Appel d'offre interne ECCOREV 2009

Titre du projet : Traitement d'effluents par Oxydation en voie humide : Approche cognitive intégrée du SysTème.

Porteurs du projet : Laure Malleret (UMR CNRS 6263 ISM2 - Institut des Sciences Moléculaire Marseille / Equipe AD2EM), laure.malleret@univ-cezanne.fr

Olivier Boutin (UMR CNRS 6181 M2P2 – Modélisation, Mécanique et Procédés Propres), olivier.boutin@univ-cezanne.fr

1 - Contexte

De plus en plus de molécules organiques sont synthétisées par la chimie et utilisées dans l'industrie et la vie quotidienne. Cela engendre des rejets aqueux (et/ou gazeux) pollués et difficiles à traiter. En parallèle, les réglementations sur les effluents, imposés par les diverses réglementations (ICPE, lois européennes sur l'eau et sur l'air), obligent à respecter des seuils de plus en plus drastiques. Les procédés de dépollution des effluents se doivent donc d'être plus performants. Outre la simplicité et le faible coût du traitement, qui représentent des critères économiques majeurs pour les industriels, les enjeux environnementaux et sociétaux actuels mettent l'accent sur la nécessité de développer des procédés « verts », c'est à dire respectueux de l'environnement. Ce projet s'insère dans le domaine du traitement d'effluents aqueux par utilisation d'eau sous pression dans des conditions sous critiques, procédé que l'on peut appeler Oxydation en Voie Humide (OVH). Les effluents visés à terme sont des effluents spécifiques possédant un faible taux de biodégradabilité et posant souvent des problèmes de traitement.

Dans le contexte général des différentes recherches et développements en cours sur cette thématique, nous nous inscrivons dans une démarche innovante basée sur une approche cognitive intégrée (une méthodologie intégrée d'évaluation) de l'OVH permettant de combiner les différents aspects procédés, analyse énergétique et caractérisation des flux de matière tant entrant que sortant. Cette démarche est originale car elle permet de positionner et de développer le procédé non seulement en terme de rendement de conversion par exemple, mais également :

- (i) en regard d'une filière globale d'optimisation énergétique en considérant outre le réacteur de conversion lui-même l'ensemble des dispositifs d'apport et de récupération d'énergie afférents et l'obtention de données thermodynamiques fondamentales.
- (ii) en regard d'une filière globale de traitement de déchets en prenant en compte, outre des taux de minéralisation et de conversion de molécules modèles, la caractérisation exhaustive et précise des effluents en entrée et en sortie du système de traitement.

Finalement, au-delà des apports scientifiques et méthodologiques, mentionnons que ce projet a pour ambition d'apporter des réponses aux enjeux environnementaux liés au traitement des effluents

aqueux. La méthodologie développée doit permettre d'adapter ce procédé de traitement à différents types d'effluents, qui peuvent différer en terme de concentration de pollution et / ou de composés difficiles à dégrader. Il ne s'agit pas ici de s'orienter particulièrement vers le traitement d'un effluent en particulier, mais de démontrer les potentialités d'adaptation du procédé à différents types de pollution.

2- Objectifs

L'objectif général dans lequel cette demande s'inscrit est de développer un procédé de traitement d'effluents aqueux par oxydation en voie humide en s'appuyant sur une démarche globale. Dans le cadre de la nouvelle loi sur l'eau, le traitement à l'émission devient obligatoire. Les exemples type sont les lixiviats de décharge, les effluents de rinçage de cuve (industrie pharmaceutique, électronique...), les effluents de réseaux séparatifs hospitaliers, certaines eaux de lavage de procédés membranaires. Les avantages de l'eau sous critique appliquée à des effluents aqueux est que le flux ne subit pas de changement de phase : il est donc inutile de pré-sécher et l'énergie à apporter au système est essentiellement de la chaleur sensible. Structurellement, ils sont souvent couplés à un réseau d'assainissement ce qui permet de recycler l'effluent oxydé dans une station d'épuration.

Parmi les problématiques scientifiques qui se dégagent de ce projet, une correspond à la caractérisation des effluents pendant la réaction et en sortie. Pour cela nous disposons d'un réacteur fermé résistant à de hautes pressions (300 bar) et de hautes températures (350 °C) et équipé de fenêtres permettant une visualisation totale du milieu réactionnel. Nous souhaitons nous équiper d'un appareil de mesure de gaz InfraRouge qui permettant de faire des mesures directement dans le milieu réactionnel et donc en cours de réaction grâce aux deux fenêtres dont dispose notre réacteur.

L'objectif de cette demande est d'avoir un outil analytique permettant de caractériser de façon générale ce procédé pour certains effluents. Ces éléments doivent nous permettre d'affiner une demande importante de financement pour développer cette thématique au laboratoire. L'objectif est d'obtenir un financement dans le cadre des demandes ANR non thématiques Jeunes Chercheuses / Jeunes Chercheurs. Ces recherches comportent en effet un volet de développement de réacteur de type Génie des Procédés (Olivier Boutin) mais aussi un volet très important de caractérisation des effluents qui nécessite des compétences analytiques (Laure Malleret).

3 - Réalisations prévue / Plan financier

Des expériences sont conduites dans un réacteur batch, avec un apport d'oxygène maîtrisé et dans un système suffisamment agité pour s'affranchir des limitations dues au transfert de matière et pour mesurer des processus de dégradation uniquement contrôlés par la cinétique chimique. Un plan d'expérience est effectué sur les composés étudiés, établi avec les paramètres suivants :

Entrée : concentration initiale (corrélée à la DCO (Demande Chimique en Oxygène)), pressions totales et partielles, température, temps de séjour (pour ce dernier paramètre, des échantillonnages en cours de réaction sont envisagés afin de réduire le nombre d'expérience).

Sortie : concentrations finales (corrélées à la DCO) et intermédiaires (échantillonnages), analyse des composés issus de la dégradation.

D'autre part, l'originalité du projet réside en un suivi en continu de la concentration de différents gaz in situ grâce à la combinaison du réacteur fermé avec des fenêtres en saphir permettant le passage d'un faisceau Infra Rouge provenant de l'appareil d'analyse spécifique que nous souhaitons acquérir.

Les résultats de ces expériences permettront de déterminer un schéma cinétique global de dégradation, avec des constantes cinétiques associées. Ils permettront donc de dégager des conditions de température nécessaires pour réaliser la dégradation.

Description de l'appareil de mesure Infra-Rouge :

Cet appareil équipé d'une cellule gaz et d'une cellule liquide permet de mettre en évidence les composés polluants rencontrés lors et après traitement. En particulier, les molécules réfractaires à la dégradation (acide acétique en particulier) et les molécules dans la phase gaz indésirables (NH₃, NO_x, SO₂...). Les mesures peuvent être effectuées sur des prélèvements ou en continu puisque le réacteur batch est équipé de fenêtres transparentes à l'Infrarouge et que l'appareillage prévu est compatible avec l'utilisation d'un chemin optique déporté. Equipé de plus d'un interféromètre, l'acquisition d'un spectre caractéristique est réalisé dans le moyen et proche infra rouge en moins de 20s. Son détecteur DLATGS permet d'atteindre un ratio signal/bruit de 30 000 pour 1. Cette sensibilité permet la détection d'élément trace jusqu'au ppm pour certains composés.

Le devis joint (Perkin Elmer) pour cet appareil est de 14 000 euros HT. Nous proposons le montage financier suivant :

4 000 euros de fonds propres du laboratoire M2P2 (contrat industriel 2007 acquis sur trois ans)

10 000 euros demandés dans le cadre de cet appel d'offre

4 - Description du consortium

Ce consortium associe une personne spécialisée en chimie analytique (Laure Malleret, 10%) et une personne spécialisée en développement de procédés en eau sous pression (Olivier Boutin, 10%).

Laure Malleret

37 ans, née le 28 Décembre 1970, à Ris Orangis (Essonne)

☎ +33 442 908 415 / Fax +33 442 908 515 ✉ laure.malleret@univ-cezanne.fr

PARCOURS

- Depuis 09/03 Maître de Conférences (31^{ème} section), Université Paul Cézanne - UMR CNRS 6263 Institut des Sciences Moléculaires de Marseille (ISM2)
- 09/01 - 03/03 Chercheur, Institut National de l'Environnement et des Risques Industriels (INERIS)
- 11/97 - 03/01 Chercheur Doctorant au Centre International de Recherche sur l'Eau et l'Environnement, Groupe Suez-Lyonnaise des Eaux.

DIPLOMES

- 2001 Doctorat de Chimie Analytique, Université P. et M. Curie, Paris VI
- 1997 Diplôme d'Etudes Approfondies Chimie Physique de la matière et de l'environnement, Université Bordeaux I.
- 1997 Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux (ENSCP)

ACTIVITES DE RECHERCHE

Thématiques ↪ Développement de méthodes et mise en application d'outils analytiques modernes pour appréhender des problèmes environnementaux (polluants émergents, matrices complexes, analyse sur site, échantillonneurs passifs)

↪ Micropolluants halogénés émergents, méthodes analytiques et mesure d'impacts.

↪ Caractériser la pollution chroniques/accidentelles de l'environnement en terme de nature des polluants, d'impact, de distribution dans le milieu et de devenir.

Compétences *Techniques analytiques* ; GC/FID–/ECD –/PFPD, GC/MS – /MS/MS, HPLC/DDI– /DAD–/ Fluo.

Préparation d'échantillon ; espace de tête, SPE, SPME/SBSE, LLE, ASE, soxhlet

Traitement des eaux ; pilote membranaires (nanofiltration, osmose inverse), traitement par charbon actif, pilote de réseau de distribution

Publications Publications internationales : **9**

Congrès internationaux : Communications orales avec acte: **10**, par affiche avec acte: **4**

Encadrements *Etudiants (Université, Ecole d'Ingénieur)* : **5** *Master Recherche* : **4** *Doctorants* : **2**
2007-2010 : Céline Gueydon (Directeur : P. Doumenq, Co-encadrante : L. Malleret, Bourse Région).
2009-2012 : Frédéric Gandolfi (Directeur : P. Doumenq, Co-encadrante : L. Malleret, Bourse Ministère).

LISTE DE PUBLICATIONS

- G. Mille, M. Guiliano, L. Asia, L. Malleret and N. Jalaluddin. Sources of hydrocarbons in sediments of the Bay of Fort de France (Martinique). *Chemosphere*, **64**, 1062-1073, 2006.
- G. Mille, L. Asia, M. Guiliano, L. Malleret and P. Doumenq. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin*, **54**, Issue 5, 566-575, 2007.
- C. Gueydon-Morin, L. Malleret, G. Mille and P. Doumenq. Robust Quantification of Total Polychlorinated n-Alkanes for European Water Framework Directive Compliance: Reliability and Applicability of GC/EI-MS/MS, GC/EI-MS, GC/ECNI-MS and GC/ECD. *Anal. Chim. Acta*, soumis 2008.

Olivier Boutin

35 ans, né le 28 Mai 1973, Talence (Gironde)

☎ +33 442 908 512 / Fax +33 442 908 515 ✉ olivier.boutin@univ-cezanne.fr; <http://www.l3m.univ-mrs.fr/>

PARCOURS

Depuis 09/01 Maître de Conférences 62^{ème} section, Université Paul Cézanne (Aix-Marseille)
09/00 - 08/01 Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (Université Aix-Marseille III)
09/99 - 08/01 Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (Université Nancy I)

DIPLOMES

12/2006 Habilitation à Diriger des Recherches, Génie des Procédés, Université Paul Cézanne
1996/1999 Doctorat Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
09/1996 Diplôme d'Etudes Approfondies Génie des Procédés, INPL, Nancy
1993/1996 Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, INPL, Nancy

ACTIVITES DE RECHERCHE

Titulaire de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche depuis Octobre 2004.

Publications • Publications internationales : 19 • Chapitre d'ouvrage : 4
 • Brevet : 1
 • Communications orales avec acte : 16 • Communication par affiche avec acte : 12

Encadrements • Etudiants (Université ou Ecole d'Ingénieur) : 12 • DEA ou Master Recherche : 8
 • Post Doc : 3 • Doctorants : 7 (dont 2 thèses soutenues)

2007-2010 : Stéphanie Caréno (Co Directeurs : Olivier Boutin & Elisabeth Badens, Bourse Ministère).

2007-2010 : Laurène Fournier (Co Directeurs : Olivier Boutin & Elisabeth Badens, Bourse CNRS).

2007-2010 : Sébastien Lefèvre (Directeur : Olivier Boutin, Bourse CIFRE).

2006-2009 : Antoine Leybros (Directeur r: Pierrette Guichardon; Encadrant : Olivier Boutin, Bourse CEA).

2005-2008 : Thomas Petit-Gas (Directeur : Elisabeth Badens; Encadrant : Olivier Boutin, Bourse Ministère).

2003-2006 : Sandrine Moussière (Directeur : Pierrette Guichardon; Encadrant : Olivier Boutin, Bourse CEA).

2002-2005 : Yvan Wyart (Directeur : Gérard Charbit; Co encadrants : Olivier Boutin & Pierrette Guichardon, Bourse du Ministère).

LISTE DE PUBLICATIONS

S. Moussière, C. Jousot-Dubien, P. Guichardon, O. Boutin, H.-A. Turc, A. Roubaud, B. Fournel, Modelling of heat transfer and hydrodynamic during supercritical water oxidation process. J. Supercrit. Fluids, 43, 324-332, 2007.

O. Boutin, C. Maruejols, G. Charbit, A new system for particle formation using the principle of the SAS process: The Concentric Tube Anti Solvent Reactor, J. Supercrit. Fluids, 40, 443-451, 2007.

E. Carretier, Y. Wyart, P. Guichardon, E. Badens, O. Boutin, J.C. Vallejos, G. Charbit, New insight into micromixing in supercritical CO₂ using a chemical method, J. Supercrit. Fluids, 38, 332-338, 2006.

O. Boutin, Apparatus for forming particles of a target substance, US Patent 11/846,664, 2007.