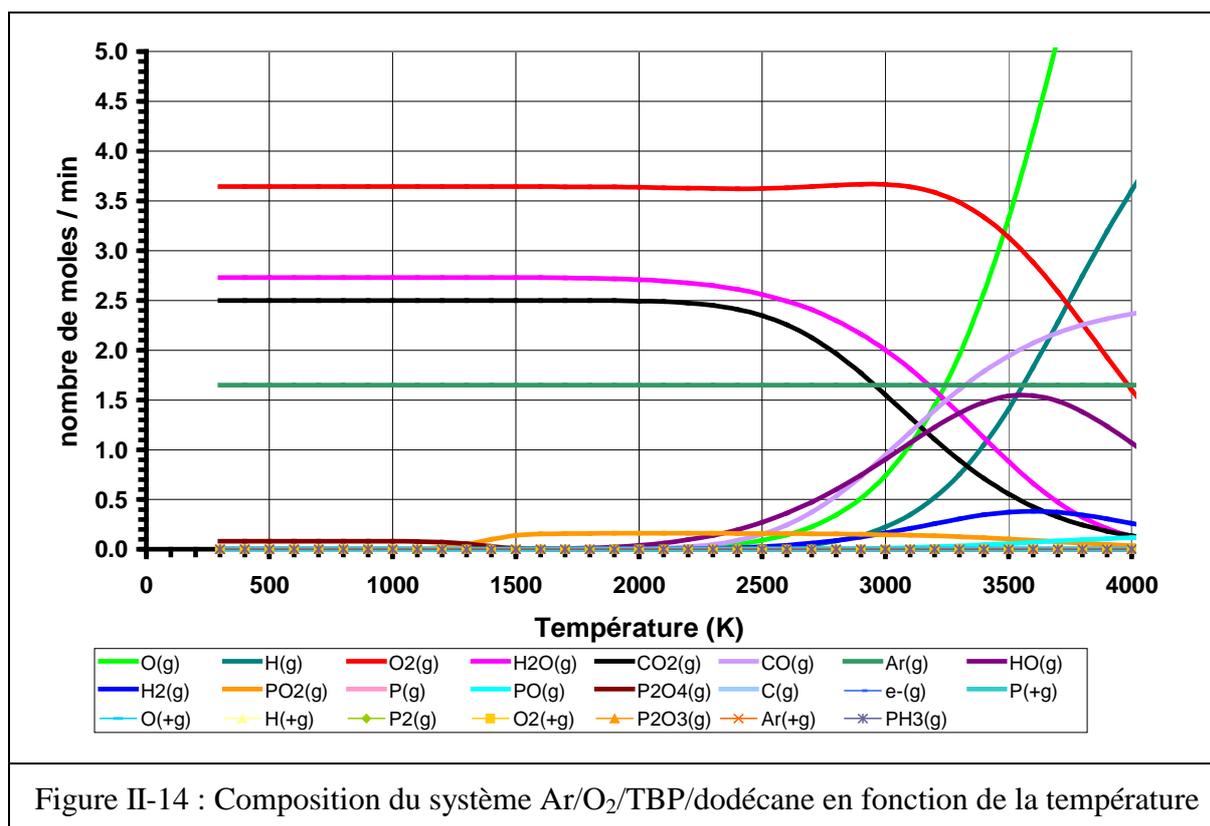
$$n_P = x / 60 * 0.897 \text{ atomes de P}$$

Et pour un débit de 3 L/h, nous obtenons ;

	nb. de moles/min	en %	en g/min
Ar	1.65	0.11	66.03
O <sub>2</sub>	8.12	0.54	259.85
C	2.50	0.16	29.95
H <sub>2</sub>	2.73	0.18	2.73
P	0.16	0.01	5.06
			<i>m/t = 363.62</i>

Tableau II-8 : Composition élémentaire du système Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane

Si l'on accepte que les réactions de dissociation et d'oxydation soient suffisamment rapides pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint en sortie de l'étage d'injection, on peut calculer la composition du système Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane qui est donnée sur la Figure II-14 avec les espèces prises en compte dans le calcul.



Dans la gamme de température considérée, les composés du phosphore susceptibles d'exister avec une fraction molaire supérieure à 10<sup>-6</sup> sont PO<sub>2</sub>(g) puis PO(g) quand la température dépasse 2500 K. Néanmoins leurs fractions molaires ne dépassent jamais 1 %. Aussi, compte tenu de cette faible fraction molaire et de l'absence, dans la littérature, de

constantes cinétiques relatives à des réactions mettant en jeu les composés du phosphore, nous négligerons la teneur en phosphore dans les calculs qui suivent.

Supposer l'équilibre thermodynamique atteint est certes une hypothèse osée, difficile à démontrer ou à vérifier in situ ; ce volume de la « chambre » de combustion n'est que de  $\sim 1.2 \text{ cm}^3$ , il est parcouru par le gaz à une vitesse de l'ordre de 600 m/s et l'on pourrait définir un temps mécanique  $\tau = \text{longueur} / \text{vitesse} = 15 \cdot 10^{-3} / 600$  soit seulement 25  $\mu\text{s}$  ! qu'il faudrait comparer avec les temps caractéristiques d'évaporation des gouttelettes, des réactions de dissociation et d'oxydation. Néanmoins les premiers essais réalisés avec cette configuration ont montré un taux de destruction du carbone organique total (COT) de pratiquement 100 %, ce qui tendrait à confirmer cette hypothèse.

L'incinération de 1 L/h de TBP/dodécane doit libérer une puissance thermique de 9.37 kW (cf. II - 1 - 1 - 4 - ). Cette puissance s'ajoute à celle délivrée par la torche (30 kW), donc au total on a :  $P_t = 9,37 \cdot 3 + 30 = 58.11 \text{ kW}$ , si on admet que les pertes thermiques à travers cet étage immergé dans la solution sont négligeables.

L'enthalpie massique  $h_t$  du système (cf. Figure II-15) est donc de 9.59 MJ/kg ; à laquelle correspond une température enthalpique moyenne de 3450 K .

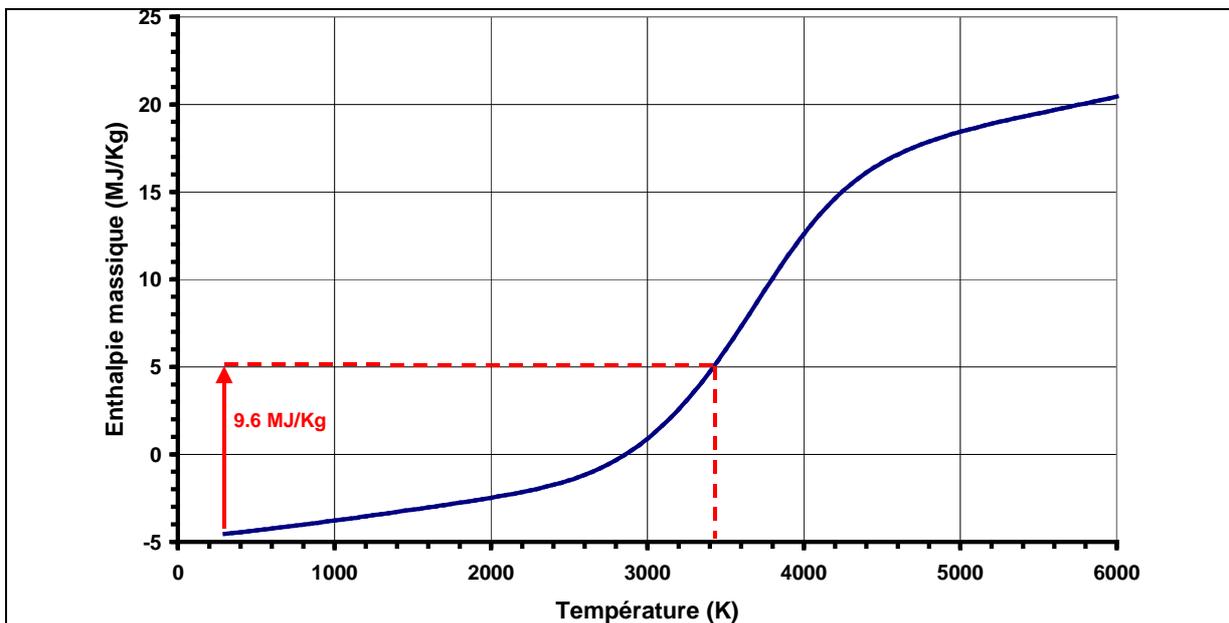


Figure II-15 : Enthalpie du système Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane en fonction de la température

La composition du système à cette température est donnée dans le Tableau II-9 :

Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	OH	H	O
0.109	0.240	0.066	0.121	0.044	0.104	0.079	0.214

Tableau II-9 : Composition en fraction molaire du système Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane à T= 3450 K

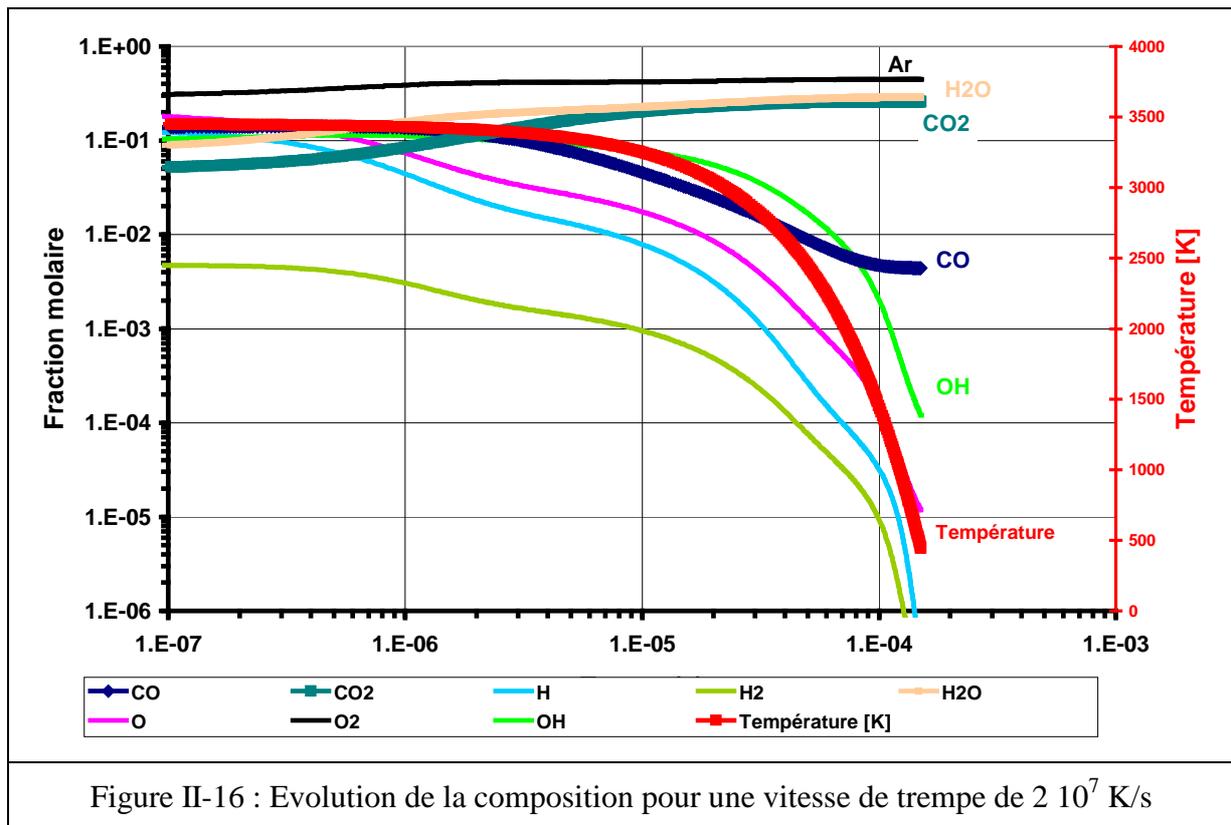
Donc si ce jet pénètre directement dans la solution, la vitesse de trempe, évaluée par /[ALEKSEEV N.V. et al., 1999](#)/ à  $\sim 2 \cdot 10^7$  K/s, est telle que les réactions d'oxydation de CO en CO<sub>2</sub> sont figées ; la majeure partie du CO formé à haute température est conservée comme le montre la simulation, que nous avons réalisée avec le code C3GAZ (cf. VI - 1 - ), qui suit.

$K = A * T^n * \exp(-Ea/RT)$				
Réaction	A [m,mole,s]	n	Ea [J/mole]	Référence
CO + OH - CO <sub>2</sub> + H	1.51 10 <sup>1</sup>	1.3	-3 197.7	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
CO + O + M - CO <sub>2</sub> + M	1.79 10 <sup>7</sup>	-1	16 720	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
CO + O <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub> + O	3.16 10 <sup>5</sup>	0	157 209.8	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H + CO <sub>2</sub> - OH + CO	1.94 10 <sup>7</sup>	0	137 940	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
CO <sub>2</sub> + M - CO + O + M	6.93 10 <sup>12</sup>	-0.6	535 040	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
CO <sub>2</sub> + O - CO + O <sub>2</sub>	1.69 10 <sup>7</sup>	0	110 770	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
OH + H - H <sub>2</sub> + O	6.93 10 <sup>5</sup>	0.67	17 974	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H <sub>2</sub> O + H - H <sub>2</sub> + OH	3.10 10 <sup>3</sup>	0	88 198	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H + OH + M - H <sub>2</sub> O + M	1.99 10 <sup>13</sup>	-2	0	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
O + H + M - OH + M	9.97 10 <sup>3</sup>	0	0	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H + H + M - H <sub>2</sub> + M	3.83 10 <sup>6</sup>	-1	0	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H + O <sub>2</sub> - OH + O	3.00 10 <sup>3</sup>	0	73 150	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H <sub>2</sub> + OH - H <sub>2</sub> O + H	8.31 10 <sup>3</sup>	0	25 080	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H <sub>2</sub> + M - H + H + M	1.00 10 <sup>15</sup>	-1.5	430 540	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
O + H <sub>2</sub> - OH + H	4.25 10 <sup>3</sup>	0	32 186	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> - OH + OH	8.01 10 <sup>3</sup>	0	188 100	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
O + H <sub>2</sub> O - OH + OH	8.31 10 <sup>7</sup>	0	75 240	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
H <sub>2</sub> O + M - H + OH + M	9.93 10 <sup>11</sup>	0	490 314	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
O + O + M - O <sub>2</sub> + M	5.73 10 <sup>0</sup>	-0.25	0	Tables de BAULCH T.3 Butterwords (1976)
OH + O - O <sub>2</sub> + H	6.75 10 <sup>4</sup>	0	4 180	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
O <sub>2</sub> + M - O + O + M	3.24 10 <sup>13</sup>	-1	493 240	WRAY W.L. J.Chem.Phys. 36,2582 (1962)
OH + OH - O + H <sub>2</sub> O	2.10 10 <sup>3</sup>	0	25 080	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
OH + M - O + H + M	1.77 10 <sup>16</sup>	-1.5	459 800	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)
OH + OH - H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	8.61 10 <sup>4</sup>	0	104 500	Tables ONERA - R. Prud'homme (1969)

Tableau II-10 : Espèces et constantes de vitesse des réactions prises en compte

Les espèces et constantes de vitesse des réactions prises en compte sont listées dans le Tableau II-10 où A est en  $\text{mole}^{-2} * \text{m}^6 * \text{s}^{-1}$  pour une réaction à 3 corps et en  $\text{mole}^{-1} * \text{m}^3 * \text{s}^{-1}$  pour une réaction à 2 corps. Nous avons entré comme composition initiale celle du système calculée en supposant l'équilibre thermodynamique réalisé en sortie de l'étage d'injection et introduit une vitesse de refroidissement supposée constante dans le temps de  $2 * 10^7 \text{ K/s}$  qui ramène la température de 3450 K à 450 K en 0.15 ms.

La Figure II-16 présente l'évolution de la composition du système : on constate que la concentration en CO ne diminue que d'un ordre de grandeur et reste de l'ordre du pourcent.



La Figure II-17 présente l'évolution des taux de production (ou de destruction) du CO pour chacune des réactions introduites dans le modèle (cf. Tableau II-10) et mettant en jeu CO ; pendant la majeure partie du temps de tremp, la réaction prépondérante qui tendrait à créer du CO serait  $\text{CO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$  et que la réaction prépondérante qui tendrait à le détruire serait  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ , ce qui est conforme au modèle de SENKAN M.S. (cf. II - 1 - 2 - 1 - ).

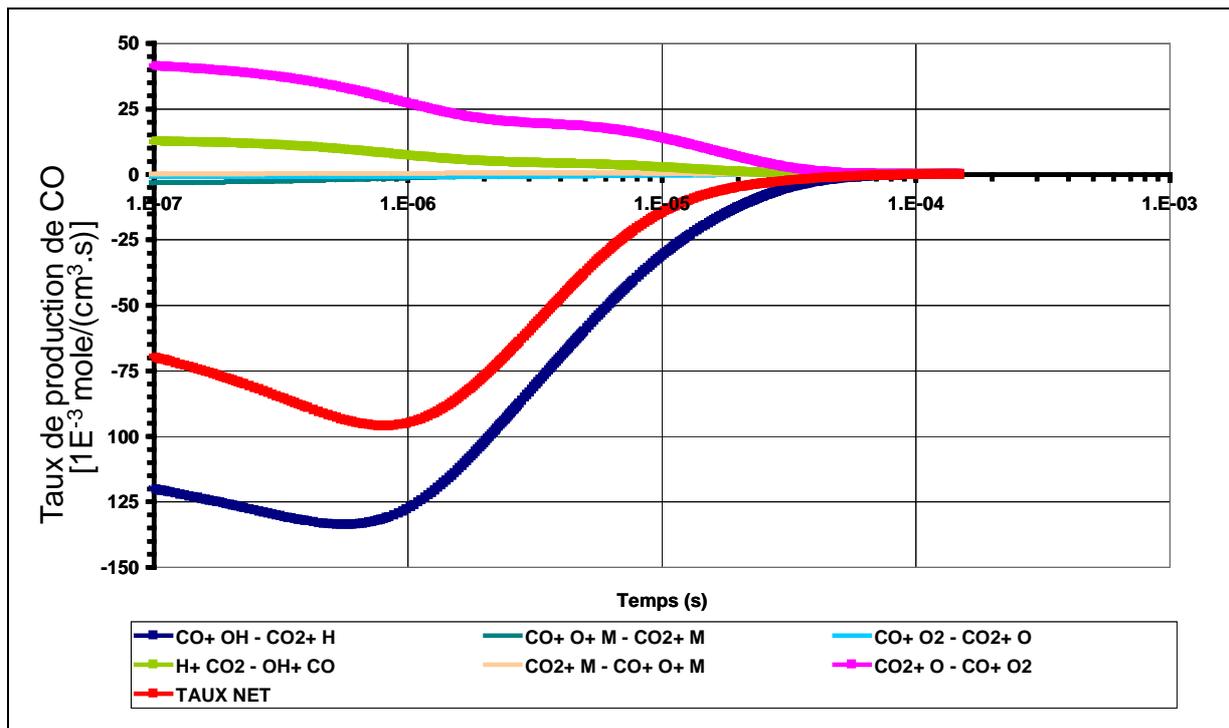


Figure II-17 : Evolution du taux de production de CO pour une vitesse de trempe de  $2 \cdot 10^7$  K/s

Nous avons répété ces calculs pour des vitesses de trempe plus faibles :  $10^6$  et  $10^5$  K/s (cf. Figure II-18) qui montrent bien que diminuer la vitesse de refroidissement des gaz, avant qu'ils ne soient trempés dans la solution, aura pour effet de diminuer la teneur en CO au moment de la trempe et donc dans les gaz d'exhaure.

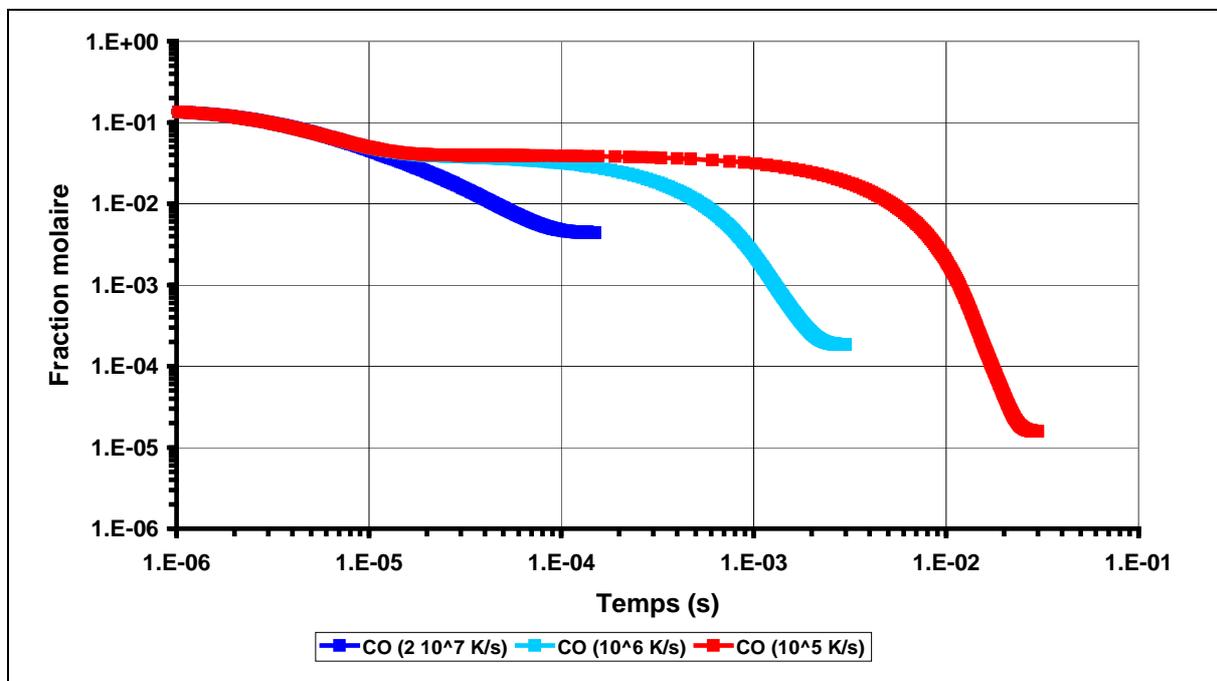


Figure II-18 : Evolution de la fraction molaire en CO pour différentes vitesses de trempe

Cette « conservation » de CO lors de la trempe est confirmée par la mesure : nous avons effectivement mesuré des concentrations en CO dans les gaz d'exhaure qui atteignaient même 6 % et nous avons même entendu des explosions au niveau du doigt de gant.

#### II - 3 - 4 - Etage de dilution

Il était donc impératif de trouver un moyen de diminuer le taux de CO avant que le jet ne pénètre dans la solution.

Dans un premier temps nous avons ajouté une tuyère ( $\Phi = 10$  à  $16$  mm,  $H = 10$  mm) en aval de l'étage d'injection par laquelle nous injectons un supplément d'oxygène ; cela a un effet de dilution, néanmoins très modéré ; cela a un effet de refroidissement mais très modéré lui aussi .

Ce nouvel étage, que l'on désigne dans la suite par étage de dilution, est en forme de cône ouvert vers l'aval : l'oxygène est injecté via 6 canaux de 1 mm de diamètre dirigés vers l'aval suivant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe (cf. Figure II-19).

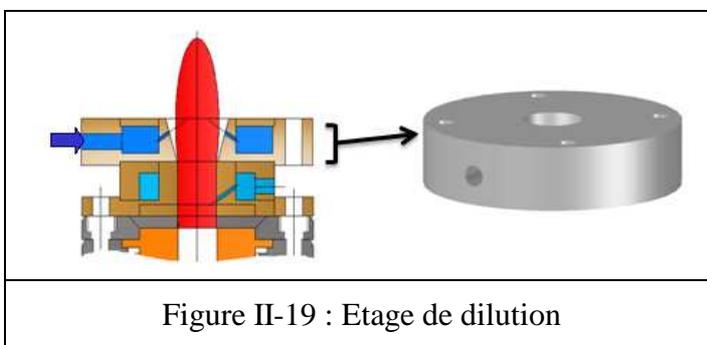
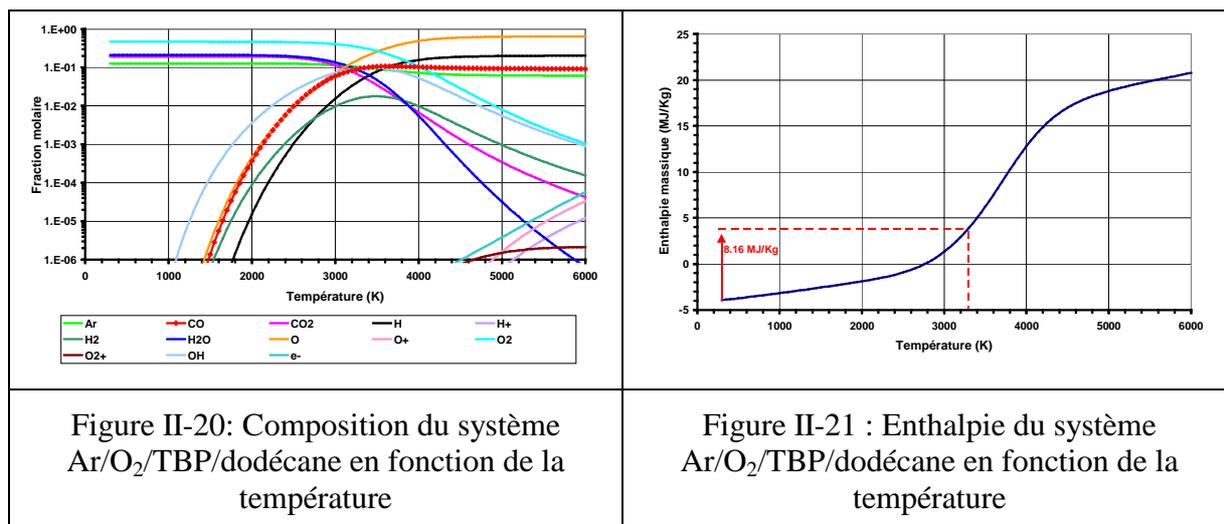


Figure II-19 : Etage de dilution

Donc nous introduisons 40 NL/min d'oxygène soit 1.78 mole / min qui vont s'ajouter à la composition précédente (cf. Tableau II-11).

	nb. de moles/min	en %	en g/min
Ar	1.65	0.10	66.03
O <sub>2</sub>	9.90	0.58	316.96
C	2.50	0.15	29.95
H <sub>2</sub>	2.73	0.16	2.73
P	0.16	0.01	5.06
			420.73
Tableau II-11 : Composition élémentaire du système Ar / O <sub>2</sub> / TBP / dodécane			

L'évolution de la composition du système Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane, calculée dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique réalisé, est donnée sur la Figure II-20 ainsi que l'évolution de son enthalpie massique en fonction de la température (cf. Figure II-21).



Dans cet étage, si nous supposons les pertes thermiques négligeables, nous avons une puissance totale de 58.11 kW avec un débit massique de 420.73 g/min. Donc l'enthalpie massique du système est de 8.16 MJ/kg.

A une augmentation d'enthalpie massique de 8.16 MJ/kg correspond une température enthalpique moyenne  $T \sim 3300$  K. La composition du système à cette température est donnée dans le Tableau II-12 :

Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	OH	H	O
0.102	0.333	0.082	0.094	0.061	0.097	0.046	0.167

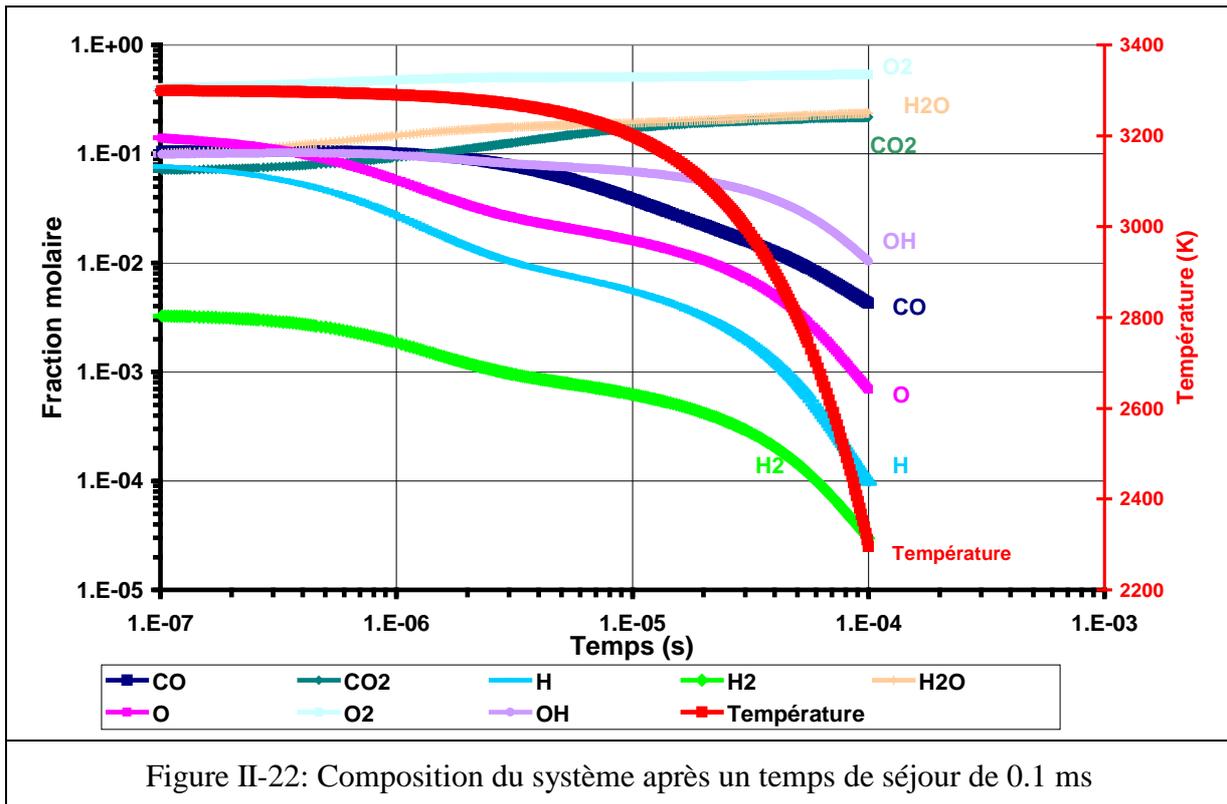
Tableau II-12: Composition en fraction molaire du système Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane à T= 3300 K

Ainsi l'ajout de 40 NL/min d'oxygène n'a pour effet que de faire passer la teneur en CO de 12 à 9.4 % ce qui est très insuffisant.

La seule injection d'oxygène ayant pour objectif d'une part la dilution de CO et d'autre part le refroidissement du mélange avec pour conséquence la recombinaison de CO en CO<sub>2</sub> n'est pas suffisamment efficace.

Une autre voie pour atteindre l'objectif est d'augmenter le temps de séjour avant la trempe, ce qui permettra le refroidissement contrôlé du mélange et par suite la recombinaison de CO en CO<sub>2</sub>.

Afin de montrer que cette voie pourrait diminuer la teneur en CO, nous avons repris les calculs, pour un temps de séjour de 0.1 ms, en allant de 3300 K jusqu'à 2300 K, c'est ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de  $10^7$  K/s. L'évolution de la composition du mélange est présentée sur la Figure II-22.



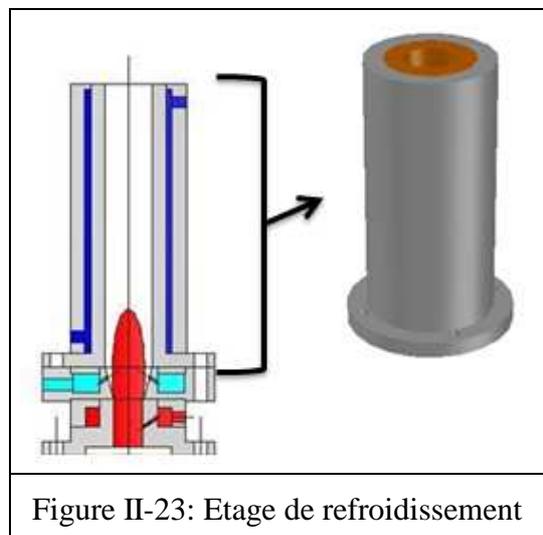
Il est clair que si nous trouvons une solution permettant de maintenir les gaz entre 3300 et 2300 K pendant 0.1 ms, avant qu'ils ne pénètrent dans la solution, la teneur en CO avant la trempe ne serait que de 0.4 %. Si cette vitesse de refroidissement contrôlé pouvait être ramenée à  $10^6$  K/s, on pourrait espérer une teneur en CO avant trempe dans la solution de seulement 0.1 %.

Dans ce but nous avons ajouté en aval de l'étage de dilution un étage dit de « refroidissement ».

### II - 3 - 5 - Etage de refroidissement

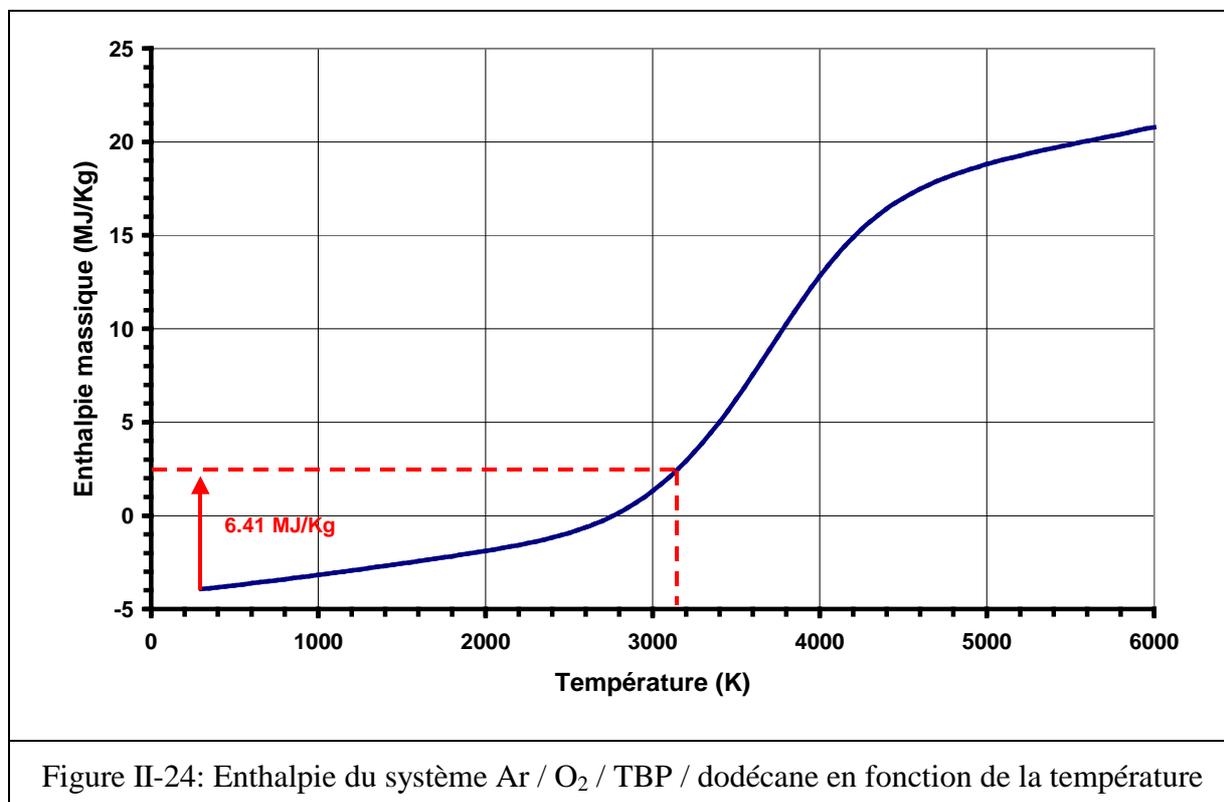
C'est une tuyère de diamètre intérieur de 2.2 cm et de 10 cm de longueur (cf. Figure II-23). ; cette tuyère interchangeable, refroidie par circulation d'eau, est disposée dans un corps en acier inoxydable.

La puissance thermique transférée dans l'étage de refroidissement mesurée lors d'essais typiques est de l'ordre de 13 kW.



Donc au total on a une puissance disponible dans le gaz en sortie de cet étage  $P_t = 58-13 = 45 \text{ kW}$  et par suite une enthalpie massique de  $6.4 \text{ MJ/kg}$ .

Etant donné qu'on a la même composition du système, on garde la même évolution de l'enthalpie massique (cf. Figure II-24) que celle présentée pour l'étage d'injection d'oxygène de dilution.



A une augmentation d'enthalpie massique de  $6.4 \cdot 10^3 \text{ kJ/kg}$  correspond une température enthalpique moyenne  $T \sim 3150 \text{ K}$ .

La composition du système à cette température est donnée dans le Tableau II-13 :

Ar	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	OH	H	O
0.109	0.373	0.109	0.078	0.086	0.087	0.028	0.114

Tableau II-13: Composition en fraction molaire du système  
Ar / O<sub>2</sub> / TBP / dodécane à  $T= 3150 \text{ K}$

Ainsi l'ajout de cet étage de refroidissement, où l'on a pourtant transféré  $13 \text{ kW}$ , soit  $20 \%$  de l'enthalpie disponible, n'a pour effet que de diminuer la température des gaz avant qu'ils ne pénètrent dans la solution que de  $150 \text{ K}$  et d'abaisser la teneur en CO de  $9.4$  à  $7.8\%$ . Ce qui est encore insuffisant.

Afin d'augmenter la puissance thermodynamique transférée, nous avons essayé d'augmenter la surface de contact entre les gaz chauds et l'eau de refroidissement qui circule

dans la double paroi de cet étage par augmentation du diamètre intérieur du tube. Mais nous n'avons pu ajouter que 4 mm sur le diamètre, ce qui était encore insuffisant.

En fait si l'on veut abaisser la teneur en CO en sortie de tuyère aux environs de 0.1 %, il faudrait abaisser la température vers 1900 K (cf. Figure II-20) ce qui correspond à une enthalpie massique de l'ordre de 2 MJ/kg (cf. Figure II-24). Il faudrait pouvoir transférer dans cet étage de refroidissement 44 kW ce qui paraît difficile dans un tube de 10 cm de long.

Une autre voie pourrait être l'injection dans l'étage de dilution d'une quantité contrôlée de solution qui serait ainsi recyclée dans le jet de plasma.

### II - 3 - 6 - Réinjection de la solution

Pour cela, nous avons repris le modèle précédent en ajoutant de l'eau liquide à la composition élémentaire du système. Par exemple, si nous injectons 20 L/h d'eau, la composition élémentaire du système est la suivante :

	nb. de moles/min	en %	en g/min
Ar	1.65	0.04	66.03
O <sub>2</sub>	19.17	0.43	613.49
C	2.50	0.06	29.95
H <sub>2</sub>	21.26	0.48	21.26
P	0.16	0.01	5.06
			735.79

Tableau II-14 : Composition élémentaire du système avec injection de 20 L/h d'eau

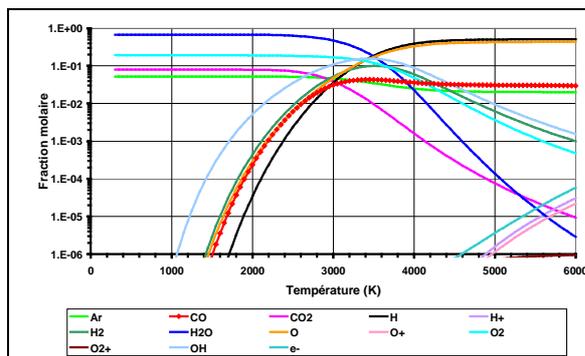


Figure II-25 : Composition du système Ar/O<sub>2</sub>/TBP/dodécane/H<sub>2</sub>O en fonction de la température

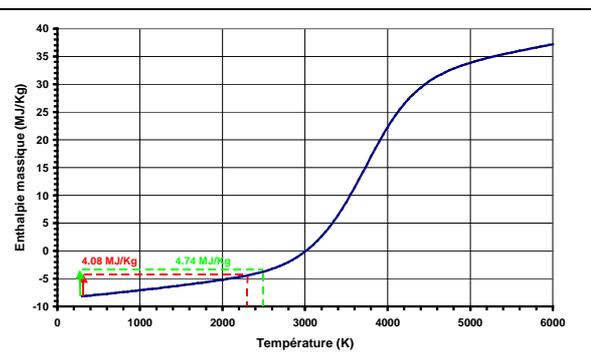


Figure II-26 : Enthalpie du système Ar/O<sub>2</sub>/TBP/dodécane/H<sub>2</sub>O en fonction de la température

La Figure II-25 présente la composition du système en fonction de la température. Après injection d'oxygène et d'eau, la valeur de la puissance disponible est  $P_t = 58.11$  kW. Par suite, l'enthalpie massique  $h_t$  du système est  $h_t = 4.74$  MJ/kg. A cette enthalpie correspond une température enthalpique moyenne de 2500 K et la teneur en CO ne dépasse pas 6 % et ce avant d'entrer dans l'étage de refroidissement.

La puissance transférée dans l'étage de refroidissement est différente de ce qu'elle est sans injection d'eau. Dans la pratique, nous l'avons mesuré de l'ordre de 8 kW.

La puissance disponible en sortie de l'étage de refroidissement est alors de 50 kW, l'enthalpie massique du système est donc :  $h_t = 4.08$  MJ/kg. A cette enthalpie correspond une température enthalpique moyenne de 2300 K.

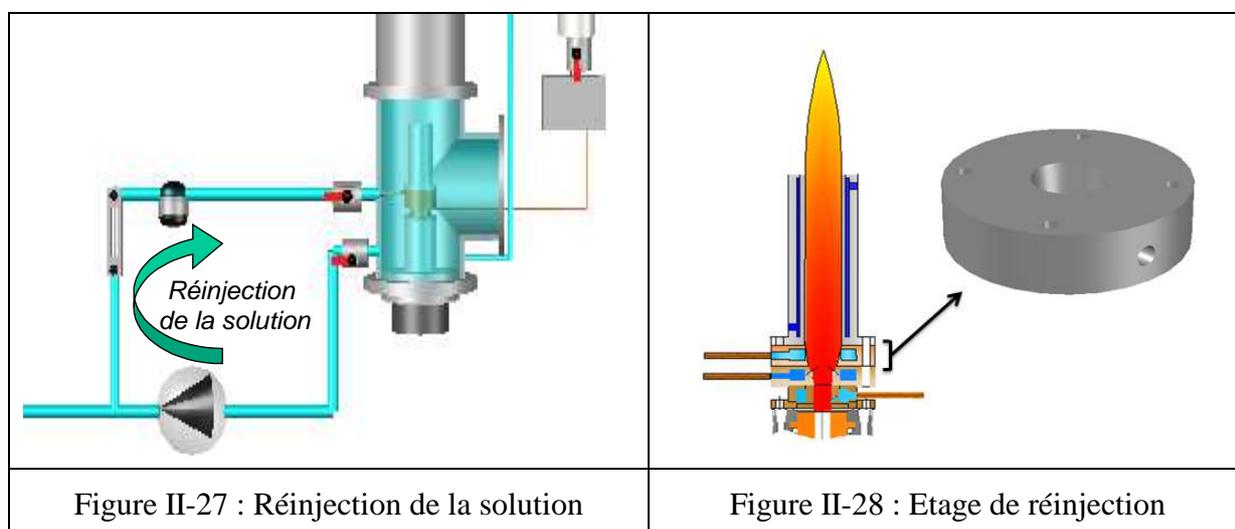
La composition du système à cette température est donnée dans le Tableau II-15 : la teneur en CO n'est plus que de 0.2 % avant que les gaz ne pénètrent la solution.

Ar	CO	CO <sub>2</sub>	H	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O	O <sub>2</sub>	OH
0.052	0.002	0.076	0.001	0.003	0.657	0.002	0.187	0.018

Tableau II-15 : Composition en fraction molaire du système avec injection de 20 L/h d'eau à  $T = 2300$  K

Lors des premiers essais avec cette configuration, nous étions obligés de soustraire le volume d'eau ajouté dans le réacteur. Donc, plutôt que d'injecter de l'eau dans la zone de combustion, nous avons préféré y recycler une fraction de la solution présente dans le réacteur par prélèvement dans la boucle de recirculation ; ainsi le volume de solution n'est pas augmenté. En outre ce principe a pour intérêt de faire repasser plusieurs fois la solution dans le plasma et de poursuivre la destruction des éventuels composés toxiques résiduels.

Nous avons donc introduit un étage supplémentaire dit de réinjection entre l'étage de dilution et l'étage de refroidissement (cf. Figure II-28)



Le calcul de la vitesse du mélange gazeux à la sortie des différents étages est présenté dans le Tableau II-16.

En sortie de		l'anode	l'étage d'injection	l'étage de dilution	l'étage de réinjection	l'étage de refroidissement
Température	K	3400	3450	3300	2500	2300
Débit massique	kg/s	$5.17 \cdot 10^{-3}$	$6.06 \cdot 10^{-3}$	$7.01 \cdot 10^{-3}$	$12.26 \cdot 10^{-3}$	$12.26 \cdot 10^{-3}$
Masse volumique	kg/m <sup>3</sup>	0.101	0.086	0.096	0.114	0.125
Débit volumique	m <sup>3</sup> /s	$51.19 \cdot 10^{-3}$	$70,46 \cdot 10^{-3}$	$73.02 \cdot 10^{-3}$	$107.54 \cdot 10^{-3}$	$97.61 \cdot 10^{-3}$
section	m <sup>2</sup>	$0.785 \cdot 10^{-4}$	$0.785 \cdot 10^{-4}$	$1.767 \cdot 10^{-4}$	$2.544 \cdot 10^{-4}$	$3.801 \cdot 10^{-4}$
Vitesse	m/s	652	898	413	423	257

Tableau II-16 : Vitesses à la sortie des étages

Ainsi après injection du déchet, le mélange gazeux traverse un tube dont la longueur est de 12 cm et la vitesse passe de ~ 900 à 250 m/s (ce ne sont que des ordres de grandeur) : le temps de séjour n'y est que d'environ 0.3 ms alors que la diminution de température est de l'ordre de 1000 K. On peut en déduire une vitesse globale de refroidissement de l'ordre de  $10^6$  K/s.

	Etage de dilution	Etage de réinjection	Etage de refroidissement
Vitesse moyenne [m/s]	655	418	340
Longueur de l'étage [m]	0.01	0.01	0.1
Temps de séjour [ms]	0.015	0.024	0.294

Tableau II-17 : Temps de séjour dans les étages

Certes la détermination des paramètres ci-dessus repose sur l'hypothèse que le système à l'intérieur de la torche, des étages de réaction, de dilution, de réinjection et de refroidissement est à tout instant en équilibre thermodynamique.

Ceci étant, l'évolution de la configuration de la tête de torche décrite ci-dessus nous a permis de diminuer progressivement la teneur en CO dans les gaz d'exhaure ce qui tend à valider la démarche suivie : nous sommes passés de ~ 6 % à moins de 0.2 %.

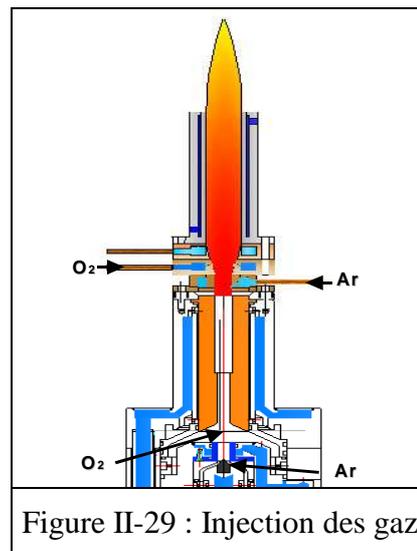
**II - 4 - Bilans prévisionnels**

Pour un essai typique, les débits des gaz dans la torche et dans les étages sont :

- 180 NL/min d'oxygène à l'anode,
- 30 NL/min d'argon à la cathode,
- 40 NL/min d'oxygène pour la dilution,
- 7 NL/min d'argon pour pulvériser la solution.

soit 257 NL/min de gaz ou 15.42 Nm<sup>3</sup>/h.

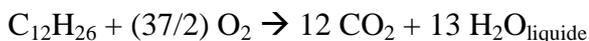
Le débit de solution réinjecté pris en compte dans ce qui suit est de 8 L/h ; l'expérience nous ayant montré qu'un tel débit était suffisant pour une teneur en CO acceptable dans les gaz d'exhaure.



*II - 4 - 1 - 1 - TBP/dodécane*

*II - 4 - 1 - 1 - 1 - Bilan matière prévisionnel*

Dans les conditions d'un essai typique, si on admet que les réactions



sont complètes, sachant que 1 L de TBP/dodécane contient 0.897 mole de TBP et 3.263 moles de dodécane, que tout le CO<sub>2</sub> formé se retrouve dans gaz d'exhaure et que toute l'eau formée est condensée dans le réacteur, nous pouvons anticiper le bilan matière, présenté sur le Tableau II-18.

	débits	unité	en entrée			en sortie			en incondensables		
			nb de moles / h	nb d'atomes / h		nb de moles / h	nb d'atomes / h		nb de moles / h		
Ar cathode	30	NL/min	80.3	Ar	99.0	Ar	99.0	Ar	99.0	Ar	99.0
O2 anode	180	NL/min	481.8	O	1625.0	O2	358.7	O	1625.0	O2	358.7
Ar injection	7	NL/min	18.7	H	1216.1	CO2	149.8	H	1216.1	CO2	149.8
O2 dilution	40	NL/min	107.1							total	607.5
eau	8	L/h	444.4	C	149.8	H2O	608.0	C	149.8		
TBP	3	L/h	2.7								
Dodecane	3		9.8							en fraction molaire (en %)	
									Ar		16.3
									O2		59.0
									CO2		24.7

Tableau II-18 : Bilan matière prévisionnel de l'essai TBP/dodécane

En sortie, selon ce modèle très simplifié, on trouve l'argon, l'oxygène en excès et le CO<sub>2</sub> ; l'eau en excès et l'acide phosphorique sont supposés être totalement condensés dans le réacteur. On peut noter que, dans ces conditions, l'excès d'oxygène par rapport à ce que demande la stœchiométrie, est de 2.56.

Ainsi, dans les limites des hypothèses ci-dessus, nous pouvons anticiper l'évolution de la teneur en CO<sub>2</sub> (en % volume) dans les gaz d'exhaure en fonction du débit de charge (cf. Figure II-30).

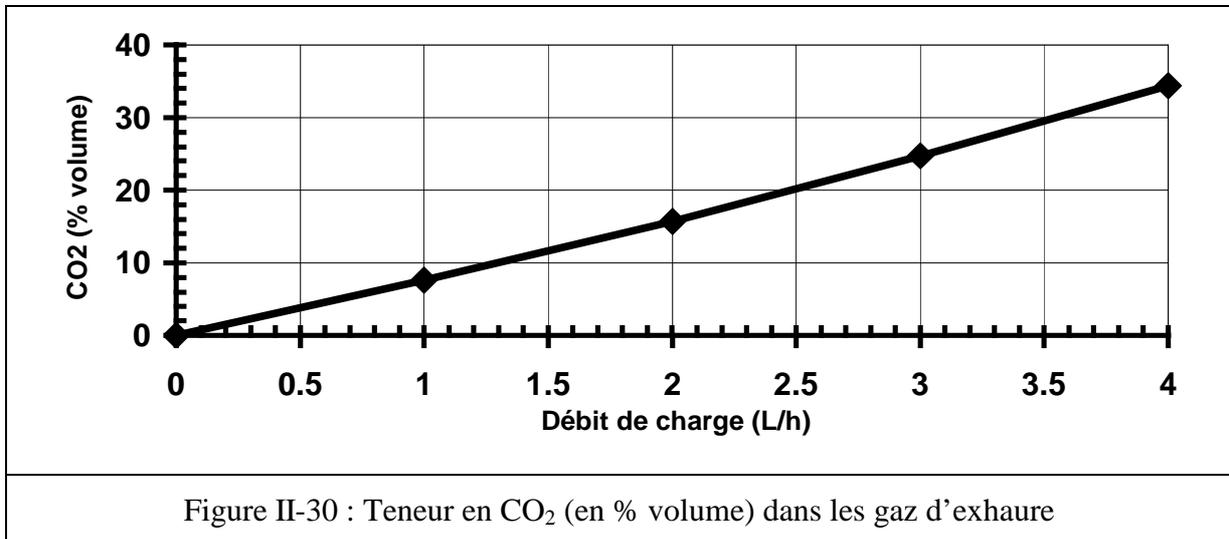


Figure II-30 : Teneur en CO<sub>2</sub> (en % volume) dans les gaz d'exhaure

Le débit d'eau produit par la combustion de 1 L de solution devrait être de :  
 $3.263 * 13 + 0.897 * 12 = 53.18$  moles soit  $53.18 * 0.018 = 0.96$  L d'eau. En conséquence la combustion de 1 L/H de solution doit augmenter le volume du liquide dans le réacteur de 0.96 L/h.

Toutefois la phase gazeuse extraite du réacteur doit être saturée en vapeur d'eau alors que la pression de vapeur saturante  $P_v(t)$  augmente rapidement avec la température :

Température (°C)	Pression de vapeur saturante (en bar)
20	0.02337
40	0.07375
60	0.1992
70	0.3117
80	0.4736

Si on considère un débit de gaz incondensables de 257 NL/min (220 NL/min d'oxygène, 37 NL/min d'argon) et si  $\alpha$  est le débit de vapeur d'eau dans la phase gazeuse en sortie de réacteur, il vient  $\alpha / (257 + \alpha) = P_v(t)$  soit un débit d'eau liquide équivalent de :  
 $257 * P_v(t) * 60 * 18 / (1 - P_v(t)) / 22.4 / 1000$  en L/h (cf. Figure II-31).

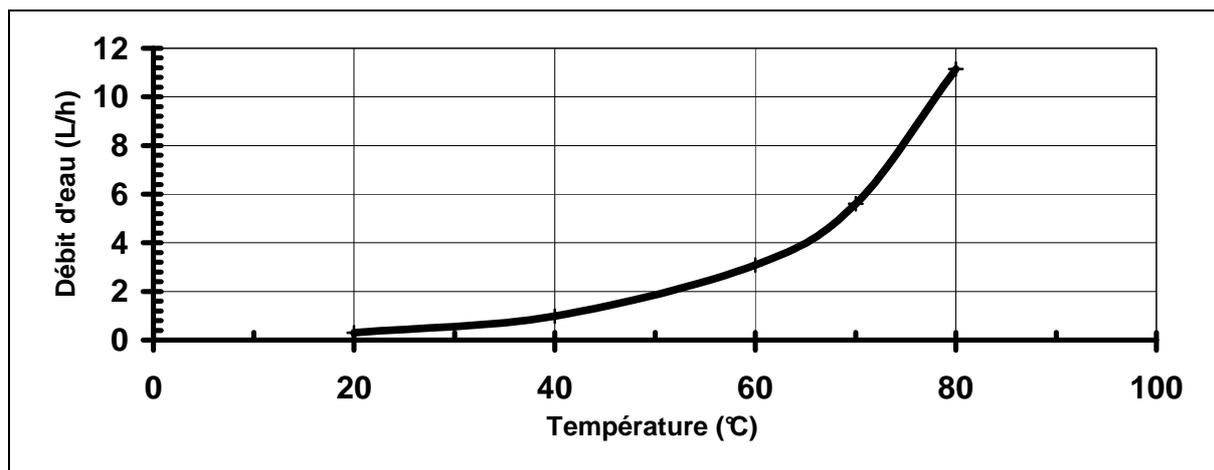


Figure II-31 : Perte en eau en fonction de la température de sortie pour un débit de gaz de 257 NL/min

Ainsi si les gaz sortent à  $\sim 40$  °C, avec un débit de 257 NL/min dans la torche, la perte en eau est de l'ordre de 1 L/h. En outre une erreur de 5°C sur la mesure de cette température entraîne une erreur de 0.5 L/h. Ce résultat est à prendre comme un ordre de grandeur puisque qu'une partie de l'oxygène se retrouve sous forme de  $\text{CO}_2$  et d'eau ; il dépend donc aussi du débit de charge introduit.

#### II - 4 - 1 - 1 - 2 - Bilan énergie prévisionnel

Sachant que la combustion de 1 L de TBP/dodécane libère 9.4 kW (cf. II - 1 - 1 - 4 - ) la puissance thermique dégagée dans le système est donnée en fonction du débit de charge sur la Figure II-32.

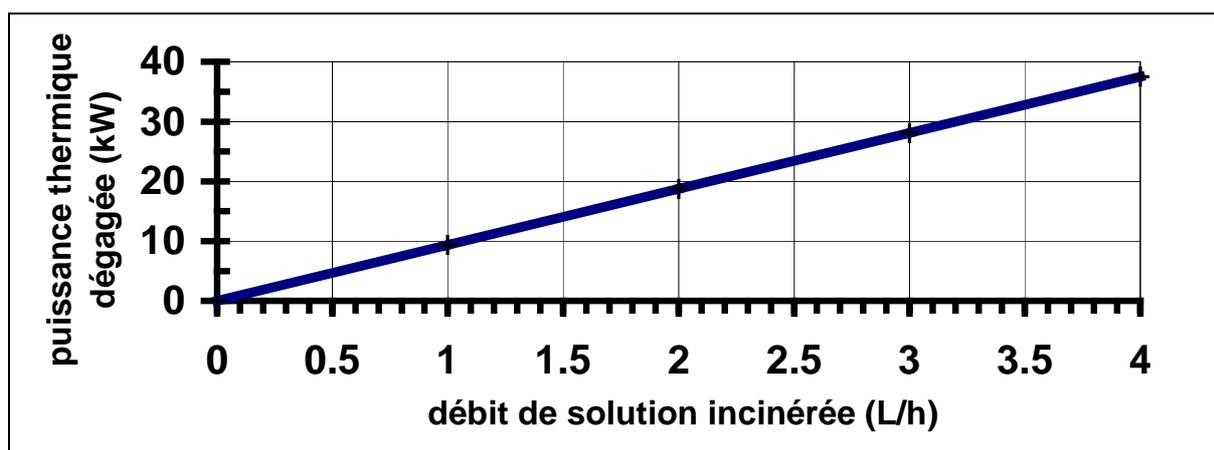


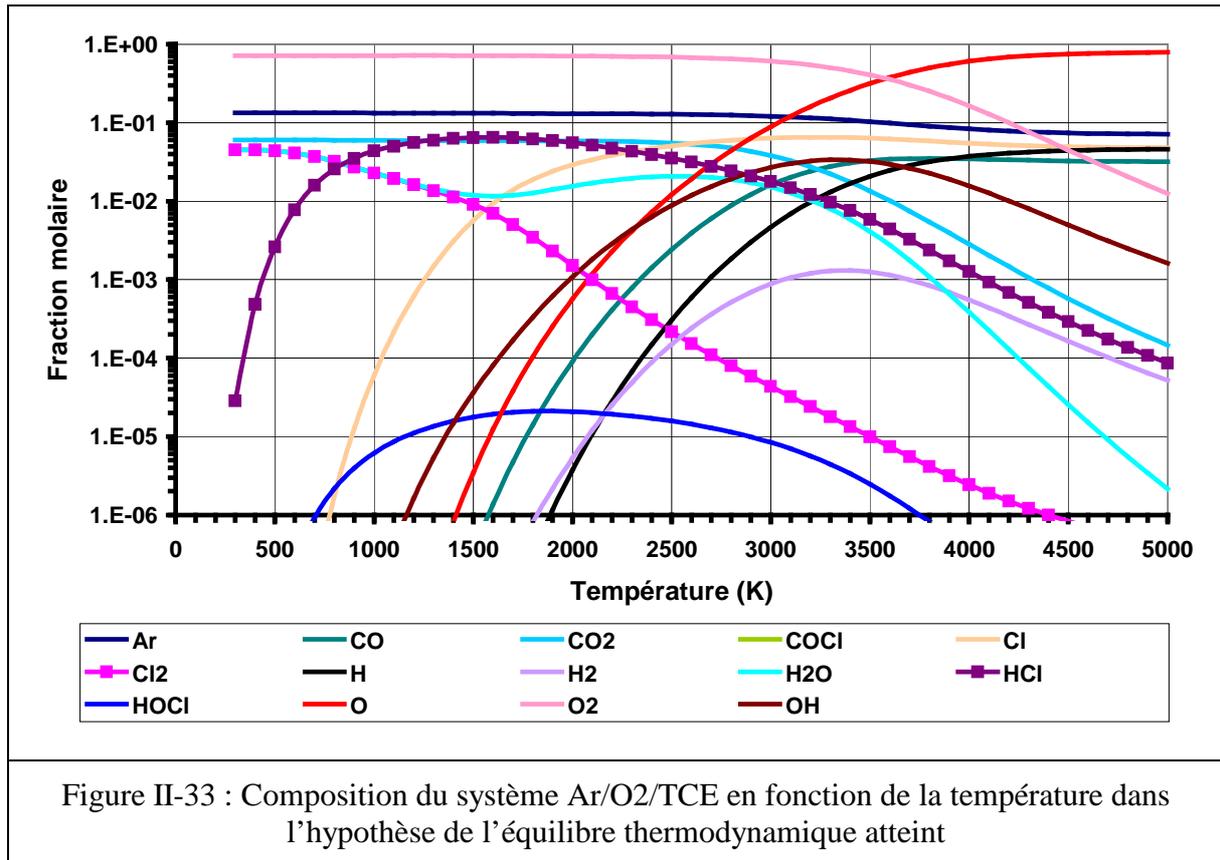
Figure II-32 : Puissance thermique dégagée par l'incinération de la solution

Il faut remarquer que si le débit de solution incinérée est de l'ordre de 4 L/h la puissance thermique générée sera du même ordre que celle du jet de plasma !

## II - 4 - 1 - 2 - TCE

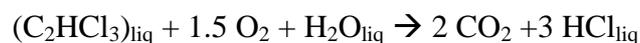
## II - 4 - 1 - 2 - 1 - Bilan matière prévisionnel

La courbe de composition, calculée dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique réalisé, présentée sur la Figure II-33, correspond au système chimique considéré pour une injection de 2 L/h de TCE dans le jet de plasma d'oxygène produit avec les paramètres habituels.



Compte tenu de l'équilibre de Deacon  $2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , si l'on veut piéger le chlore sous forme de HCl condensé dans la solution et non sous forme de Cl<sub>2</sub> gazeux, il nous faut déplacer l'équilibre dans le sens endothermique, donc procéder à haute température, ce qui est le cas, et augmenter la pression partielle de vapeur d'eau, ce que l'on fait en réinjectant une fraction de la solution.

Nous pouvons simplifier la réaction de décomposition du produit dans le réacteur sous la forme (cf. II - 1 - 2 - 1 - ) :



Ainsi, nous pouvons anticiper le bilan matière, présenté dans le Tableau II-19.

En entrée on trouve les débits de gaz introduits, le débit de solution réinjectée ~ 8 L/h, le débit de TCE de 2 L/h.

En sortie, selon ce modèle très simplifié, on trouve l'argon, l'oxygène en excès et le CO<sub>2</sub> ; l'eau en excès et l'acide chlorhydrique sont supposés être totalement condensés dans le réacteur.

	débits	unité	en entrée		en sortie		en incondensables			
			nb de moles / h	nb d'atomes / h	nb de moles / h	nb d'atomes / h		nb de moles / h		
Ar cathode	30	NL/min	80.3	Ar	99.0	Ar	99.0	Ar	99.0	
O2 anode	180	NL/min	481.8	O	1622.3	O	555.5	O2	1622.3	
Ar injection	7	NL/min	18.7	H	911.2	H	44.5	CO2	911.2	
O2 dilution	40	NL/min	107.1	Cl	66.8	Cl	66.8	total	66.8	
eau	8	L/h	444.4	C	44.5	H2O	422.2		44.5	
TCE	2	L/h	22.3							
									en fraction molaire (en %)	
									Ar	14.2
									O2	79.5
									CO2	6.4

Tableau II-19 : Bilan matière prévisionnel de l'essai TCE

Ainsi, dans les limites des hypothèses ci-dessus, la teneur en CO<sub>2</sub> dans les gaz en sortie devrait être de l'ordre de 6.4 % pour un débit de 2 L/h de charge.

Concernant le bilan masse, quand on introduit 1 L de TCE, soit 1463 g, soit  $1463 / 131.5 = 11.125$  moles de C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> de masse molaire 131.5 g/mole, on introduit  $11.125 * 2 * 12 = 267$  g de carbone et  $11.125 * 3 * 35.5 = 1184.5$  g de chlore.

De même quand on introduit 1 L de TCE, soit 11.125 moles, il est consommé 11.125 moles d'eau soit 0.2 L d'eau au détriment du volume de la solution.

#### II - 4 - 1 - 2 - 2 - Bilan énergie prévisionnel

Etant donné la chaleur de la réaction de décomposition du TCE écrite sous la forme :



qui est de  $q_r = 959.21$  kJ/mole de TCE (cf. II - 1 - 2 - 2 - ) pour un débit de 1 L/h de TCE, soit 11.13 moles/h, la puissance thermique dissipée dans le système est :

$$P_{\text{th}} = 959.21 * 11.13 / 3600 = 2.96 \text{ kW,}$$

à mettre en rapport avec les 30 kW efficaces délivrés par la torche.

Compte tenu de l'incertitude de mesure sur les puissances thermiques transférés dans les circuits de refroidissement, notamment les circuits de la boucle, il sera difficile de vérifier ces valeurs.

## II - 4 - 1 - 3 - PFPE

## II - 4 - 1 - 3 - 1 - Bilan matière prévisionnel

A 1 L de PFPE, correspond  $1900 / 121.4 = 15.65$  pseudo-moles de  $C_2O_{1.1}F_{4.2}$  de masse molaire 121.4 g/mole et donc :

- 65.7 moles de F soit 1248.3 g,
- 31.3 moles de C soit 375.6 g,
- 17.2 moles de O.

Compte tenu des paramètres de fonctionnement et du débit d'injection de la charge, par exemple 0.8 L/h soit 13.2 pseudo-moles, on peut anticiper le bilan matière présenté dans le Tableau II-20 : en sortie, selon ce modèle très simplifié, on trouve l'argon, l'oxygène en excès et le  $CO_2$  ; l'eau en excès et l'acide fluorhydrique sont supposées être totalement condensées dans le réacteur.

	débits	unité	nb de moles / h	en entrée		en sortie		en incondensables	
				nb d'atomes / h		nb de moles / h	nb d'atomes / h		nb de moles / h
Ar cathode	30	NL/min	80.3	Ar	99.0	Ar	99.0	Ar	99.0
O2 anode	180	NL/min	481.8	O	1635.5	O2	579.0	O2	579.0
Ar injection	7	NL/min	18.7	H	902.1	CO2	26.4	CO2	26.4
O2 dilution	40	NL/min	107.1	F	52.8	HF	52.8	total	704.5
eau	8	L/h	444.4	C	26.4	H2O	424.6	C	26.4
PFPE	0.8	L/h	13.2						
								en fraction molaire (en %)	
							Ar		14.1
							O2		82.2
							CO2		3.7

Tableau II-20 : Bilan matière prévisionnel de l'essai PFPE

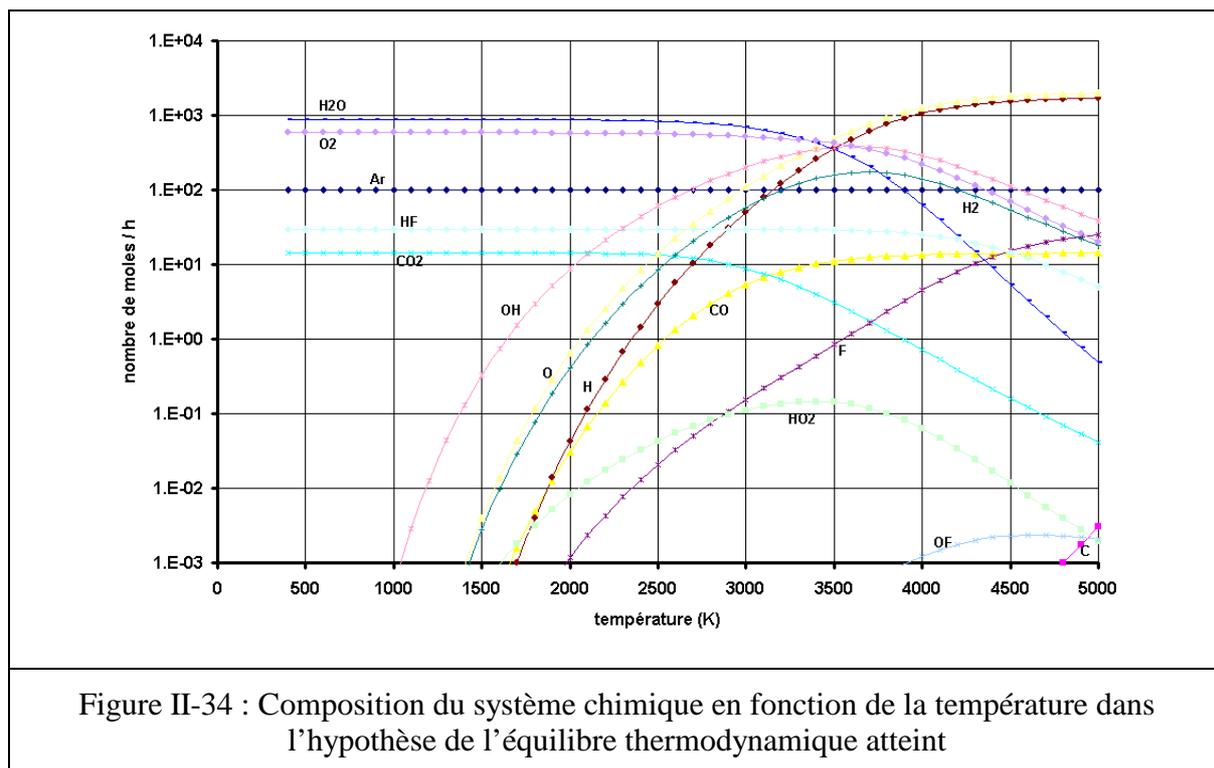
Ainsi, dans les limites des hypothèses ci-dessus la teneur en  $CO_2$  dans les gaz en sortie devrait être de l'ordre de 3.6 %.

En outre la destruction de 1 L de PFPE consomme  $15.65 * 2.1$  moles d'eau soit 0.592 L d'eau.

Ar	CFO	H2O2
C	CH2	HCCO
C2	CH2F2	HCCOH
C2F2	CH2OH	HCO
C2H	CH4	HF
C2H2	CHF3	HO2
C2H3	CO	O
C2H4	CO2	OF
C2HF	COF2	OH
C2O	F	O2
CF	F2	
CF2	H	
CF3	H2	
CF4	H2CO	
CH	H2O	

Tableau II-21 : Espèces prises en compte pour le calcul de la composition

On peut compléter cette approche thermodynamique en calculant la composition chimique du système en fonction de la température à l'aide du code de calcul ALEX (cf. Figure II-34). Nous avons introduit dans le code de calcul toutes les espèces portées dans le Tableau II-21 mais avons éliminé pour la présentation des résultats les espèces dont la fraction molaire ne dépassait jamais 1 ppm.

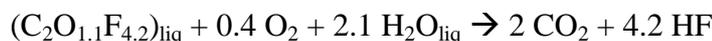


Ce modèle suppose l'équilibre thermodynamique : il ne traduit nullement la cinétique chimique des processus qui interviennent à l'introduction de la charge ; toutefois compte tenu de la température atteinte dans les étages d'injection, de dilution et de refroidissement – plus de 3000 K, on peut estimer cet équilibre atteint et que la trempe est suffisamment rapide lorsque le jet impacte la solution pour qu'il n'y ait pas de recombinaison conduisant à des espèces complexes indésirables.

On retrouve, à la température ambiante, les mêmes espèces et les mêmes nombres de moles des espèces stables que ceux donnés par le modèle simplifié.

#### II - 4 - 1 - 3 - 2 - Bilan énergie prévisionnel

Etant donné la chaleur de la réaction de décomposition du PFPE écrite sous la forme :

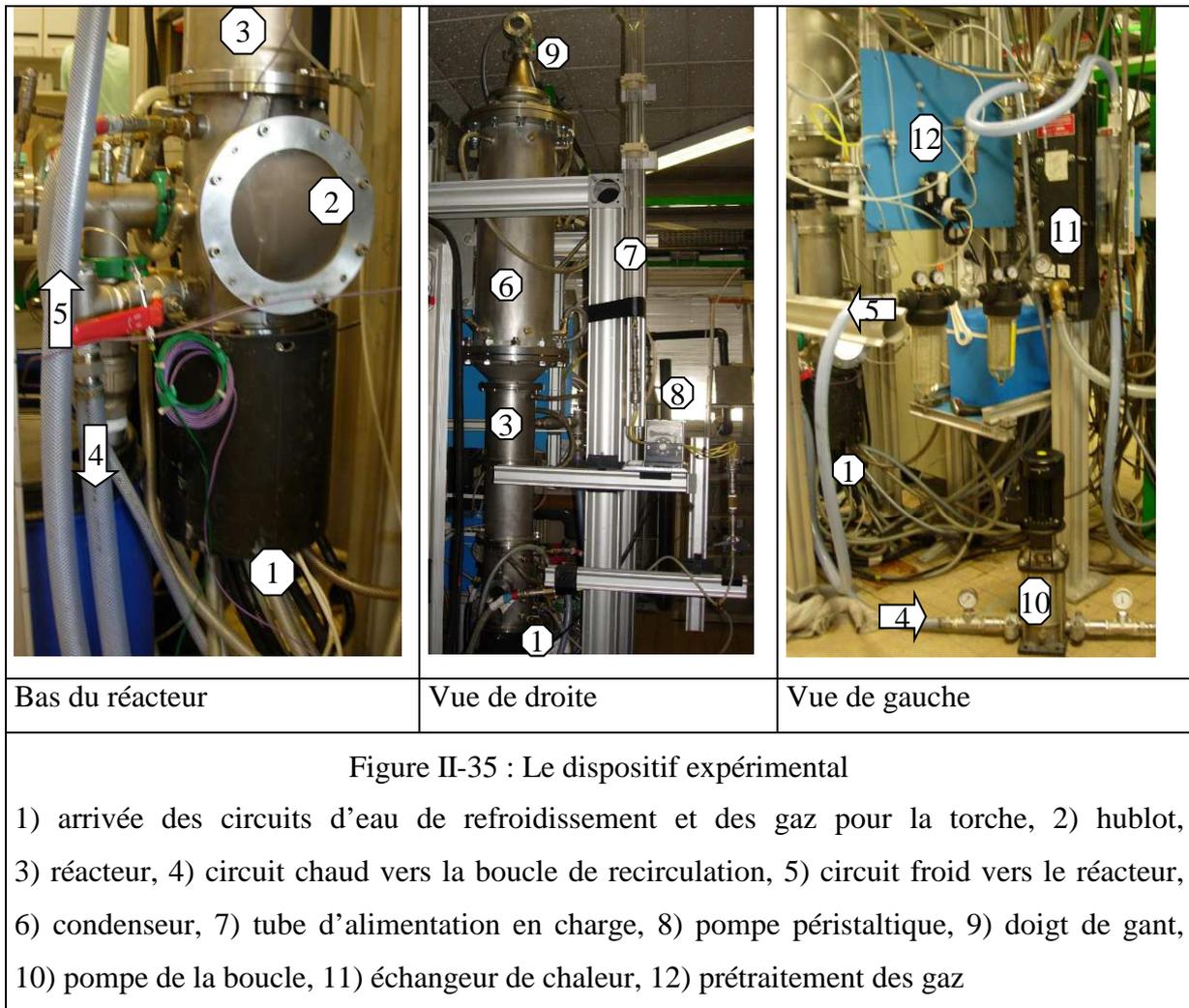


qui est de  $q_r = 1048.5$  kJ/mole de PFPE (cf. II - 1 - 3 - 2 - 2 - ) pour un débit de 0.8 L/h de PFPE, soit 13.2 moles/h, la puissance thermique dissipée dans le système est :

$$P_{th} = 1048.5 * 13.2 / 3600 = 3.84 \text{ kW},$$

ce qui ne représente que 10 % de la puissance effective de la torche et sera difficile à observer.

## II - 5 - Procédure pour la conduite d'un essai



Le dispositif expérimental (cf. Figure II-35) étant assemblé, les connexions des différents circuits sont vérifiées,

- on ouvre les circuits de refroidissement,
- on règle les débits d'eau à des valeurs prédéfinies,
- on attend environ 5 min avant que se stabilisent les températures dans chacun de ces circuits,
- on ouvre les circuits des différents gaz et on règle les débits,
- on amorce l'arc et le courant et la tension se stabilisent immédiatement,
- on remplit sans attendre le réacteur de la quantité prédéfinie d'eau,
- on ouvre le circuit boucle et on démarre la pompe de recirculation de la solution,
- on attend que les températures se stabilisent (environ 3 à 4 min),
- on ouvre la vanne sur le circuit d'alimentation du déchet et on démarre la pompe péristaltique à une vitesse prédéterminée,

- on effectue périodiquement des prélèvements de la solution à la base du réacteur durant l'injection de la charge,
- on attend (environ 5 min), après avoir injecté la quantité de charge souhaitée, que les paramètres (teneurs en CO<sub>2</sub> et CO dans les gaz d'exhaure) reviennent aux conditions initiales,
- on vidange le réacteur et on arrête la pompe de la boucle,
- on coupe l'arc en laissant les débits de gaz,
- on ouvre le hublot et on place un capuchon sur la sortie de torche pour éviter que d'éventuelles gouttelettes tombent dans la tuyère,
- on arrête l'injection des gaz dans la torche et on arrête les circuits d'eau.

## II - 6 - Ensemencement du TBP/dodécane en zirconium

Le déchet réel issu du procédé PUREX contient, outre du TBP et du dodécane, des composés issus de l'irradiation du TBP mais aussi des minéraux contenant du plutonium et d'autres éléments. Il importe d'appréhender le comportement de ces éléments dans le procédé d'incinération. Le choix s'est porté sur le zirconium dont le comportement devrait être similaire à celui du plutonium.

Des essais ont été réalisés afin de déterminer le devenir du zirconium lors de l'incinération du mélange TBP/dodécane contenant quelques grammes par litre de zirconium.

### II - 6 - 1 - Principe de la méthode

L'extraction par solvant consiste à mettre en présence d'une solution dans un solvant S une solution dans un autre solvant S', immiscible à la première, pour transférer d'une phase liquide à l'autre des solutés qui sont donc extraits de S par S', et ainsi séparés des autres solutés restés dans la solution initiale.

L'immiscibilité des deux solutions se ramène en général à celle des deux solvants mis en jeu. D'une manière courante, l'un de ces solvants est l'eau (la solution initiale est ainsi une solution aqueuse), tandis que l'autre est un solvant organique immiscible à l'eau (ce qui signifie que les solubilités réciproques des deux solvants l'un dans l'autre sont suffisamment faibles).

Pratiquement tous les solvants organiques utilisés pour l'extraction présentent une faible valeur de constante diélectrique, au contraire de l'eau dont la permittivité relative est de l'ordre de 78 à 20°C. Pour mémoire la masse volumique du TBP est 0.97 g/L, sa masse molaire de 266.3 g/mole, son volume molaire de 273.8 mL/mole, sa permittivité relative de 8.1, son moment dipolaire de 3.07 D (1 Debye =  $3.336 \cdot 10^{-30}$  C.m) et sa solubilité dans l'eau de 6 g/L.

Il est à noter que le TBP est soluble dans l'eau à raison de 0.039 % (en masse) et que l'eau est soluble dans le TBP à raison de 4.67 % (en masse).

Le transfert de soluté d'une phase liquide à l'autre met en jeu des réactions d'extraction qui permettent l'établissement d'un équilibre de distribution liquide - liquide. Cet établissement requiert une vitesse de transfert suffisamment élevée. De ce point de vue; un accroissement du rapport de l'aire de l'interface de contact entre les deux phases au volume de celles-ci étant un facteur favorable, il convient donc, pour réaliser ce transfert chimique, de former par agitation un mélange (hétérogène) des deux liquides aussi intime que possible.

Cette première étape dite de mélangeage est ensuite suivie, une fois l'équilibre de distribution pratiquement établi, d'une étape de décantation des deux phases (par repos naturel ou centrifugation) afin de les retrouver distinctes (avec l'interface minimale), permettant d'en faire la séparation physique.

L'extraction d'une espèce A, séparée de B resté dans la solution initiale, est souvent suivie de sa dés extraction, qui régénère la phase d'extraction et permet de la réutiliser pour une nouvelle extraction.

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. A l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient) de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases ;
- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en oeuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.

### ***II - 6 - 2 - Préparation du déchet simuléensemencé en zirconium***

#### *II - 6 - 2 - 1 - Préparation d'acide nitrique 4N*

Pour chaque L de charge, 2 L seront nécessaires.

On utilise la solution HNO<sub>3</sub> de Sigma-Aldrich, référencée 438073-2.5 L, dosée à 70 % de HNO<sub>3</sub>, de masse volumique 1,413 g/mL à 20°C, contenant quelques traces de chlorures (Cl<sup>-</sup> : < 0.5 ppm) et de sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : < 1 ppm)

La masse molaire de  $\text{HNO}_3$  étant 63.01 g/mole, 1 L de cette solution contient  $1413 \cdot 0.7 / 63.01$  soit 15.586 moles de  $\text{HNO}_3$ . En conséquence, 4 moles sont contenues dans  $1000 / 15.586 \cdot 4$  soit  $256.64 \text{ cm}^3$  de solution Aldrich.

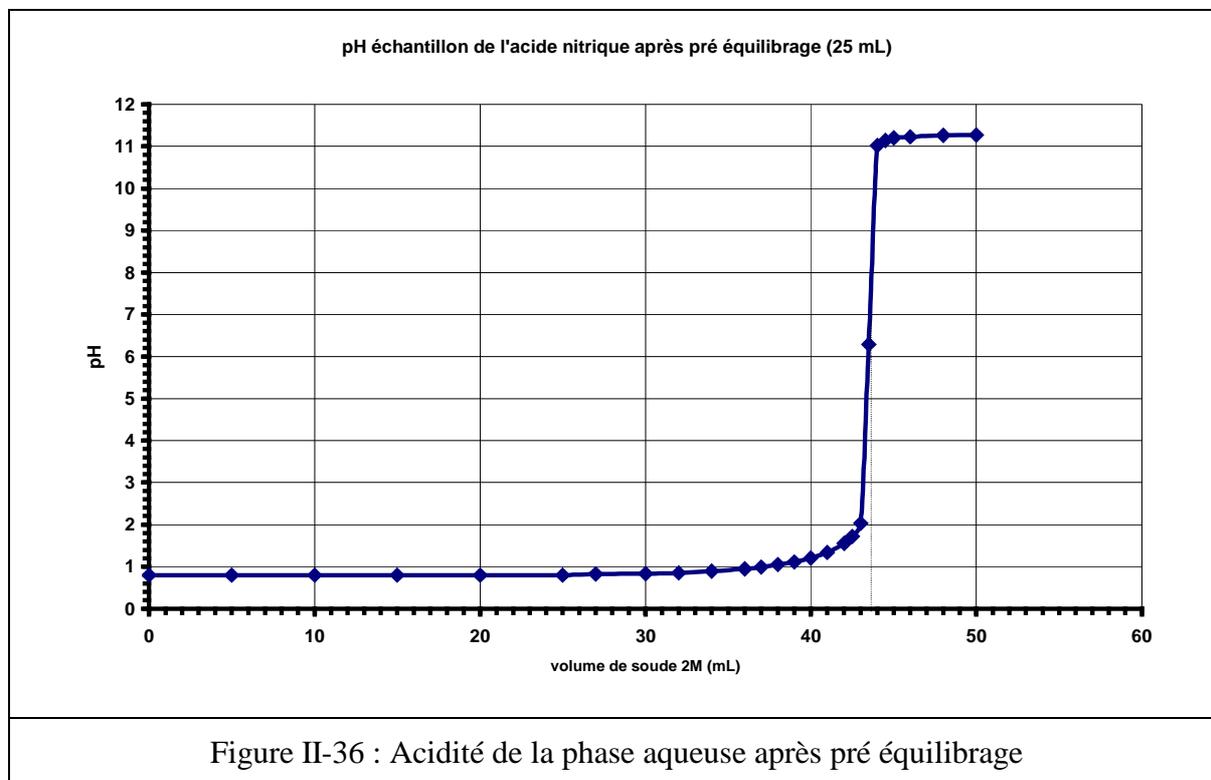
On mélange donc  $256.64 \text{ cm}^3$  de cette solution avec  $743.36 \text{ cm}^3$  d'eau distillée pour obtenir 1 L de  $\text{HNO}_3$  4N dont la masse volumique, mesurée dans une fiole jaugée à 100 mL, est de 1.2174 g/mL.

#### II - 6 - 2 - 1 - 1 - Pré-équilibrage de la solution de TBP / dodécane

Il s'agit d'extraire de l'acide nitrique pour disposer d'un mélange TBP/dodécane « saturé » en  $\text{HNO}_3$ . On opère sur un volume de 0.5 L : l'opération sera renouvelée 6 fois.

On verse 0.5 L de  $\text{HNO}_3$  4N et 0.5 L de TBP/dodécane (30 % en masse de TBP) dans un bêcher et on mélange pendant ~ 30 min avec un mélangeur à palette. Le litre de mélange obtenu est placé dans une ampoule à décanter de capacité 2L. Après ~ 10 min, les 2 phases sont séparées.

Le volume de la phase aqueuse n'est plus que de  $480 \pm 2.5 \text{ mL}$  ; sa masse volumique, mesurée dans une fiole jaugée à 100 mL, n'est plus que 1.1093 g/mL (elle était de 1.2174 g/cm<sup>3</sup>). Le dosage acide base de cette phase aqueuse (cf. Figure II-36) donne une teneur en  $\text{HNO}_3$  de 3.28 mol/L alors que l'acidité de la phase aqueuse initiale était 4 [M].



Donc 0.72[M] de  $\text{HNO}_3$  ont été transférées dans la phase organique. Ce résultat est en accord avec celui que l'on peut déduire de la courbe de répartition (cf. Figure II-37) de

l'acide nitrique entre les phases aqueuse et organique /[MOISY P., 2011](#)/ [remarquons que cette courbe a été établie pour un mélange TBP / dodécane à 30 % en volume de TBP alors que le mélange que nous nous utilisons est à 30 % en masse soit 25.5 % en volume].

De l'eau est simultanément extraite de la phase aqueuse : un complexe acide-base de Lewis est formé selon le schéma :  $TBP_{org} + x HNO_{3\ aq} + y H_2O_{aq} \rightarrow (TBP(HNO_3)_x(H_2O)_y)_{org}$  ; les complexes  $TBP(HNO_3)_{1.3}(H_2O)_{0.6}$  et  $TBP(HNO_3)_{1.8}(H_2O)_{0.6}$  sont proposés par /[SUAREZ J.A. et al., 2000](#)/.

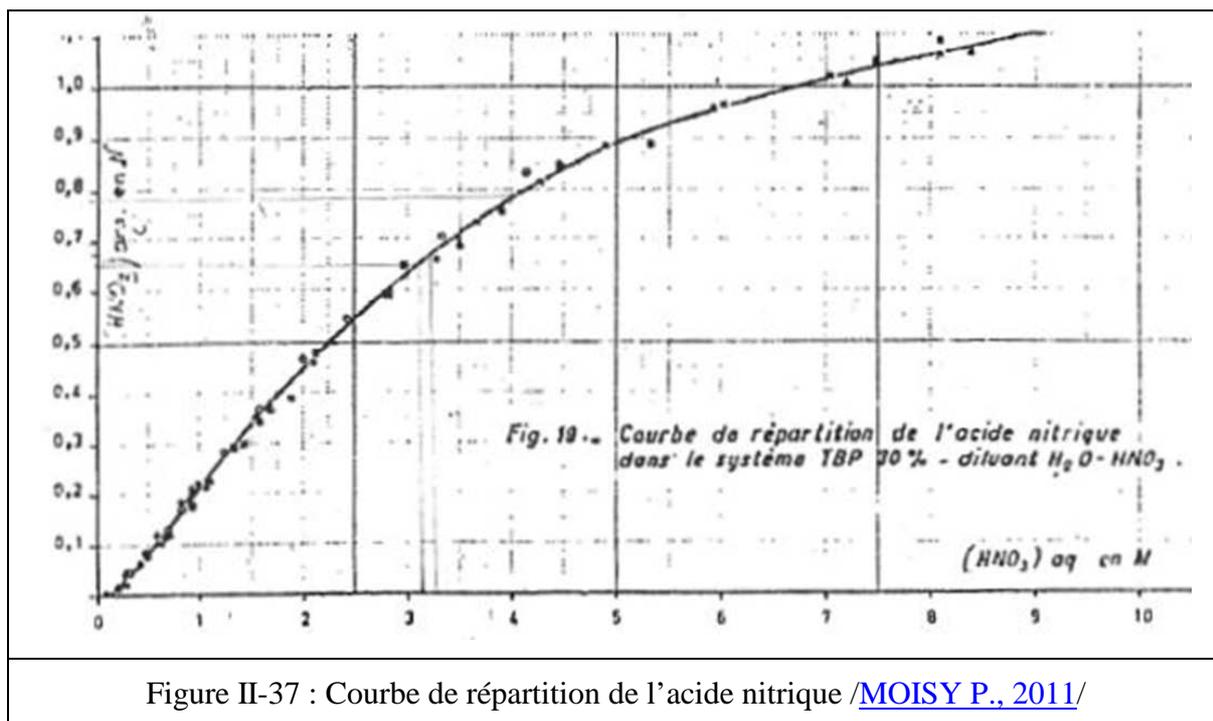


Figure II-37 : Courbe de répartition de l'acide nitrique /[MOISY P., 2011](#)/

Le volume de la phase organique est de  $520 \pm 2.5$  mL ; sa masse volumique est de  $0.79 \text{ g/cm}^3$ . On désigne dans la suite cette phase par TBP/dodécane pré-équilibré.

L'opération est répétée 6 fois pour obtenir in fine 3 L de TBP/dodécane/Zr : par 4 fois on a récupéré 485 mL de phase aqueuse et 515 mL de phase organique, par 2 fois on a récupéré 480 mL de phase aqueuse et 520 mL de phase organique.

#### II - 6 - 2 - 2 - Mise en solution du zirconium dans HNO<sub>3</sub> 4N

On utilise une poudre de carbonate de zirconium fourni par Sigma Aldrich, référencé 14616, de formule  $Zr(OH)_2CO_3 \cdot ZrO_2$  soit une masse molaire  $M_{Zr}$  de 308 g/mole.

Pour que les concentrations en Zr dans la solution finale après incinération soient élevées, on dissout une quantité de carbonate de telle sorte que la teneur en Zr soit de 25 g/L.

Ainsi on dissout 42.5 g ( $\pm 0.001$  g), soit  $2 / 308 * 42.5 = 0.276$  mole de Zr (cf. Figure II-38), dans 1 L de  $\text{HNO}_3$  4N en utilisant l'agitateur à palette pendant ~15 min pour une dissolution complète (cf. Figure II-39).

			
<p>Figure II-38 : La poudre de carbonate de zirconium</p>		<p>Figure II-39 : Mise en solution du carbonate de Zr dans <math>\text{HNO}_3</math> 4N</p>	

### *II - 6 - 2 - 3 - Transfert du zirconium de la phase aqueuse vers la phase organique*

Il s'agit d'extraire le zirconium de la phase aqueuse.

On verse 1 L de la solution précédente dans 1 L de TBP/dodécane pré-équilibré.

On agite ce mélange avec l'agitateur à palette pendant ~ 45 min puis on le verse dans une ampoule à décanter de 2 L.

				
<p>Figure II-40 : Transfert du zirconium de la phase aqueuse</p>				

Après 10 min environ, on sépare les 2 phases : le volume de la phase aqueuse est de  $1000 \pm 5$  mL ; sa masse volumique est de 1.247 g/mL.

Le volume de la phase organique est de  $1010 \pm 5$  mL, sa masse volumique est de  $0.894 \text{ g/cm}^3$ .

Mais quel est le coefficient de partage du zirconium entre la phase aqueuse et la phase organique ?

[/SUAREZ J.A. et al., 2000/](#) ont estimé que, dans le cas d'une phase aqueuse 4M en  $\text{HNO}_3$ , le coefficient de partage de Zr vers la phase organique pouvait être estimé à 0.144. Ainsi la phase organique devrait contenir  $0.276 * 0.144 = 4 \cdot 10^{-2}$  M de Zr, soit 3.6 g/L de Zr.

Mais la concentration réelle de Zr, mesurée au CEA/DRCP dans la phase organique s'est avérée être de seulement  $1.2 \pm 0.05$  g/L de Zr ( $15.2 \cdot 10^{-3} \pm 0.6 \cdot 10^{-3}$  M) : la teneur en Zr dans le produit commercial utilisé pour la préparation, donnée par le fournisseur, est fausse !

## II - 7 - Neutralisation de la solution

L'objectif est de tenter la neutralisation in situ de l'acide minéral  $\text{-H}_3\text{PO}_4$ , HCl ou HF - produit dans la solution lors de la destruction des composés organiques afin d'obtenir un effluent neutre et d'abaisser les risques associés à la manipulation de solutions acides concentrées très corrosives.

Nous avons choisi d'utiliser comme agent de neutralisation, plutôt que de la soude, du carbonate de potassium ; c'est un agent de neutralisation utilisé par SOCATRI sur le site de d'Eurodif qui a également la propriété de complexer l'uranium et donc de le rendre soluble, ce qui évite la précipitation et limite le risque d'accident de criticité.

Le carbonate de potassium :  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nous a été fourni par SIGMA-ALDRICH (N° CAS: 584-08-7, référence: 209619) avec une pureté supérieure à 99 %.

Sur le site de Pierrelatte, la solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  est utilisée à une concentration de 120 g/L environ ; elle est en excès pour que le pH de l'effluent soit constamment de l'ordre de 9.

L'idéal serait sans doute de neutraliser la solution en continu avec introduction de la solution de neutralisation et soutirage en continu, les débits étant asservis à une mesure du pH par exemple. Mais cela ne nous a pas été possible.

Compte tenu des conditions d'essai et de la « complexité » de l'opération, nous ne pouvons envisager d'injecter une dose de solution de neutralisation que toutes les 10 minutes et le volume du réservoir disponible est de l'ordre du litre. De plus, nous avons du utiliser une solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dosée à 450 g/L au lieu de 120 g/L.

Nous avons donc choisi d'introduire périodiquement une quantité déterminée de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans la boucle et d'ajuster le nombre et le volume des échantillons prélevés pour que le niveau de la solution dans le réacteur reste à peu près constant.

Sachant qu'il nous est impossible d'assurer un débit prédéterminé constant de déchet injecté, nous avons choisi de placer dans le tube d'alimentation de la charge (cf. Figure II-41) un volume prédéterminé  $V_{\text{charge}}$  et dans le réservoir  $R_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  le volume  $V_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  de solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nécessaire à la neutralisation de solution avec un léger excès pour obtenir in fine un pH basique ; les vannes  $V_3$  et  $V_4$  sont fermées.

Lorsque le volume  $V_{\text{charge}}$  a été complètement introduit, nous fermons  $V_2$  ; on ouvre  $V_3$  et le volume  $V_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  de solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  est aspiré et transféré dans le réacteur ; on ferme  $V_3$  ; on remplit le tube d'alimentation avec le volume  $V_{\text{charge}}$  et on remet en route la pompe péristaltique ; on ouvre  $V_4$  et on remplit le réservoir  $R_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  avec le volume  $V_{\text{K}_2\text{CO}_3}$  ; on ferme

$V_4$  ; et ainsi de suite ... Bien évidemment, lorsque  $V_2$  est fermée, la circulation est arrêtée et la température de la solution dans le réacteur augmente brutalement ; il faut donc opérer très rapidement.

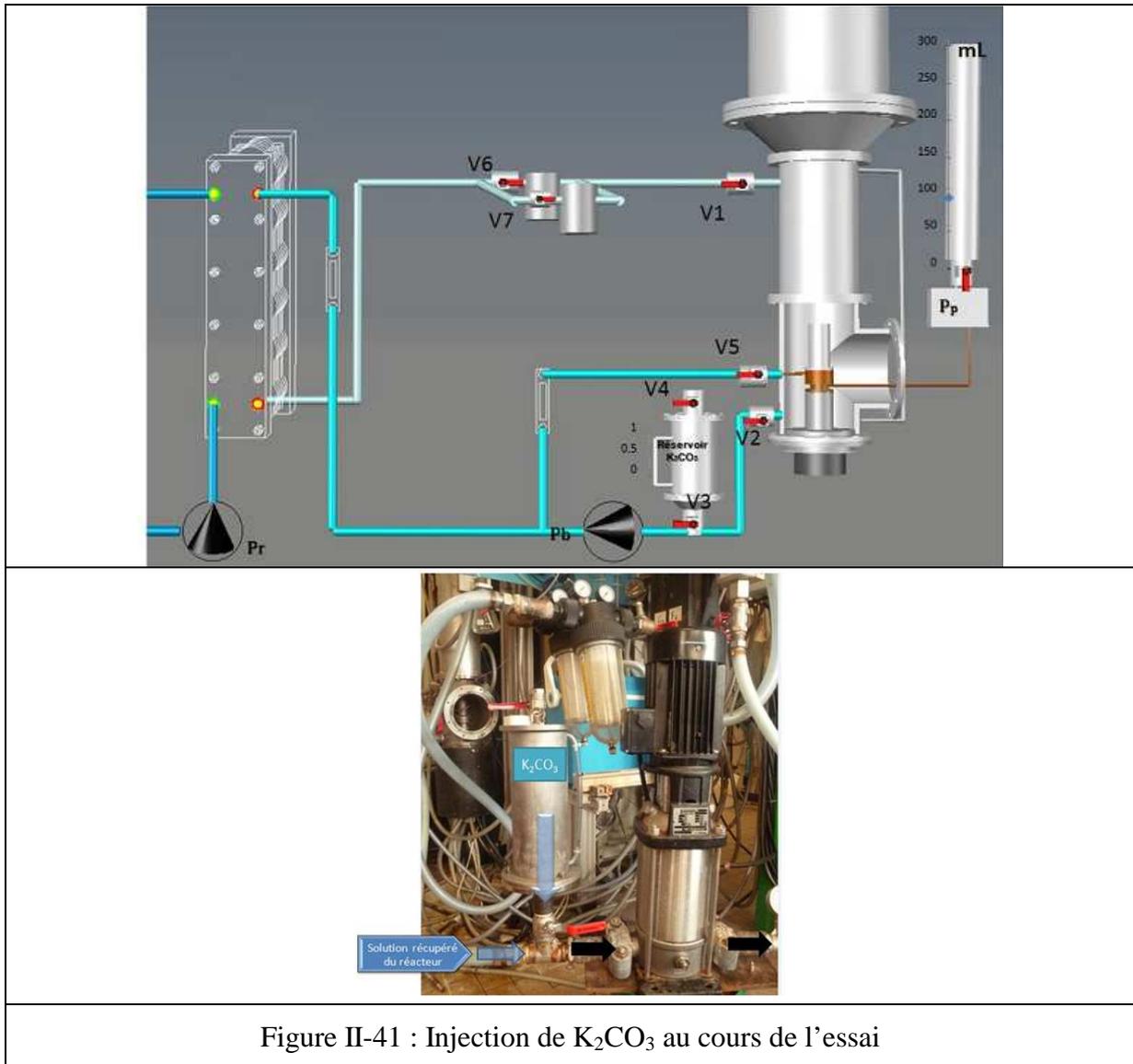


Figure II-41 : Injection de  $K_2CO_3$  au cours de l'essai

### III - LES RESULTATS

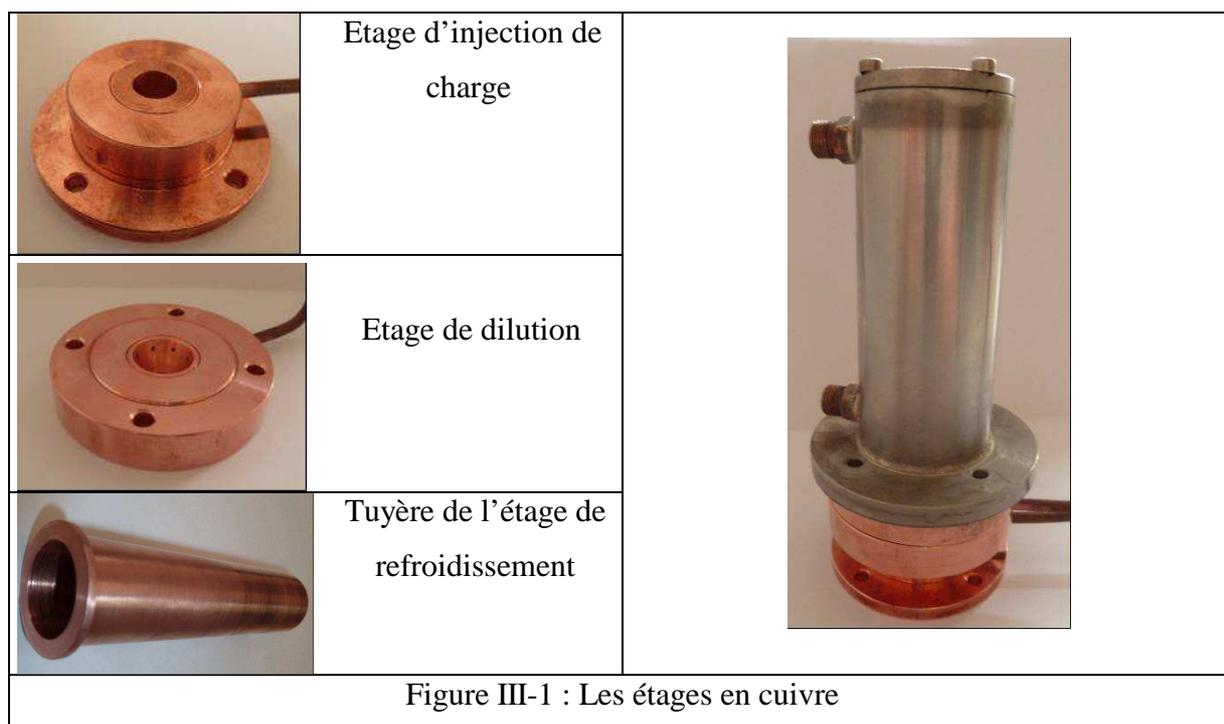
Nous décrivons ici des essais représentatifs de chacune des configurations étudiées pour chaque déchet.

#### III - 1 - Incinération de TBP / dodécane

##### III - 1 - 1 - Avec des étages en cuivre

Les premiers essais destinés à évaluer la faisabilité du procédé consistent à incinérer une solution de TBP / dodécane. Pour cela nous avons réalisé une dizaine d'essais avec des débits de charge qui ont atteint 4 L/h.

Dans cette partie, nous allons décrire un de ces essais où nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit précédemment mais sans réinjection de solution et avec des étages en cuivre (cf. Figure III-1)



Les débits de gaz pour cet essai étaient :

- 30 NL/min d'argon à la cathode,
- 170 NL/min d'oxygène à l'anode,
- 7 NL/min d'argon pour injecter la charge,
- 30 NL/min d'oxygène dans l'étage de dilution.

La charge est introduite avec un débit de l'ordre de 3 L/h.

En outre le volume d'eau introduit dans le réacteur (12 L) ainsi que dans la boucle de recirculation (6.6 L) est de 18.6 L.

Etant donné ces débits de gaz et une intensité fixée à 200 A, la tension se stabilise à 220 V (cf. Figure III-2) ; la puissance électrique dissipée est donc de 44 kW.

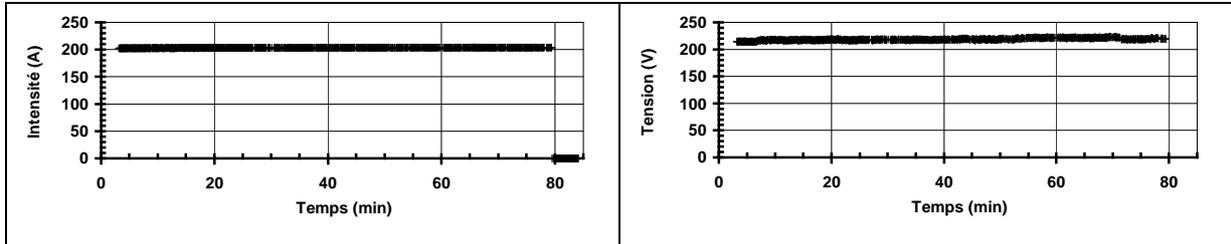


Figure III-2 : Evolution de l'intensité et de la tension au cours de l'essai

La puissance transférée dans le circuit de refroidissement de l'anode est de 15 kW, dans celui de la cathode est de 1.75 kW (cf. Figure III-3).

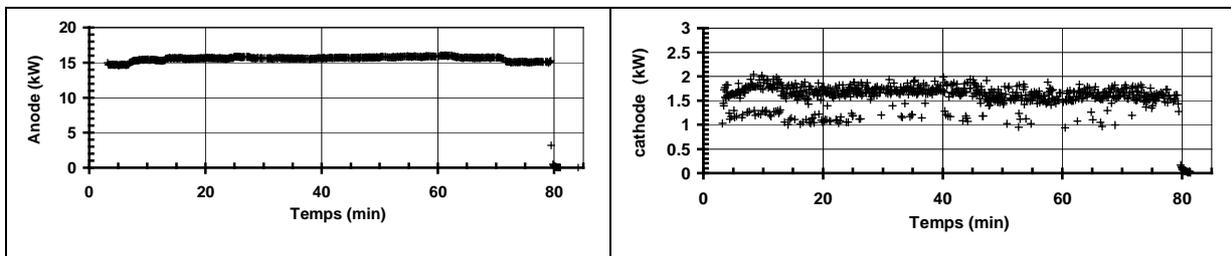


Figure III-3 : Puissance transférée à l'anode et à la cathode au cours de l'essai

Si on tient compte donc de ces pertes aux électrodes, la puissance effective est donc de 27 kW (cf. Figure III-4) soit un rendement thermique de 62 %.

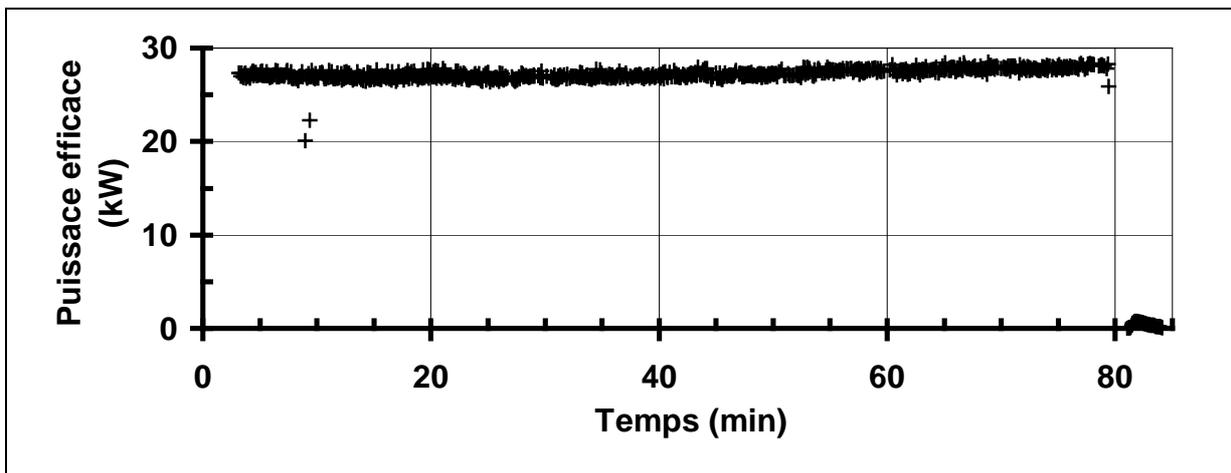
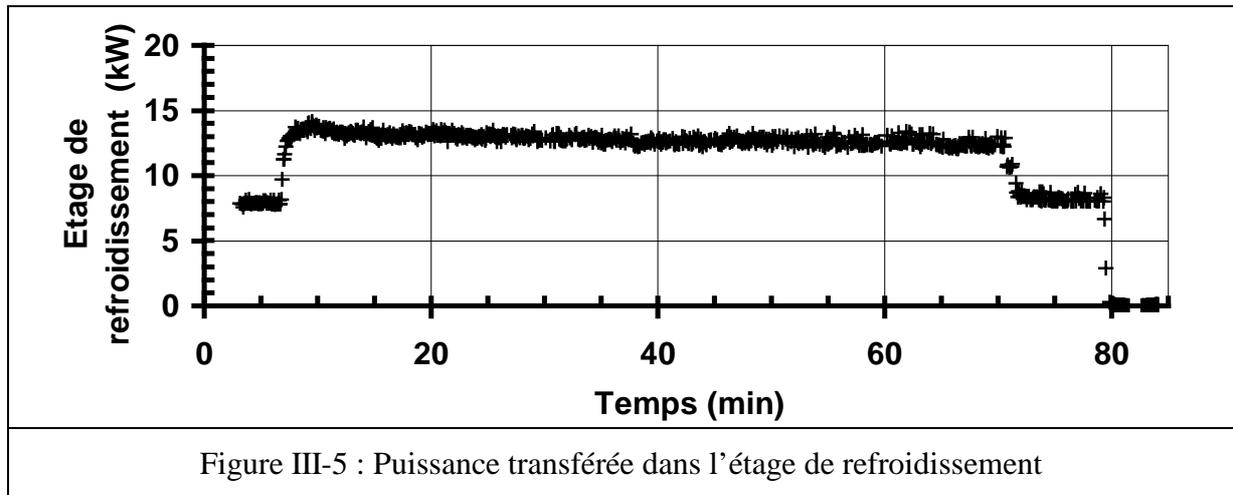


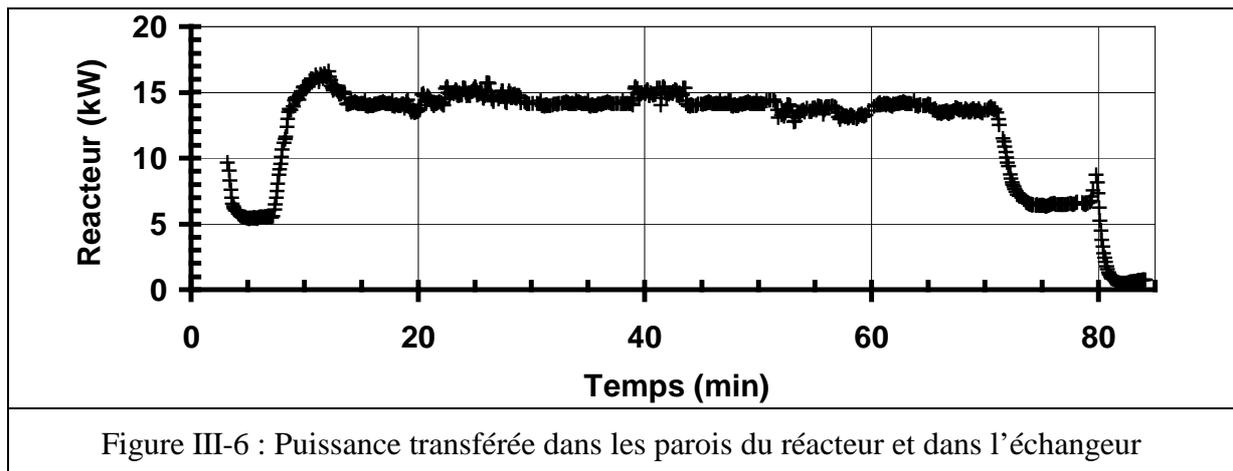
Figure III-4 : Puissance effective de la torche au cours de l'essai

La charge est introduite du temps  $t = 7$  min au temps  $t = 67$  min avec un débit constant de 3 L/h. Donc, à la puissance électrique s'ajoute la puissance thermique apportée par la combustion de la charge soit  $\sim 28$  kW.

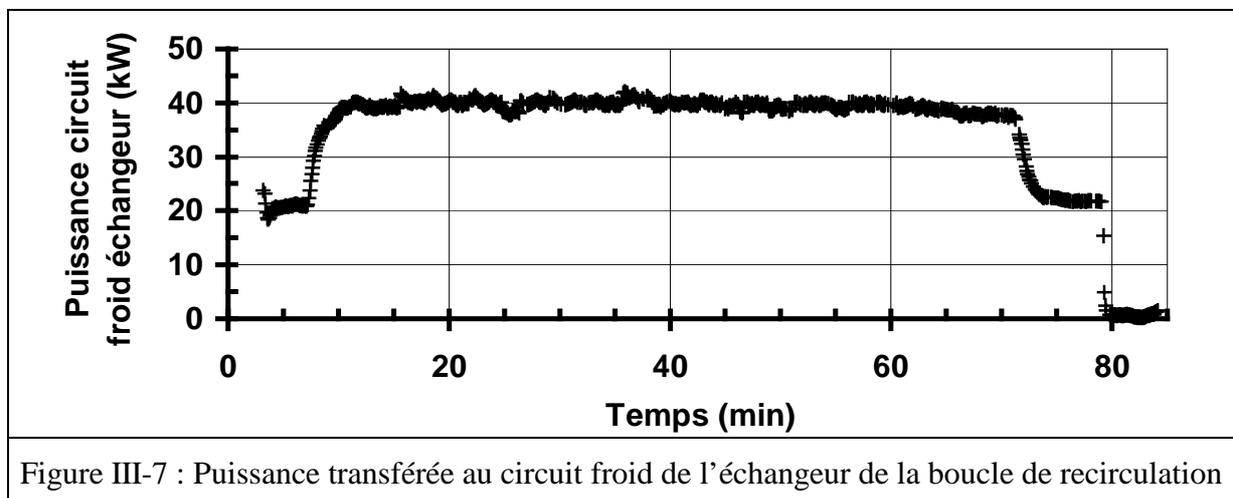
La Figure III-5 présente la puissance transférée dans l'étage de refroidissement : ~ 8 kW sans injection de charge et 13 kW quand on introduit 3 L/h de charge.



La Figure III-6 présente la puissance transférée dans les parois du réacteur et de l'échangeur : elle fluctue entre 13 et 15 kW durant la période d'injection ; dans le doigt de gant elle n'est que de 0.2 kW.

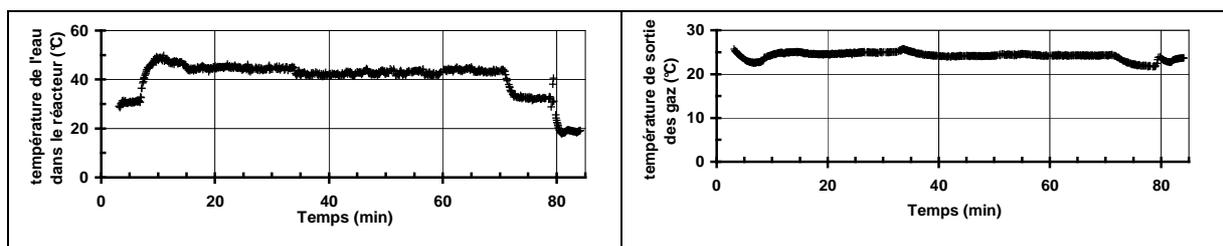


La puissance thermique évacuée vers le circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation passe de 20 kW à ~ 40 kW quand on introduit la charge (cf. Figure III-7).



Il est vrai que la puissance totale transférée est supérieure à celle fournie par la torche : Cet écart est dû à l'incertitude sur les puissances thermiques mesurées à partir des débits d'eau des circuits de refroidissement (cf. II - 2 - 2 - 2 - ). Ces débits sont entrés manuellement dans le logiciel LABVIEW et ne sont pas réajustés au cours de l'essai, notamment le débit dans la boucle de recirculation ; il a été nécessaire d'ouvrir régulièrement la vanne pour rétablir le débit souhaité.

La température de la solution au fond du réacteur se stabilise aux environs de 42 °C (cf. Figure III-8) alors que la température de la phase gazeuse en sortie du doigt de gant se stabilise autour de 25°C (cf. Figure III-9).



<p>Figure III-8 : La température dans le fond du réacteur</p>	<p>Figure III-9 : La température de la phase gazeuse en sortie d'échangeur</p>
---	--

La teneur en CO<sub>2</sub>, qui atteint 23 % aux premiers instants de l'injection, décroît puis reste sensiblement constante - ~ 18 % - tout au long de l'essai (cf. Figure III-10)

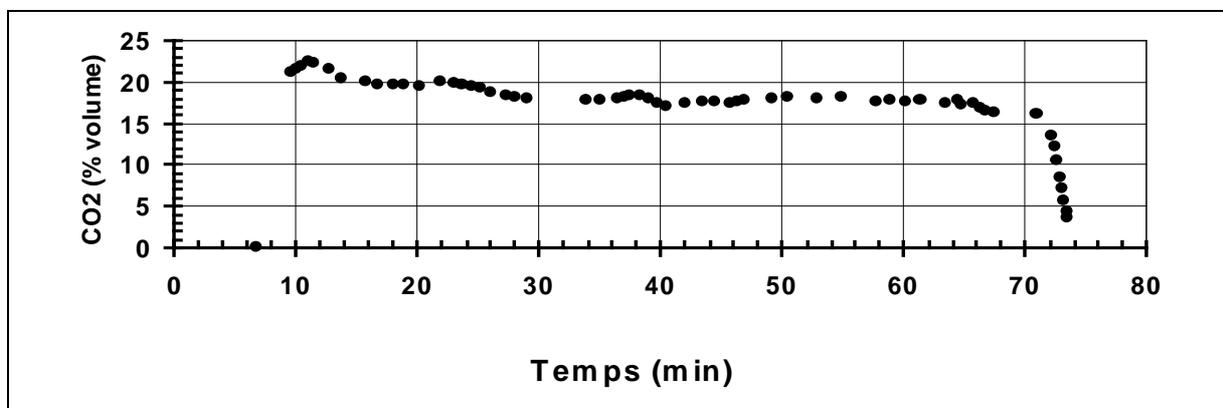


Figure III-10 : Teneur en CO<sub>2</sub>

La teneur en CO (cf. Figure III-11) atteint 0.75 % dès les premiers instants de l'injection et reste sensiblement constante.

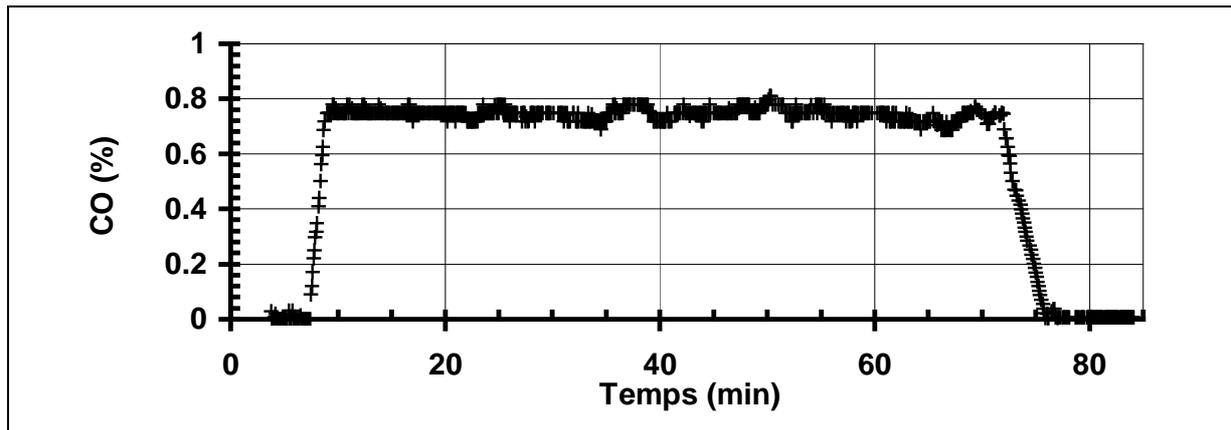


Figure III-11 : Teneur en CO

On peut en déduire l'efficacité de combustion, définie par  $\frac{[CO_2]}{([CO_2] + [CO])}$ , soit  $18 / 18.45 = 97.5 \%$ .

Des échantillons sont prélevés régulièrement en bas du réacteur et nous avons mesuré la valeur de pH qui évolue vers 1.8 à la fin de l'injection (cf. Figure III-12)

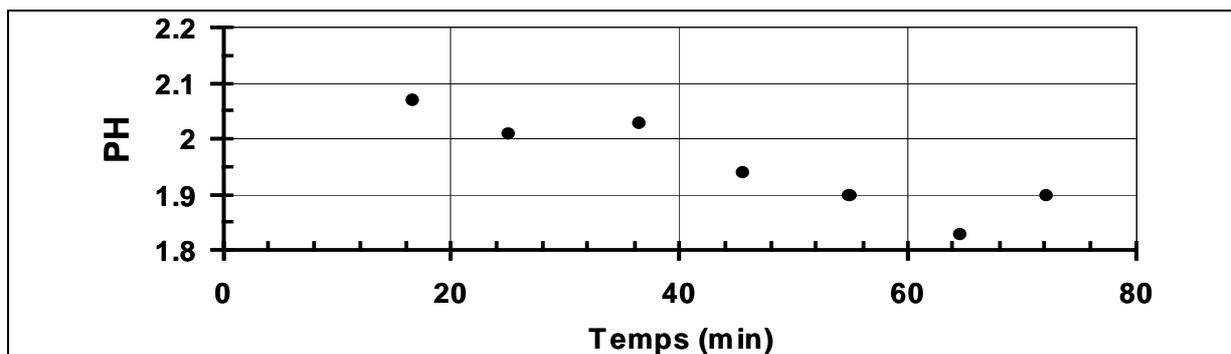


Figure III-12 : Evolution du pH

Les teneurs en COT dans les échantillons de solution prélevés sont indiquées dans le Tableau III-1. Lors des essais précédents le COT résiduel était logiquement une fonction affine du temps lorsque tous les paramètres, y compris le débit d'injection de la charge, étaient constants ; ce n'est pas le cas lors de cet essai. C'est pourquoi nous avons refait l'analyse mais nous avons trouvé des résultats sensiblement identiques comme en témoigne le Tableau III-1.

Echantillon	Mesure n°1 (mg/L)	Mesure n°2 (mg/L)
1	6.00	3.13
2	5.16	3.04
3	8.44	6.09
4	8.34	6.43
5	29.80	21.79
6	120.00	89.56
7	240.00	251.77

Tableau III-1 : Mesure du COT

La concentration maximum – 252 ou 240 mg/L – correspond à l'échantillon n° 7 qui a été prélevé dans le fût dans lequel on a vidangé le réacteur à la fin de l'essai. Quoiqu'il en soit, en admettant qu'à l'issue de l'essai le COT dans la solution est de 246 mg/L, la quantité de carbone organique résiduel peut être évaluée à  $0.246 * 19 = 4.67$  g alors que  $599.04 * 3 = 1797$  g ont été introduits. Ce qui conduit à un taux de destruction  $\tau_c = 99.7\%$ .

Les échantillons de solution prélevés ont été analysés par chromatographie ionique : ont été mesurées en g/L la concentration en ions phosphates  $PO_4^{3-}$  et la concentration en ions nitrates  $NO_3^-$ , reportées dans le Tableau III-2.

temps (min)	$NO_3^-$ (mg/L)	$PO_4^{3-}$ (mg/L)	P (g/L)
17	54.8	2076	.67
25	81.8	3771.9	1.23
37	134.3	6774.2	2.21
44	165.6	8502.5	2.77
55	205.7	10949.3	3.57
65	244.5	13815.2	4.5
après vidange	261.1	14231.3	4.64

Tableau III-2: Teneurs en nitrates et phosphates dans la solution mesurées par chromatographie ionique

En supposant que, compte tenu de la valeur du pH, la totalité du phosphore se trouve sous forme de phosphate, de la teneur en phosphates nous avons déduit la teneur en phosphore que nous avons portée en fonction du temps sur la Figure III-13.

Par ailleurs, par la méthode du kit d'analyse rapide Dr. Lange, nous avons mesuré la concentration en phosphore total (cf. Tableau III-3).

Echantillon	$[P_{total}]$ (mg/L)
<b>1</b>	13
<b>2</b>	1309
<b>3</b>	92
<b>4</b>	2460
<b>5</b>	3052
<b>6</b>	3595
<b>7</b>	3924

Tableau III-3 : Concentrations en phosphore total par test en cuve LANGE

Si on exclut le point aberrant concernant l'échantillon n°3, ces résultats confirment les précédents obtenus par chromatographie ionique comme en témoigne la Figure III-13; En outre, ils montrent que tout le phosphore est minéralisé.

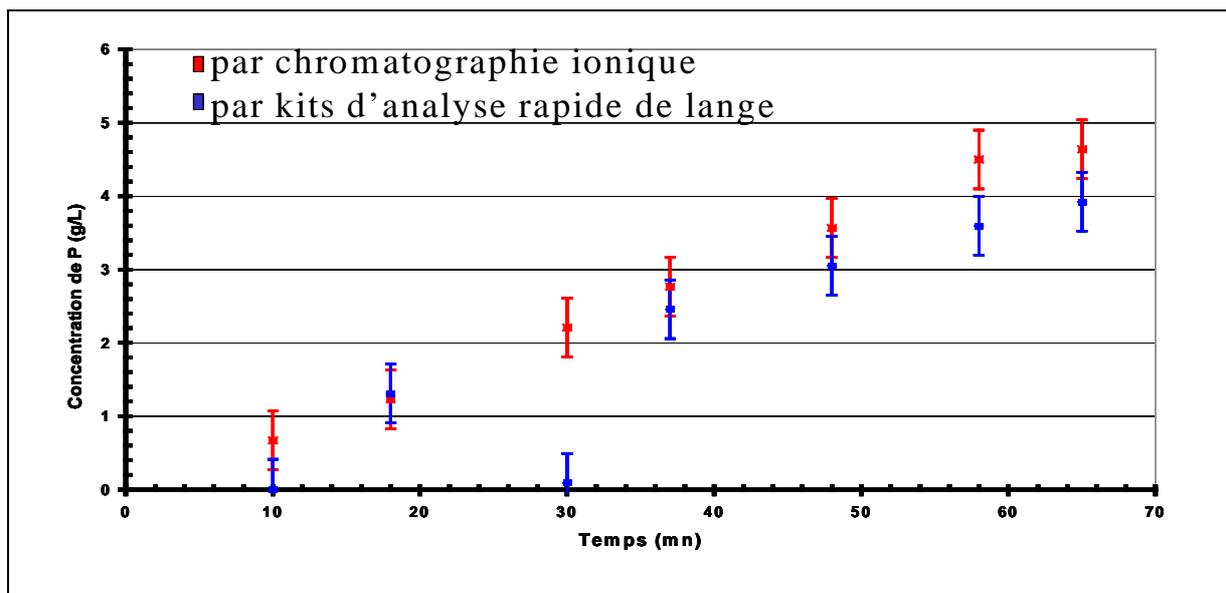


Figure III-13 : Teneur en phosphore dans la solution

En admettant qu'à l'issue de l'essai la teneur en phosphore est 4.3 g/L (moyenne arithmétique des résultats obtenus par chacune des deux méthodes), la quantité de phosphore peut être évaluée à  $4.3 * 19 = 81.7$  g alors que  $0.897$  (mole/L) \* 3 L \* 31 (g/mole) = 83.4 g ont été introduits. Le rendement en phosphore capturé s'établit donc à  $\rho_p = 98\%$ .

Sur la Figure III-14 nous avons porté l'évolution de la teneur en nitrates mesurée par chromatographie ionique : elle semble augmenter linéairement avec le temps d'injection, laquelle injection est à débit constant. On peut supposer que l'azote est introduit sous forme d'impureté contenue soit dans la charge, soit dans l'oxygène qui n'est que de qualité industrielle.

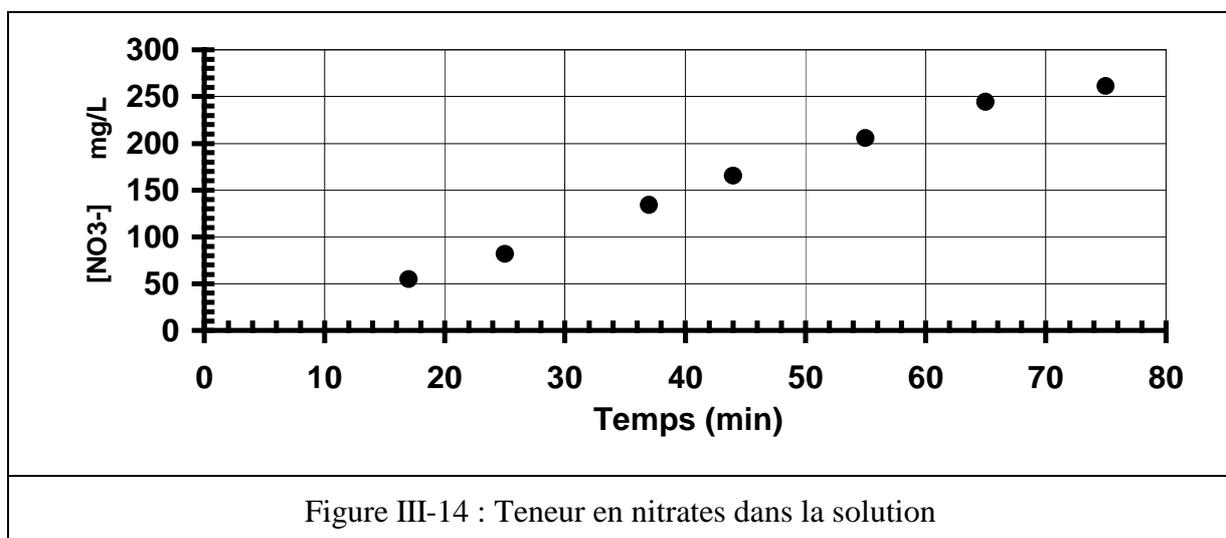


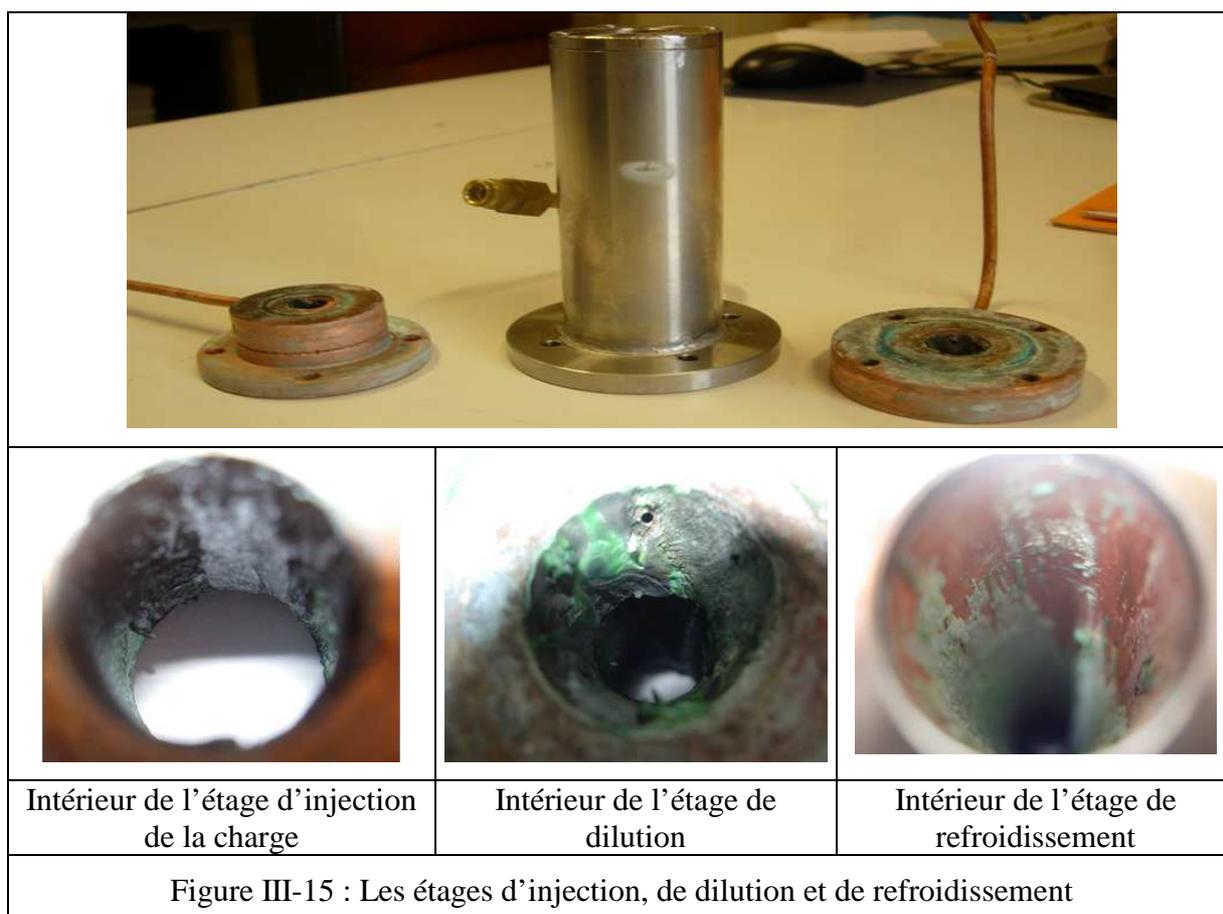
Figure III-14 : Teneur en nitrates dans la solution

En fait la quantité d'azote piégé dans la solution sous forme de nitrates n'est que de  $261 \text{ (mg/L)} * 19 \text{ L} * 14 / 62 = 1.19 \text{ g}$  soit 0.04 moles ou encore 0.95 NL de gaz ; que l'on doit rapporter à environ 1 kg de TBP introduit ou à  $24 \text{ m}^3$  d'oxygène introduit!

A la fin de l'essai on ne récupère que 19 L de solution (15 L dans le réacteur et la boucle + 3 L dans le cyclone pendant l'essai + ~1 L de prélèvement) alors que 18.6 L d'eau ont été introduits dans le réacteur, que la combustion de la charge devrait avoir généré ~ 3 L d'eau. Même si on tient compte du 0.45 L d'eau qui aurait été entraîné par les gaz incondensables, le bilan en eau n'est pas équilibré.

Après l'essai le réacteur et les différents composants sont démontés pour inspection. On constate (cf. Figure III-15) que si l'acier inoxydable se comporte correctement dans la solution riche en acide phosphorique, le cuivre est fortement attaqué et notamment la brasure extérieure de l'étage d'injection.

L'intérieur des étages (cf. Figure III-15) est tapissé d'un dépôt extrêmement dur, adhérent fortement à la paroi, allant du noir au vert, probablement constitué de phosphates ; les trous d'injection de la charge et de l'oxygène pour la dilution ne sont pas bouchés.



En conclusion, ces premiers essais ont montré l'efficacité du procédé à traiter la solution de TBP/dodécane avec un débit qui peut atteindre 4 L/h. En effet, les taux de

minéralisation du carbone organique et de piégeage du phosphore sont proches de 100 %, aux incertitudes de mesure près. La teneur en CO atteint 0.8 % et nous avons remarqué une forte corrosion aux niveaux des étages en cuivre : le cuivre est fortement attaqué par l'acide phosphorique et notamment la brasure extérieure de l'étage d'injection. Nous avons donc adapté la solution proposée par l'étude thermodynamique et cinétique : réinjection de la solution et nous avons remplacé les étages en cuivre par des étages en inconel 600.

### **III - 1 - 2 - Avec des étages en inconel**

L'inconel est un alliage considéré par l'industrie métallurgique comme faisant partie de la gamme des super-alliages, c'est-à-dire un alliage contenant une grande quantité de nickel et de chrome (cf. Tableau III-4).

Ni	Cr	Fe	Mn	Cu	Si	C	S
72 min	14 à 17	6 à 10	1.0 max	0.5 max	0.5 max	0.15 max	0.015 max

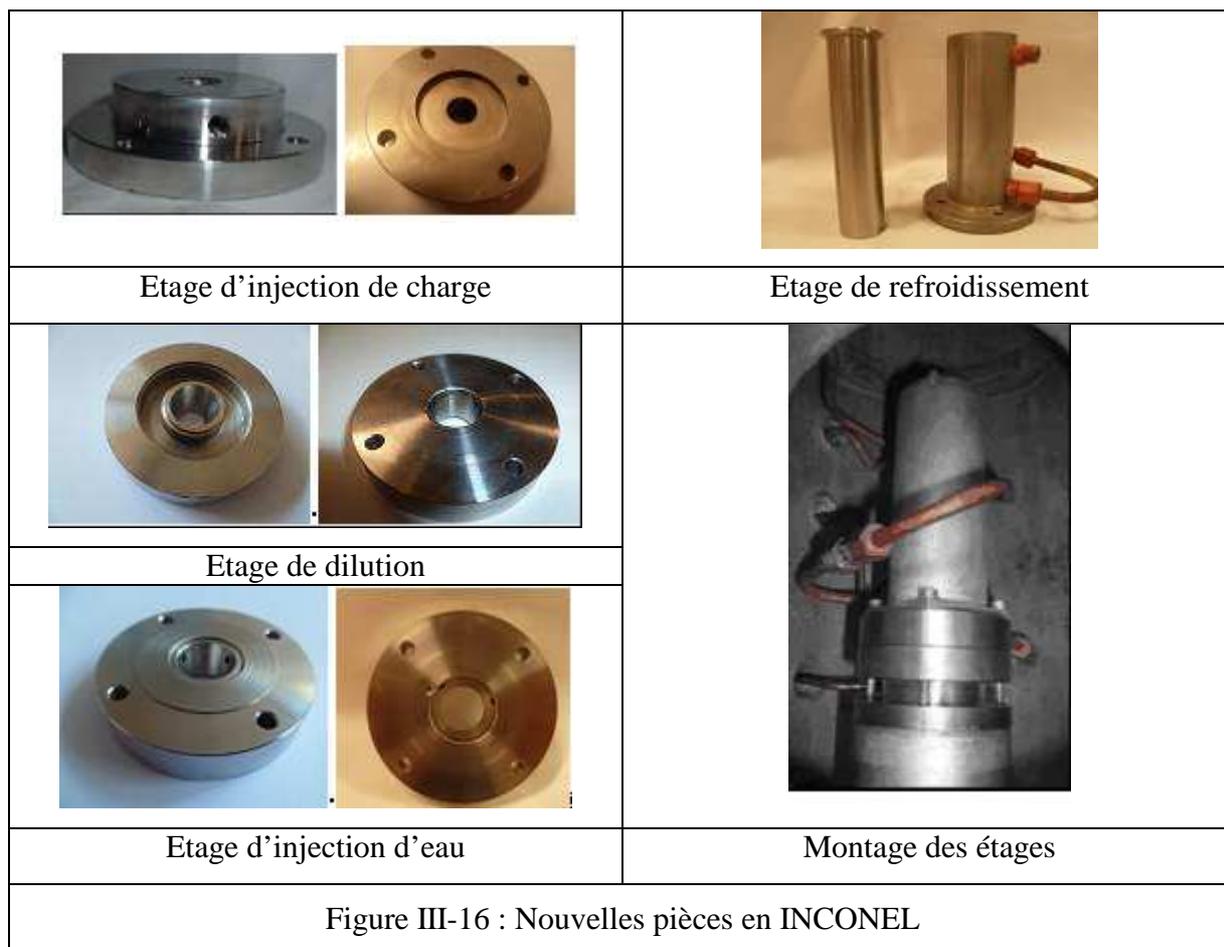
Tableau III-4 : Composition de l'inconel 600

Il est extrêmement résistant à la corrosion (bien plus que les aciers inoxydables) et aux hautes températures (dans les chambres de combustion par exemple). Par contre sa conductivité thermique (cf. Tableau III-5) est 25 fois plus faible que celle du cuivre et l'on peut craindre des problèmes au moins au niveau de l'étage d'injection où la température est la plus élevée.

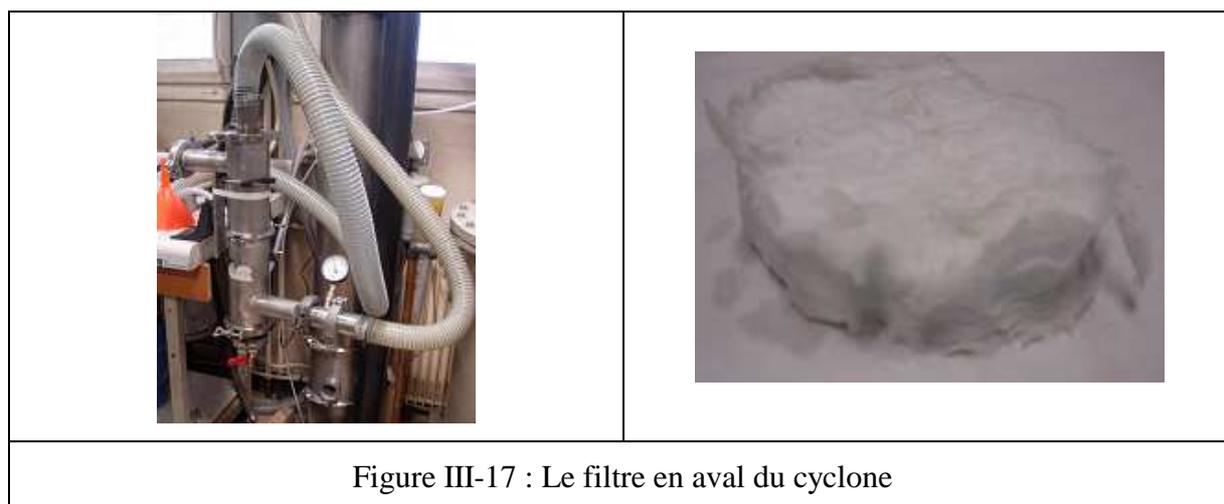
	cuivre	Inconel 600
Conductivité thermique ( en W/m/K à 23 °C)	390	14.8
Résistivité électrique (en $10^{-8}$ ohm*m)	1.7	103
Coefficient d'expansion linéaire (en $10^{-6}$ K <sup>-1</sup> )	16.5	13.3

Tableau III-5 : Propriétés thermique et électrique du cuivre et de l'inconel 600

Ainsi, les étages ont été usinés dans le laboratoire avec la mise en place du nouvel étage de réinjection de la solution (cf. Figure III-16)



Avec l'objectif d'améliorer le bilan eau, nous avons placé en aval du cyclone (cf. Figure III-17) un filtre rempli d'un tampon de laine minérale, équipé d'un manomètre pour évaluer la perte de charge éventuelle.



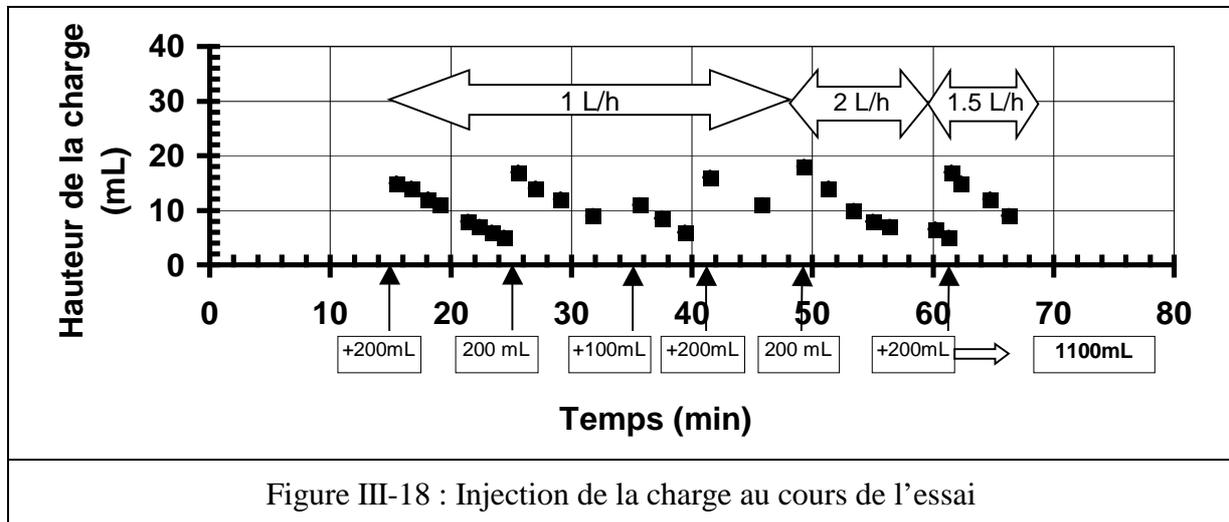
#### III - 1 - 2 - 1 - Déroulement d'un essai

A l'exception de la réinjection de la solution avec un débit de 16 L/h, l'essai est conduit dans les conditions habituelles avec 40 NL/min d'argon à la cathode, 180 NL/min

d'oxygène à l'anode, 8 NL/min d'argon pour injecter la charge et 40 NL/min d'oxygène dans l'étage de dilution.

L'arc est amorcé au temps  $t = 8$  min, il sera éteint au temps  $t = 80$  min avec une intensité est de 202 A, la tension s'établit à  $\sim 240$  V, la puissance électrique consommée est de 49 kW, les pertes à l'anode et à la cathode sont respectivement de 15.7 et 3.2 kW; la puissance effective est donc de 30 kW soit un rendement thermique de 61 %.

On charge le tube d'alimentation et on débute l'injection de la charge au temps  $t = 15.5$  min ; on commence par injecter 700 mL avec un débit supposé de 1 L/h de charge ; Lorsqu'on passe à un débit supposé de 2 L/h on constate que la charge ne descend plus dans le tube d'alimentation (cf. Figure III-18). En conséquence on décide de diminuer le débit et à partir du temps  $t = 60$  min, il n'est plus que de  $\sim 1.5$  L/h jusqu'au temps  $t = 69$  min.



En fait, de la hauteur du niveau de la charge dans le tube d'alimentation et de la mesure du temps, on peut calculer le débit volumique « quasi instantané » réel et on constate a posteriori que :

de  $t = 15.5$  à  $t = 51.3$  min on a introduit 700 mL soit avec un débit de 1.17 L/h,

de  $t = 51.3$  à  $t = 60.2$  min on a introduit avec difficulté 175 mL

de  $t = 60.2$  à  $t = 68.9$  min on a introduit 225 mL, soit avec un débit de 1.55 L/h.

On a ainsi injecté 1100 mL au cours de cet essai.

Ceci étant, la puissance transférée dans l'étage de refroidissement passe de  $\sim 3.5$  kW sans injection de charge, à 4.5 kW quand on introduit la charge au temps 15.5 min avec un débit de 1 L/h et  $\sim 6$  kW quand on passe à un débit de 1.5 L/h (cf. Figure III-19).

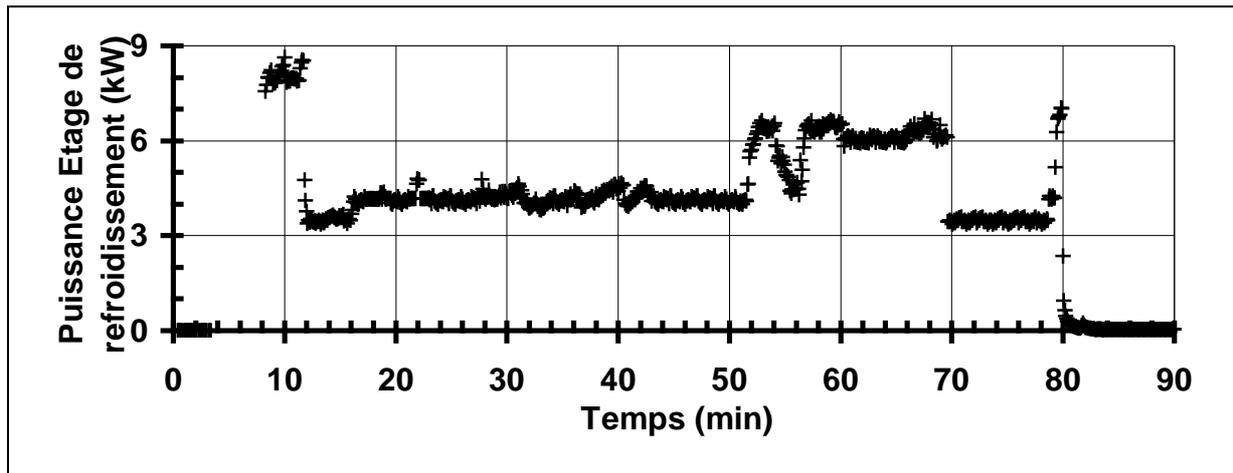


Figure III-19 : Puissance transférée dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai

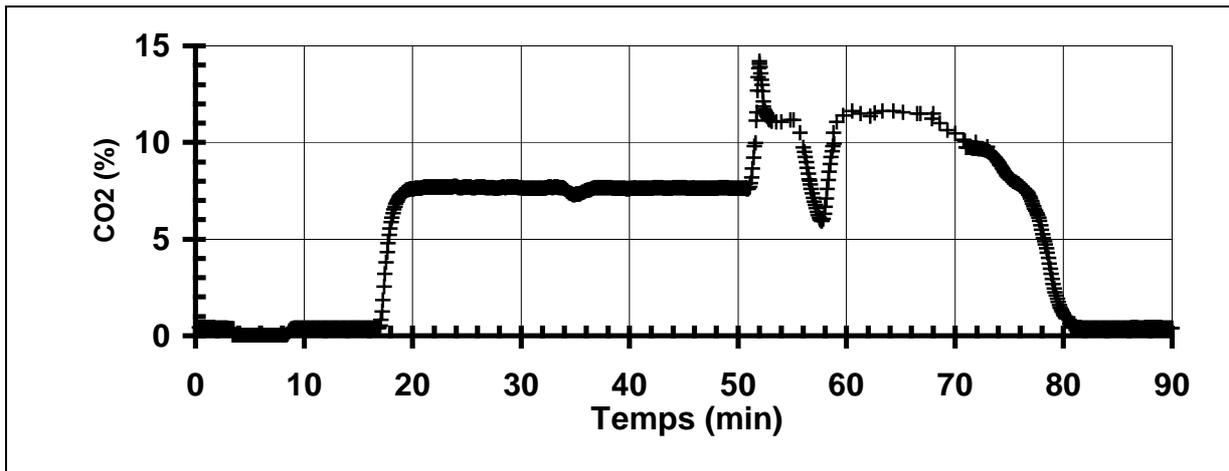
Les fluctuations qui apparaissent sur cette courbe, entre  $t = 51$  min et 60 min, traduisent directement les problèmes d'injection de la charge avec un débit de 2 L/h: une baisse du débit se traduit immédiatement par une baisse de la puissance thermique et donc de la puissance thermique transférée dans l'étage de refroidissement. Par exemple au temps  $t = 54$  min il est manifeste que le débit est trop élevé et que le trou d'injection est en train de se boucher.

La puissance transférée dans les parois du réacteur et du condenseur passe d'un peu moins de 6 à 8.5 kW pour un débit de 1 L/h de charge puis elle monte à  $\sim 10$  kW quand on passe à 1.5 L/h.; dans le doigt de gant elle n'est que de  $\sim 0.1$  kW.

La puissance thermique évacuée vers le circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation passe de 30 kW à  $\sim 41$  kW puis à environ 44 kW.

La température de l'eau au fond du réacteur se stabilise aux environs de 40 °C et à partir du temps  $t=60$  min elle se stabilise à 42°C alors que la température de la phase gazeuse en sortie du doigt de gant se stabilise autour de 20°C.

De même que la Figure III-19, la Figure III-20 qui présente l'évolution de la teneur en CO<sub>2</sub> dans les gaz d'exhaure traduit l'évolution du débit d'injection de la charge : durant l'injection de la charge avec un débit de 1 L/h, la teneur en CO<sub>2</sub> reste sensiblement constante à  $\sim 7.7$  %. Après le pic qui correspond à la tentative d'injection avec un débit de 2 L/h, la teneur de CO<sub>2</sub> se stabilise à 11.5 % lorsque le débit est de 1.5 L/h.

Figure III-20 : Teneur en CO<sub>2</sub> au cours de l'essai

La teneur en CO (cf. Figure III-21) reste à inférieure à 0.1 % quand le débit est de 1 L/h et elle atteint 0.12 % quand le débit est de 1.5 L/h.

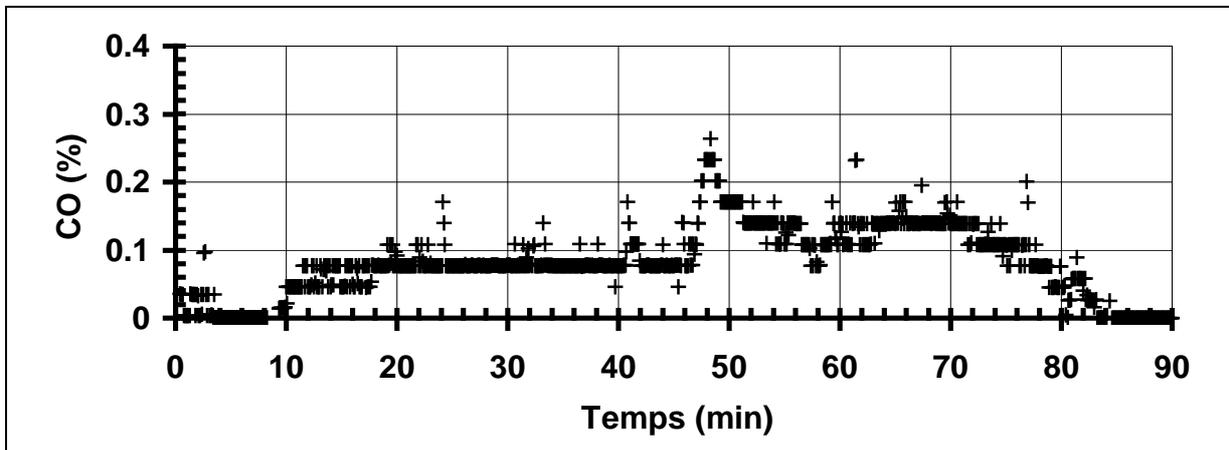


Figure III-21 : Teneur en CO au cours de l'essai

### III - 1 - 2 - 2 - Analyse de la solution

Au début de l'essai on a introduit dans le réacteur 18 L d'eau ainsi que 12 L dans la boucle de recirculation ; on a injecté aussi ~ 1.5 L de charge. On devrait donc avoir récupéré 31.5 L de solution. Or on a récupéré : 27 L dans le réacteur et la boucle de recirculation, 2 L dans les prélèvements et 0.1 dans le cyclone. Donc au total ~ 29.1 L : il manque ~ 2 L de solution.

Le filtre placé en aval du cyclone n'est sans doute pas suffisant pour piéger la totalité de la phase liquide puisqu'on observe de nombreuses gouttes de liquide dans le tuyau en aval de ce filtre (cf. Figure III-22).



Figure III-22 : Etat du filtre en aval du cyclone

Les échantillons prélevés, dans des flacons en polyéthylène, ont été répartis en 2 lots qui ont été analysés 2 voire 3 mois après l'essai, au laboratoire pour l'un, au CEA/DRCP pour l'autre.

*III - 1 - 2 - 2 - 1 - pH des échantillons*

Le pH dans ces échantillons est de l'ordre de 2 tout au long de l'injection (cf. Figure III-23). En fait les valeurs de pH mesurées au CEA/DRCP sont nettement plus faibles ; on peut supposer que notre pHmètre, rudimentaire, est peu adapté à la mesure de pH inférieur à 2.

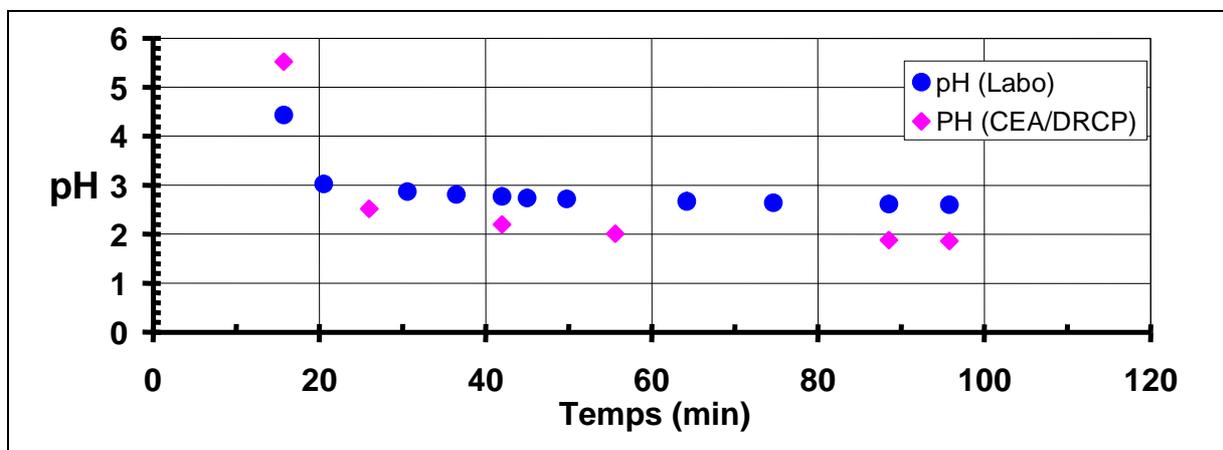


Figure III-23 : Evolution du pH au cours de l'essai

*III - 1 - 2 - 2 - 2 - Teneur en carbone organique*

Le COT dans les différents échantillons a été mesuré au COTmètre (cf. Figure III-24).

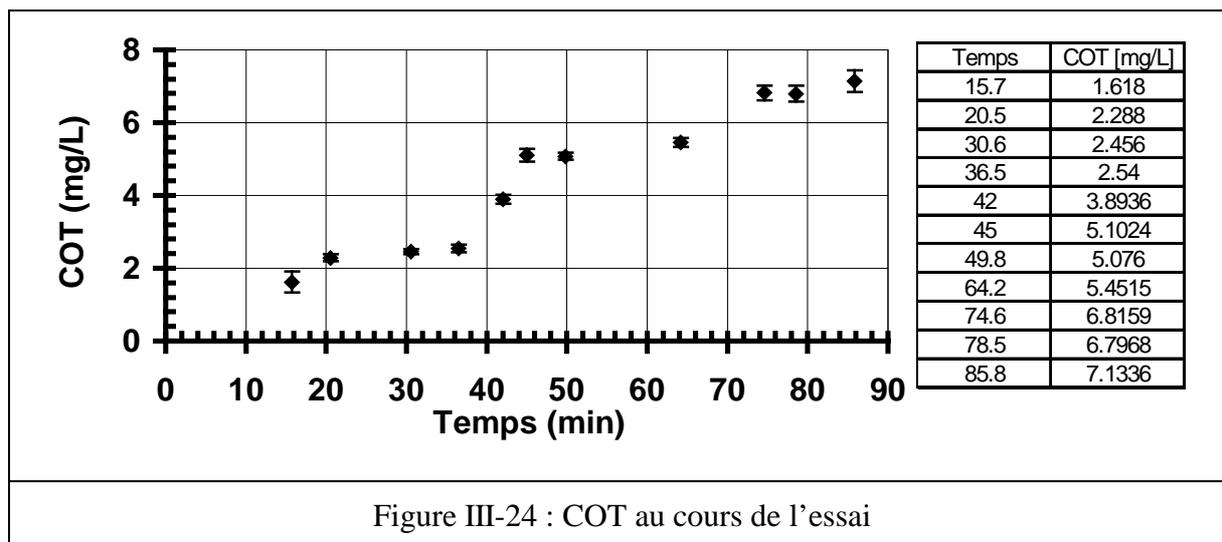


Figure III-24 : COT au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour le dernier échantillon ( récupéré à la fin de l'essai), soit 7.13 mg/L, et du volume de solution récupérée – soit ~ 29 L, on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution récupérée à 0.21 g ; auquel il faut ajouter le COT extrait dans les échantillons préalablement prélevés : 0.01 g et donc on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution à 0.22 g. Alors que la masse de COT introduit est de  $599 \text{ g/L} * 1.1 \text{ L} = 658.9 \text{ g}$  ; on peut donc en déduire un taux de destruction du carbone organique de 99.9 % (aux incertitudes de mesure près !).

### III - 1 - 2 - 2 - 3 - Teneur en phosphore total

La teneur en phosphore total dans les échantillons est mesurée à l'aide d'un test en cuve Lange LCK 350 de gamme 2 – 20 mg/L, avec un spectrophotomètre DR 2800 et un thermostat LT 200. Les résultats sont présentés sur la Figure III-25.

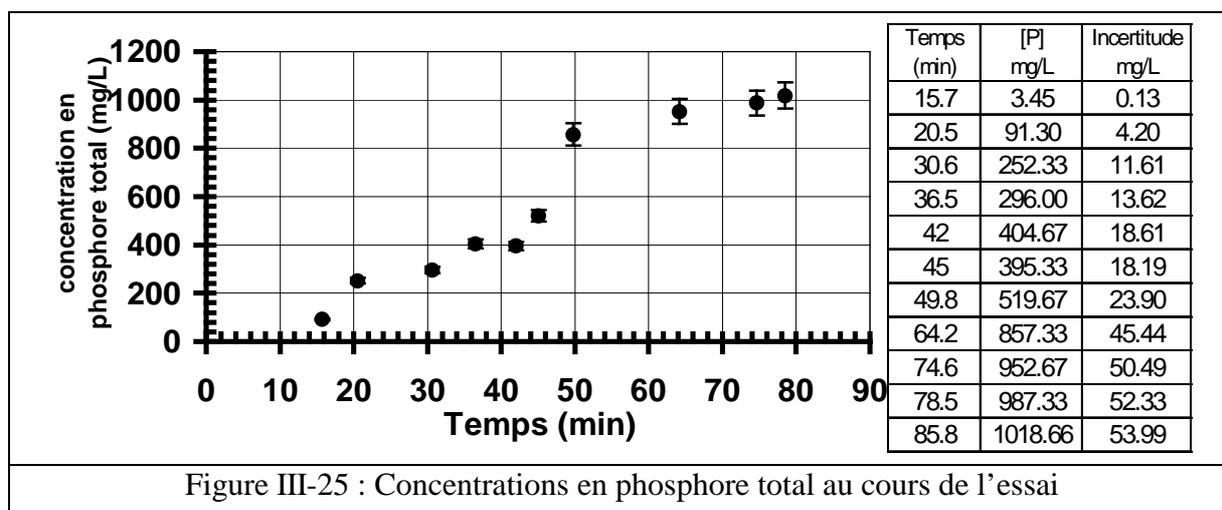


Figure III-25 : Concentrations en phosphore total au cours de l'essai

Donc, compte tenu de la valeur obtenue pour le dernier échantillon, soit 1.018 g/L, et du volume de solution récupérée – soit ~ 29 L, on peut estimer la quantité de phosphore

contenu dans la solution à 29.52 g; auquel il faut ajouter le phosphore extrait dans les échantillons préalablement prélevés soit:

$(0.003+0.09+0.25+0.29+0.4+0.39+0.52+0.86+0.95+0.99)$  g/L \* 0.2 L = 0.95 g de phosphore et donc un total de  $30.47 \pm 1.61$  g. Alors que la masse de phosphore introduit serait de  $0.897$  mole/L \* 1.1 L \* 31 g/mole = 30.59 g. On peut donc en déduire un rendement en phosphore capturé de  $\sim 99.6 \pm 5.2$  % ... que l'on devrait écrire  $100 \pm 5.0$  % ... sachant qu'il ne peut dépasser 100 % !

#### III - 1 - 2 - 3 - Etat des étages

La Figure III-26 montre l'état des étages à la fin de l'essai. On peut remarquer que d'une part il n'y a pas corrosion des pièces en inconel mais que d'autre part nous n'avons pas pu séparer l'étage d'injection de charge de l'étage de dilution ; ce qui est sans doute du à un échauffement plus intense de l'étage d'injection qui s'emboîte dans l'étage de dilution. Cette remarque conforte l'hypothèse faite concernant l'obstruction du trou d'injection de la charge lors de la tentative d'injection avec un débit de 2 L/h.



#### III - 1 - 3 - Bilan

Les essais réalisés avec le TBP/dodécane ont prouvé l'efficacité du procédé pour traiter ce type de déchet avec des taux de minéralisation du carbone organique et de piégeage du phosphore proches de 100 %, aux incertitudes de mesure près.

Le problème de la teneur importante de CO a été surmonté par la réinjection d'une fraction de la solution dans le jet. Ainsi, la teneur de CO ne dépasse pas 0.2 %.

L'essai conduit avec des étages en inconel a montré que la géométrie de l'étage d'injection de la charge ne permettait pas de dépasser un débit d'injection de 1.5 L/h ; au-delà l'échauffement de l'étage entraîne l'obstruction du trou d'injection de 2 mm de diamètre.

Pour surmonter ce problème, nous avons percé 3 trous de 2 mm dans l'étage d'injection (cf. Figure III-27) à  $120^\circ$  les uns des autres.

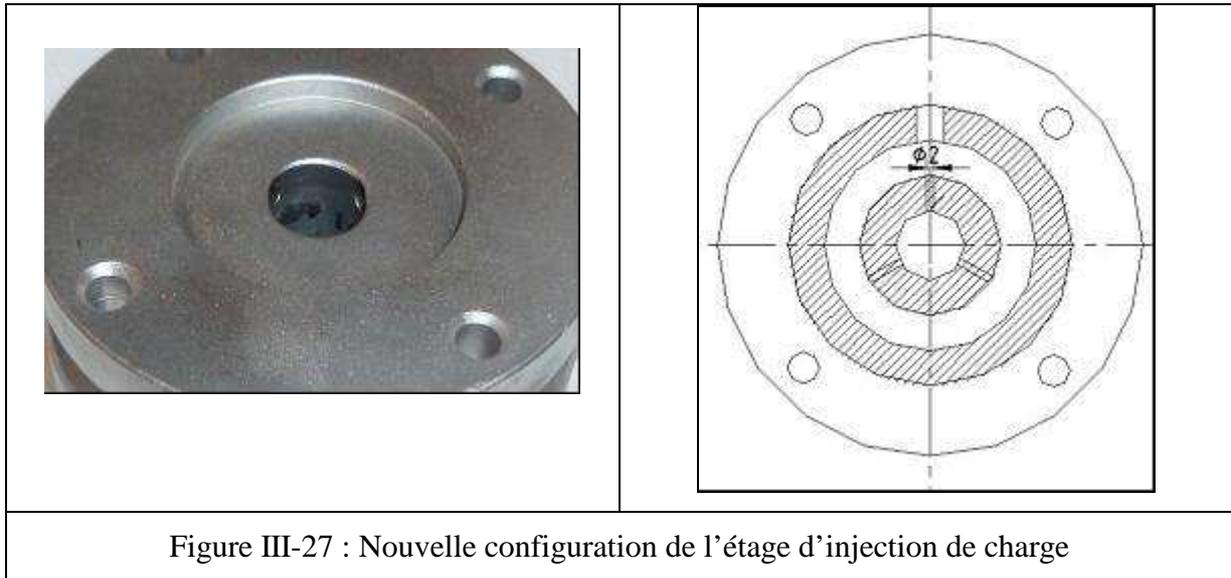


Figure III-27 : Nouvelle configuration de l'étage d'injection de charge

Avec cette nouvelle configuration, nous avons pu atteindre un débit de charge supérieur à 3 L/h, comme le prouve l'essai décrit ci-après.

### III - 2 - Incinération de TBP / dodécane / zirconium

#### III - 2 - 1 - Déroulement d'un essai

Cet essai a pour but de reproduire l'essai précédent (cf. III - 1 - 2 - 1 - ) avec un débit de charge plus élevé, la charge étantensemencée en zirconium.

L'essai est conduit dans les conditions habituelles, on charge le tube d'alimentation et on débute l'injection de la charge au temps  $t = 13.5$  min ; on commence par injecter 250 mL en 15 min soit un débit de 1 L/h de charge.

Entre  $t = 25.5$  min et  $t = 37.2$  min on a passé 250 mL de charge soit un débit de 1.3 L/h.

Entre  $t = 37.2$  min et  $t = 51.3$  min, on a passé 500 mL de charge soit un débit de  $\sim 2.1$  L/h.

Entre  $t = 51.3$  min et  $t = 67.9$  min, on a passé 750 mL de charge soit un débit de 2.7 L/h.

Entre  $t = 67.9$  min et  $t = 85.3$  min, on a passé 1000 mL de charge soit un débit de  $\sim 3.5$  L/h.

On a ainsi injecté 2750 ml en 72 min (cf. Figure III-28).

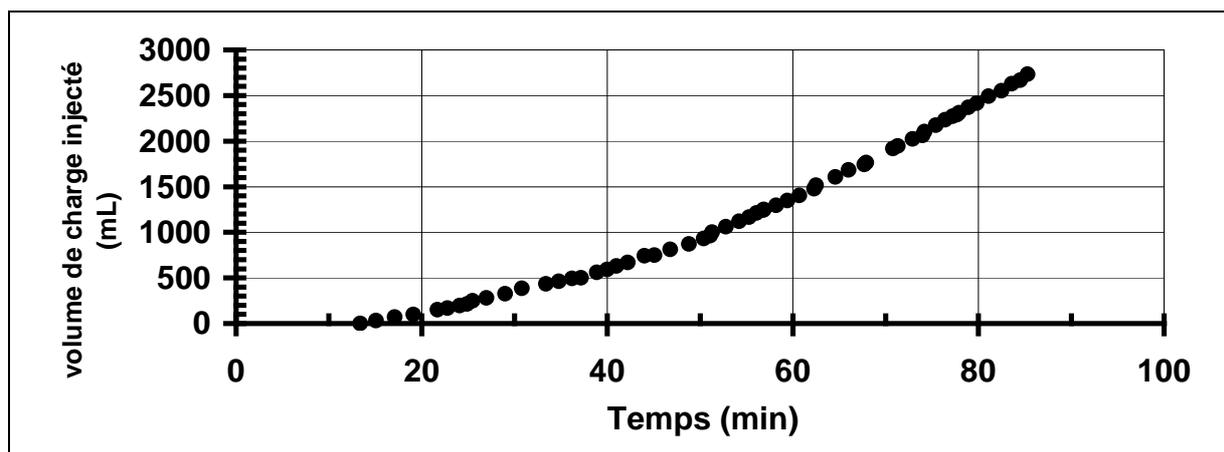


Figure III-28 : Volume de charge injecté en fonction du temps au cours de l'essai

Le Tableau III-6 regroupe les différentes valeurs de puissance transférée à l'anode, à la cathode, dans l'étage de refroidissement, dans les parois du réacteur et dans le circuit froid de la boucle de recirculation.

Débit de charge (L/h)	0	1	1.3	2.1	2.7	3.5
Etage de refroidissement (kW)	3.5	4.2	4.6	6	7.2	8
Parois du réacteur et condenseur (kW)	6	8.5	9	10.5	11.5	12
Boucle de recirculation (kW)	22	30	33	37	40	47
Puissance totale transférée (kW)	31.5	42.7	46.6	53.5	58.7	67

Tableau III-6 : Puissance transférée au cour de l'essai

Il est vrai que la puissance transférée dans chaque circuit reste constante sur chaque période d'injection. Mais il est manifeste qu'il se produit un dysfonctionnement car la puissance transférée fluctue rapidement quand le débit dépasse 3 L/h (cf. Figure III-29).

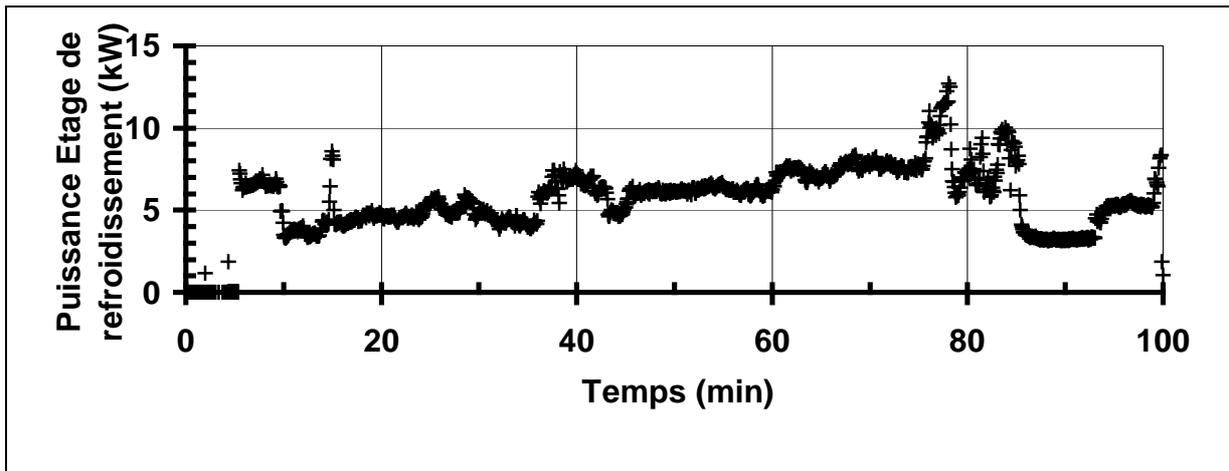


Figure III-29 : Puissance dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai

La Figure III-30 présente l'évolution de la teneur en  $\text{CO}_2$  :

- ~ 7.5 % pour un débit de 1 L/h,
- ~ 9.7 % pour un débit de 1.3 L/h,
- ~ 14 % pour un débit de 2 L/h,
- ~ 18.5% puis 21 % pour un débit de 2.7 L/h,
- ~ 24.5 % pour un débit de 3.5 L/h.

Remarquons que cette teneur en  $\text{CO}_2$  est quasi constante entre les temps  $t = 70$  et  $t = 85$  min ce qui est en accord avec un débit d'injection de la charge quasi constant pendant la même période. Ce qui n'est pas le cas de la puissance thermique transférée dans l'étage de refroidissement (cf. Figure III-29) ; il faut rattacher l'augmentation de cette puissance thermique à un autre phénomène que la combustion du TBP / dodécane.

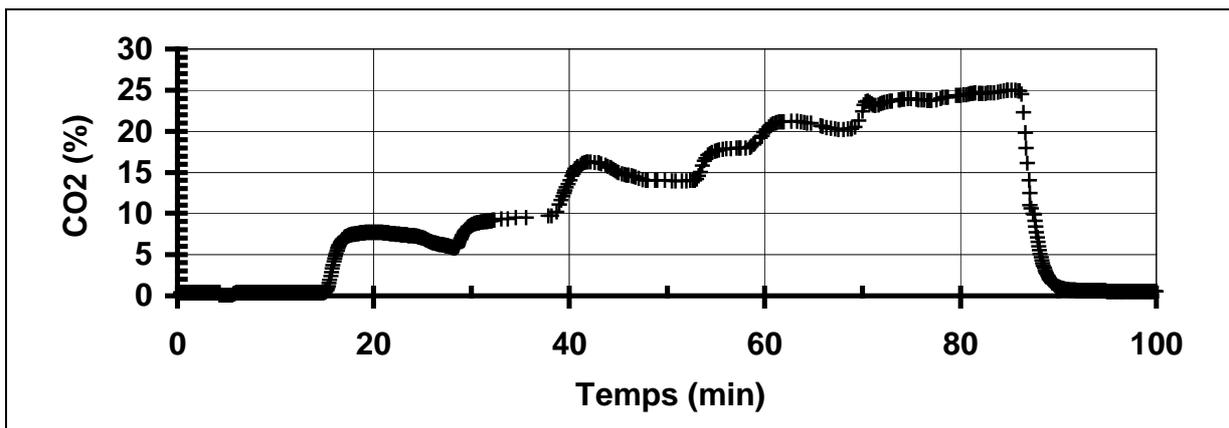


Figure III-30 : Teneur en  $\text{CO}_2$  au cours de l'essai

De même pour la teneur en  $\text{CO}$  qui ne dépasse pas 0.35% (cf. Figure III-31).

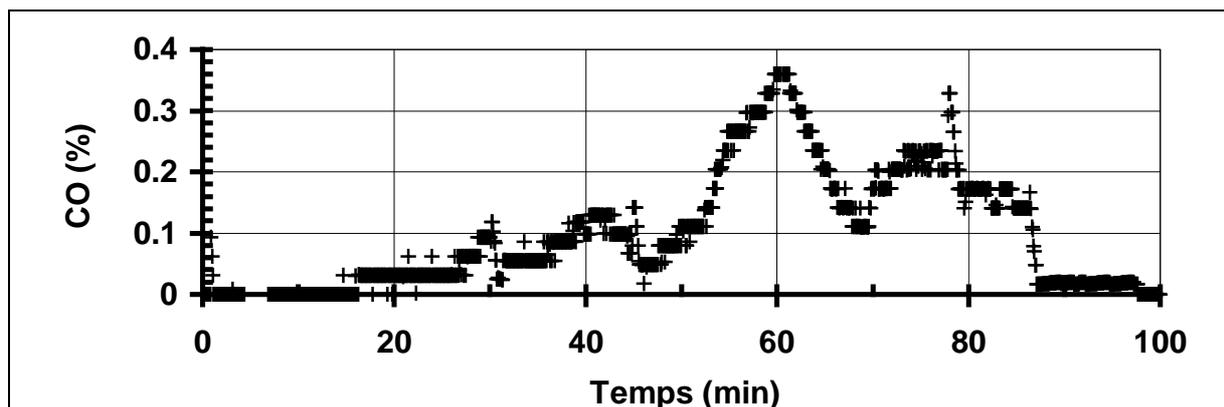


Figure III-31 : Teneur en CO au cours de l'essai

### III - 2 - 2 - Analyses de la solution

#### III - 2 - 2 - 1 - 1 - pH des échantillons

Des échantillons sont prélevés régulièrement. La valeur du pH descend de 3 à 2.2 tout au long de l'injection (cf. Figure III-32).

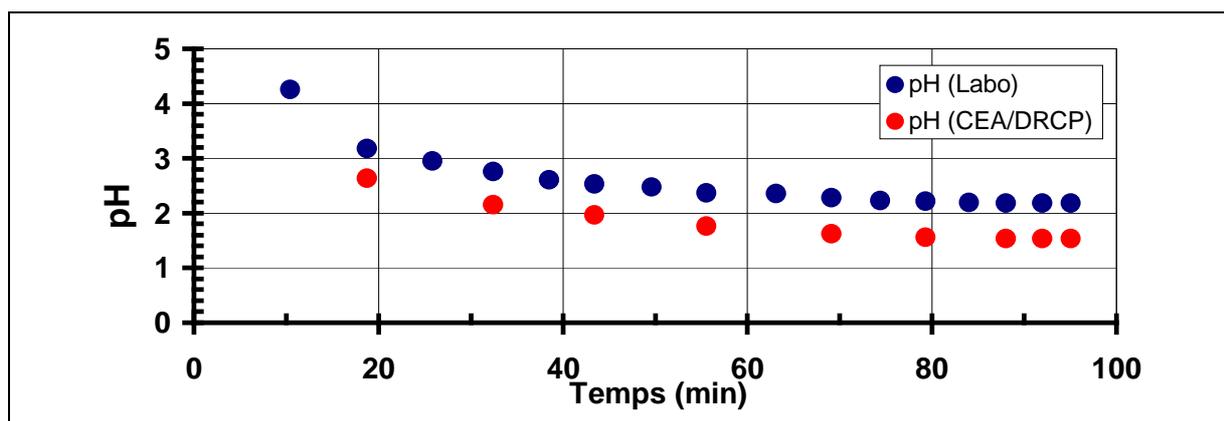


Figure III-32 : Evolution du pH de la solution au cours de l'essai

#### III - 2 - 2 - 1 - 2 - Teneur en carbone organique

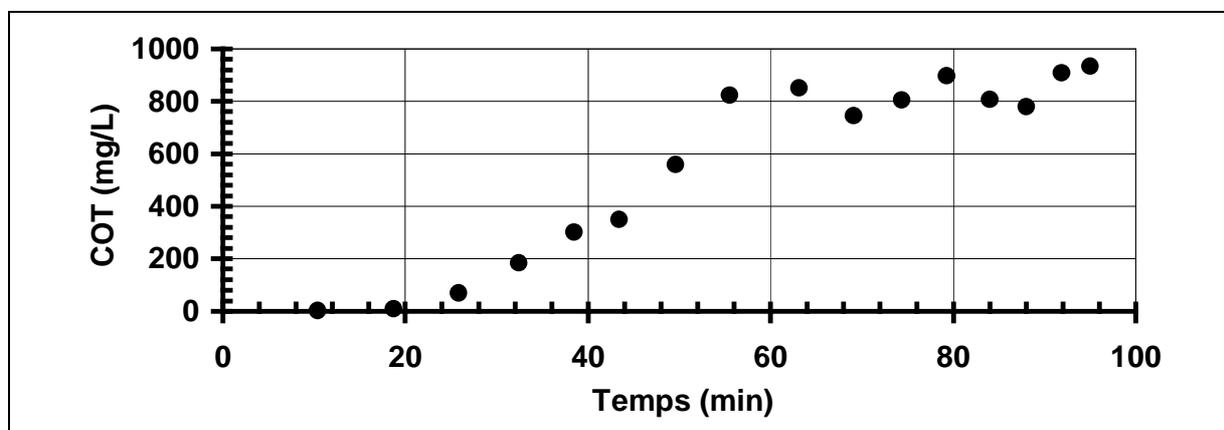


Figure III-33 : Evolution du COT dans la solution au cours de l'essai

L'évolution du COT (cf. Figure III-33) à partir du temps 60 min pose question : on peut y voir un plateau alors que le débit d'injection de la charge se poursuit continûment à 4 L/h. Mais compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 16 ( récupéré à la fin de l'essai), soit 934 mg/L, et du volume de solution récupérée ~ 27 L, on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution à 25.22 g; auquel il faut ajouter le COT extrait dans les échantillons préalablement prélevés : 1.62 g et donc un total de 26.84 g ; alors que la masse de COT introduit est de  $599 \text{ g/L} * 2.75 \text{ L} = 1647.2 \text{ g}$ . On peut donc en déduire un taux de destruction du carbone organique de 98.5 % (aux incertitudes de mesure près).

### III - 2 - 2 - 1 - 3 - Teneur en phosphore total

La teneur en phosphore total dans les échantillons est mesurée à l'aide d'un test en cuve Lange LCK 350. Les résultats sont présentés sur la Figure III-34.

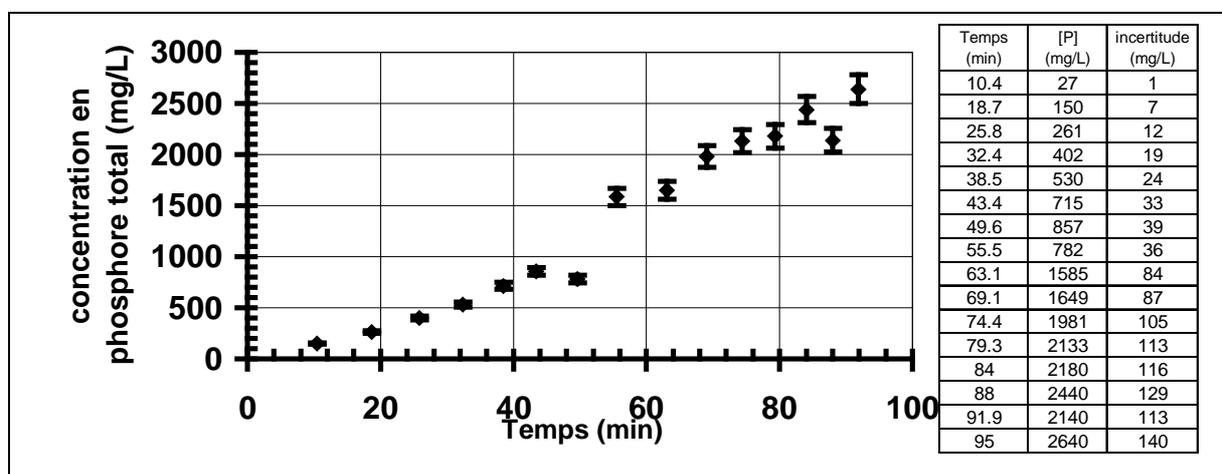


Figure III-34 : Concentrations en phosphore total au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 16, soit 2.64 g/L, et du volume de solution récupérée – soit ~ 27 L, on peut estimer la quantité de phosphore contenu dans la solution à 71.28 g; auquel il faut ajouter le phosphore extrait dans les échantillons préalablement prélevés : 3.56 g et donc un total de  $74.84 \pm 3.96 \text{ g}$  ; alors que la masse de phosphore introduit serait de  $.897 \text{ mole/L} * 2.75 \text{ L} * 31 \text{ g/mole} = 76.47 \text{ g}$ . On peut donc en déduire un rendement en phosphore capturé de  $97.9 \pm 5.1 \%$ .

### III - 2 - 2 - 1 - 4 - Teneur en nitrates

La teneur en nitrate est mesurée à l'aide d'un test en cuve Lange LCK 340 ; les résultats sont présentés sur la Figure III-35.

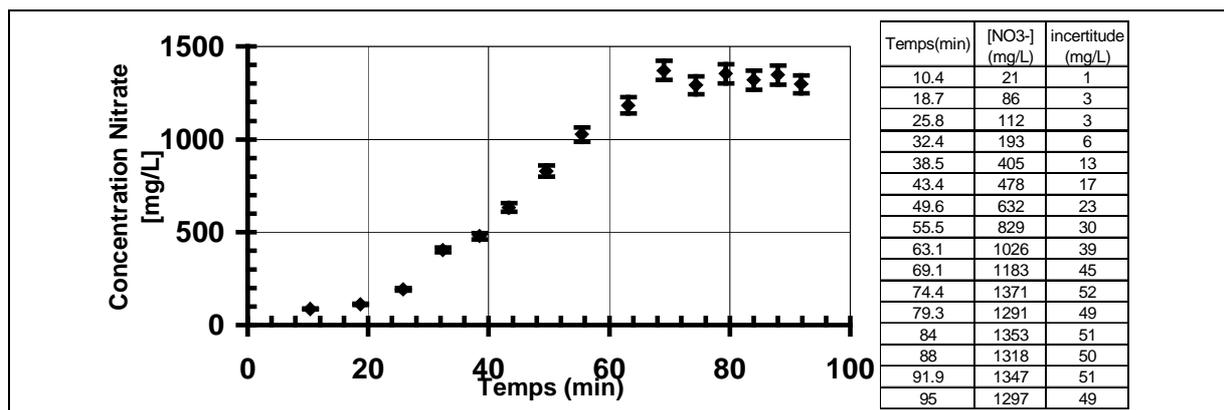


Figure III-35 : Concentrations en nitrate au cours de l'essai

Concernant la concentration en nitrate dans la solution, compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 16, soit 1297 mg de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par litre, et du volume de solution récupérée – soit ~ 27 L, on peut estimer la quantité d'azote contenu dans la solution à  $1.297 * 29 = 35.019$  g soit 0.564 moles de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; au quel il faut ajouter le nitrate extrait dans les échantillons préalablement prélevés : 2329 mg de nitrate soit 0.037 moles de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et donc un total de  $0.601 \pm 0.022$  moles.

L'estimation était de 0.7 moles de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par litre soit  $0.7 * 2.75 = \sim 1.92$  moles introduites alors qu'on n'en retrouve que 0.6 dans la solution.

### III - 2 - 3 - Devenir du zirconium

#### III - 2 - 3 - 1 - Phase solide

La quantité de poudre susceptible d'être collectée, tant sur les filtres qu'au fond du réacteur, ne dépasse pas, au total, quelques grammes (cf. Figure III-36 et Figure III-37).



Figure III-36 : Les 2 filtres de la boucle

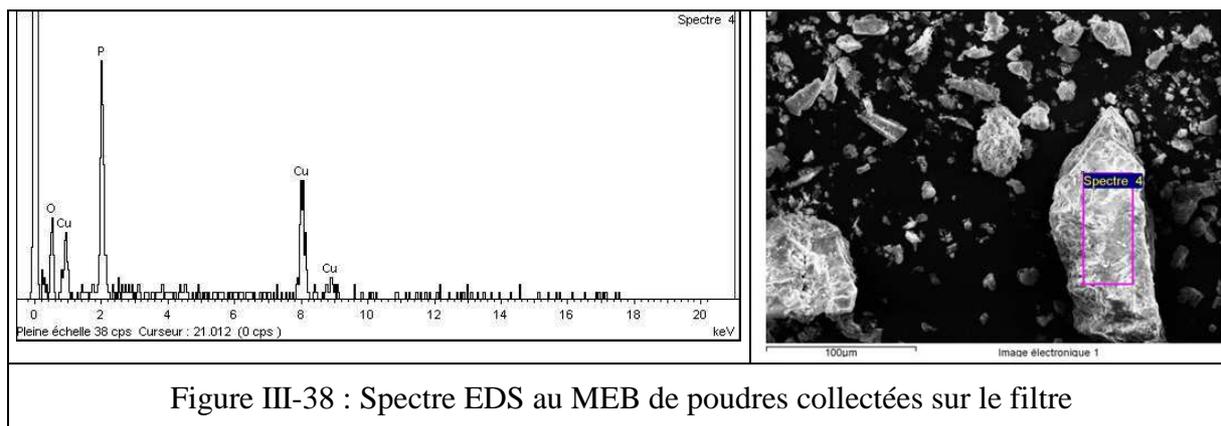


Figure III-37 : Poudres sur le fond du réacteur

Les spectres de diffraction X de deux échantillons, collectés l'un sur un filtre dans la boucle, l'autre au fond du réacteur, sont présentés dans l'annexe. L'un comme l'autre montrent que la phase solide est essentiellement composée de phosphate cuivrique (Cu<sub>2</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)) ; s'il y a de l'oxyde de zirconium, ce pourrait être sous la forme baddeleyite mais

là encore en quantité de traces ; enfin on pourrait éventuellement, mais uniquement dans les poudres collectées sur le filtre, détecter du phosphate de zirconium ( $ZrP_2O_7$ ) mais en quantité encore plus faible.

Les poudres collectées sur le filtre ont été examinées au microscope électronique à balayage et analysées par EDS (cf. Figure III-38) ; les spectres obtenus conduisent à une conclusion similaire : les éléments majeurs sont le cuivre et le phosphore et s'il y a du zirconium ce ne peut être qu'à l'état de traces.



### III - 2 - 3 - 2 - Phase liquide

Les teneurs en Zr dans les échantillons prélevés (cf. Tableau III-7) ont été mesurées par ICP en émission.

	Temps(min)	Dosage CEA/DRCP		Dosage laboratoire	
		Brut (mg/L)	Filtré (mg/L)	Dosage 1	Dosage 2
1	10.4			0.05	0.04
2	18.7	1.83	0.19	0.72	0.59
3	25.8			2.47	3.42
4	32.4	1.85	0.21	2.01	1.53
5	38.5			5.18	7.20
6	43.4	2.23	0.26	7.45	6.31
7	49.6			8.86	8.51
8	55.5	5.62	0.29	14.93	8.16
9	63.1			16.14	9.44
10	69.1	2.08	0.42	2.18	0.57
11	74.4			20.02	12.80
12	79.3	4.48	0.36	21.20	1.06
13	84			26.01	16.68
14	88	1.98	0.41	3.52	1.93
15	91.9	2.27	0.57	3.63	3.50
FIN	95	2.05	0.44	22.47	9.08

Tableau III-7 : Teneurs en Zr dans la solution au cours de l'essai

Ces résultats, tant que par les valeurs mesurées que par l'évolution de ces valeurs en fonction du temps (cf. Figure III-39), sont difficiles à interpréter dans la mesure où on ne peut guère envisager d'erreurs de manipulation.

Si on ne considère que les valeurs sur brut, on peut considérer que les résultats sont du même ordre de grandeur : quelques mg/L. Mais au delà comment expliquer les écarts – presque 1 ordre de grandeur pour les échantillons 11,12 et 13 ? on peut s'interroger, pour les mesures effectuées au CEA/DRCP sur le fait que la teneur en Zr n'augmente pas avec le temps ? ce qui n'est pas le cas, à l'exception des échantillons 14 et 15, pour les mesures effectuées au laboratoire.

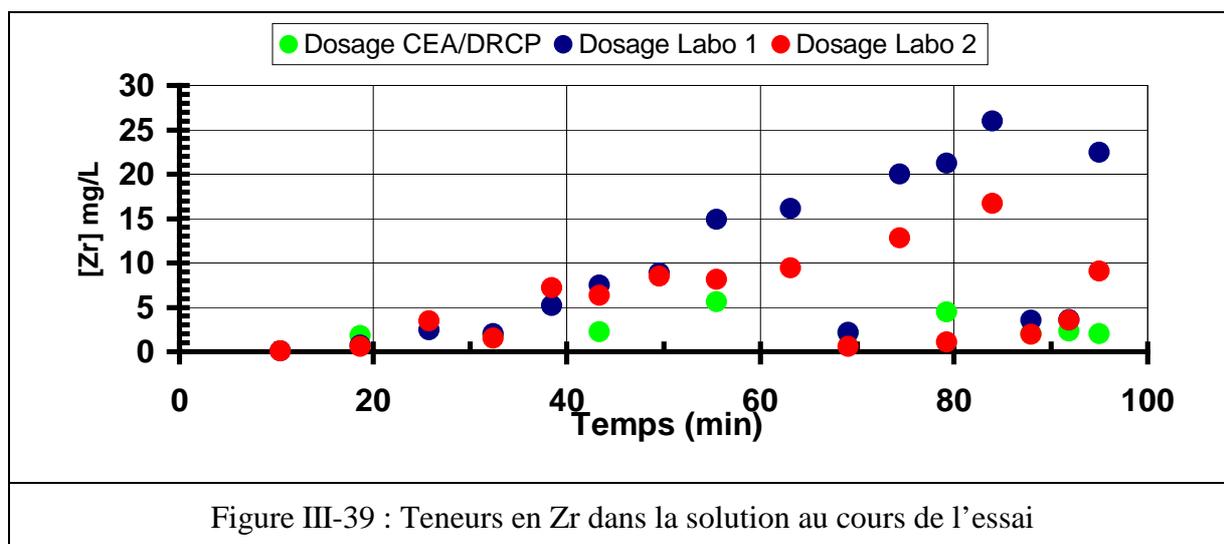


Figure III-39 : Teneurs en Zr dans la solution au cours de l'essai

Quoiqu'il en soit , en prenant la valeur maximum –26 mg/L- obtenue en fin d'essai, sachant que le volume total de solution est d'environ 27 L, on retrouve dans la solution 0.7 g de Zr.

Le CEA/DRCP a mesuré les teneurs en Zr à la fois sur brut mais aussi après avoir filtré la solution (cf. Tableau III-7) : la différence est de presque 1 ordre de grandeur ; c'est ce qui nous a poussé à filtrer les échantillons pour voir si Zr existerait à l'état solide ?

Nous avons pu récupérer de la solution finale un volume de 250 mL, nous l'avons filtré avec des filtres en nitrate de cellulose à 0.22 µm. La masse de poudres obtenue est de 0.24 g. Nous avons envoyé au laboratoire AREVA/SEPA de Bessines ( un filtre vierge et le filtre sur lequel nous avons récupéré la poudre) ; ils ont été mis en solution par fusion alcaline par méthaborate de lithium (NF ISO 14869-2) et les solutions ont été analysées par spectrométrie d'émission plasma ( NF EN ISO 11885) : les résultats ont montré que la teneur en Zr est de 7.53 g/kg de poudre. Donc, la masse de Zr susceptible d'être dans la solution à l'état solide est de 0.19 g.

Ainsi la quantité totale de zirconium récupérée est de 0.7 g + 0.19 g soit 0.89g alors qu'on a introduit  $1.2 \text{ g/L} * 2.75 \text{ L} = 3.3 \text{ g}$  de Zr. On est loin de fermer le bilan !

### ***III - 2 - 4 - Etat des composants du réacteur en fin d'essai***

Au cours de l'essai on a observé que la couleur de la solution était légèrement verdâtre durant l'injection de la charge (cf. Figure III-40) (ce qui peut être du à la nature des tuyaux, à l'intérieur du réacteur, immergés dans la solution, qui sont en cuivre) ; mais nous avons constaté que cette couleur avait viré vers le vert foncé dans les heures qui ont suivi la fin de l'essai.



Figure III-40 : La couleur de la solution

Après la fin de l'essai, quand nous avons démonté la torche avons remarqué la destruction partielle des étages d'injection de la charge, de dilution et d'injection de la solution (cf. Figure III-41).



Figure III-41 : Les pièces en inconel

On peut supposer que lorsque le débit d'injection de la charge a été porté à 4 L/h, l'augmentation de la puissance thermique a entraîné un échauffement excessif de la surface intérieure des pièces en inconel qui est entré en combustion avec l'oxygène à haute température ( $\rightarrow 3000^{\circ}\text{C}$ ) sortant de la torche à plasma ; la destruction de ces pièces nous semble d'origine purement thermique car l'étage de refroidissement ne montre pas de traces de corrosion. La conception de ces 3 étages devra être revue si l'on veut travailler avec des débits supérieurs à 2 L/h.

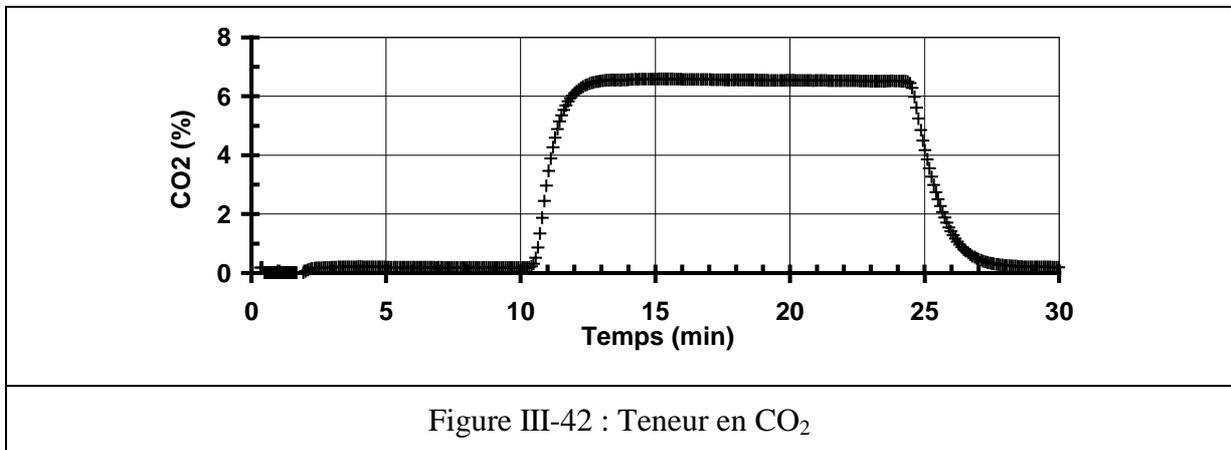
### III - 3 - Incinération de TCE

Les essais se sont poursuivis par l'incinération de TCE avec le même dispositif que celui décrit précédemment.

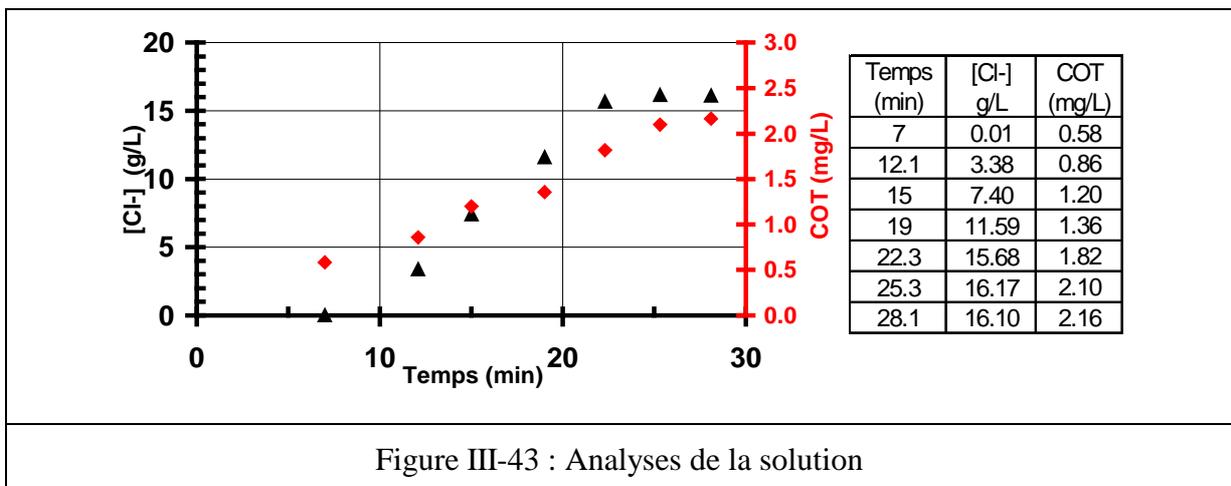
#### III - 3 - 1 - Déroulement de l'essai

Au total nous avons réalisé 4 essais complets avec injection de TCE.

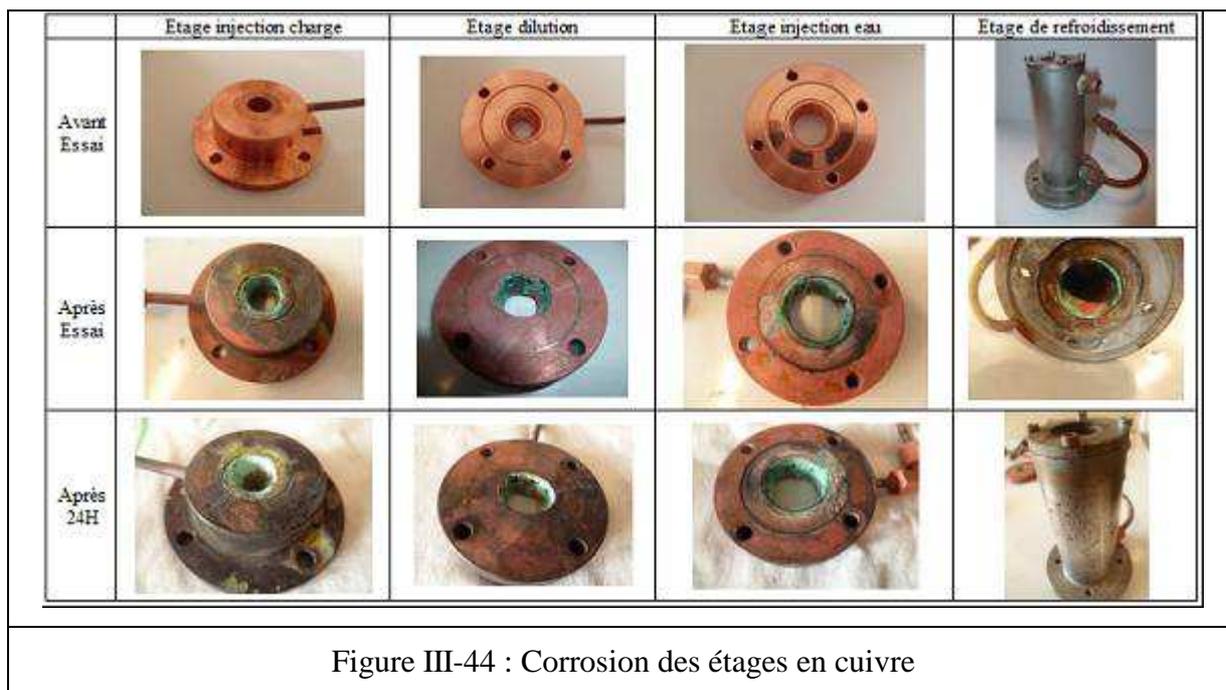
Concernant les 3 premiers essais, ils ont été conduits de la même manière : On charge le tube d'alimentation avec 500 mL de TCE et on injecte cette charge en 15 min soit un débit de l'ordre de 2 L/h. Les essais se sont déroulés dans les conditions habituelles de courant, débits, tension, ... La teneur en CO<sub>2</sub> est très stable pendant l'injection ; elle est de 6.4 % (cf. Figure III-42), ce qui correspond au bilan prévisionnel.



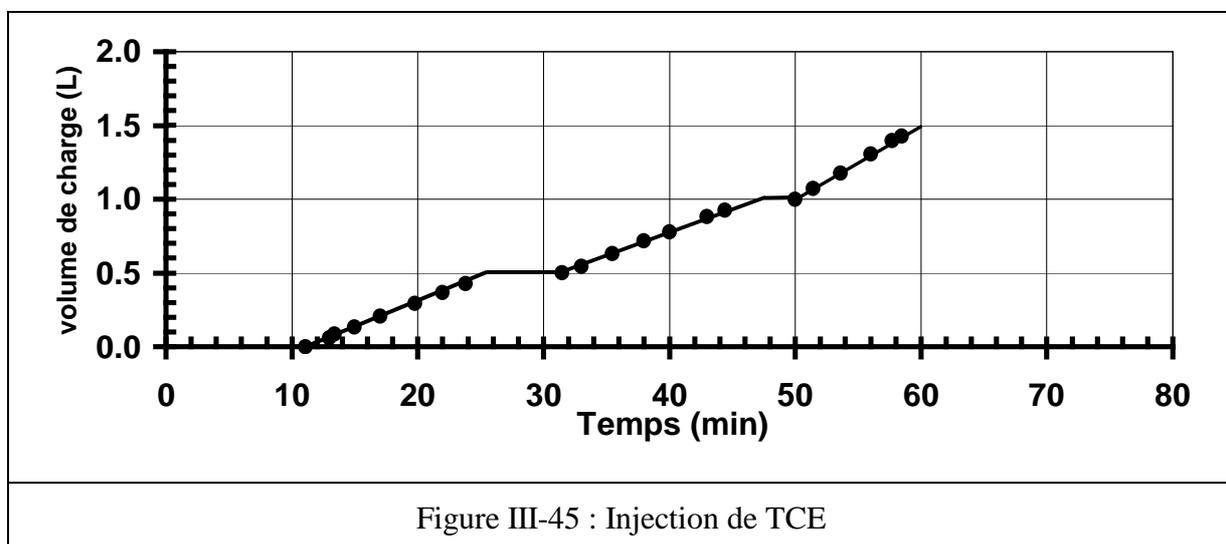
Les analyses des échantillons récupérés de la solution (cf. Figure III-43) ont montré que les taux de destruction de carbone organique sont de l'ordre de 99.97 % et les rendements en chlorures capturé sont de 98.98 %.



Mais, ces essais ont montré une forte corrosion des étages en cuivre et surtout de l'étage d'injection de charge (cf. Figure III-44).



De même que pour les essais de TBP / dodécane, nous avons remplacé pour le quatrième essai, décrit dans ce qui suit, le cuivre par de l'inconel 600 et l'objectif de ce quatrième essai était d'injecter un volume plus élevé de TCE ( plus de 1 L au lieu de 0.5 L ) et d'arriver à un débit de 3 L/h. Donc, après avoir injecté 2 fois 500 mL avec un débit de 2 L/h, nous sommes passés à un débit de 3 L/h à partir du temps  $t = 50$  min (cf. Figure III-45).



L'essai est conduit dans les conditions suivantes : l'intensité est de 150 A, la tension s'établit à  $\sim 270$  V, la puissance électrique consommée est de 40 kW, les pertes à l'anode et à la cathode sont respectivement de 11.5 et 2.2 kW; la puissance effective est donc de 26 kW soit un rendement thermique de 65 %.

La Figure III-46 présente la puissance transférée dans l'étage de refroidissement : ~ 2.6 kW au début et entre les périodes d'injections, ~ 3.2 kW quand le débit d'injection de la charge est de l'ordre de 2 L/h et ~ 3.7 kW quand on passe à un débit de 3 L/h de charge.

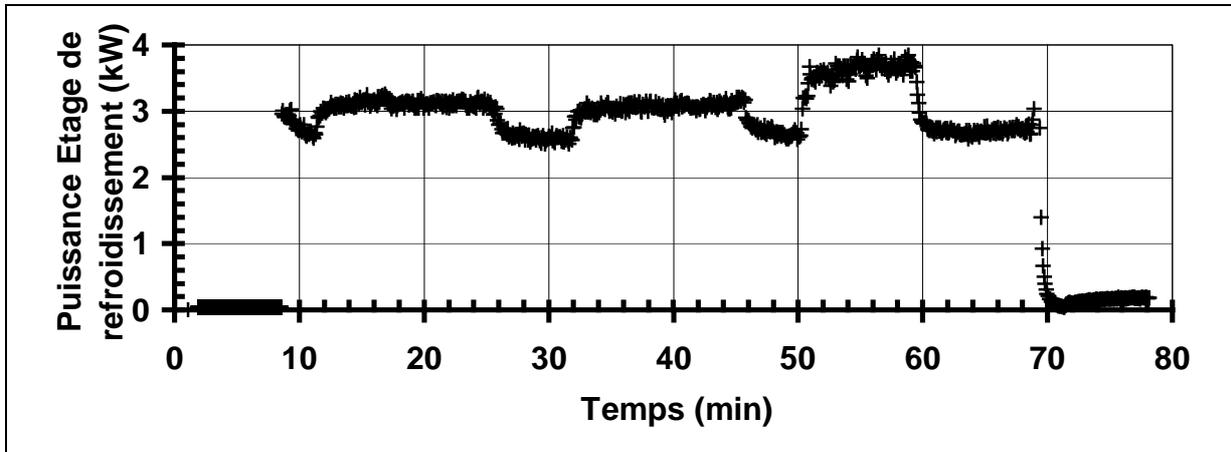


Figure III-46 : Puissance transférée dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai

La puissance transférée dans les parois du réacteur et du condenseur est 5.6 kW au début et entre les périodes d'injections, ~ 7 kW quand le débit d'injection de la charge est de l'ordre de 2 L/h et ~ 7.7 kW quand on passe à un débit de 3 L/h de charge ; (cf. Figure III-47) ; le pic enregistré à la fin de l'essai, quand on vidange le réacteur avant de couper l'arc, est dû aux gaz chauds qui ne sont plus refroidis par la solution. Dans le doigt de gant, la puissance transférée n'est que de ~ 0.1 kW.

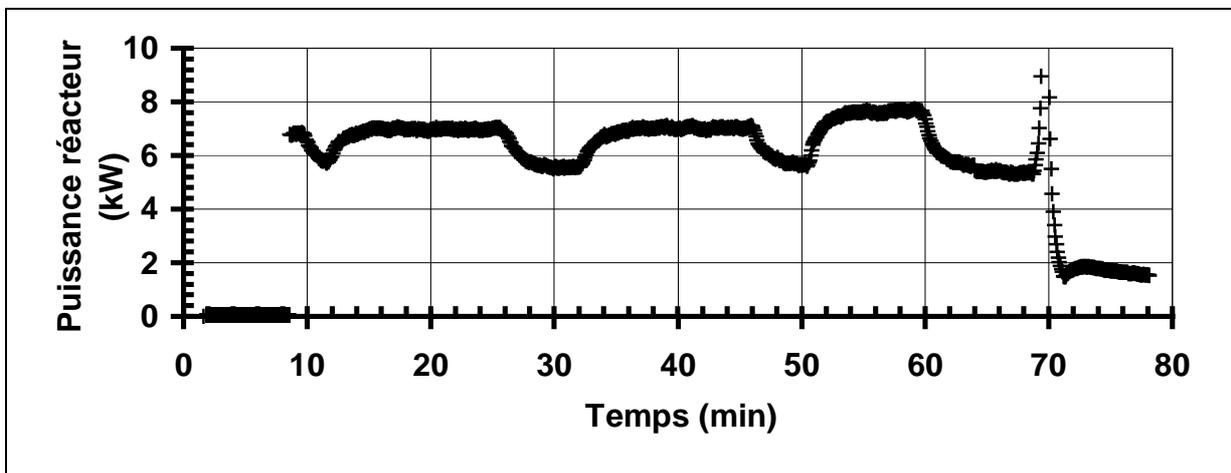


Figure III-47 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans le condenseur

La puissance thermique évacuée vers le circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation (cf. Figure III-48) passe de ~ 28 à environ 32 kW pour un débit de charge de 2 L/h et ~ 34 kW pour un débit de 3 L/h.

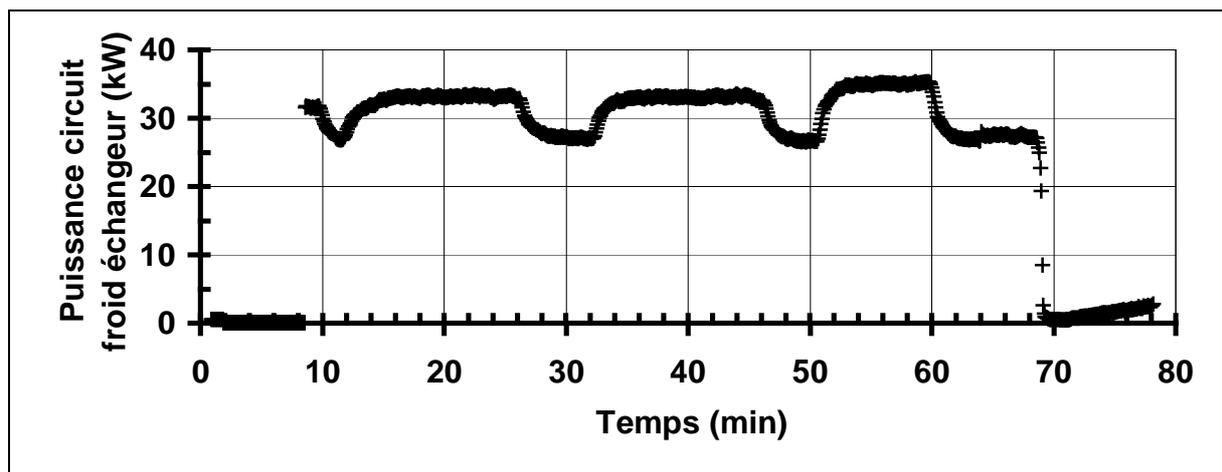


Figure III-48 : Puissance transférée au circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation

Comme l'indique le Tableau III-8, nous pouvons constater d'une part que la puissance transférée dans l'étage de refroidissement est beaucoup plus faible quand la tuyère est en inconel, d'autre part, que nous retrouvons quasiment la puissance thermique due à la combustion du TCE qui est estimée être de l'ordre de 3 kW pour un débit de 1 L/h ( cf. II - 4 - 1 - 2 - 2 - ).

	Etages en cuivre		Etages en inconel	
	2 L/h	2 L/h	2 L/h	3 L/h
Puissance transférée dans l'étage de refroidissement	+ 2 kW	+ 0.6 kW	+ 1.1 kW	
Puissance transférée dans le réacteur	+ 1.5 kW	+ 1.4 kW	+2.1 kW	
Puissance transférée dans la boucle de recirculation	+ 3 kW	+ 4 kW	+ 6 kW	

Tableau III-8 : Augmentation de la puissance transférée au cours de l'injection de TCE

La température de l'eau au fond du réacteur se stabilise aux environs de 36°C (cf. Figure III-49) pour un débit de 2 L/h et monte à 38°C quand on passe à un débit de 3 L/h alors que la température de la phase gazeuse en sortie du doigt de gant se stabilise autour de 20°C tout au long de l'essai.

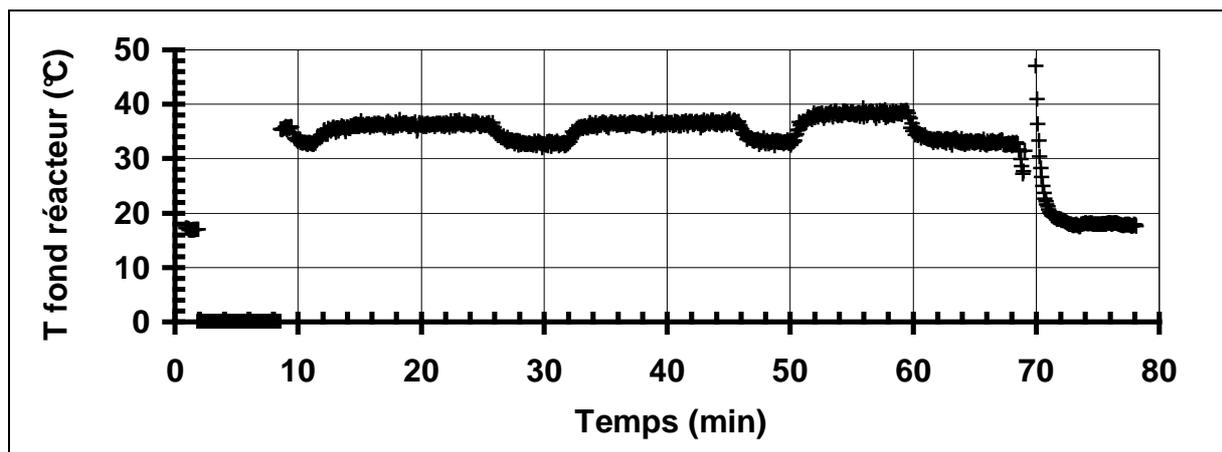
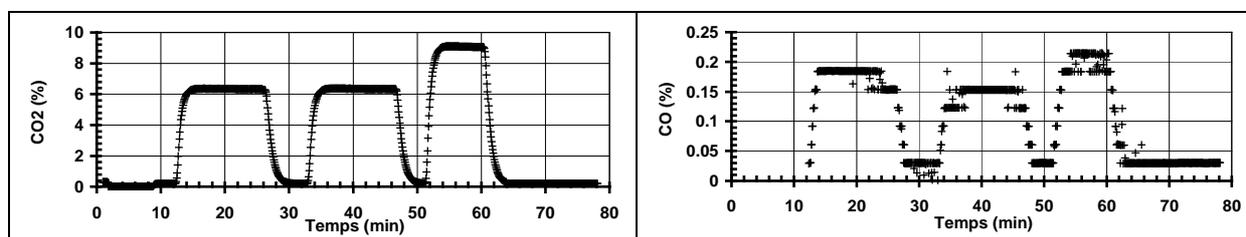


Figure III-49 : La température dans le fond du réacteur au cours de l'essai

Durant l'injection de la charge, la teneur en  $\text{CO}_2$  reste sensiblement constante pour chaque période d'injection (cf. Figure III-50). Il faut noter aussi qu'après chaque période nous attendons que le niveau de  $\text{CO}_2$  revienne à la valeur initiale. On est donc à 6.3 % de  $\text{CO}_2$  lorsque le débit est de 2 L/h et à 9.1 % lorsque le débit passe à 3 L/h, ce qui correspond au bilan prévisionnel (cf. II - 4 - 1 - 2 - 1 - ).

Concernant la teneur en  $\text{CO}$ , elle ne dépasse pas 0.2 %. On peut en déduire l'efficacité de combustion, définie par  $[\text{CO}_2]/([\text{CO}_2] + [\text{CO}])$ , quand le débit de TCE est de 3 L/h, soit  $9.1 / 9.3 = 97.8 \%$ .

Figure III-50 : Teneurs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  au cours de l'essai

Au début de l'essai nous avons introduit dans le réacteur 17 L d'eau ainsi que 10.7 L dans la boucle de recirculation ; on a injecté aussi 1.5 L de charge qui ont consommé  $\sim 0.3$  L d'eau au détriment du volume de la solution (cf. II - 4 - 1 - 2 - 1 - ). On devrait donc avoir récupéré 27.4 L de solution.

Or on a récupéré :

23 L dans le réacteur et la boucle de recirculation

3,65 L dans les prélèvements

0.1 L dans le cyclone.

soit au total  $\sim 26.7$  L.

Pour cet essai, l'écart entre quantité de solution devant être récupérée et quantité effectivement récupérée est moins important que dans la majorité des autres essais.

## III - 3 - 2 - Analyses de la solution

## III - 3 - 2 - 1 - Bilan COT

Il est présenté sur la Figure III-51.

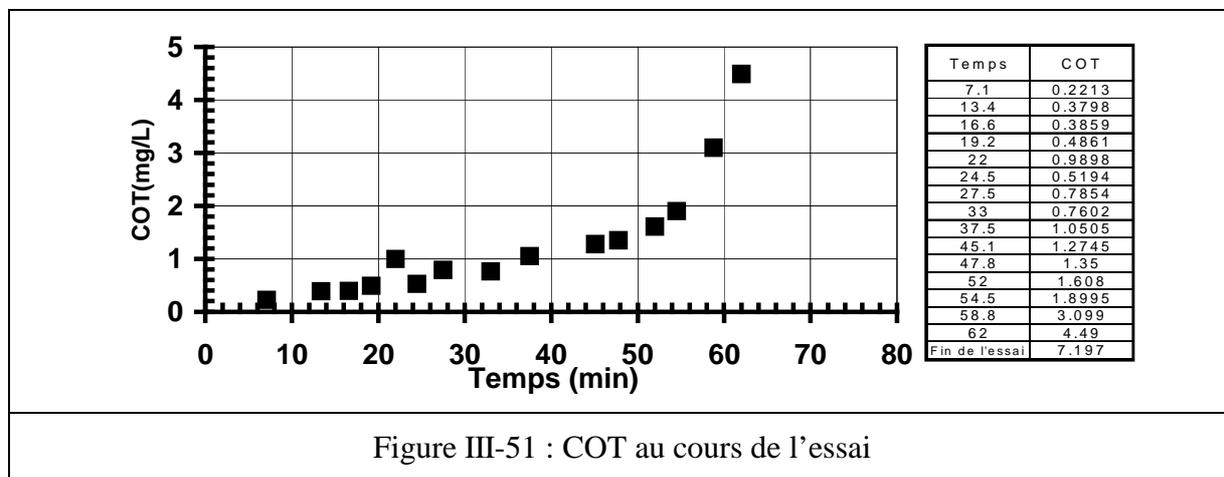


Figure III-51 : COT au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon récupéré à la fin de l'essai, on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution à  $7.197 \text{ mg/L} \times 23 \text{ L} = 165.5 \text{ mg}$ ; auquel il faut ajouter le COT extrait dans les échantillons de  $0.2 \text{ mL}$  préalablement prélevés, soit  $3.8 \text{ mg}$  et donc un total de  $169.3 \text{ mg}$ .

Alors que la masse de COT introduit est de  $267 \text{ g/L} \times 1.5 \text{ L} = 400.5 \text{ g}$ .

Nous pouvons donc en déduire un taux de destruction du carbone organique de  $99.96 \%$  (aux incertitudes de mesure près !).

## III - 3 - 2 - 2 - Bilan chlore

La teneur en chlorures est mesurée à l'aide d'un test en cuve Lange LCK 311 et les résultats sont présentés sur la Figure III-52.

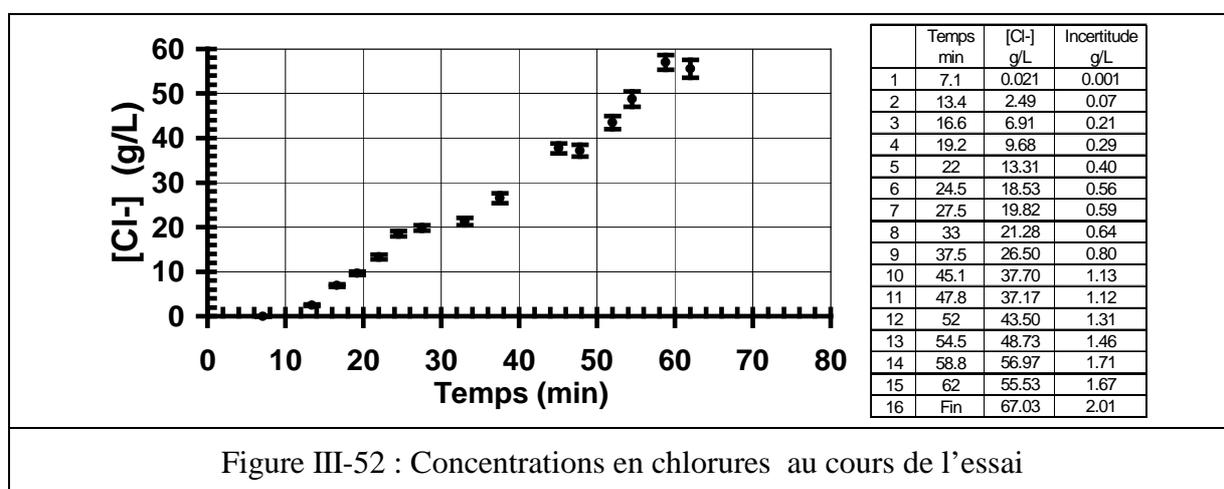


Figure III-52 : Concentrations en chlorures au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 16 (récupéré à la fin de l'essai), on peut estimer la quantité de chlorures contenue dans la solution à  $67.03\text{g/L} * 23\text{ L} = 1542\text{ g}$ ; auquel il faut ajouter les chlorures extraits dans les échantillons préalablement prélevés soit:  $398.14\text{ g/L} * 0.2\text{ L} = 79.6\text{ g}$  et donc un total de  $1622 \pm 48\text{ g}$ .

Alors que la masse de chlore introduit est de  $1185\text{ g/L} * 1.5\text{ L} = 1777\text{ g}$ ; on peut donc en déduire un rendement en chlore capturé de :  $1622 / 1777 = 91.3 \pm 2.7\%$ ; ce qui est peu cohérent avec un taux de destruction du COT de 100 % et surtout avec les rendements en chlore capturé pour les essais précédents qui étaient de  $\sim 99\%$ .

#### *III - 3 - 2 - 3 - Taux de destruction du TCE*

Nous avons confié, au service de pharmacologie, toxicologie et pharmacovigilance du CHU de Limoges, deux échantillons de fin d'essai pour la recherche de substances toxiques dans notre solution.

L'analyse comporte la recherche et/ou le dosage des produits suivants : acétate d'éthyle, acétate de butyle, acétone, benzène, butane, butanol, chloroforme, cyclohexane, dichloroéthane, dichlorométhane, diéthyle oxyde, disulfure de carbone, éthanol, heptane, hexane, isopropanol, méthanol, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, pentane, pinène, tétrachloroéthylène, tétrachlorure de carbone, toluène, trichloroéthane, trichloroéthanol, TCE, xylènes (o, m, p).

L'analyse a été effectuée en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS Shimadzu QP2010 – Headspace Perkin Elmer TurboMatrix 40 – colonne Restek Rxi-624 Sil MS) :

- Un screening GC-MS n'a retrouvé aucun composé organique volatil
- Une analyse spécifique n'a retrouvé aucun hydrocarbure chloré.

La limite de détection étant de  $5\text{ }\mu\text{g/L}$ , l'échantillon analysé ayant été dilué 10 fois pour satisfaire la teneur en chlore du protocole d'analyse, on en déduit que la quantité de TCE contenue dans l'échantillon est inférieure à  $5\text{ }\mu\text{g/L} * 10$  et sachant que l'on a récupéré 27 L de solution, la quantité de TCE résiduelle est inférieure à  $5 * 10 * 27$  soit  $13.5 * 10^4\text{ g}$ . Alors que l'on a introduit 1.5 L de TCE soit  $1463\text{ g/L} * 1.5 = 2194.5\text{ g}$ .

***En conséquence le taux de destruction du TCE est supérieur à  $(2194.5 - 13.5 * 10^4) / 2194.5$  soit 0.999999 soit 6 neufs.***

Mais ces analyses montrent aussi qu'il n'y a aucun co-produit toxique dans la solution.

### III - 4 - Incinération d'une huile PFPE

Compte tenu du pouvoir de corrosion du fluor tous les étages, y compris l'étage d'injection de la charge, sont en inconel ; mais les tubes d'amener de la charge, de l'oxygène dans l'étage de dilution, de la solution recyclée et de l'eau pour l'étage de refroidissement sont en cuivre ; le corps de l'étage de refroidissement est en acier inoxydable.

#### III - 4 - 1 - Déroulement d'un essai typique

La configuration du dispositif expérimental (cf. Figure III-53) est identique à celle des essais précédents avec les débits des gaz habituels.

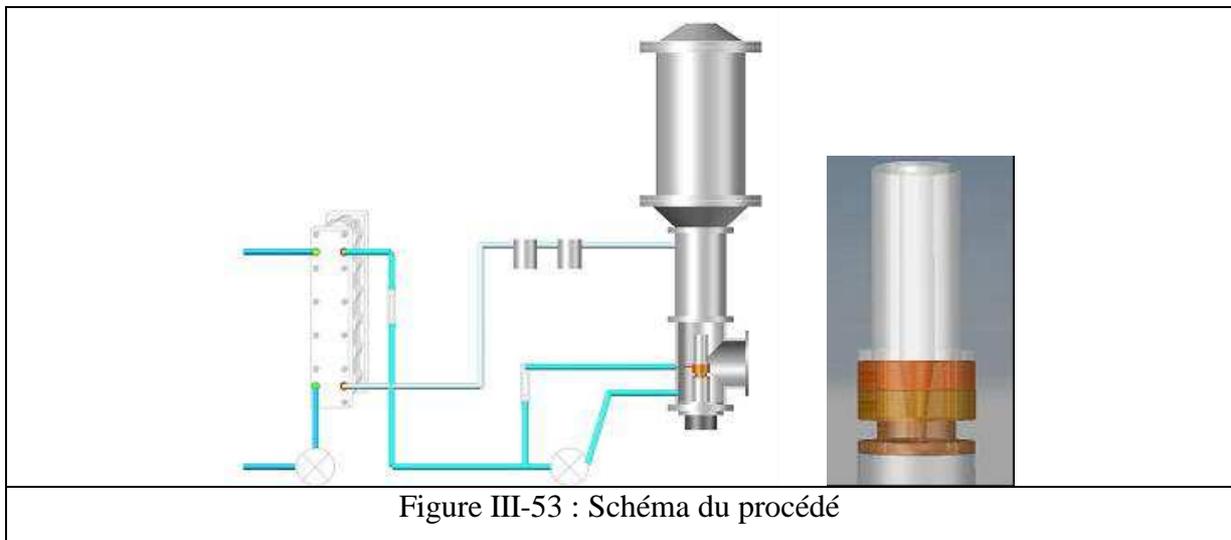


Figure III-53 : Schéma du procédé

L'arc est amorcé au temps  $t = 1.8$  min, il sera éteint au temps  $t = 35.2$  min.

L'essai est conduit dans les conditions suivantes : l'intensité est de 202 A, la tension s'établit à  $\sim 250$  V, la puissance électrique consommée est de 50.5 kW, les pertes à l'anode et à la cathode sont respectivement de 16.3 et 3.15 kW; La puissance effective est donc de 31 kW (cf. Figure III-54), soit un rendement thermique de 61 %.

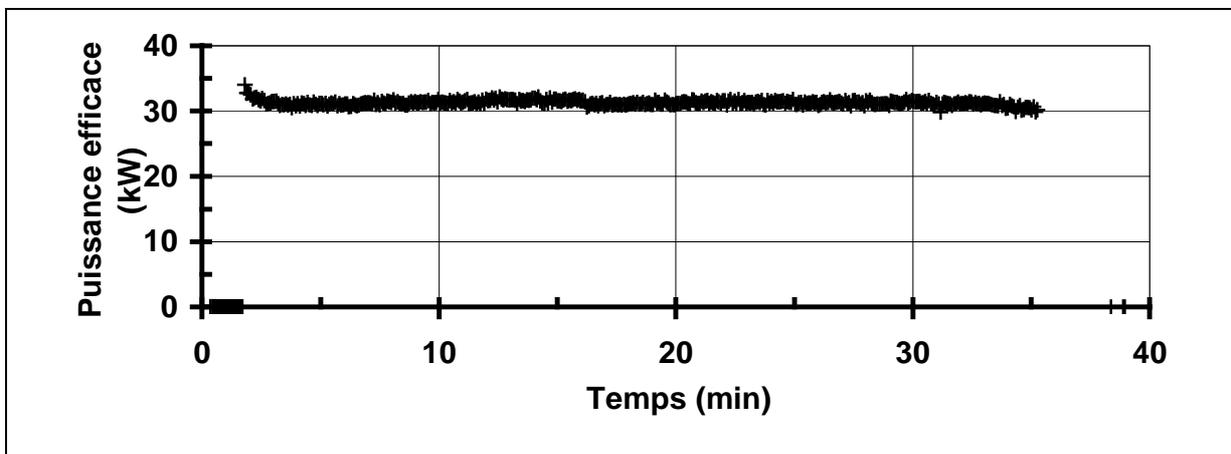


Figure III-54 : Puissance effective de la torche au cours de l'essai

On charge le tube d'alimentation et on débute l'injection de la charge au temps  $t = 11.3$  min ; elle sera arrêtée au temps  $t = 22.7$  min (cf. Figure III-55).

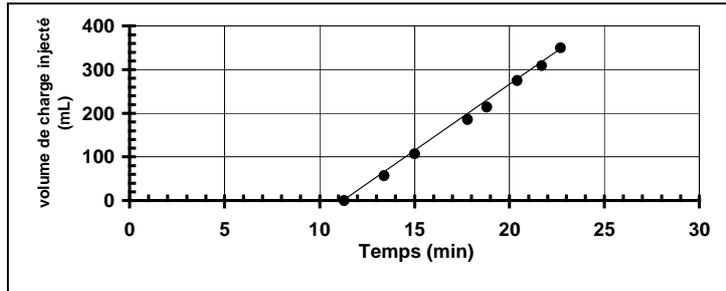


Figure III-55 : Injection de la charge

On aura ainsi injecté 350 mL en 11.4 min donc avec un débit de 1.84 L/h.

La Figure III-56 présente la puissance transférée dans l'étage de refroidissement : 3 kW sans injection de charge et 3.2 kW quand on introduit la charge au temps 11 min.

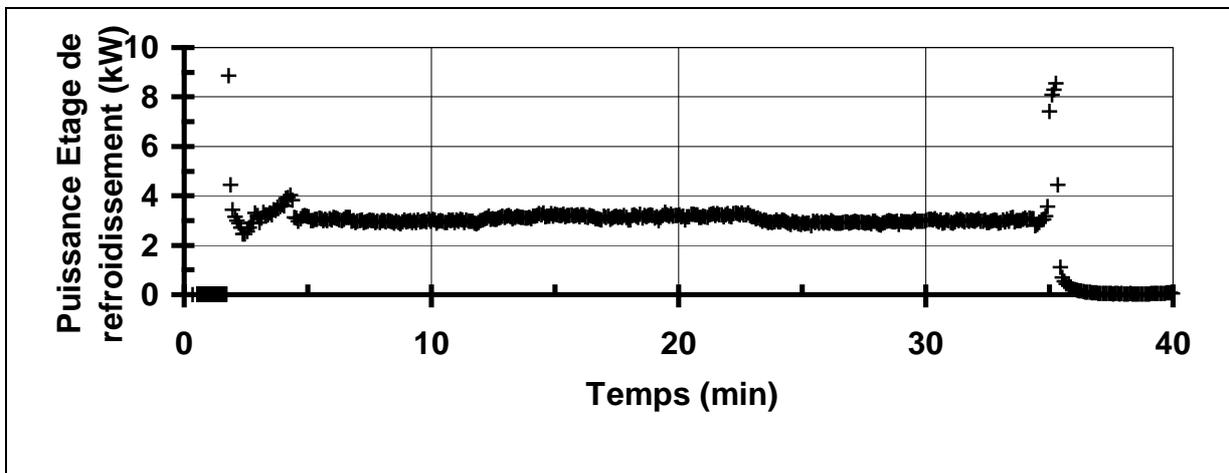


Figure III-56 : Puissance dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai

On remarque, conformément à ce qui était prévu (cf. II - 4 - 1 - 3 - 2 - ), que l'introduction de la charge ne modifie pas de façon significative les transferts thermiques ni dans l'étage de refroidissement, ni vers les parois du réacteur et du condenseur. Il est clair que la puissance thermique apportée par la combustion de la charge est difficile à observer, étant donné qu'elle est de 8.6 kW pour cet essai alors que la puissance électrique est de 50 kW. Ceci étant, la puissance totale transférée passe de 41 kW à 48.5 kW durant la période d'injection (cf. Figure III-57).

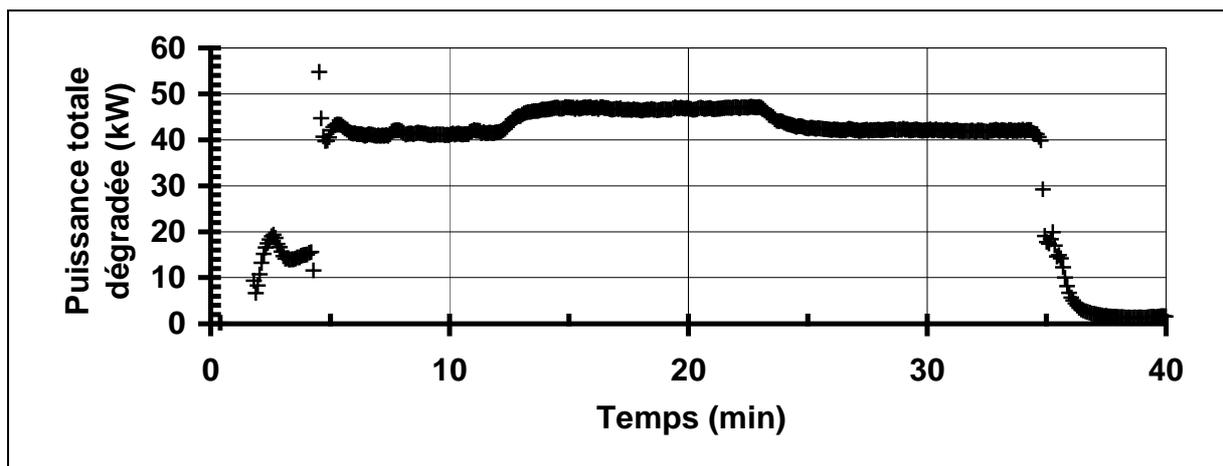


Figure III-57 : Puissance totale transférée

La température de l'eau au fond du réacteur passe de 36 à 38°C quand on introduit la charge (cf. Figure III-58). Celle en sortie du condenseur (cf. Figure III-59) est ~ 22°C.

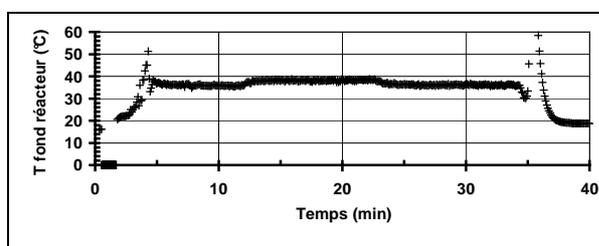


Figure III-58 : La température dans le fond du réacteur

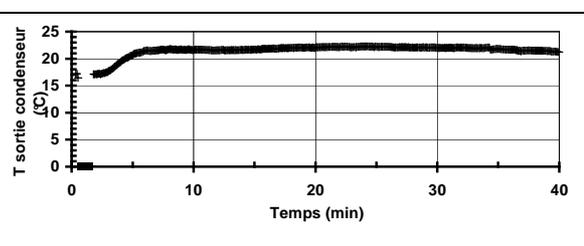


Figure III-59 : La température à la sortie du condenseur

Il est clair que l'augmentation de température en absence d'eau dans le réacteur au début et à la fin de l'essai n'est pas observée à la sortie du condenseur ce qui prouve son bon fonctionnement.

Durant l'injection de la charge, la teneur en CO<sub>2</sub> reste sensiblement constante (cf. Figure III-60) soit 7.62 % ce qui est cohérent avec le bilan matière prévisionnel. La teneur en CO ne dépasse pas 0.3 % (cf. Figure III-61). On peut en déduire l'efficacité de combustion, définie par  $[CO_2]/([CO_2] + [CO])$ , soit  $7.62 / 7.82 = 97.4 \%$ .

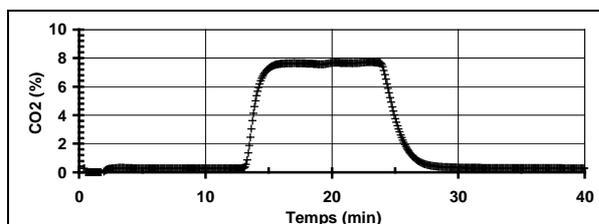
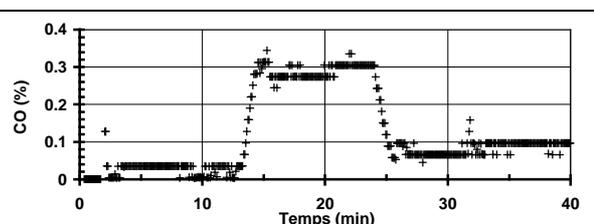
Figure III-60 : Teneur en CO<sub>2</sub> au cours de l'essai

Figure III-61 : Teneur en CO au cours de l'essai

Au début de l'essai on a introduit dans le réacteur 16.5 L d'eau ainsi que 9.5 L dans la boucle de recirculation ; on devrait avoir consommé  $0.35 * 0.592 = 0.2$  L de solution ; on devrait donc avoir récupéré 25.7 L de solution.

A la fin de l'essai, on a récupéré : 24 L dans le réacteur et la boucle de recirculation, 1.5 L dans les prélèvements et 0.1 L dans le cyclone. Donc au total ~ 25.6 L : Le bilan d'eau serait sensiblement équilibré.

### III - 4 - 2 - Analyses de la solution

#### III - 4 - 2 - 1 - Bilan COT

Les valeurs dans les différents échantillons sont indiquées sur la Figure III-62.

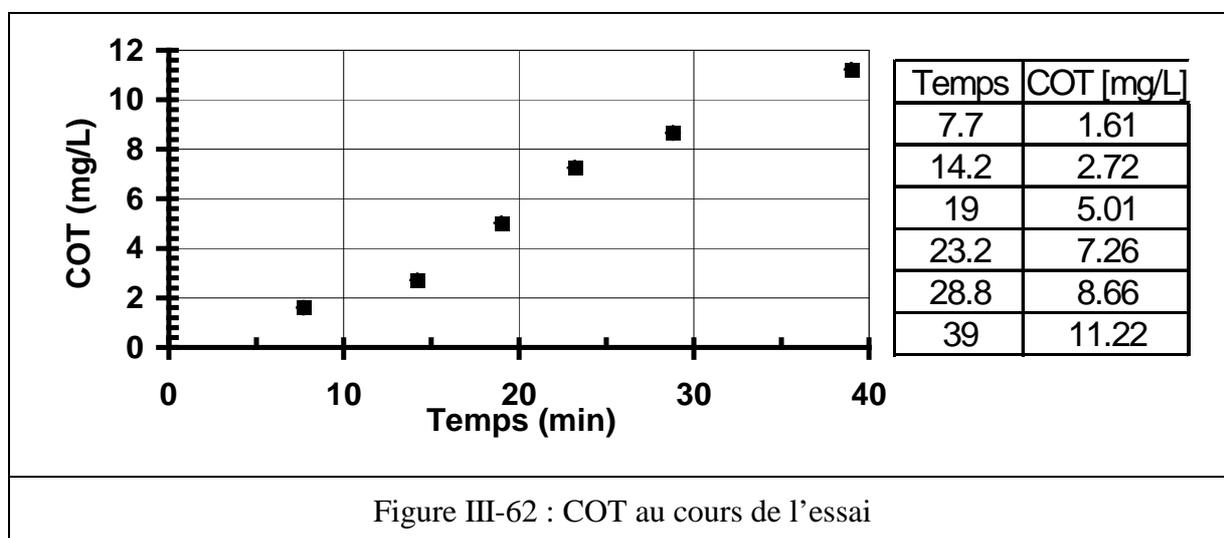


Figure III-62 : COT au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 6 ( récupéré à la fin de l'essai), soit 11.218 mg/L, et du volume de solution récupérée ~ 24 L, on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution à 269.2 mg; auquel il faut ajouter le COT extrait dans les échantillons préalablement prélevés soit:  $(3.22+2.71+5.01+7.26+8.66)$  mg/L \* 0.2 L= 5.37 mg et donc un total de 274.6 mg.

Alors que la masse de COT introduit est de  $0.35 \text{ L} * 375.6 \text{ g/L} = 131.5 \text{ g}$ . On peut donc en déduire un taux de destruction du carbone organique de :  $(131.5 - 0.275) / 131.5$  ; soit 99.8 % (aux incertitudes de mesure près).

#### III - 4 - 2 - 2 - Bilan fluor

Les résultats des mesures des concentrations de la solution en fluorures par la méthode du test en cuve Lange sont présentés dans la Figure III-63.

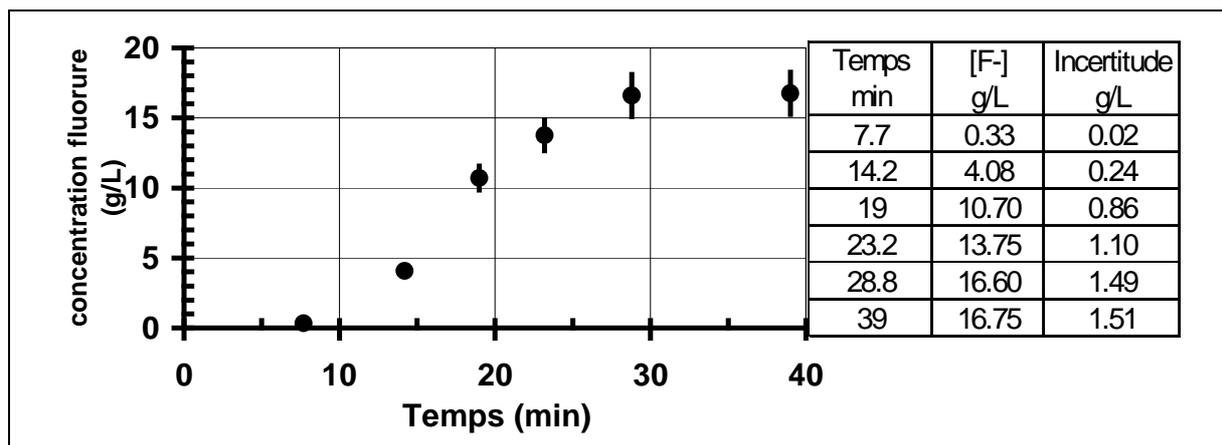


Figure III-63 : Concentration en fluorures dans la solution au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 6 (récupéré à la fin de l'essai), soit 16.75 g/L, et du volume de solution récupérée – soit ~ 24. L, on peut estimer la quantité de fluor contenu dans la solution à 402 g ; auquel il faut ajouter le fluor extrait dans les échantillons préalablement prélevés:  $(0.328 + 4.08 + 10.7 + 13.75 + 16.6) \cdot 0.2 = 9.1$  g, donc un total de  $411.1 \pm 38.76$  g de fluor.

Alors que la masse de fluor introduit est de  $0.35 \text{ L} \cdot 1248.3 \text{ g/L} = 436.9 \text{ g}$

Nous pouvons donc déduire un rendement de fluor capturé de :  $411.1/436.9 = 94.1 \pm 8.8 \%$ .

Compte tenu des dilutions nécessaires pour cette méthode ( 20 000 fois pour le dernier échantillon) qui introduisent une incertitude relative de l'ordre de 10 %, nous avons cherché à recouper ce résultat ; nous avons procédé à un dosage acide-base classique des échantillons, prélevés pendant l'injection de la charge, en utilisant de la soude 0.02 M, les échantillons étant dilués 5 ou 20 fois ; pour chaque échantillon nous avons tracé la courbe de pH en fonction du volume de soude introduit, lissé la courbe par un polynôme de degré 3, calculé la pente de la courbe et déduit l'abscisse du point d'équivalence de l'abscisse du point d'inflexion de la courbe.

Les résultats sont portés dans le Tableau III-9.

Temps (min)	Concentration en ion $\text{H}^+$ /L	[F <sup>-</sup> ] g/L
7.7	0.018	0.342
14.2	0.235	4.465
19	0.494	9.386
23.2	0.671	12.749
28.8	0.906	17.214
39	0.933	17.727

Tableau III-9 : Concentrations en ions  $\text{H}^+$  / L et fluorures dans la solution

On obtient ainsi, un total de  $425.49 + 8.83 = 434.3 \text{ g}$  ce qui donne un rendement en fluor capturé de 99.4 %.

Il ne faut cependant pas oublier que nous n'avons aucune certitude concernant la composition élémentaire exacte du PFPE : celle que nous utilisons ne résulte que d'un calcul fondé sur des hypothèses discutables.

**III - 4 - 3 - Etat des composants du réacteur en fin d'essai**

La Figure III-44 met en évidence l'état des étages en inconel 600. S'il y a corrosion elle est apparemment nettement moindre que lorsqu'ils étaient en cuivre. Il ne subsiste que la corrosion des tuyaux d'alimentation des étages qui eux sont toujours en cuivre.

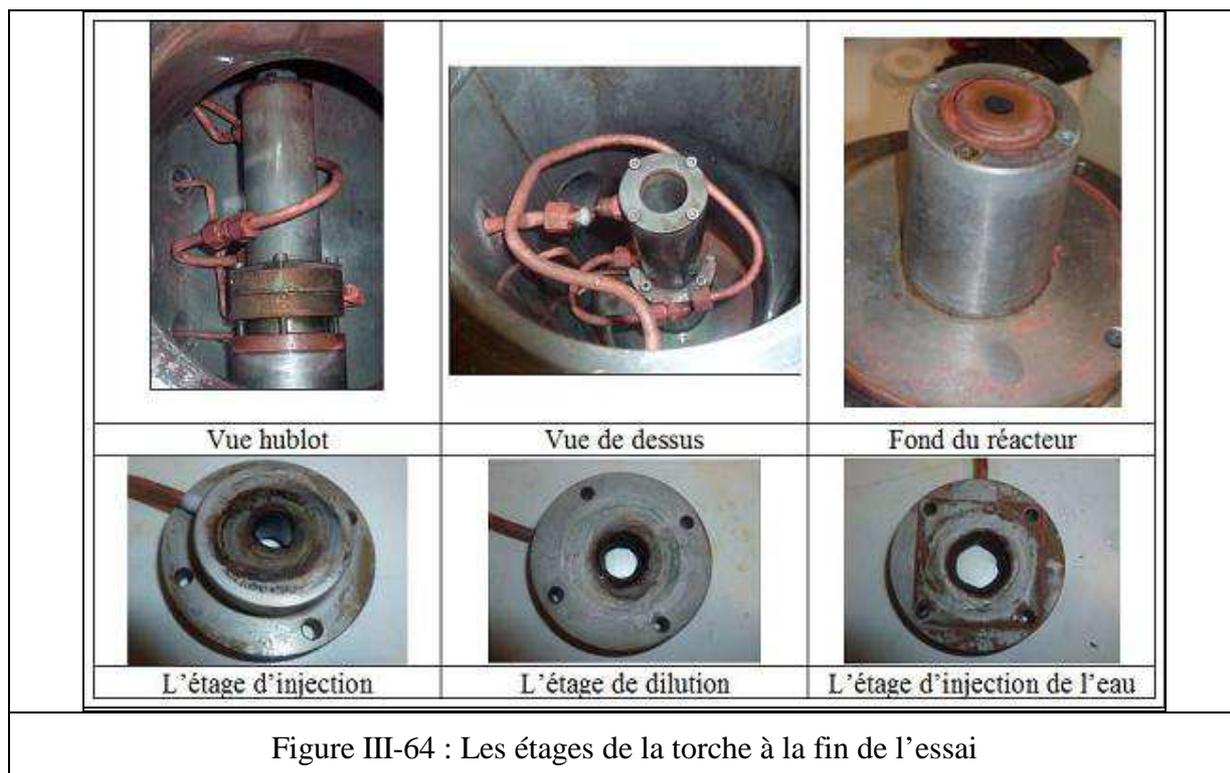


Figure III-64 : Les étages de la torche à la fin de l'essai

**III - 4 - 4 - Bilan des essais PFPE**

Le Tableau III-10 regroupe tous les résultats des essais d'incinération de l'huile PFPE.

	Volume de charge injecté (mL)	Débit d'injection (L/h)	COT		Rendement en fluorures	
			Résiduel (mg)	Taux de destruction	Méthode Dr. Lange	Dosage acide/base
Essai n°1	266	0.44	372	99.7	99.9	99.9
Essai n°2	800	0.8	228	99.9	96.1	
Essai n°3	350	1.84	275	99.8	94.1	99.4

Tableau III-10 : Bilan des essais d'incinération d'une huile PFPE

### III - 5 - Incinération de PFPE et TCE avec neutralisation

#### III - 5 - 1 - PFPE

Nous décrivons ici un essai d'incinération de PFPE avec neutralisation de la solution.

##### III - 5 - 1 - 1 - Bilan matière prévisionnel

Le carbonate de potassium réagit avec l'acide fluorhydrique selon la réaction suivante :  $2 K^+_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} + 2 HF_{(g)} \rightarrow 2 KF_{(aq)} + CO_2_{(g)} + H_2O_{(l)}$

A 1 L de solution de carbonate de potassium à 450 g/L correspondent  $1 * 450 / 138.2 = 3.256$  moles de  $K_2CO_3$  de masse molaire 138.2 g/mole et donc 6.51 moles de K susceptibles de neutraliser 6.51 moles de  $F^-$  provenant de la destruction de  $6.51/4.2 = 1.55$  pseudo-moles de  $C_2O_{1.1}F_{4.2}$  contenues dans  $1 / 15.65 * 1.55 = 0.094$  L de PFPE.

Afin que la solution reste légèrement basique, nous n'introduisons que  $V_{PFPE} = 0.088$  L, au lieu de 0.094 L de PFPE pour  $V_{K_2CO_3} = 1$  L de solution de  $K_2CO_3$  à 450 g/L.

Si le débit de PFPE était constant, à raison de 88 mL en 10 min soit 0.528 L/h, hors des phases d'injection de la solution de  $K_2CO_3$ , on peut synthétiser le bilan matière tel que présenté sur le Tableau III-11.

	débits	unité	nb de moles / h		nb d'atomes / h		nb de moles / h		nb d'atomes / h		nb de moles / h
Ar cathode	40	NL/min	107,1	Ar	125,8	Ar	125,8	Ar	125,8	Ar	125,8
O2 anode	180	NL/min	481,8	O	1631,0	O2	582,4	O	1631,0	O2	582,4
Ar injection	7	NL/min	18,7	H	897,6	CO2	17,4	H	897,6	CO2	17,4
O2 dilution	40	NL/min	107,1	F	34,9	HF	34,9	Cl	34,9	total	725,6
eau	8	L/h	444,4	C	17,4	H2O	431,4	C	17,4		
fomblin	0,528	L/h	8,7								
										en fraction molaire (en %)	
									Ar		17,3
									O2		80,3
									CO2		2,4

Tableau III-11 : Bilan matière prévisionnel

Dans les minutes qui suivront l'injection de 1 L de solution de  $K_2CO_3$ , 3.256 moles de  $CO_2$  seront progressivement libérées par la réaction de neutralisation ; mais en combien de temps ?

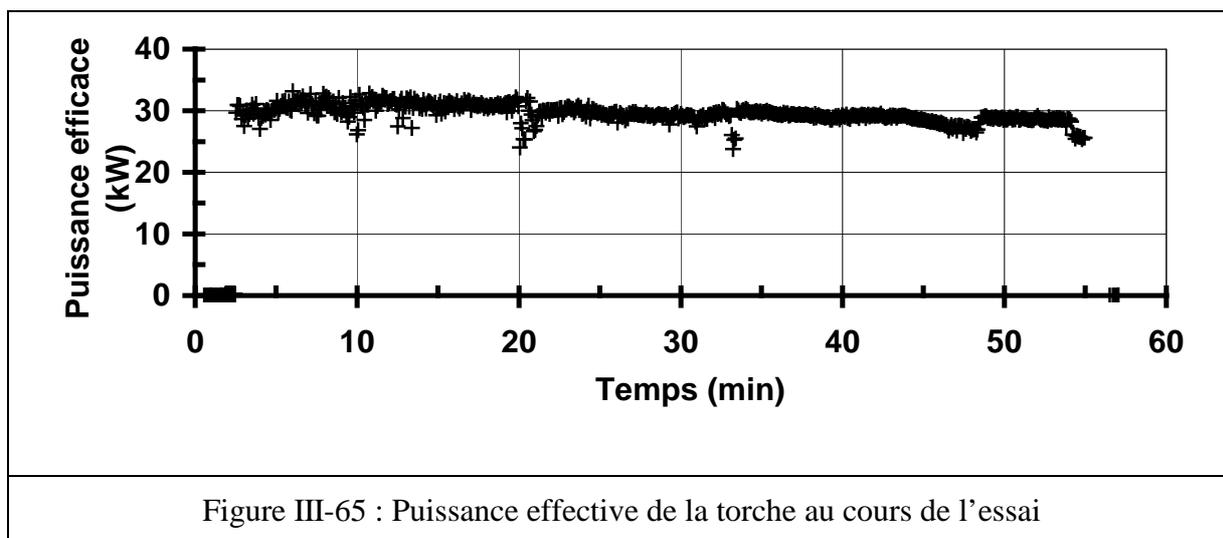
##### III - 5 - 1 - 2 - Déroulement de l'essai

Les débits de gaz sont les mêmes que lors des essais précédents, le débit de la solution dans l'étage de réinjection est d'~ 8 L/h.

L'arc est amorcé au temps  $t = 2$  min, il sera éteint au temps  $t = 55$  min.

L'essai est conduit dans les conditions suivantes : l'intensité est de 199 A, la tension s'établit à ~ 240 V, la puissance électrique consommée est de 48 kW, les pertes à l'anode et à la

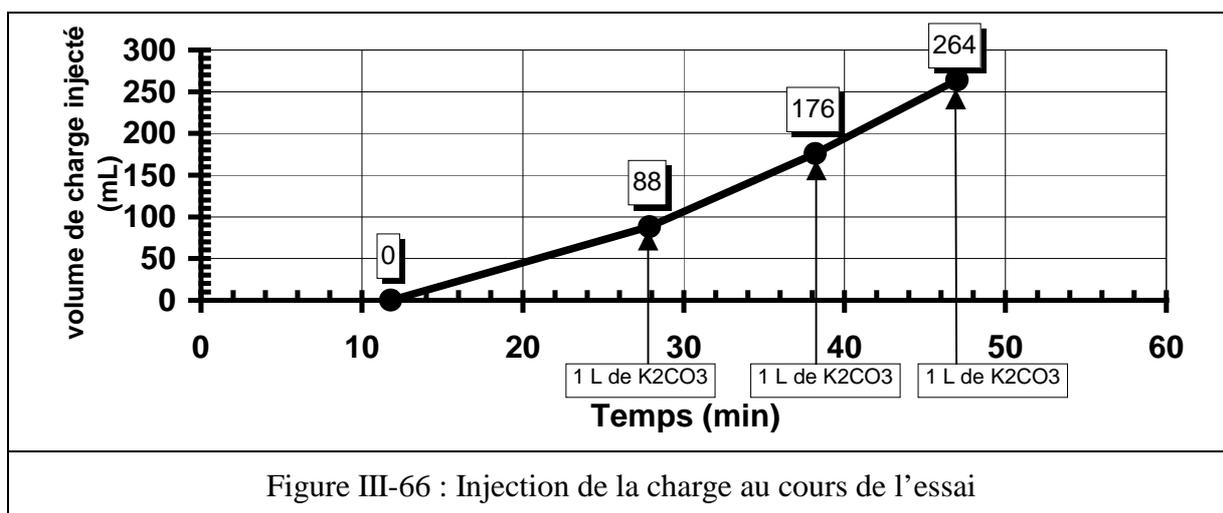
cathode sont respectivement de 15.5 et 3 kW; la puissance effective (cf. Figure III-65) est donc de 29.5 kW soit un rendement thermique de 61 %.



On charge le tube d'alimentation et on débute l'injection de la charge au temps  $t = 11.8$  min (cf. Figure III-66) ; on commence par injecter 88 mL de charge. Quand on a injecté ce volume, on injecte 1 litre de la solution de carbonate de potassium de concentration 450 g/L. L'opération est répétée avec succès 2 fois.

On a arrêté la pompe au temps  $t = 47$  min ; on a ainsi injecté 264 mL de PFPE et 3 L de  $K_2CO_3$ .

Pour les premiers 88 mL de charge, le débit était de 0.32 L/h, il fut ensuite de 0.51 L/h et à la fin de l'essai de 0.6 L/h.



La Figure III-67 présente la puissance transférée dans l'étage de refroidissement :  $\sim 2.7$  kW sans injection de charge et  $\sim 2.8$  kW quand on introduit la charge au temps  $t = 11.8$  min.

La puissance transférée dans les parois du réacteur et du condenseur passe d'un peu moins de 6 à 6.5 kW (cf. Figure III-68); dans le doigt de gant elle n'est que de  $\sim 0.1$  kW.

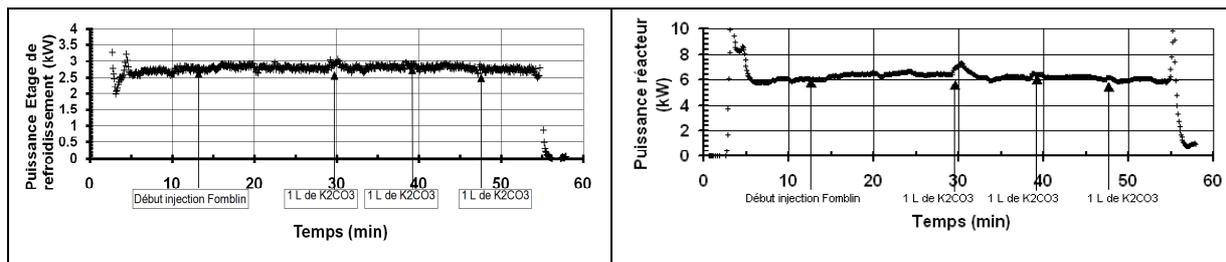


Figure III-67 : Puissance dans l'étage de refroidissement

Figure III-68 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans le condenseur

La puissance thermique évacuée vers le circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation est de 32 kW (cf. Figure III-69). Les 3 chutes de puissance observables sur la courbe sont expliquées par le fait que la boucle est arrêtée au moment de l'injection de  $K_2CO_3$ .

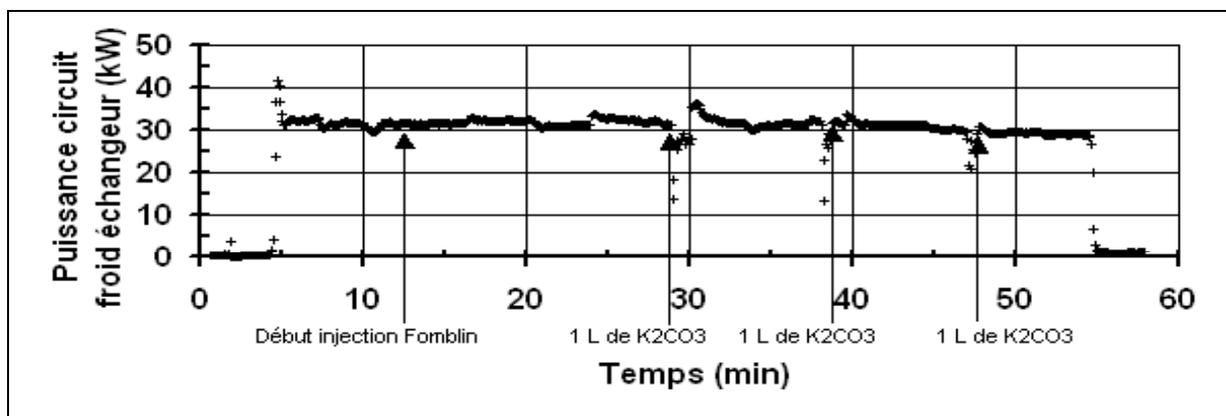


Figure III-69 : Puissance transférée dans la boucle de recirculation au cours de l'essai

La température de l'eau au fond du réacteur se stabilise aux environs de 35 °C (cf. Figure III-70) alors que la température de la phase gazeuse en sortie du doigt de gant se stabilise autour de 19°C.

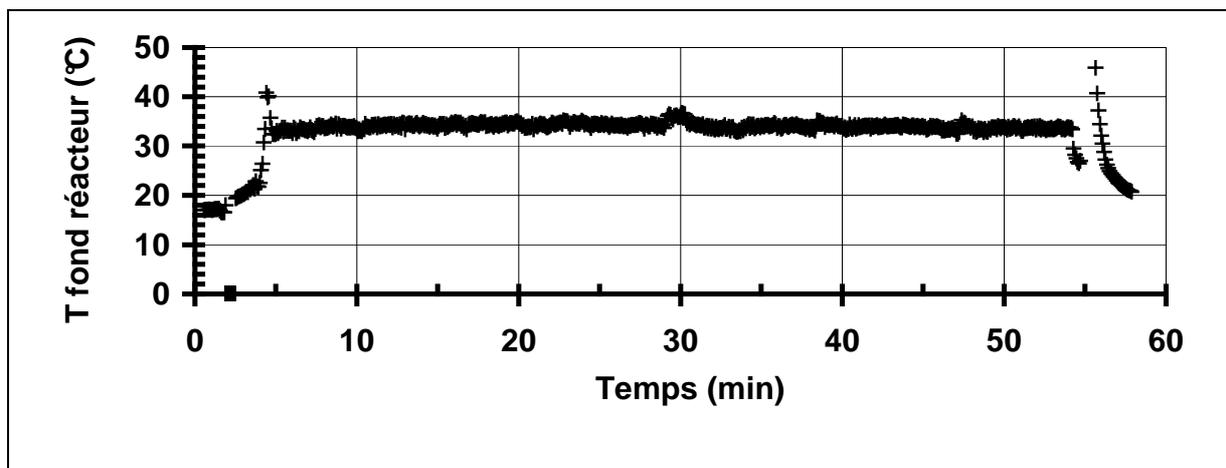


Figure III-70 : La température dans le fond du réacteur au cours de l'essai

Entre  $t = 11.8$  min et  $t = 28$  min, la teneur de  $\text{CO}_2$  était de l'ordre de 2 % (ce qui correspond au bilan prévisionnel). Au temps  $t = 32$  min, le  $\text{CO}_2$  monte progressivement (après environ 3 min de l'ajout de 1L de carbonate de potassium) puis se stabilise à une teneur de l'ordre de 3.5% à partir du temps  $t = 40$  min

Il est difficile d'interpréter cette courbe compte tenu :

- du temps de réponse de l'appareil qui mesure la teneur en  $\text{CO}_2$  qui est  $\sim 3$ min.
- de la durée d'injection du PFPE : seulement 10 min alors que la teneur en  $\text{CO}_2$  ne s'est pas encore stabilisée après injection de 1 L de carbonate de potassium.

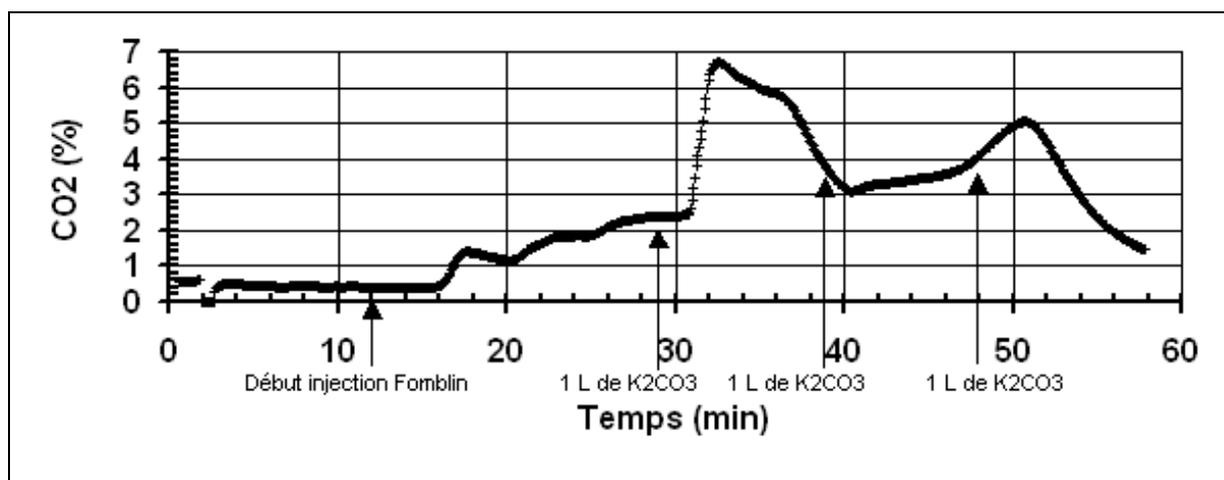


Figure III-71 : Teneur en  $\text{CO}_2$  au cours de l'essai

La Figure III-72 présente la teneur de  $\text{CO}$  au cours de l'essai qui ne dépasse pas 0.3 % (il faut rappeler aussi que la gamme de mesure de l'appareil est entre 0 et 50%)

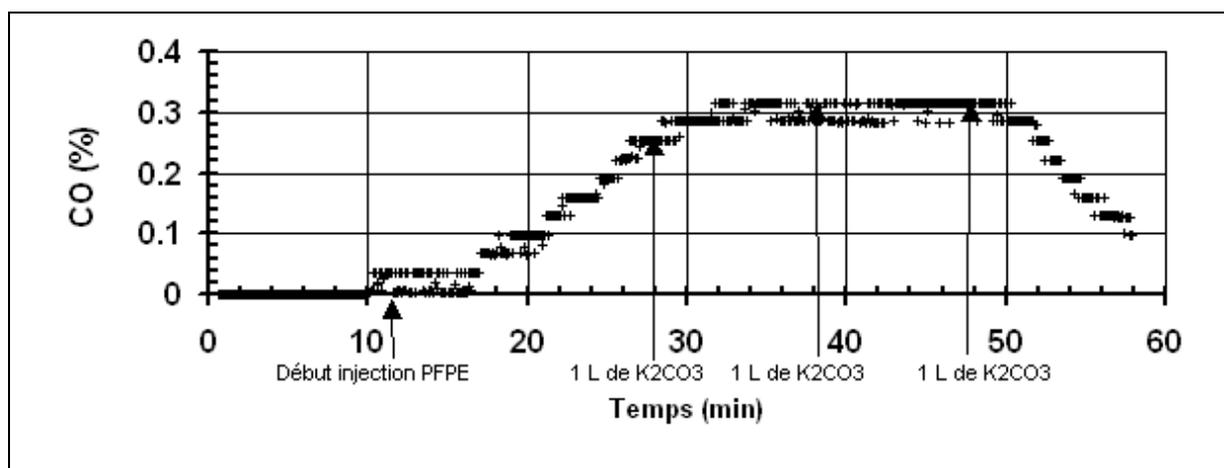


Figure III-72 : Teneur en  $\text{CO}$  au cours de l'essai

Au début de l'essai on a introduit dans le réacteur 16 L d'eau, 12 L dans la boucle de recirculation et 3 L de solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . On devrait donc récupérer 28 L de solution moins 0.156 L consommé par la réaction de destruction de 0.264 L de PFPE.

Or on a récupéré :

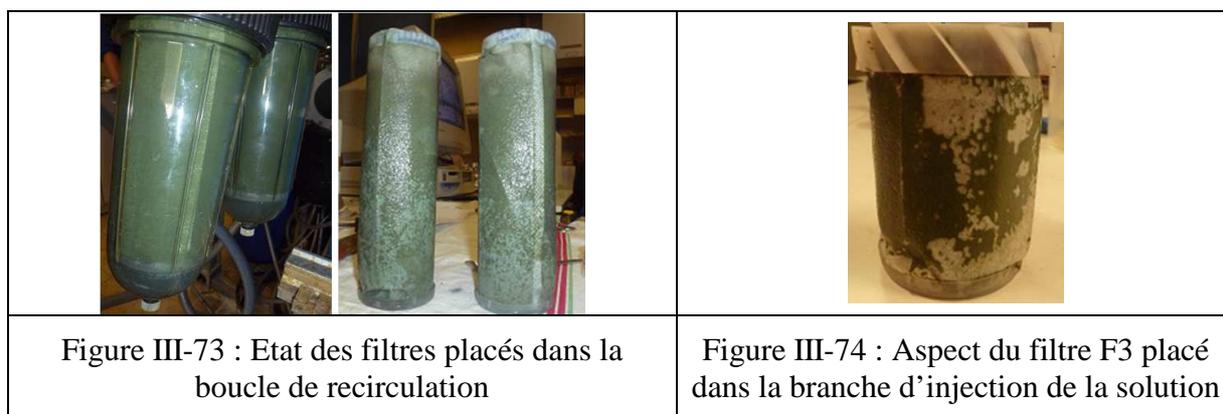
25 L dans le réacteur et la boucle de recirculation

2 L dans les prélèvements

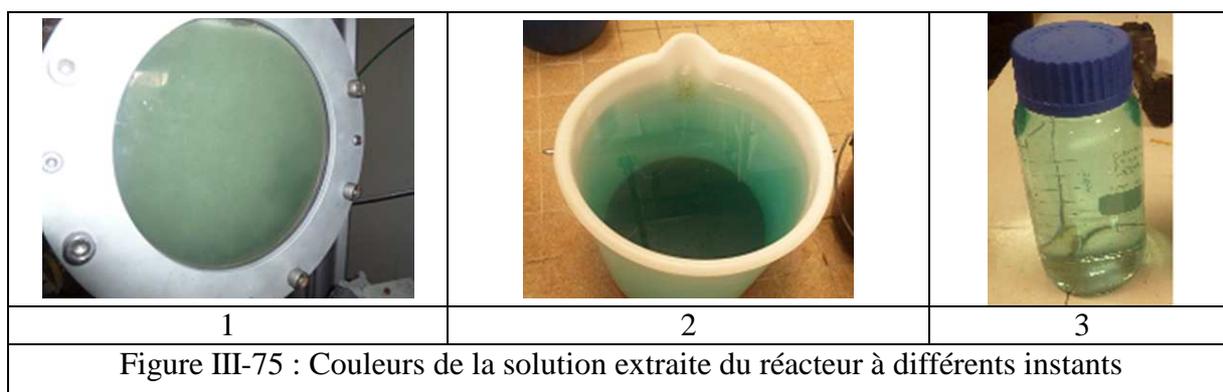
0.1 L dans le cyclone.

Donc au total ~ 27 L. Il manque un peu moins de 1 L de solution.

Au cours de cet essai, nous avons observé à la surface des filtres placés dans la boucle la formation d'une pellicule, semblable à une mousse, de couleur verte (cf. Figure III-73). En fin d'essai nous avons raclé cette mousse et l'avons pesée : un peu moins de 2 g. Il pourrait s'agir du carbonate d'un métal provenant du réacteur : carbonate de chrome, de cuivre, .. ?



Il faut ajouter qu'à chaque fois que l'on introduit 1 L de solution de  $K_2CO_3$  la solution dans le réacteur prend une couleur verte (cf. Figure III-75 (1)) ; en fin d'essai, lorsqu'on vidange le réacteur, la boucle étant isolée (les vannes V1 et V2 sont fermées) la couleur de la solution au fond du seau laisse percevoir une couleur plus foncée (cf. Figure III-75 (2)) ; ensuite la couleur de cette même solution, placée dans un flacon (cf. Figure III-75(3)) s'éclaircit peu à peu.



Enfin lorsqu'on vidange la solution restée dans la boucle, la couleur (cf. Figure III-76) est plutôt marron, comme la couleur du dépôt sur le filtre placé dans la branche d'injection de la solution (cf. Figure III-74) mais en quelques heures la solution s'éclaircit et vire au vert clair.



Figure III-76 : Solution récupérée en bas de la boucle de recirculation

Pourquoi cette différence de couleur entre la solution résultant de la vidange du réacteur et la solution résultant de la vidange de la boucle ?

### III - 5 - 1 - 3 - Analyse de la solution

#### III - 5 - 1 - 3 - 1 - PH de la solution

Des échantillons sont prélevés régulièrement. Les valeurs de pH sont présentés sur la Figure III-77.

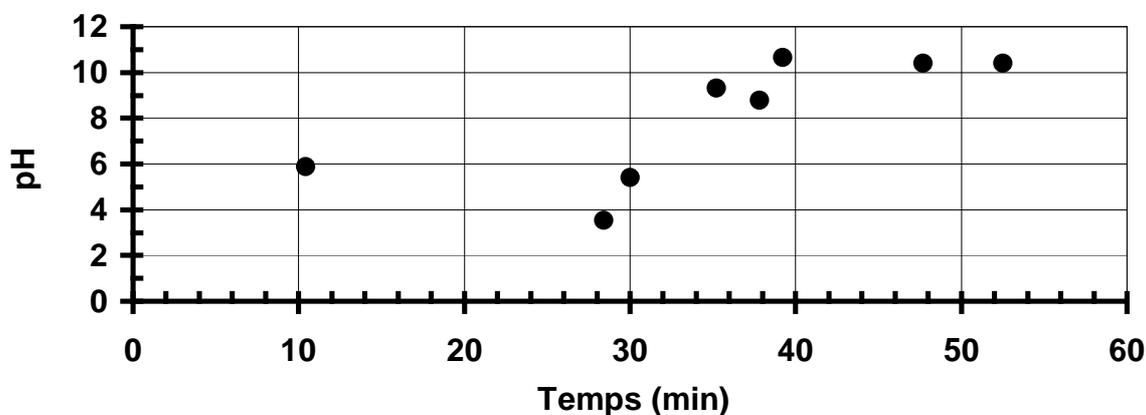
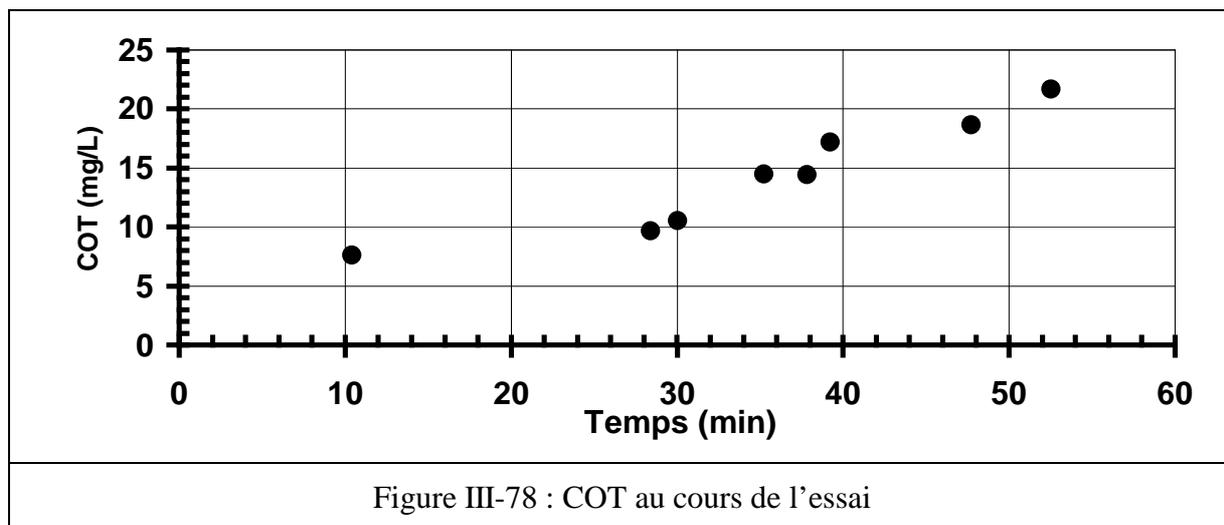


Figure III-77 : Evolution du pH au cours de l'essai

Au début de l'essai, les valeurs de pH étaient de l'ordre de 6, après injection de PFPE au temps  $t = 11$  min, le pH est descendu à une valeur de 3 ; quand nous avons injecté le premier litre de carbonate de potassium au temps  $t = 28$  min, les valeurs de pH sont montées à des valeurs de l'ordre de 10, elles ne sont pas redescendues à des valeurs basses même quand nous avons réinjecté du PFPE ; ceci est dû à l'excès de potassium par rapport au fluor (6.51 moles de K / 5.78 moles de F).

## III - 5 - 1 - 3 - 2 - Bilan COT

Les valeurs sont présentées sur la Figure III-78.



Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 10 ( récupéré à la fin de l'essai), soit 21.7 mg/L, et du volume de solution récupérée ~ 27 L, on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution à 567 mg; auquel il faut ajouter le COT extrait dans les échantillons préalablement prélevés soit: (7.62 + 9.7 + 10.57 + 14.52 + 14.45 + 17.23 + 18.66) mg/L \* 0.2 L = 18.55 mg et donc un total de 585.55 mg.

Alors que la masse de COT introduit est de :  $0.264 \text{ L} * 375.6 \text{ g/L} = 99.16 \text{ g}$ .

On peut donc en déduire un taux de destruction du carbone organique de :  $(99.16 - 0.585) / 99.16 = 99.41 \%$  (aux incertitudes de mesure près)

## III - 5 - 1 - 3 - 3 - Bilan fluor

Les mesures de la concentration en fluorures ont été effectuées à l'aide de 2 méthodes distinctes : méthode du test en cuve Dr Lange de référence LCK 323 et par analyse ionométrique avec des électrodes spécialisées grâce au service d'analyse de Pierrelatte.

	Temps (min)	Concentration fluorure [g/L]	
		Analyse Dr. Lange	Analyse ionometrique
1	10.4	0.05	
2	21.6		0.3
3	28.4	1.34	
4	30.0	5.18	5.3
5	35.2	7.27	7.0
6	37.8	8.48	8.8
8	43.8		11.6
9	47.7	11.20	
10	52.5	12.00	11.8

Tableau III-12 : Concentration en fluorures dans la solution au cours de l'essai

Les résultats (cf. Tableau III-12 et Figure III-79) sont en bon accord entre eux.

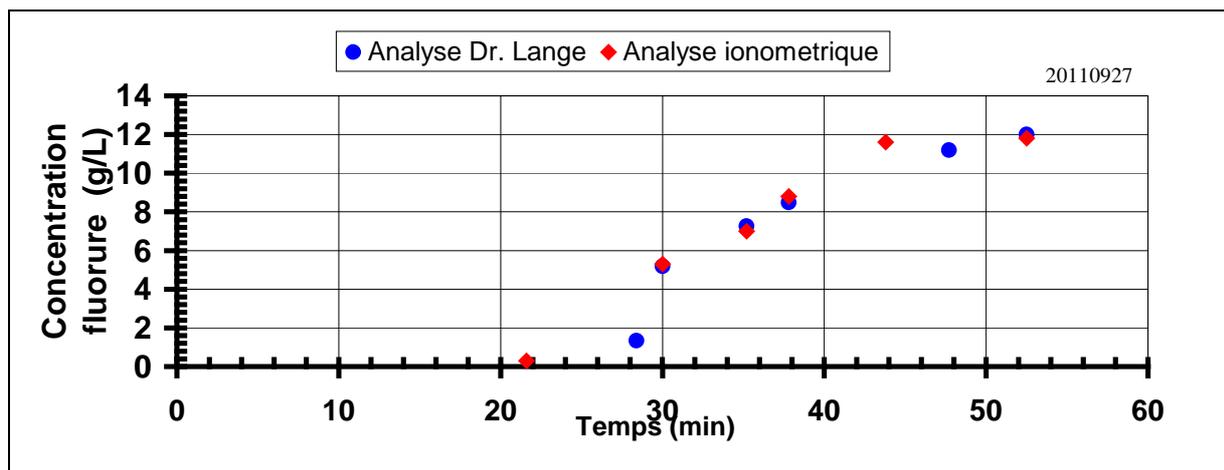


Figure III-79 : Concentrations en fluorures dans la solution au cours de l'essai

Des résultats des tests en cuve, dans les 25 L extraits du réacteur et de la boucle on trouve pour la masse de fluor  $12 * 25 = 300$  g ; auquel il faut ajouter le fluor extrait dans les échantillons préalablement prélevés soit : 9.1 g et donc un total de 309.1 g.

Concernant les résultats obtenus par ionométrie, on peut estimer la quantité de fluor contenu dans la solution à 304.2 g. Alors que la masse de fluor introduit serait de  $0.264 \text{ L} * 1900 \text{ g/L} * 0.66 = 331$  g – si notre estimation de la teneur en fluor dans le PFPE est exacte -. Les rendements en fluor capturé s'établissent ainsi à 93.4 et 91.9 %.

#### III - 5 - 1 - 3 - 4 - Teneur en cuivre et en nickel

Rappelons que les étages sont maintenant en inconel 600 mais que les tubes d'amenée des fluides à l'intérieur du réacteur sont en cuivre ; il suffit d'observer l'état de surface des étages pour savoir que la corrosion a nettement diminué. Néanmoins les teneurs en cuivre et en nickel ont été mesurées grâce aux services d'analyse de Pierrelatte (cf. Tableau III-13). L'évolution des teneurs en fonction du temps n'a guère de sens mais, ramené au volume de la solution et en faisant abstraction des dépôts solides récupérés dans le fond du réacteur, on retrouve 50 fois plus de cuivre que de nickel.

	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
ech_2	30,96	0,8
ech_4	100,83	1,77
ech_5	25,05	0,1
ech_6	15,74	0,52
ech_8	35,26	0,072
ech_10	65,89	0,2

Tableau III-13 : Teneurs en cuivre et en nickel dans la solution

### III - 5 - 2 - Mélange PFPE / TCE

Dans la pratique, les déchets, qu'ils soient solides ou liquides, sont rarement des produits « purs » ; il importe pour évaluer la viabilité d'un procédé de le tester sur un mélange de produits modèles.

Cet essai a pour objectif de tester la faisabilité de l'incinération de mélange d'organohalogénés : PFPE et TCE avec neutralisation de la solution par  $K_2CO_3$ .

PFPE et TCE ne sont pas miscibles ; après avoir versé dans le tube d'alimentation les volumes adéquats de PFPE et de TCE, nous plaçons l'agitateur à palette directement dans le liquide (cf. Figure III-80) et le mélange est agité en permanence tout au long de l'injection.

Il faut remarquer que mélanger du TCE, dont la viscosité cinématique est équivalente à celle de l'eau, au PFPE, extrêmement visqueux, diminue grandement les difficultés rencontrées pour injecter du PFPE seul.

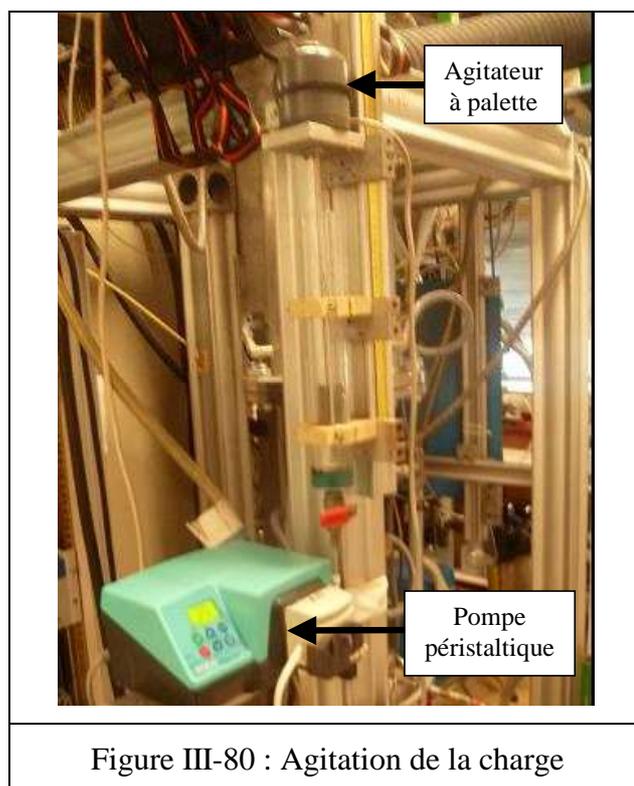


Figure III-80 : Agitation de la charge

#### III - 5 - 2 - 1 - Préparation de la charge

Nous avons utilisé la même méthode que celle de l'essai précédent : à chaque fois qu'un volume  $V_{PFPE/TCE}$  a été injecté, on introduit un volume  $V_{K_2CO_3}$ .

La charge est constituée de 66 mL de PFPE et 86 mL de TCE soit  $V_{PFPE/TCE} = 152$  mL.

A 66 mL de PFPE correspond  $66 * 1.9 / 121.4 = 1.033$  pseudo-moles de  $C_2O_{1.1}F_{4.2}$  de masse molaire 121.4 g/mole soit :

- 4.34 moles de F,
- 2.06 moles de C,
- 1.13 moles de O.

A 86 mL de TCE correspond  $86 * 1.463 / 131.4 = 0.957$  pseudo-moles de  $C_2HCl_3$  de masse molaire 131.4 g/mole soit :

- 2.87 moles de Cl,
- 1.91 moles de C,
- 0.96 moles de H,

A 1 L de carbonate de potassium correspond  $1 * 450 / 138.2 = 3.256$  moles de  $K_2CO_3$  de masse molaire 138.2 g/mole soit :

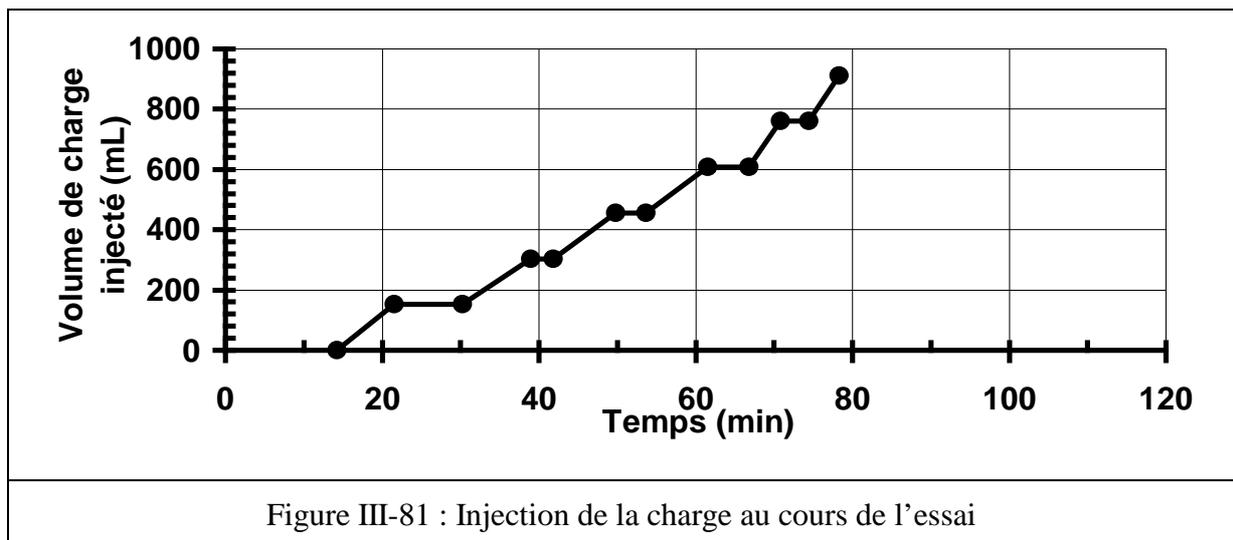
- 6.51 moles de K,
- 3.25 moles de C,
- 9.77 moles de O.

Donc pour neutraliser HF et HCl provenant de la décomposition de  $V_{PFPE/TCE} = 152$  mL, il faudrait introduire  $4.34 + 2.87 = 7.21$  moles de K ; avec un volume  $V_{K_2CO_3} = 1$  L nous n'avons introduit que 6.51 moles de K soit ~ 10 % de moins que nécessaire (ce fut une erreur !).

#### III - 5 - 2 - 2 - Déroulement de l'essai

L'arc est amorcé au temps  $t = 3.9$  min, il sera éteint au temps  $t = 101$  min avec une puissance effective de 29.8 kW.

On charge le tube d'alimentation et on débute l'injection de la charge au temps  $t = 14.2$  min ( cf. Figure III-81); on commence par injecter 152 mL de charge. Après avoir injecté ce volume, on injecte 1 litre de la solution de carbonate de potassium de concentration 450 g/L : L'opération est répétée avec succès 6 fois.



En fait de la hauteur du niveau de la charge dans le tube d'alimentation et de la mesure du temps, on peut calculer le débit volumique « quasi-instantané » (cf. Tableau III-14).

Temps	volume de charge injecté (ml)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (L)	Débit moyen d'injection (L/h)
14.2	0		1.25
21.5	152	1	
30.2	152		1.05
38.9	304	1	
41.8	304		1.14
49.8	456	1	
53.6	456		1.15
61.5	608	1	
66.8	608		2.28
70.8	760	1	
74.4	760		2.34
78.3	912	1	

Tableau III-14 : Injection de la charge et du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> au cours de l'essai

La Figure III-82 présente la puissance transférée dans l'étage de refroidissement : ~ 2.7 kW sans injection de charge, ~ 3.1 kW pour un débit de l'ordre de 1 L/h et ~ 3.5 kW pour un débit de l'ordre de 2.3 L/h.

Nous remarquons sur cette courbe (de même que sur les Figure III-83, Figure III-84 et Figure III-85) la présence de cinq pics ; ils correspondent aux injections de la solution de carbonate de potassium pendant lesquelles on est obligé d'interrompre la circulation dans la boucle en fermant la vanne V2 ; si on n'en observe que 5, c'est qu'au temps  $t = 40$  min, lors de la deuxième injection, nous avons été si rapides que l'arrêt n'a pas eu d'effet sur les transferts thermiques.

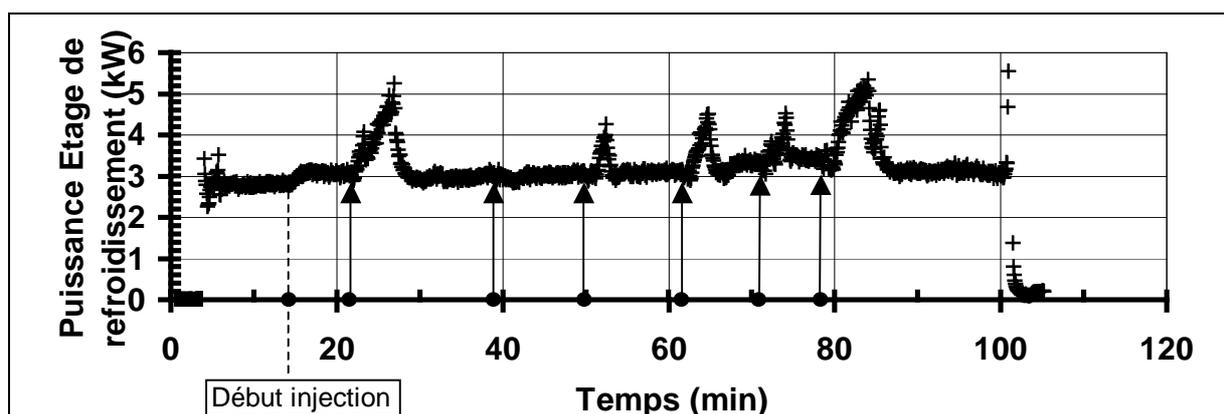


Figure III-82 : Puissance dans l'étage de refroidissement au cours de l'essai

La puissance transférée dans les parois du réacteur et du condenseur passe d'un peu moins de 6 à 6.8 kW pour un débit de l'ordre de 1 L/h et à 7.5 kW pour un débit de l'ordre de 2 L/h ; dans le doigt de gant elle n'est que de ~ 0.1 kW.

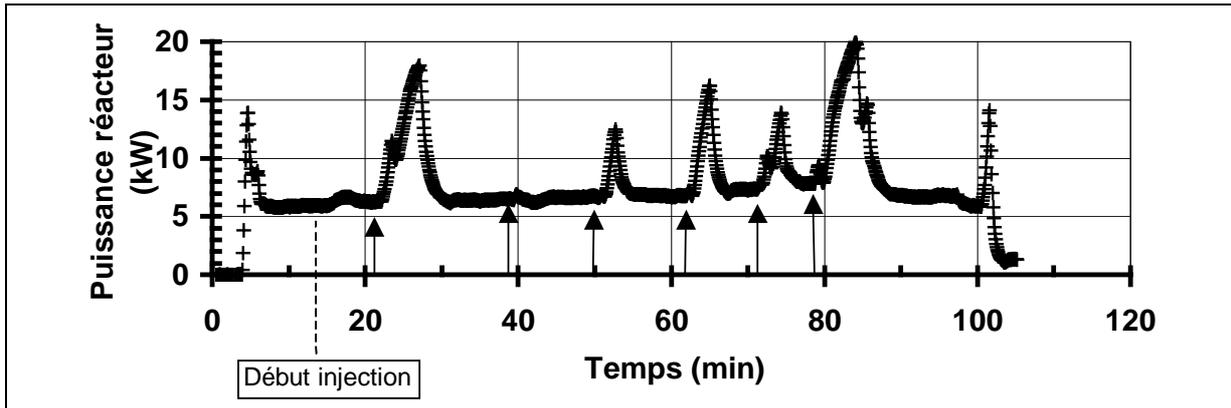


Figure III-83 : Puissance transférée dans les parois du réacteur et dans le condenseur

La puissance thermique évacuée vers le circuit froid de l'échangeur de la boucle de recirculation passe d'un peu moins de 30 à 34 kW pour un débit de l'ordre de 1 L/h et à 37 kW pour un débit de l'ordre de 2 L/h (cf. Figure III-84). Les chutes de puissance observées sur la courbe sont dues à l'arrêt de la boucle au moment de l'injection de  $K_2CO_3$ .

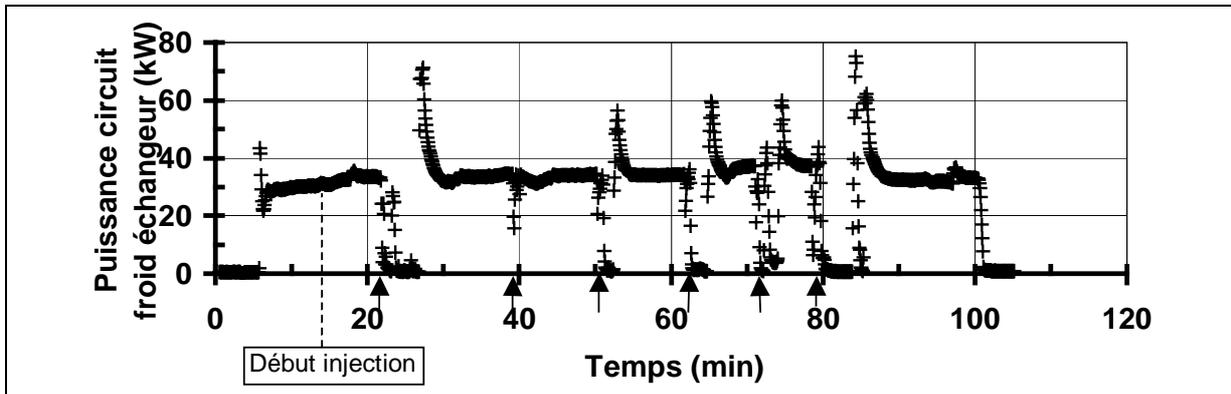


Figure III-84 : Puissance transférée au circuit froid de la boucle de recirculation

La température de l'eau au fond du réacteur se stabilise aux environs de 34.5 °C pour un débit de l'ordre de 1 L/h et 36.5 °C pour un débit de l'ordre de 2 L/h (cf. Figure III-85) alors que la température de la phase gazeuse en sortie du doigt de gant se stabilise autour de 19°C (cf. Figure III-86)

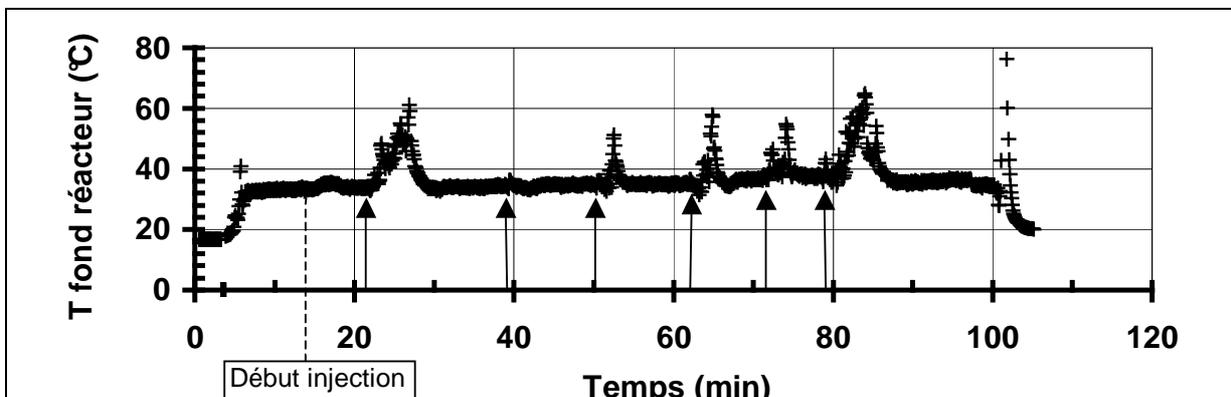


Figure III-85 : La température dans le fond du réacteur au cours de l'essai

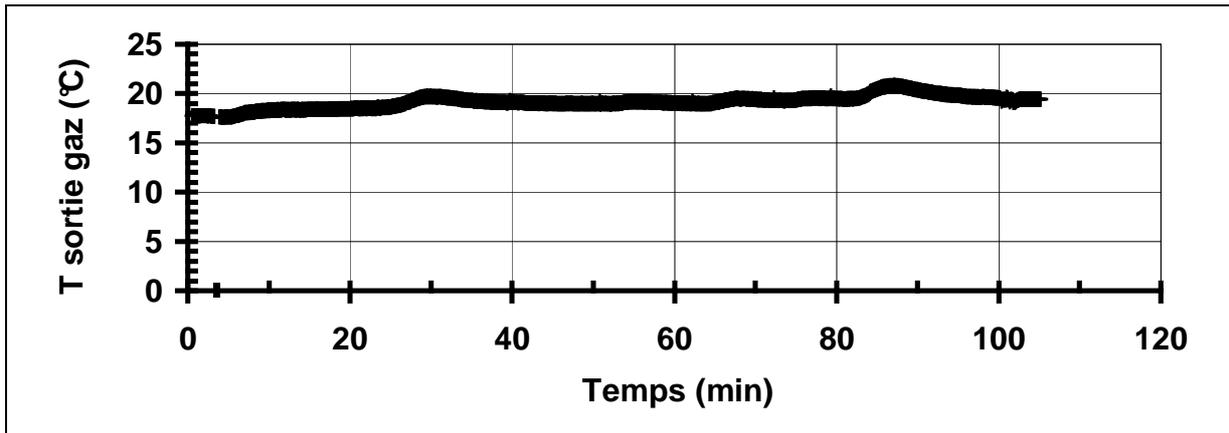


Figure III-86 : La température de la phase gazeuse en sortie au cours de l'essai

L'évolution de la teneur en  $\text{CO}_2$  (cf. Figure III-87) est quelque peu « tourmentée » par les injections périodiques de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et reste difficile à interpréter.

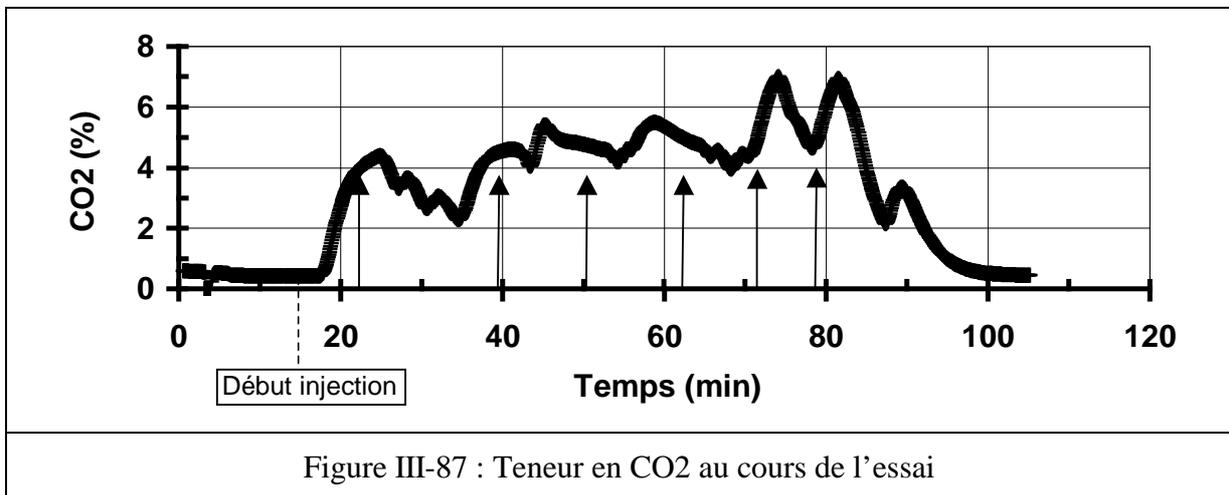


Figure III-87 : Teneur en  $\text{CO}_2$  au cours de l'essai

On peut néanmoins en déduire un volume total de  $\text{CO}_2$  extrait du réacteur, si on admet :

- que les gaz extraits du réacteur sont uniquement les incondensables : Ar ( $D_{\text{Ar}} = 48$  NL/min),  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$
- que la consommation d' $\text{O}_2$  est faible devant le débit de  $\text{O}_2$  introduit ( $\sim 220$  NL/min)

Soit  $x_{\text{CO}_2}$  est la fraction molaire de  $\text{CO}_2$  (cf. Figure III-87), alors :

$$x_{\text{CO}_2} = D_{\text{CO}_2} / (D_{\text{Ar}} + D_{\text{O}_2} + D_{\text{CO}_2}) \text{ et } V_{\text{CO}_2}(t) = (D_{\text{Ar}} + D_{\text{O}_2}) * \int (x_{\text{CO}_2} / (1 - x_{\text{CO}_2})) dt \text{ intégré de } 0 \text{ à } t.$$

Le volume de  $\text{CO}_2$  extrait est porté en fonction du temps sur la Figure III-88 : en fin d'essai ce volume est de 932 NL soit 41.6 moles.

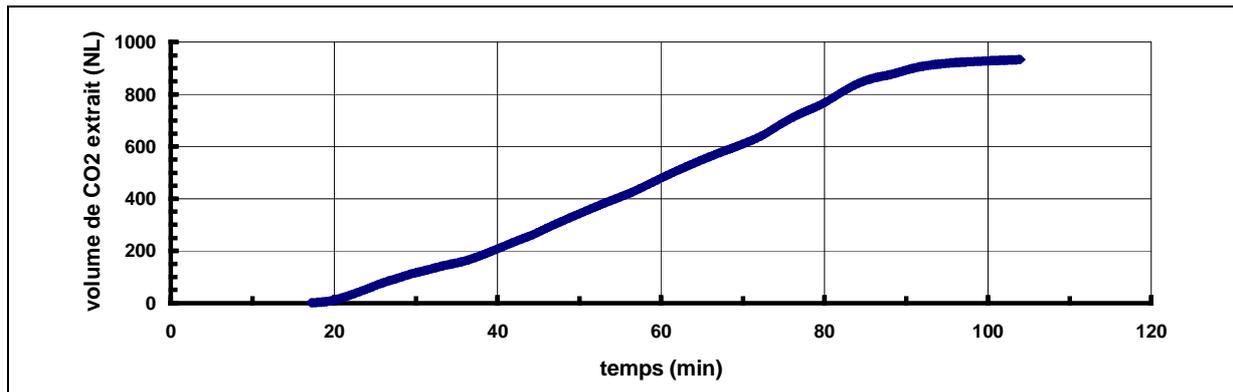
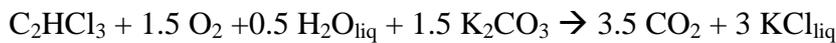
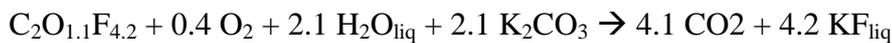


Figure III-88 : Volume de CO2 extrait au cours de l'essai

Si l'injection de  $K_2CO_3$  se faisait en continu, on pourrait écrire les réactions de décomposition et de neutralisation sous la forme :



et



Durant l'essai 0.516 L de TCE soit 5.741 moles ont été introduits ainsi que 0.396 L de PFPE, soit 6.198 pseudo-moles ; ainsi on devrait avoir produit :

$$3.5 * 5.741 + 4.1 * 6.198 = 45.5 \text{ moles de } CO_2$$

et introduit :

$$1.5 * 5.741 + 2.1 * 6.198 = 21.627 \text{ moles de } K_2CO_3.$$

En fait on n'a introduit que 19.537 moles de  $K_2CO_3$  au lieu de 21.627 et on ne peut donc avoir produit que  $\sim 43.5$  moles.

En outre les 2 réactions ont consommé :  $1.5 * 5.741 + 0.4 * 6.198 = 11.091$  moles de  $O_2$  soit 248.4 NL pendant les 87 min d'injection de la charge soit  $< 3$  NL/min, ce qui justifie les hypothèses précédentes.

Ainsi le volume de  $CO_2$  mesuré ( $\sim 41.6$  moles) est à 5 % près égal à celui attendu ( $\sim 43.5$  moles).

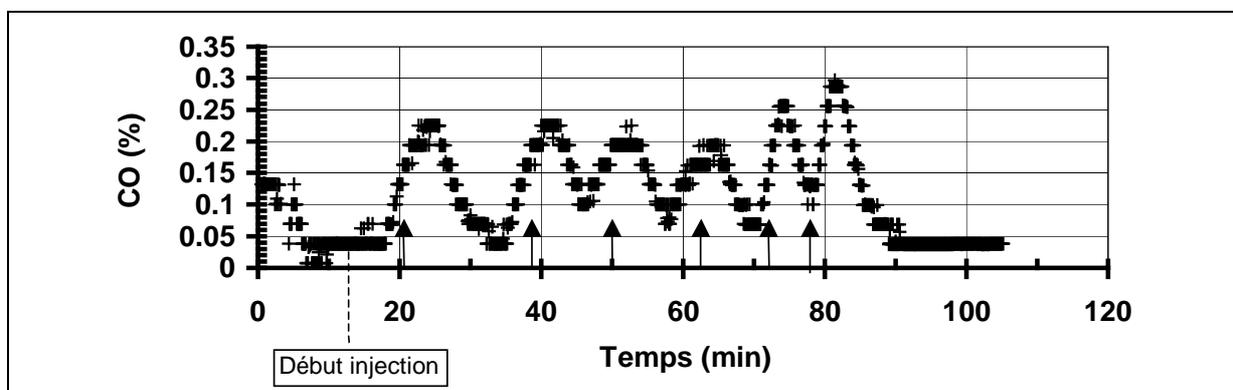


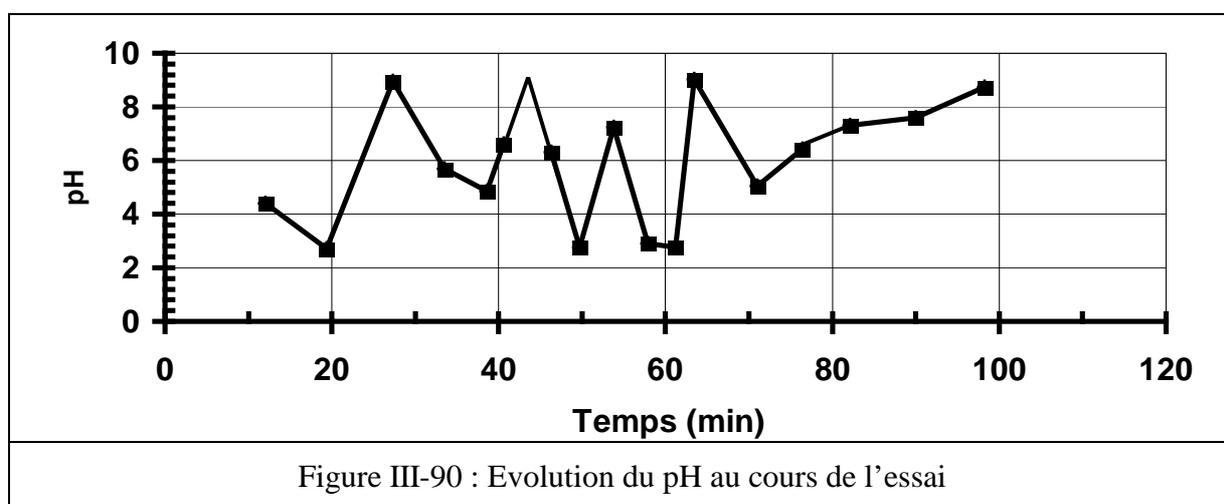
Figure III-89 : Teneur en CO au cours de l'essai

La teneur en CO ne dépasse pas 0.25 % (cf. Figure III-89) .Toutefois, compte tenu du fait que l'on arrête l'injection du déchet quand on injecte le carbonate de potassium et qu'il s'écoule ~3 min entre la modification de la composition des gaz et la réponse de l'analyseur, on constate logiquement que la teneur en CO diminue après chaque injection de  $K_2CO_3$ .

### III - 5 - 2 - 3 - Analyse de la solution

#### III - 5 - 2 - 3 - 1 - pH des échantillons

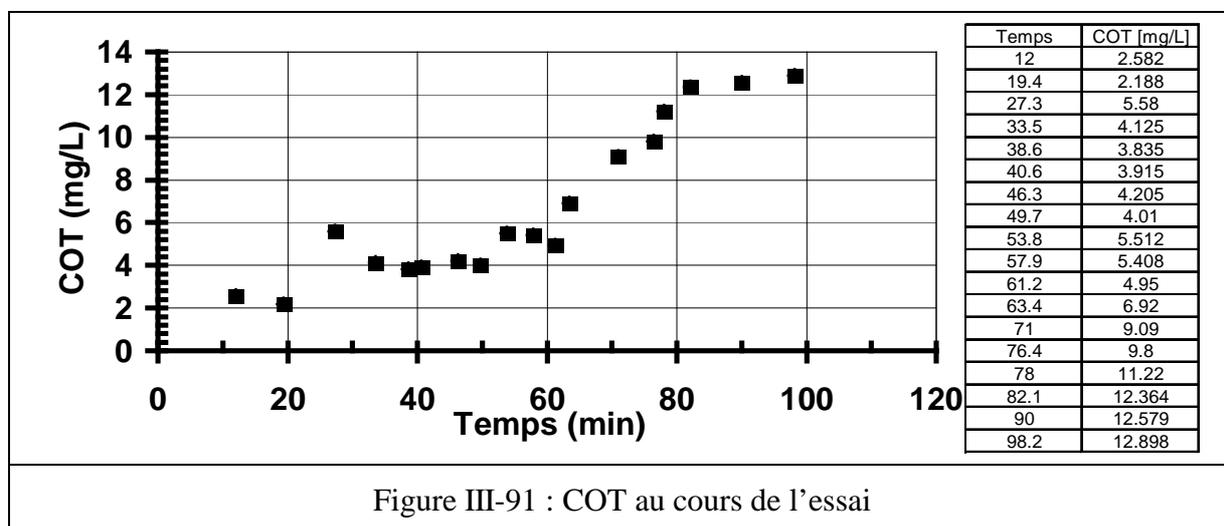
Des échantillons sont prélevés régulièrement. Les valeurs de pH sont présentées sur la Figure III-90.



Nous pouvons remarquer qu'à chaque fois que la charge (PFPE + TCE) est injectée, le pH descend à une valeur de ~ 3 mais dès l'injection d'1 L de solution de  $K_2CO_3$  le pH remonte progressivement jusqu'à 9.

#### III - 5 - 2 - 3 - 2 - Bilan COT

Les valeurs sont présentées sur la Figure III-91.



Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 18 ( récupéré à la fin de l'essai), soit 12.9 mg/L, et du volume de solution récupérée ~ 24 L, on peut estimer la quantité de COT contenu dans la solution à 309.6 mg ; auquel il faut ajouter le COT extrait dans les échantillons préalablement prélevés soit : 21.64 mg, soit un total de 331.2 mg.

Alors que la masse de COT introduit provient :

du PFPE :  $0.396 \text{ L} * 375.6 \text{ g/L} = 148.74 \text{ g}$ ,

du TCE :  $0.516 \text{ L} * 267 \text{ g/L} = 137.77 \text{ g}$ .

Donc on introduit au total 286.51 g de COT et on ne retrouve à la fin de l'essai que 331 mg. On peut donc en déduire un taux de destruction du carbone organique de :  $(286.51 - 0.33) / 286.51 = 99.9 \%$  (aux incertitudes de mesure près)

### III - 5 - 2 - 3 - 3 - Bilan fluor

Les résultats des analyses, d'une part par la méthode de test en cuve Dr Lange, d'autre part par la méthode ionométrique, sont présentés dans le Tableau III-15 et sur la Figure III-92.

	Temps(min)	Concentration fluorure [g/L]	
		Analyse Dr. Lange	Analyse ionometrique
1	12	0.05	
2	19.4	2.28	2.5
3	27.3	3.61	3.8
4	33.5	5.38	5.5
5	38.6	8.12	
6	40.6	9.00	7.1
7	46.3	9.55	
8	49.7	11.45	10
9	53.8	10.38	
10	57.9	12.19	12
11	61.2	13.81	
12	63.4	13.01	12.4
13	71	14.81	15.5
14	76.4	15.04	
16	82.1	15.99	
17	90	17.78	17.6
18	98.2	17.94	

Tableau III-15 : Concentrations en fluorures dans la solution au cours de l'essai

Des résultats obtenus par la méthode de test en cuve Dr Lange, on obtient, dans les 24 L extraits du réacteur et de la boucle, pour la masse de fluor  $17.94 * 24 = 430.5 \text{ g}$  ; auquel il faut ajouter le fluor extrait dans les échantillons préalablement prélevés soit  $162.44 \text{ g/L} * 0.2 \text{ L} = 32.49 \text{ g}$  et donc un total de 463 g.

Alors que la masse de fluor introduit serait de  $0.396 \text{ L} * 1900 \text{ g/L} * 0.66 = 496.6 \text{ g}$ .  
On peut donc en déduire un rendement en fluor capturé de 93.2 %.

La méthode ionométrique donne un résultat identique.

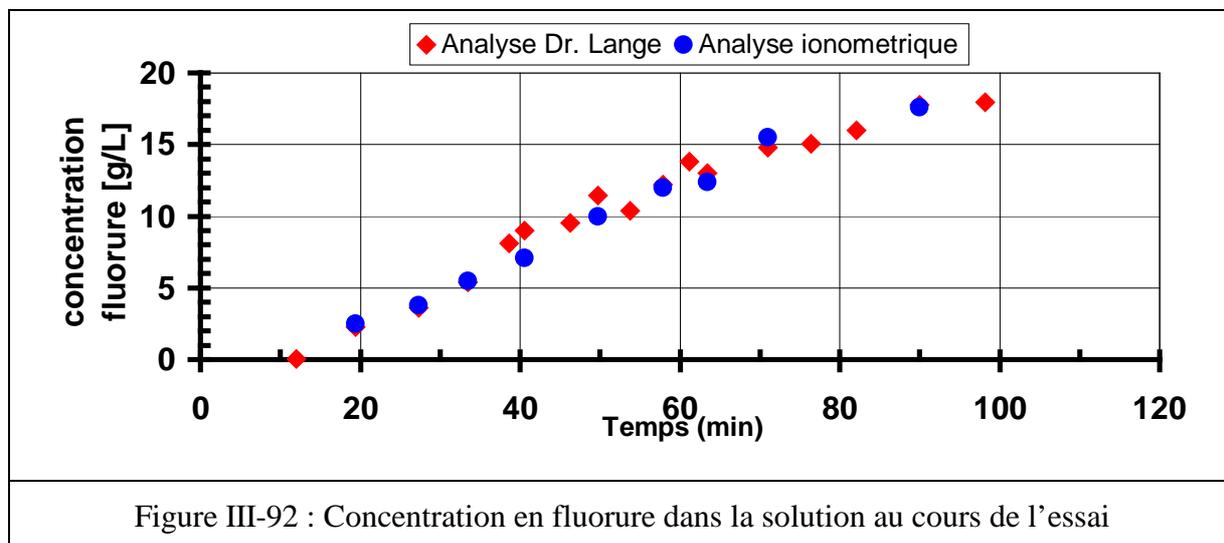


Figure III-92 : Concentration en fluorure dans la solution au cours de l'essai

#### III - 5 - 2 - 3 - 4 - Bilan chlore

Les concentrations en chlorures mesurées par la méthode de test en cuve Dr Lange, sont présentées sur la Figure III-93.

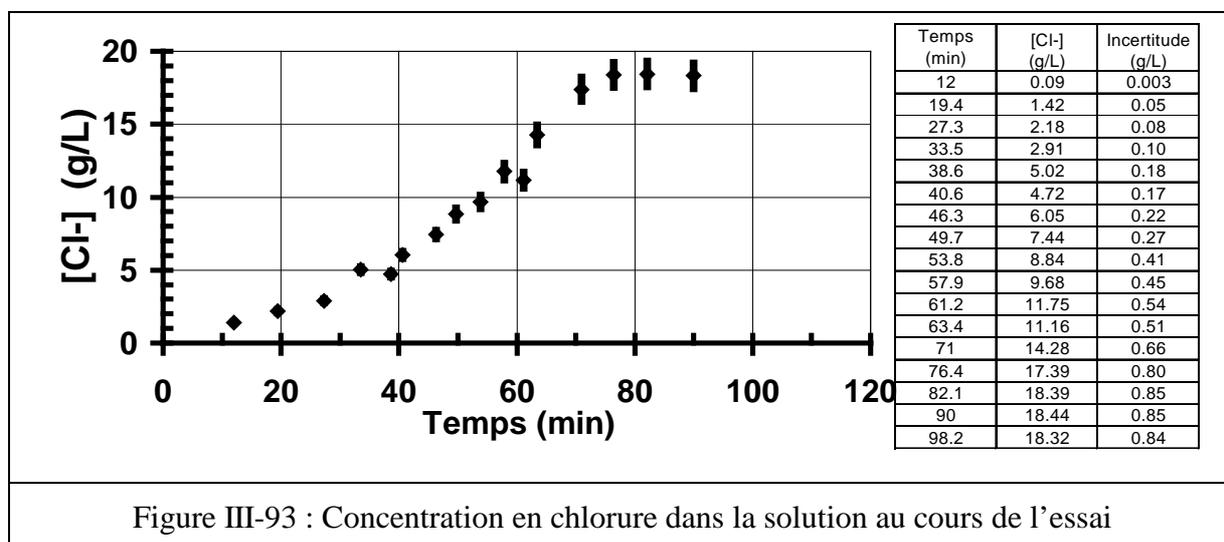


Figure III-93 : Concentration en chlorure dans la solution au cours de l'essai

Compte tenu de la valeur obtenue pour l'échantillon 18 (récupéré à la fin de l'injection), on peut estimer la quantité de chlorures contenus dans la solution à  $18.32 \text{ g/L} * 24 \text{ L} = 439.7 \text{ g}$  ; auquel il faut ajouter les chlorures extraits dans les échantillons préalablement prélevés soit :  $139.77 \text{ g/L} * 0.2 \text{ L} = 27.6 \text{ g}$  et donc un total de  $467.3 \pm 21.4 \text{ g}$ .

Alors que la masse de chlorures introduits est de  $1185 \text{ g/L} * 0.516 \text{ L} = 611.4 \text{ g}$  ; nous pouvons donc en déduire un rendement en chlorures capturés de  $76.4 \pm 3.5 \%$ . Ce résultat est

assez peu cohérent avec le rendement en fluor capturé (~ 93 %) et avec le taux de destruction de COT (près de 100 %).

*III - 5 - 2 - 3 - 5 - Teneur en cuivre et en nickel*

Les teneurs en cuivre et en nickel ont été mesurées grâce aux services d'analyse de Pierrelatte (cf. Tableau III-13). Comme pour les essais précédents l'évolution des teneurs en fonction du temps est difficile à interpréter !

Par contre les valeurs obtenues, en valeur absolue, sont très différentes des essais précédents : par exemple et surtout concernant le nickel il y a plus

Temps (min)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)
19.4	75.18	4.81
27.3	3.04	4.16
33.5	101.87	6.05
40.6	114.47	7.77
49.7	137.62	9.54
57.9	130.14	9.7
63.4	18.05	4.77
71	134.9	12.04
90	145.46	15.17

Tableau III-16 : Teneurs en cuivre et en nickel dans la solution

d'un ordre de grandeur de différence ; et concernant le cuivre les teneurs sont deux fois plus élevées ; la seule différence avec l'essai précédent est la présence de chlore : le chlore serait-il plus corrosif que fluor ?

## IV - BILAN ET PERSPECTIVES

Ce travail nous a permis de développer un procédé d'incinération de déchets liquides organiques, susceptible d'être utilisé pour des déchets radioactifs : il est fondé sur l'injection du déchet dans un jet de plasma d'oxygène immergé sous plusieurs dizaines de centimètres d'eau. La torche à plasma fonctionne avec un courant de  $\sim 200$  A, le débit d'oxygène est de l'ordre de 200 NL/min, la tension s'établissant aux environs de 250 V. Le débit de déchet est de l'ordre de quelques kg/h.

Sa flexibilité est confirmée : nous l'avons testé avec des déchets aussi différents que du TBP/dodécane, du trichloroéthylène et des perfluoropolyéthers et obtenus des résultats identiques.

Son efficacité est avérée : d'une part le taux de destruction du COT est toujours supérieur à 99.7 % quelque soit le déchet, d'autre part les rendements en minéraux capturés – phosphore, chlore et fluor – sont proches de 100 % aux incertitudes de mesure près. Dans le cas du trichloroéthylène, nous avons pu mesurer son taux de destruction : il est supérieur à 6 neufs et il n'existe dans la solution aucun composé organochloré toxique. Le procédé ne produit pas de suies ou s'il y en a c'est en quantité non détectable.

Il est robuste : la torche fonctionne de façon stable et reproductible ; l'érosion des électrodes est modérée, tous les essais ont été effectués avec la même cathode et l'érosion de l'anode en cuivre se limite à l'ordre du gramme par heure correspondant à une durée de vie supérieure à une trentaine d'heures. L'érosion des étages de la tête de torche a été grandement atténuée par le remplacement du cuivre par de l'inconel.

Il est compact : ce n'est pas un procédé fondé sur une pyrolyse du déchet où les gaz d'exhaure doivent être brûlés dans une tour de post-combustion ; la combustion complète a lieu dans un volume inférieur à 50 cm<sup>3</sup>.

Le réacteur du type water-jacket est globalement froid. A tout instant la quantité de déchet contenue dans le réacteur se limite au volume du tube d'introduction ( $\Phi = 4$  mm) soit quelques cm<sup>3</sup>, le volume de la solution, pouvant être renouvelée en continu, est de  $\sim 30$  L.

Bien évidemment il reste des questions sans réponses et des points à améliorer.

Concernant le devenir du zirconium : au cours du seul essai complet que nous avons pu effectuer, le bilan zirconium n'est « fermé » qu'à environ 27 % et nous ne pouvons avancer aucune hypothèse concernant la phase –solide ou liquide - dans laquelle se trouve le zirconium manquant, ni sa spéciation ; il importe, s'il y a un futur pour ce type d'essai, de pouvoir mesurer directement la quantité de zirconium effectivement présente dans le déchet

simulé, c'est-à-dire dans la phase organique, et d'opérer avec des teneurs en zirconium plus importantes, même si elles ne correspondent pas aux teneurs en uranium ou plutonium effectivement présentes dans les déchets réels.

Concernant le bilan en eau : dans la plupart des essais il manquait environ 1 L de solution par rapport à la quantité attendue qui était de l'ordre de 20 à 30 L selon les essais ; il est probable que le filtre ou « démisteur » placé en sortie de réacteur était par trop « artisanal » et insuffisamment efficace ; il importe donc de déterminer un outil efficace en même temps qu'une procédure rigoureuse pour récupérer la solution et mesurer son volume avec précision.

Concernant la couleur de la solution : elle évolue au cours du temps ; elle s'éclaircit sans que pour autant on puisse récupérer un dépôt solide en fond de récipient résultant d'une décantation ; est ce qu'il pourrait s'agir d'une suspension colloïdale, les particules étant de taille nanométrique et représentant une masse infime ?

Pour diminuer les incertitudes sur les rendements calculés soit en COT détruit, soit en minéraux capturés, il est nécessaire de mettre en place des moyens analytiques plus précis ; l'analyse de la solution par tests en cuve Dr Lange est simple, rapide et permet un grand nombre de mesures ; par contre les nécessaires dilutions avant mesure entraînent des incertitudes inadéquates ; de même pour l'analyse des gaz d'exhaure : un analyseur par transformée de Fourier serait approprié.

Les designs des étages d'injection et de réinjection de la solution sont à revoir. L'étage de dilution pourrait sans doute être supprimé. Mais surtout : un débit de 4 L/h de TBP/dodécane ne posait pas de problème avec des étages en cuivre ; mais quand ils ont été remplacés par des étages en inconel, l'étage d'injection a été détruit dès que le débit a été de 4 L/h. En effet, compte tenu de la faible conductivité thermique de l'inconel comparée à celle du cuivre et de la densité de puissance dans l'étage de combustion – environ 80 kW dans 1 cm<sup>3</sup> - l'énergie thermique ne peut s'évacuer aboutissant à la destruction de l'étage d'injection. Ce n'est pas le cas avec le trichloroéthylène et le perfluoropolyéthers pour lesquels, pour un même débit, la puissance thermique dégagée est environ trois fois plus faible. On pourrait envisager soit des étages avec un refroidissement forcé intégré soit des étages en cuivre avec un dépôt de nickel.

Concernant la teneur en CO dans les gaz d'exhaure : nous l'avons réduite à 2000 ppm , ainsi il n'y a plus de risque ; néanmoins si l'on voulait descendre cette teneur à moins de 50 mg/Nm<sup>3</sup>, comme pour les incinérateurs industriels, on peut envisager un « pot d'échappement catalytique » à base de cérium par exemple. Cette réaction d'oxydation

catalytique sélective exige une température minimum de 300°C ; en conséquence les gaz d'exhaure devront passer dans un réchauffeur placé en sortie du condenseur/dévésiculeur ; ce concept suppose aussi que les gaz soient totalement dépourvus de phosphore, de chlore ou de fluor qui viendraient empoisonner le catalyseur.

Enfin, mais ce n'était pas l'objectif de mon travail de thèse, il faudra optimiser la consommation énergétique, qui est actuellement de plus d'un 1 kWh/mole de déchet, et mettre en adéquation le dimensionnement de la torche, et donc du débit d'oxygène, avec le débit de déchet, ou réciproquement.

Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus ont été jugés suffisamment intéressants pour que le CEA/.../LPIC entreprenne la construction sur le site de Marcoule d'un pilote, de même échelle mais d'une facture plus industrielle que celle du nôtre, baptisé ELIPSE pour Elimination de LIquides par Plasma Sous Eau.



Figure IV-1 : Le pilote ELIPSE du CEA/.../LPIC à Marcoule



**V - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

ALEKSEEV N.V., POZDNYAKOV O.E. and SHORIN S.N., *Study of the interaction between a hot gas jet and a liquid bath*. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 1983. **44**(4): p. 358-363.

ALEKSEEV N.V., SAMOKHIN A.V., AGAFONOV K.N. and TSVETKOV Yu.V. *Oxidation of organic compounds in water under injection of thermal plasma jet*. in 14<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry. August 2-6, 1999. Prague, Czech Republic.

ALEKSEEV N.V., SAMOKHIN A.V., BELIVTSEV A.N. and ZHAVORONKOVA V.I., *Thermal-Plasma Jet Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions*. High Energy Chemistry, 2000. **34**(6): p. 389-393.

ARKEMA. PCB et ARKEMA à Saint-Auban. 2008; Available from: [http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/PCB\\_reduction\\_cle01676f.pdf](http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/PCB_reduction_cle01676f.pdf).

BARONNET J.M., SANON A. and DEBBAGH NOUR G. *ALEX: Un code de calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport des jets de plasma thermique*. in DOPEE 85, 1989. Paris: Procédés Electriques dans des traitements de surface.

BARTHELEMY B., SANON A., VANDENSTEENDAM C., GIROLD C. and BARONNET J.M. *Modelling of chemical kinetics during oxygen plasma post-combustion of pyrolysis gases*. in 14<sup>th</sup> International Symposium of Plasma Chemistry, 1999. République Tchèque, Prague.

BARTON T.G. and MORDY J.A., *The destruction of halogenated organic chemicals by plasma pyrolysis*. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology, 1984. **62**(8): p. 976-978.

BERNIER J.L., FORTIN L., KIMMERLE F.M., BOULOS M.I., KASIREDDY V. and SOUCY G., *Thermal plasma reactor and wastewater treatment method*. 1997, Alcan International Limited, US 6 187 206 B1, WO/1997/022556.

BOSE D. and SENKAN S.M., *On the Combustion of Chlorinated Hydrocarbons I. Trichloroethylene*. Combustion Science and Technology, 1983. **35**(1-4): p. 187-202.

BOUDESOCQUE N., 2007. Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergé : applications à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux. Thèse de doctorat: Université de Limoges, 178 pp.

BOUDESOCQUE N., LEMONT F., LAFON C., GIROLD C., MEILLOT E., VANDENSTEENDAM C. and BARONNET J.M. *Decontamination and gasification of aqueous organic waste by submerged thermal plasma*. in International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies. May 14-18, 2007a. Phoenix, AZ, USA.

BOUDESOCQUE N., LEMONT F., LAFON C., GIROLD C., MEILLOT E., VANDENSTEENDAM C. and BARONNET J.M. *Organic liquid waste gasification by underwater thermal plasma*. in 18<sup>th</sup> International Symposium of Plasma Chemistry. August 26-31, 2007b. Kyoto, Japan.

BOURAQADI A.L., *Extraction par solvant: étude et modélisation du système tributylphosphate-acides monocarboxyliques*. 2006: L'Institut National Polytechnique de Toulouse.

BRADLEY MASON J. and al. *Studsвик processing facility update*. in *Waste Management Conference*, 2002. Tucson, Arizona.

BRILHAC J.F., 1993. Contribution à l'étude statique et dynamique de torches plasma stabilisées par vortex. Thèse de doctorat: Université de Limoges, 156 pp.

CHANG W.D., KARRA S.B. and SENKAN S.M., *Molecular beam mass spectroscopic study of trichloroethylene flames*. *Environmental Science & Technology*, 1986. **20**(12): p. 1243-1248.

CHANG W.D. and SENKAN S.M., *Detailed chemical kinetic modeling of fuel-rich trichloroethane/oxygen/argon flames*. *Environmental Science & Technology*, 1989. **23**(4): p. 442-450.

CHASE M.W., *NIST - JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*. 1998: Journal of Physical and Chemical Reference Data, ISBN 1-56396-831-2.

DAYAL A.R., PFLUGER D., KEARNEY T.N., WESTERN R.J. and MCALLISTER T., *The design optimization of a plasma reactor for chemical waste destruction*. Vol. 24. 2004, New York, NY, ETATS-UNIS: Springer. 12.

DEAM R.T., BRIAR H. and KEARNEY T.N., *Material processing*. 1993, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), EP 0629138 B1, WO/1993/17759

FAUCHAIS P., *Technologies plasma : applications au traitement des déchets*. 2007: Ed. Techniques Ingénieur, G 2 055.

FISHER E.M. and KOSHLAND C.P., *Numerical simulation of the thermal destruction of some chlorinated C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons*. *Journal of the Air and Waste Management Association*; (United States), 1990. **40:10**: p. Pages: 1384-1390.

GIRARD L., TEULET Ph., RAZAFINIMANANA M., GLEIZES A., CAMY PEYRET F., BAILLOT E. and RICHARD F., *Experimental study of an oxygen plasma cutting torch: I. Spectroscopic analysis of the plasma jet*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006. **39**(8): p. 1543.

HAN Q.Y., ZHUNG Q.D., TORMANEN W., HEBERLEIN J. and PFENDER E. *The destruction of chlorinated hydrocarbon wastes in a counter-flow plasma reactor*. in *11<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*. August 22-27, 1993. Loughboourgh UK.

HEBERLEIN J. and MURPHY A.B., *Thermal plasma waste treatment*. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008. **41**(5): p. 053001.

IAEA, *Predisposal management of organic radioactive waste*. Technical reports series No. 427. 2004, Vienna: International Atomic Energy Agency.

INRS, *Trichloroéthylène Fiche toxicologique n°22*. Institut National de Recherche et de Sécurité, 2011.

KAMGANG YOUNG G., POIZOT K. and LEMONT F. *Efficiency of inductively torch plasma operating at atmospheric pressure on destruction of chlorinated liquid wastes. A path to the treatment of radioactive organic halogen liquid wastes*. in *12<sup>th</sup> European Plasma Conference (HTPP 12)*. June 24-29, 2012. Bologne, Italy.

KOLACINSKI Z. and CEDZYNSKA K., *Chlorinated waste destruction by plasma pyrolysis*. Progress in Plasma Processing of Materials, 1997: p. 493-500.

LEITE O.C. *Thermal oxidizers to abate chloro-Fluorocarbon compounds*. in *IT3'02 Conference*, 2002. New Orleans, Louisiana.

LUGSCHEIDER E., BARIMANI C., ECKERT P. and ERITT U., *Modeling of the APS plasma spray process*. Computational Materials Science, 1996. **7**(1-2): p. 109-114.

LUYCX P. and DECKERS J. *Pebble bed pyrolysis for the processing of alpha contaminated organic effluents*. in *Waste Management Conference*. February 28 - March 4, 1999. Tucson, Arizona.

MEILLOT E. and GUENADOU D., *Device and method for destroying liquid, powder or gaseous waste using an inductively coupled plasma*. 2005, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) France, EP 1 716 365 B1, WO/2005/080873.

MOISY P., *Communication privée*. CEA/DEN/DRCP, 2011.

MUNHOLLAND L., 2006. Numerical Modeling and Experimental Study of a Plasma Lift Reactor. Thèse de doctorat: Université de Sherbrooke, Canada.

MURPHY A.B., *Thermal plasmas in gas mixtures*. Vol. 34. 2001, Bristol, ROYAUME-UNI: Institute of Physics.

MURPHY A.B., FARMER A.J.D., HERRIGAN, E.C. and McALLISTER T., *Plasma Destruction of Ozone Depleting Substances*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002. **22**(3): p. 371-385.

MURPHY A.B. and McAllister T., *Modeling of the physics and chemistry of thermal plasma waste destruction*. Physics of Plasmas, 1998. **8**(5): p. 2565-2571.

N'DOUSSY B., FAZILLEAU J., CERQUEIRA N., VANDENSTEENDAM C., MEILLOT E. and BARONNET J.M. *Organic aqueous wastes treatment by thermal plasma*. in *17<sup>th</sup> International Symposium of Plasma Chemistry*. August 7-12, 2005. Toronto, Canada.

NAVARRO A., *Déchets en cimenterie : Contexte général*. Vol. G2. 2004, Paris, FRANCE: Techniques de l'ingénieur.

ORFEUIL M., CASEAU P. and LAROCHE G., *Les Plasmas dans l'industrie*. Dopee 85 ed. Electra. 1991, Paris: Electricité de France.

PATARIN L., *Le cycle du combustible nucléaire*. EDP sciences ed. Collection Génie atomique. 2002.

PLASCON. Greenhouse Gas Destruction at Quimobásicos, Mexico. 2006; Available from: <http://www.plascon.com.au/greenhouse-gas-destruction-at-quimobasicos-s.a.-de-c.v.html>.

PLASCON. POPs Technology Specification and Data Sheet. 2009; Available from: [http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBCPLASCONSBCLoGoDEFCLEANVERSION\\_190109\\_.pdf](http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBCPLASCONSBCLoGoDEFCLEANVERSION_190109_.pdf).

PREDTECHENSKII M. and TUKHTO O., *Plasma torch with liquid metal electrodes*. High Energy Chemistry, 2006. **40**(2): p. 119-124.

RAMAKRISHNAN S. and DEAM R.T. *PLASCON technology for waste management*. in *11<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*. August 22-27, 1993. Loughborough UK.

REDONNET C., RUNGE S. and MOULIN J.P. *MDS: A proven and versatile solvent mineralization process*. in *Waste Management Conference*. February 27 - March 2, 2000. Tucson, Arizona.

SANTOLERI J.J. *Chlorinated Hydrocarbon Waste Recovery and Pollution Abatement*. in *National Incinerator Conference*, 1972. New York.

SASAKI T., SONE T., KOYAMA H. and YAMAGUCHI H., *Steam-Assisted Pyrolysis System for Decontamination and Volume Reduction of Radioactive Organic Waste*. J. Nucl. Sci. Technol., 2009. **46**(3): p. 232-238.

SEKIGUCHI H., HONDA T. and KANZAWA A, *Thermal plasma decomposition of chlorofluorocarbons*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1993. **13**(3): p. 463-478.

SENKAN S.M., *Survey of rate constants in the C/H/Cl/O System*, in *Combustion Chemistry, 2nd edition*. 1993.

SHUEY M.W. and OTTMER P.P. *LLW Processing and Operational Experience using a Plasma ARC Centrifugal Treatment (PACT<sup>TM</sup>) System*. in *Waste Management 2006 Symposium*, 2006. France.

SOUCY G., FORTIN L., KASIREDDY V., BERNIER J.L. and BOULOS M.I. *The use of thermal plasma for waste water treatment*. in *14<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*. August 2-6, 1999. Prague, Czech Republic.

SRL PLASMA. Destruction of Ozone Depleting Substances. 2012a; Available from: <http://www.plascon.com.au/destruction-of-ozone-depleting-substances.html>.

SRL PLASMA. Nufarm Limited - Chlorophenoxy Waste. 2012b; Available from: <http://www.plascon.com.au/nufarm-limited.html>.

STULL D.R., WESTRUM E.F. and SINKE G.C., *The chemical thermodynamics of organic compounds*. 1969: J. Wiley.

SUAREZ J.A. and al. *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*. in *6<sup>th</sup> Information Exchange Meeting*. 11-13 December, 2000. Madrid, Spain.

TAKEUCHI S., TAKEDA K., UEMATSU N., KOMAKI H., MIZUNO K. and YOSHIDA T. *The first step to industrialize decomposition process of ozone depleting substances by steam plasma.* in *12<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*. August 21-25, 1995. Mineapolis USA.

TREDI. Implantation Saint Vulbas de TREDI/groupe Séché. 2012; Available from: [http://www.groupe-seche.com/implantation\\_40\\_25.html](http://www.groupe-seche.com/implantation_40_25.html).

TSKE. Submerged combustion. 2006; Available from: <http://www.tske.co.jp/english/technology/nensyo.html>.

TURLAY R., *Les déchets nucléaires: un dossier scientifique*. 1997: Editions de Physique.

UCHIYAMA G., MAEDA M., FUJINE S., AMAKAWA M., UCHIDA K. and CHIDA M., *Development of spent solvent treatment process by a submerged combustion technique.* J. Nucl. Sci. Technol., 1994. **31**(3): p. 228-239.

VIOLIER M., CERQUEIRA N., VANDENSTEENDAM C. and BARONNET J.M. *Underwater oxidation of organic compounds using thermal plasma.* in *16<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*. June 22-27, 2003. Taormina, Italy.

VIOLIER M., CERQUEIRA N., VANDENSTEENDAM C. and BARONNET J.M. *Wastewater treatment by thermal plasma.* in *European Symposium on Thermal Plasma Processes, E-MRS 2004 Spring Meeting*. May 24-28, 2004. Strasbourg, France.

WALDIE B. and RYAN E.J. *Hydrogen and oxygen evolution in underwater plasma cutting.* in *5<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*. August 10-14, 1981. Edingburgh, Scotland.

WATANABE T. and NARENGERILE. *Role of CH, CH<sub>3</sub>, and OH Radicals in Organic Compound Decomposition by Water Plasmas.* in *20<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry* July 24-29, 2011. Philadelphia, USA.

WATANABE T. and TSURU T., *Water plasma generation under atmospheric pressure for HFC destruction.* Thin Solid Films, 2008. **516**(13): p. 4391-4396.

WERNER J.H. and COOL T.A., *The kinetics of the combustion of trichloroethylene for low Cl/H ratios.* Combustion and Flame, 2000. **120**(1-2): p. 125-142.

YARGEAU V., MARCOS B. and SOUCY G. *Thermodynamic and kinetic study of black liquor treatment by the submerged plasma technology.* in *16<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*. 22-27 June, 2003. Taormina, Italy.



## VI - ANNEXE

### VI - 1 - Modélisation de la cinétique chimique du système

Le premier objectif de la modélisation est de reproduire des résultats expérimentaux à partir d'un mécanisme chimique postulé au préalable.

Suivant que les données cinétiques à modéliser seront globales ou au contraire détaillées (profils d'évolution des espèces moléculaires et radicalaires,...) le schéma du mécanisme cinétique utilisé sera plus ou moins détaillé. A ce titre, on distingue différents types de mécanismes chimiques, les mécanismes dits moléculaires (ou globaux et semi-globaux) et les mécanismes détaillés dits mécanistiques.

L'objectif final reste la volonté de disposer d'un mécanisme chimique plus ou moins détaillé, si possible validé dans une gamme de conditions expérimentales la plus large possible, et permettant de prévoir l'évolution du système chimique réactif considéré.

Mécanismes globaux ou moléculaires.

#### *VI - 1 - 1 - Mécanismes globaux ou moléculaires*

Ces schémas ne sont utilisables que dans les conditions pour lesquelles ils ont été élaborés et ils ne donnent pas toujours des résultats précis. De plus ils sont incapables de prévoir l'évolution des espèces intermédiaires stables.

Mais ils ont l'avantage d'une grande simplicité, ils mettent en jeu un nombre très limité d'espèces et de réactions choisies en fonction d'hypothèses simplificatrices.

#### *VI - 1 - 2 - Mécanismes chimiques détaillés ou mécanistiques*

Un mécanisme détaillé peut être écrit en considérant toutes les espèces intermédiaires possibles et toutes les réactions possibles entre ces espèces. Cette démarche n'est pas envisageable car le nombre de réactions deviendrait rapidement énorme, et ces réactions ne seraient pas nécessairement toujours permises thermodynamiquement.

Les espèces doivent donc être sélectionnées d'une part en prenant en compte au moins toutes les espèces observées expérimentalement et d'autre part à partir de considérations thermodynamiques.

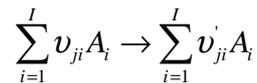
Les paramètres cinétiques des réactions impliquées sont issus de travaux antérieurs effectués sur le même système réactionnel, de mesures directes ou indirectes de constantes de vitesse de réactions élémentaires publiées dans la littérature (compilations de Baulch, NBS, NIST), de calculs ou d'estimations théoriques.

Concernant les systèmes chimiques et les conditions expérimentales rencontrées en plasma thermique, la plupart des constantes de vitesse des réactions chimiques mises en jeu ont été mesurées dans le domaine de température des flammes, sensiblement moins élevée que celle des plasmas thermiques. De plus des incertitudes, des contradictions et des incohérences existent entre certaines données existantes.

Un grand nombre de réactions peuvent se faire en sens inverse à certains stades de l'évolution du système étudié (vers l'équilibre par exemple). Pour calculer une constante de vitesse inverse, il est nécessaire de connaître la constante de vitesse directe, la température ainsi que les données thermodynamiques des espèces (pour une espèce  $i$  :  $C_{p_i}$ ,  $S_i$ ,  $h_i$ ) mises en jeu dans la réaction. Ces grandeurs sont calculées à partir de 2 lots de paramètres, l'un pour les températures de 0 à 1000 K, l'autre pour les températures entre 1000 et 6000 K.

### VI - 1 - 3 - Principe de la méthode

Considérons un mélange de  $I$  espèces  $A_i$  réagissant suivant  $J$  réactions de la forme :



Où  $\nu_{ji}$  et  $\nu'_{ji}$  sont respectivement les coefficients stœchiométriques des corps réagissant et des produits issus des réactions.

Le taux de production volumique par unité de temps de l'espèce  $A_i$ ,  $\omega_i$ , dans le système composé de  $j$  réactions est proportionnel aux concentrations molaires  $y_i$  (moles/m<sup>3</sup>) des espèces du premier membre élevées à la puissance  $\nu_{ji}$  et à la différence des coefficients stœchiométriques de l'espèce  $A_i$  dans les deux membres :

$$\omega_i = \sum_{j=1}^J k_j \times \left( \nu'_{ji} - \nu_{ji} \right) \times \prod_{i=1}^I y_i^{\nu_{ji}}$$

La constante  $k_j$  qui est la même pour toutes les espèces mises en jeu par la réaction est appelée constante de vitesse spécifique. Elle est considérée généralement comme une fonction de la température seule (sauf aux pressions élevées).

D'une manière générale, la constante de vitesse spécifique de réaction dépend surtout de la température et suit une loi, dite loi d'Arrhenius, de la forme :  $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$

avec :  $A$  : Facteur de fréquence (m<sup>3</sup>/mole.s ou m<sup>6</sup>/mole.s selon qu'il s'agit d'une réaction à 2 ou 3 corps)

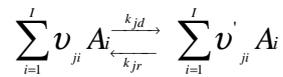
$T$  : Température (K)

$n$  : Puissance

$E_a$  : Energie d'activation (J/mole)

R : Constante des gaz parfaits (8.31 J/mole.K)

Jusqu'à présent, les réactions n'ont été considérées que dans le sens direct, or, en général, les deux sens de la réaction doivent être pris en compte :



Dans ces conditions, le taux de production de l'espèce  $A_i$  devient :

$$\omega_i = \sum_{j=1}^J \left\{ \sum_{i=1}^I (\nu_{ji} - \nu'_{ji}) \times \left( k_{jd} \prod_{i=1}^I y_i^{\nu_{ji}} - k_{jr} \prod_{i=1}^I y_i^{\nu'_{ji}} \right) \right\}$$

A l'équilibre, le taux de production volumique est nul d'où :

$$\frac{k_{jd} \prod_{i=1}^I y_i^{\nu_{ji}}}{k_{jr} \prod_{i=1}^I y_i^{\nu'_{ji}}} = K_{jc}$$

$K_{jc}$ , qui est la constante d'équilibre relative aux concentrations de la réaction considérée, se calcule en fonction de la constante d'équilibre relative aux pressions partielles  $K_{jp}$  :

$$K_{jc} = K_{jp} \left( \frac{P_0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^I (\nu'_{ji} - \nu_{ji})} \quad \text{où } P_0 \text{ est la pression dans l'état standard soit 1 bar.}$$

$K_{jp}$  est déterminé à partir de l'enthalpie libre de réaction :

$$K_{jp}(T) = \exp \left( \frac{-\Delta G_0(T)}{RT} \right)$$

où  $\Delta G_0(T) = \Delta H_0 - T \Delta S_0$  est la variation d'enthalpie libre de la réaction.

Théoriquement, il suffit de connaître une seule des deux constantes,  $k_{jd}$  ou  $k_{jr}$ , l'autre étant définie à partir de la constante d'équilibre  $K_{jc}$ .

#### VI - 1 - 4 - Système chimique en écoulement piston

Considérons un système en écoulement piston dans le réacteur (c'est à dire que le mélange réactionnel progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière, à la manière d'un piston dans un cylindre, la diffusion n'est pas prise en compte, les paramètres, P, T, ..., sont constants dans une même section droite). La position le long du réacteur est utilisée comme paramètre d'espace. Le système étant soumis à une évolution de la température  $T = f(t)$ , la pression P étant constante et les termes de diffusion négligés, l'évolution dans le temps de la composition du mélange gazeux est décrite

$$\text{par la loi suivante : } \frac{dy_i}{dt} = \omega_i - \left[ \frac{y_i}{\rho} \sum_{i=1}^I \omega_i + \frac{y_i}{T} \frac{dT}{dt} \right]$$

où  $\rho = P/(R T)$  est le nombre de moles par unité de volume.

### VI - 1 - 5 - Méthode de résolution du système d'équations différentielles

La façon la plus simple d'intégrer une équation différentielle de la forme  $dy/dt = f(t, y(t))$  depuis  $t = 0$  jusqu'à  $t = t_1$  est d'utiliser la méthode d'Euler qui consiste à choisir un petit pas de temps  $h$  ; puis à ajouter le produit  $h f(t, y(t))$  à  $y$  pour obtenir la valeur de  $y$  en  $t+h$ . Pour parvenir en  $t_1$  il faut répéter l'opération  $t_1/h$  fois. Si l'on a  $N$  équations différentielles la même procédure peut être appliquée pour calculer le profil des  $N$  variables.

En cinétique chimique la durée d'intégration est déterminée par la plus lente des réactions et le pas de temps par la plus rapide. Une réaction rapide aura une constante de temps petite. Il faut choisir le pas de temps plus petit que la plus petite des constantes de temps du système. L'existence d'une large gamme de vitesses de réaction conduirait donc à des temps de calcul beaucoup trop longs si l'on devait utiliser la méthode d'Euler.

Par contre avec des méthodes élaborées comme la méthode de Gear il est possible d'utiliser un pas de temps notablement plus grand que la plus petite constante de temps du système. Cette méthode utilise les  $q$  solutions déjà calculées  $y_p, y_{p-1}, \dots, y_{p-q+1}$  aux temps (pas forcément équidistants)  $t_p, t_{p-1}, \dots, t_{p-q+1}$ . Elle fait intervenir le polynôme interpolateur  $Y(t)$  d'ordre  $q$  qui passe par les  $q$  points connus  $y_p, y_{p-1}, \dots, y_{p-q+1}$  et par le point inconnu  $y_{p+1}$ . La méthode de Gear remplace le terme de gauche de l'équation  $dy/dt = f(t, y(t))$  par la dérivée du polynôme interpolateur  $Y(t)$ , ce qui conduit à :  $[dY(t)/dt]_{t=t_{p+1}} = f(t_{p+1}, y(t_{p+1}))$ .

Cette équation implicite en  $y_{p+1}$  peut être résolue par itérations.

De plus, pour maintenir la stabilité de l'intégration et obtenir la précision demandée par l'utilisateur, l'ordre du polynôme et le pas  $h = t_{p+1} - t_p$  sont ajustés en permanence.

### VI - 1 - 6 - Réduction du modèle cinétique

Dans un premier temps on peut éliminer les espèces dont la fraction molaire reste à chaque instant inférieure à un seuil arbitrairement déterminé, 1 ppm par exemple.

On poursuit l'analyse pour simplifier le mécanisme chimique et le réduire à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires pourvu que les profils de fraction molaire des espèces majoritaires soient conservés. Mais alors l'usage du modèle est réservé au système et aux conditions paramétriques introduites

#### VI - 1 - 6 - 1 - Analyse des taux de production

Cette méthode consiste à comparer les taux de production (ou de destruction) d'une espèce donnée par chacune des réactions mettant en jeu la dite espèce ; on peut ainsi éliminer

les réactions qui n'ont que peu d'influences sur l'ensemble des espèces dont la concentration est à tout instant significative.

*VI - 1 - 6 - 2 - Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre*

Les constantes de vitesse des réactions élémentaires sont sujettes à une « certaine » incertitude. Le calcul des sensibilités permet de déterminer les réactions pour lesquelles la constante de vitesse a besoin d'être connue avec précision.

Une espèce est dite sensible à la réaction  $j$  si une variation de la constante de vitesse de la réaction  $j$  entraîne une variation de la concentration de l'espèce  $i$ . Il est commode de définir des sensibilités relatives par la formule :  $S_{ij} = \frac{d \ln y_i}{d \ln k_j}$  où  $y_i$  représente la fraction molaire de l'espèce  $i$  et  $k_j$  la constante de vitesse de la réaction élémentaire  $j$ .

Une analyse de sensibilité peut se révéler très utile. Elle permet de discriminer les constantes de vitesse dont il faut réduire l'incertitude (il s'agit des réactions auxquelles le résultat est sensible) de celles dont la constante de vitesse n'a pas besoin d'être connue avec précision ( il s'agit des réactions peu sensibles).

VI - 2 - Spectre X des poudres

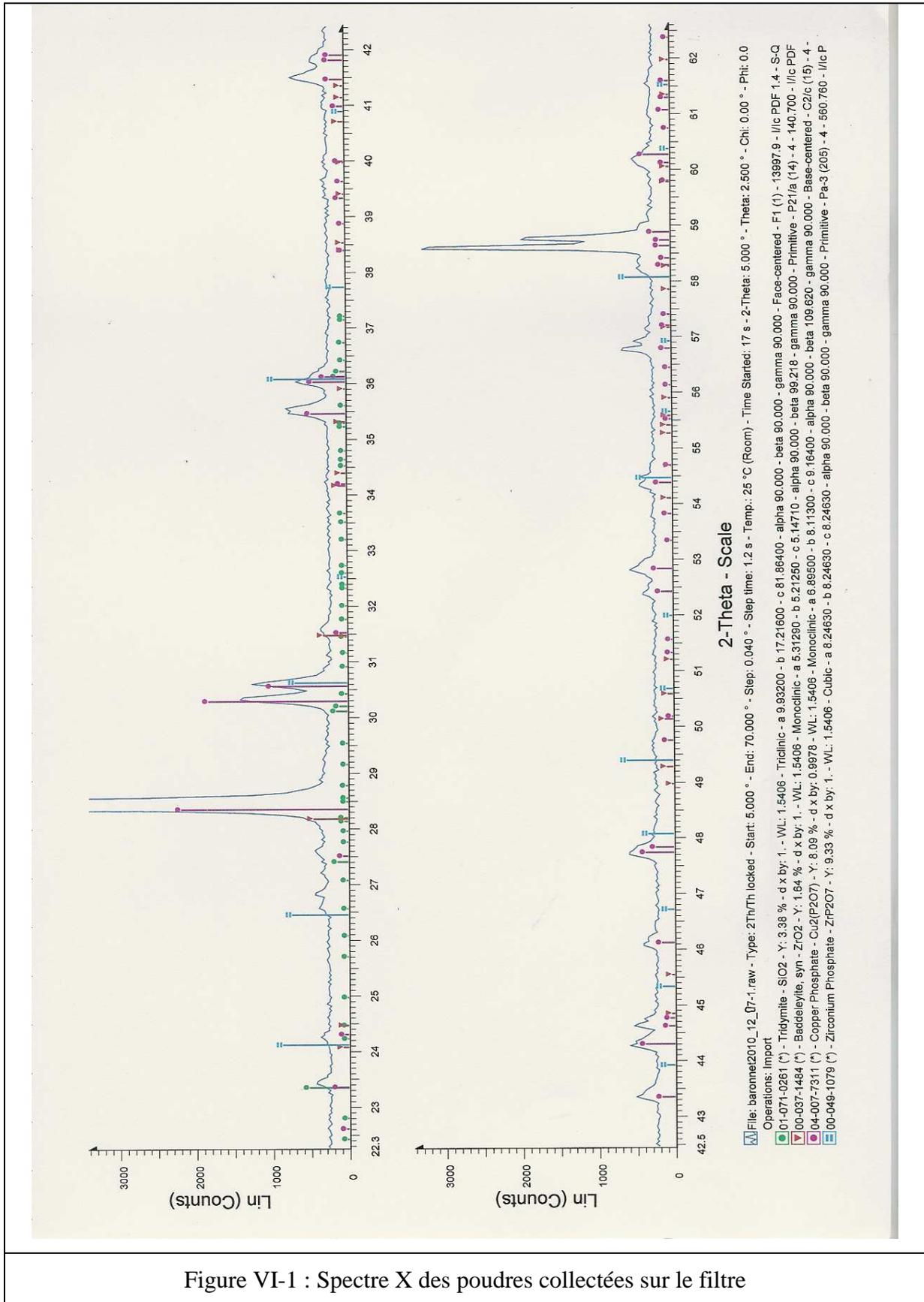


Figure VI-1 : Spectre X des poudres collectées sur le filtre

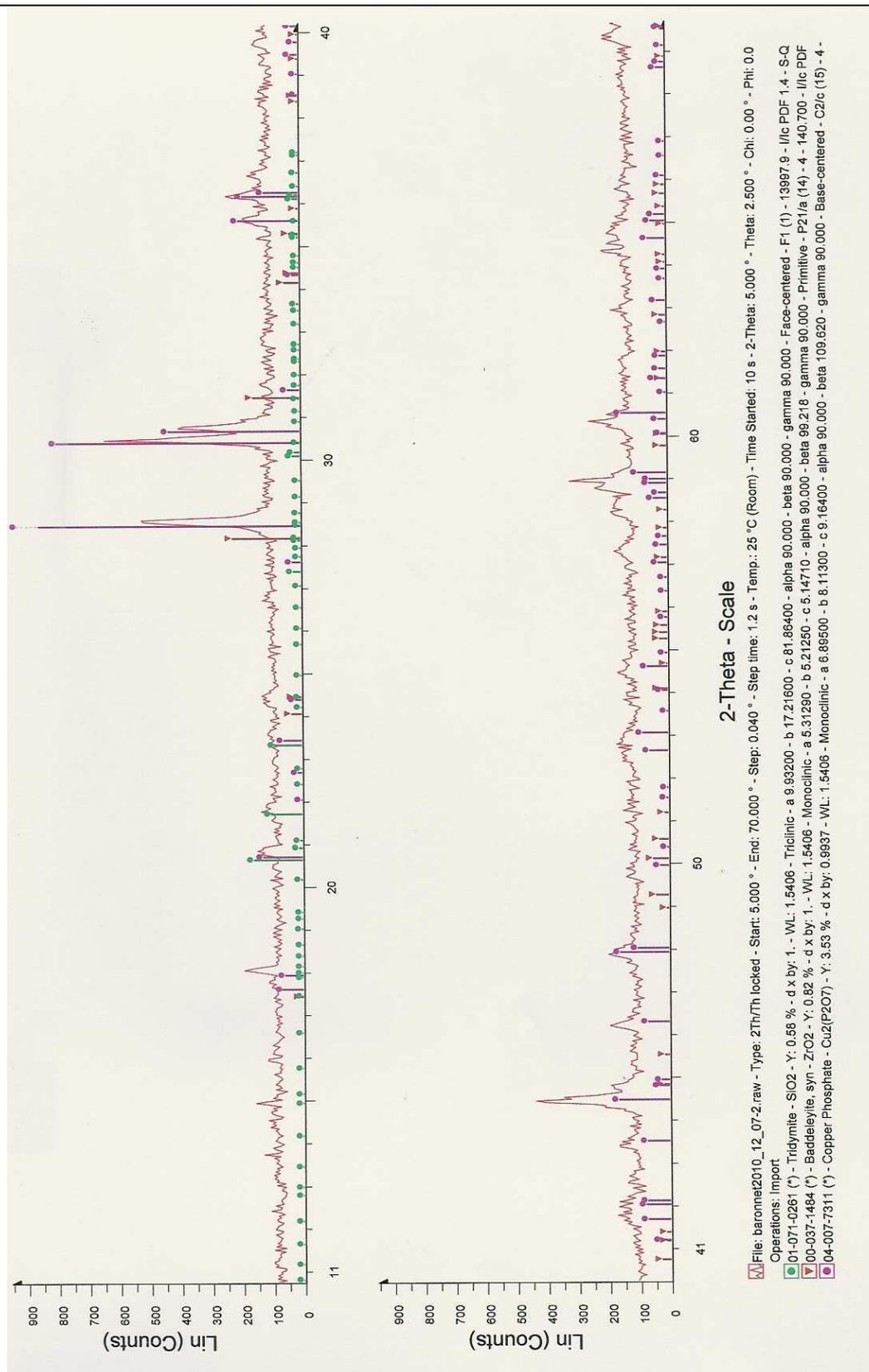


Figure VI-2 : Spectre X des poudres collectées au fond du réacteur