

Étude paramétrique pour le développement de procédés sonochimiques

Application au prétraitement des boues

Laurie Barthe, Carine Julcour et Henri Delmas

Résumé Cet article s'intéresse aux effets physicomécaniques des ultrasons de puissance. Malgré leur fort potentiel, les applications industrielles sont plutôt rares. En effet, une faible maîtrise de certains paramètres sensibles peut conduire à un manque de reproductibilité à l'échelle du laboratoire et donc à une extrapolation délicate. En réponse à cette problématique, les auteurs présentent des résultats originaux d'une étude paramétrique pour le développement de procédés sonochimiques dans le cadre d'une application industrielle : le prétraitement des boues. Il en ressort que la pression hydrostatique permet une meilleure performance de l'opération et présente une valeur optimale. De plus, la sonication à très basse fréquence, à la limite de l'audible, est également bénéfique. Enfin, les ultrasons apparaissent comme plus efficaces lorsqu'ils sont « concentrés » dans l'espace, intensité ultrasonore forte (c'est-à-dire puissance forte sur une petite surface), et en temps, sonication séquentielle (puissance forte sur un temps court). De nouvelles études ont démarré sur des systèmes réactifs à solide divisé. Une double cartographie d'un réacteur ultrasonore (lit fluidisé liquide) est en cours par des mesures locales en vue d'améliorer le design de réacteurs ultrasonores et leur extrapolation.

Mots-clés Réacteurs ultrasonores, procédés sonochimiques, extrapolation, pression hydrostatique, basse fréquence.

Abstract **Parametric study for the design of ultrasonic processes: application to sludge pretreatment**
This article focuses on the physico-mechanical effects of power ultrasound. Despite a great potential, known industrial applications are scarce. Indeed, sensitive parameters not well controlled can lead to a lack of reproducibility at the laboratory scale and thus to a delicate extrapolation. In this context, the authors expose original results from a parametric study for the sonochemical processes development (application to sludge pretreatment). It shows that the hydrostatic pressure allows a better operation performance and that there is an optimal value. Moreover, very low frequency sonication (12 kHz) is also beneficial. Finally, ultrasound appear to be more effective when they are "concentrated" in space, high ultrasonic intensity (high power on a small surface) and time, sequential sonication (high power on short time). New studies on reactive systems with solid catalysts have started. A dual mapping of an ultrasonic reactor (a sonicated liquid fluidized bed) is in progress with local probes in order to improve the sonoreactor design and extrapolation.

Keywords Sonoreactors, sonochemical processes, scale up, hydrostatic pressure, low frequency.

Les études menées sur les ultrasons de puissance

Les ultrasons de puissance sont connus pour leurs effets physiques et chimiques remarquables, en particulier sur les milieux polyphasiques, grâce à la cavitation acoustique. Ils peuvent activer des réactions chimiques (sonochimie) et améliorer des procédés physiques (nettoyage, dissolution...). Des études pionnières ont été menées depuis plus de vingt-cinq ans dans notre laboratoire sur un certain nombre de procédés pouvant être assistés par ultrasons (cristallisation [1], dissolution, émulsification [2], réactions polyphasiques (liquide-solide [3] et liquide-liquide [4]), réactions électrochimiques [5], désorption, dégazage [6], stérilisation,

homogénéisation et mélange [7]...). D'autres équipes ont travaillé sur la production de nanoparticules [8], la précipitation [9], la nucléation [10], le traitement de surface [11]...

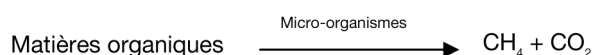
De plus, les ultrasons sont rarement utilisés seuls mais généralement couplés à une autre source d'énergie telle que les micro-ondes [12] ou les ultraviolets [13]. Ainsi, dans le cadre d'un projet ANR (SOFENCoMEM), nous travaillons sur un procédé hybride pour le traitement en continu des eaux usées contenant des micropolluants pharmaceutiques. Il consiste en la mise en œuvre d'une réaction d'oxydation appelée réaction de Fenton hétérogène (H_2O_2 et des ions Fe^{2+} issus d'un catalyseur solide) dont on attend l'activation par les ultrasons et les ultraviolets (sono-photo-Fenton), mais aussi une synergie.

La problématique

Malgré ce fort potentiel, les applications industrielles sont plutôt rares. Les causes sont multiples : la grande confidentialité dont font preuve les utilisateurs qui ont mis au point leur procédé, le manque d'équipements disponibles pour une production à grande échelle et la complexité des phénomènes liés à l'activation ultrasonore. Ainsi, une faible maîtrise de certains paramètres sensibles peut conduire à un manque de reproductibilité à l'échelle du laboratoire et donc à une extrapolation délicate.

Le contexte de l'étude paramétrique dans le cadre du traitement des boues

Dans le cadre d'un projet tourné vers l'environnement et la valorisation des déchets, très étudiée, nous avons récemment réalisé une étude paramétrique très complète du prétraitement des boues sous ultrasons ciblant les paramètres ultrasonores [14]. Les boues, déchets produits par les stations d'épuration, sont couramment éliminées par incinération ou décharge (océan, terres agricoles). Pourtant, une voie de traitement plus « durable », écologique et économique existe. En effet, les boues sont constituées d'une importante quantité de matière organique qui peut être valorisée par méthanisation ou digestion anaérobie :



Dans ce procédé, l'étape limitante de la conversion microbienne est l'hydrolyse. La sonication semble ici bien adaptée [15-18] car elle permet, par ses effets physico-mécaniques, la rupture des boues décrite *figure 1* (cassage des floccs puis lyse cellulaire) pour accélérer la solubilisation de la matière organique, mais aussi améliorer la biodégradabilité des boues et réduire leur volume.

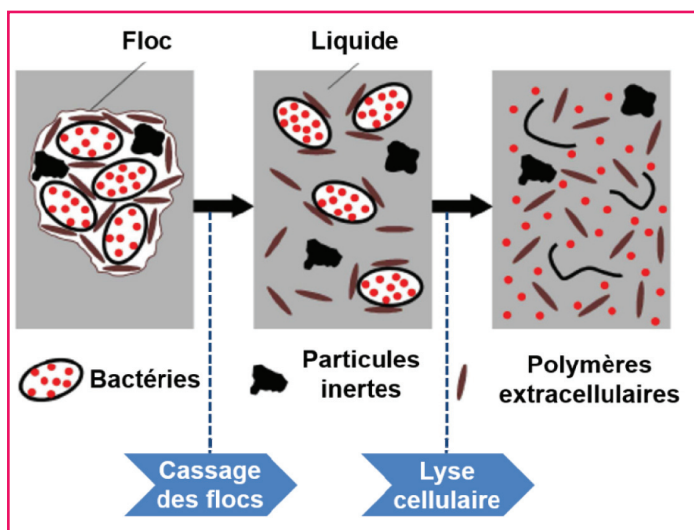


Figure 1 - Mécanisme de désintégration des boues par cavitation acoustique.

La méthodologie

L'appareillage utilisé est constitué d'un réacteur ultrasonore de 1 L de type « cup-horn » (sonication par le fond du réacteur) pouvant opérer à très basse fréquence (20 et 12 kHz, à la limite de l'audible), sous pression de diazote (16 bar maximum) et à température constante (*figure 2*).

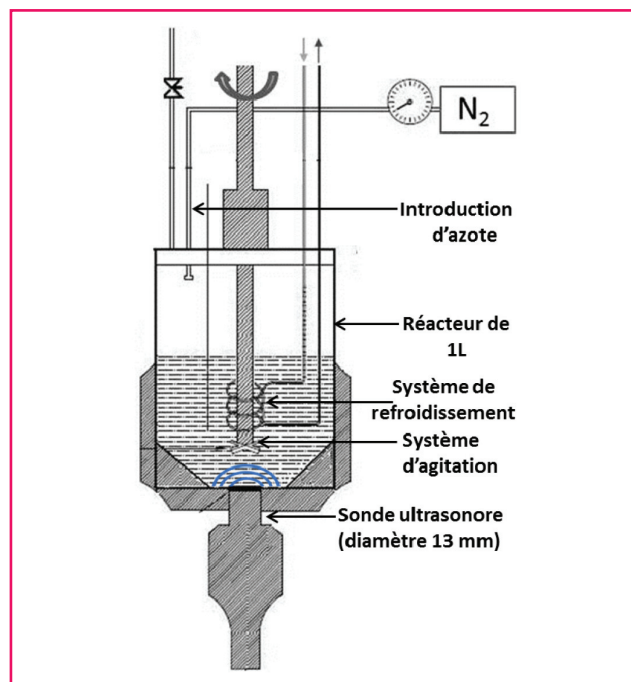


Figure 2 - Schéma de l'appareillage utilisé pour le prétraitement des boues : réacteur ultrasonore agité de type « cup-horn » fonctionnant sous pression et équipé d'un système de régulation de température.

L'efficacité des ultrasons sera analysée en termes de degré de désintégration (DD_{DCO}) comparée à celle obtenue chimiquement par de la soude (DCO : demande chimique en oxygène soluble en g/L) :

$$DD_{DCO} = (DCO - DCO_0) / (DCO_{NaOH} - DCO_0) * 100 (\%)$$

Pour procéder à des comparaisons significatives, il faut se référer à une même consommation d'énergie spécifique : l'énergie ultrasonore par kilogramme de matière sèche contenue dans la boue (en J/kg) qui est le critère pertinent pour une estimation économique.

Les conclusions

Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de mettre en avant des observations assez générales en procédés ultrasonores. À même énergie spécifique, il est préférable d'imposer une forte puissance pendant un temps bref. Dans le même ordre d'idée, il vaut mieux une intensité ultrasonore forte, c'est-à-dire une puissance forte sur une petite surface. Les ultrasons semblent donc plus efficaces lorsqu'ils sont « concentrés » dans le temps et même dans l'espace. Cette constatation reste valable pour les deux fréquences étudiées.

L'étude s'est ensuite focalisée sur deux paramètres clés, la pression et la fréquence, qui n'ont que très peu été étudiés et jamais dans la gamme proposée ici.

L'augmentation de la pression rend la cavitation plus difficile car son seuil augmente, mais aussi plus intense car les bulles implosent plus violemment par l'addition de la pression hydrostatique à la pression acoustique. Il doit donc en résulter une meilleure efficacité. Les essais expérimentaux ont permis de mettre en avant l'existence d'une pression optimale dont la valeur augmente avec la puissance et l'intensité des ultrasons (*figure 3*). Toutefois, cet effet relatif de la pression est plus net à faible énergie spécifique. À même énergie spécifique, on note que l'effet de la pression

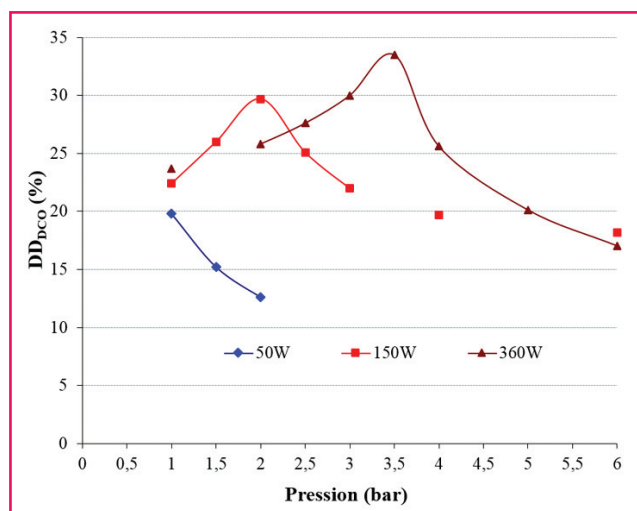


Figure 3 - Évolution du degré de désintégration en fonction de la pression hydrostatique pour différentes valeurs de puissances ultrasonores.

est prépondérant par rapport à l'effet de la puissance [14]. Ceci est très important d'un point de vue procédé car monter légèrement la pression (de 1 à 3,5 bar) est peu onéreux et permet une économie d'énergie de plus de 60 %. Il est également intéressant de noter que la pression optimale est restée la même pour les deux fréquences 12 et 20 kHz.

La diminution de la fréquence jusqu'à la limite de l'audible (de 20 à 12 kHz) devrait aussi permettre d'améliorer le procédé. À basse fréquence, la taille des bulles augmente et leur implosion doit permettre un effet mécanique plus efficace sur les floccs et les cellules. En effet, nous avons constaté une nette accélération de la solubilisation à 12 kHz comparée à 20 kHz (figure 4).

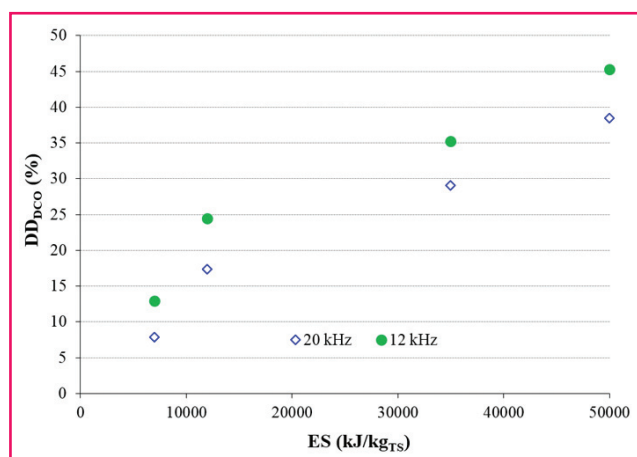


Figure 4 - Évolution du degré de désintégration en fonction de l'énergie spécifique ultrasonore pour différentes valeurs de fréquences.

En complément du degré de désintégration (DD_{DCO}), le suivi de la taille des « particules » contenues dans la boue a été réalisé et a montré que la réduction de taille est beaucoup plus rapide que la solubilisation de la DCO. En effet, les ultrasons permettent de diviser par deux la taille moyenne des particules (110 à 50 μm), et ce dès la deuxième minute (figure 5). Cette diminution en taille est sensiblement la même quelles que soient la fréquence, la pression, la puissance et l'intensité ultrasonore. Ceci indique clairement que

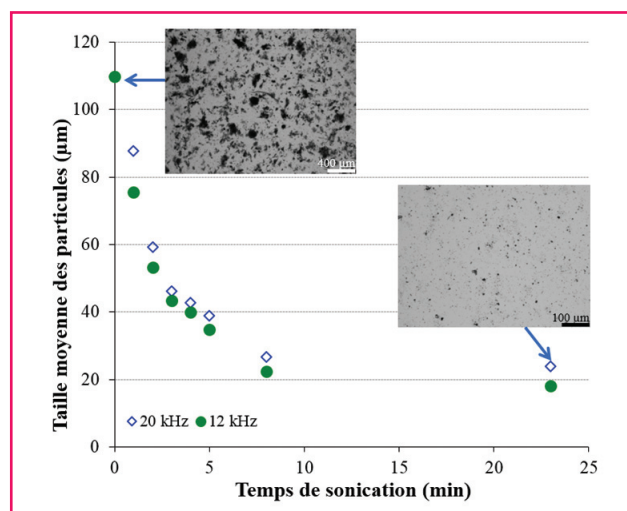


Figure 5 - Évolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps de sonication à 20 et 12 kHz, illustrée par des photographies des boues initiales et après 24 min de sonication à 20 kHz.

les boues constituent un milieu complexe et que la solubilisation de sa matière organique ne se limite pas à la réduction en taille des diverses particules (floccs) qui la constituent. Dans des conditions optimales (très basse fréquence, sous pression optimale), nous avons amélioré la désintégration des floccs de près de 50 % et la méthanisation de près de seulement 10 %. Même si les ultrasons n'ont pas permis de gagner beaucoup en termes de conversion, ils ont un fort impact sur la cinétique, permettant un gain de temps ou une réduction de volume réactionnel, non négligeable.

Et l'extrapolation ?

Le système que nous avons étudié, les boues, étant un système vivant, complexe et évolutif, il est délicat d'étendre nos conclusions. Ainsi nos recherches se dirigent vers des études permettant la confirmation du rôle bénéfique de la pression sur d'autres applications et l'investigation de très basses fréquences dans l'idée de trouver un optimum.

Pour parvenir à une extrapolation fiable, il est tout d'abord essentiel de connaître le champ ultrasonore dans tout le réacteur de laboratoire, car en général de forts gradients de pression acoustique sont générés, même dans des équipements à petite échelle (surtout avec des sondes plongeantes). En particulier, en cas de cavitation transitoire intense, l'atténuation à partir de la surface émettrice est très marquée. Il convient donc de procéder à une cartographie du réacteur ultrasonore. Après utilisation de méthodes indirectes (électrochimiques, thermiques ou chimiques [19]), nous abordons la mesure directe par hydrophone. Les résultats permettent d'une part de sélectionner les équipements les plus « uniformes » en pression acoustique, et d'autre part de connaître les lois d'atténuation (manquantes actuellement) qui guideront le design d'équipements à plus grande échelle en répartissant au mieux les émetteurs.

Cette démarche est aussi mise en œuvre en milieu hétérogène. Notre équipe de recherche s'intéresse plus particulièrement aux systèmes réactifs à solide divisé sur lesquels les ultrasons de puissance sont très efficaces : nettoyage de la surface des catalyseurs solides (élimination d'une couche de passivation se formant lors de la réaction), augmentation de l'aire interfaciale (désagglomération des particules) et du transfert de matière. Moins encore qu'en liquide

seul, la cavitation acoustique dans un milieu hétérogène solide/liquide n'a jamais été étudiée et l'atténuation additionnelle, due à la présence du solide dans le milieu cavitant, bien que fondamentale pour une extrapolation rationnelle, n'a même pas été abordée. Ainsi nous avons démarré une étude complète de la cavitation acoustique dans une suspension et de son effet sur le transfert de matière liquide-solide. Elle se traduit par la double cartographie d'un réacteur ultrasonore (lit fluidisé liquide) par des mesures locales : le champ acoustique avec un hydrophone et le coefficient de transfert de matière liquide-solide local par la méthode électrochimique. Ces résultats seront ensuite utilisés sur un procédé modèle et permettront de préciser le lien entre la géométrie du réacteur, le système ultrasonore, le milieu cavitant et l'efficacité de l'opération étudiée (réaction ou autre), mais aussi de fournir des corrélations en vue d'améliorer le design de réacteurs ultrasonores et leur extrapolation.

Références

- [1] Amara N., Ratsimba B., Wilhelm A.M., Delmas H., Growth rate of potash alum crystals: comparison of silent and ultrasonic conditions, *Ultrason. Sonochem.*, **2004**, *11*(1), p. 17.
- [2] Abismail B., Canselier J.P., Gourdon C., Wilhelm A.M., Delmas H., Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability, *Ultrason. Sonochem.*, **1999**, *6*, p. 75.
- [3] Contamine F., Faïd F., Wilhelm A.M., Berlan J., Delmas H., Chemical reaction under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects, *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, *49*, p. 5865.
- [4] Wilhelm A.M., Laugier F., Kidak R., Ratsimba B., Delmas H., Ultrasound to enhance a liquid-liquid reaction, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2010**, *43*, p. 751.
- [5] Cagnet P., Wilhelm A.M., Delmas H., Aït Lyazidi H., Fabre P.L., Ultrasound in organic electrosynthesis, *Ultrason. Sonochem.*, **2000**, *7*, p. 163.
- [6] Laugier F., Andriantsiferana C., Wilhelm A.M., Delmas H., Ultrasound in gas-liquid systems: effects on solubility and mass transfer, *Ultrason. Sonochem.*, **2008**, *15*(6), p. 965.
- [7] Delmas H., Barthe L., Ultrasonic mixing, homogenization, and emulsification in food processing and other applications, *Woodhead Publishing*, **2015**, chap. 25, p. 757.
- [8] Pol V.G., Gedanken A., Calderon-Moreno J., Deposition of gold nanoparticles on silica spheres: a sonochemical approach, *Chem. Mat.*, **2003**, *15*(5), p. 1111.
- [9] Landau M.V., Vradman L., Zerskowitz M., Koltypin Y., Gedanken A., Ultrasonically controlled deposition-precipitation: Co-Mo HDS catalysts deposited on wide-pore MCM, *Material Journal of Catalysis*, **2001**, *201*(1), p. 22.
- [10] Cogne C., Labouret S., Peczkalski R., Louisnard O., Bailon F., Espitalier F., Theoretical model of ice nucleation induced by acoustic cavitation. Part 1: Pressure and temperature profiles around a single bubble, *Ultrason. Sonochem.*, **2016**, *29*, p. 447.
- [11] Touyeras F., Hihn J.Y., Bourgoïn X., Jacques B., Hallez L., Branger V., Effects of ultrasonic irradiation on the properties of coatings obtained by electroless plating and electro plating, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, *12*(1), p. 13.
- [12] Cravotto G., Cintas P., The combined use of microwaves and ultrasound: improved tools in process chemistry and organic synthesis, *Chemistry - A European Journal*, **2007**, *13*(7), p. 1902.
- [13] Naddeo V., Landi M., Belgiojorno V., Napoli R.M.A., Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation, *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *168*(2-3), p. 925.
- [14] Le N.T., Julcour-Lebigue C., Barthe L., Delmas H., Optimisation of sludge pretreatment by low frequency sonication under pressure, *J. Environ. Manage.*, **2016**, *165*, p. 206.
- [15] Tiehm A., Nickel K., Zellhorn M., Neis U., Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization, *Water Research*, **2001**, *35*, p. 2003.
- [16] Carrère H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I., Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *183*(1-3), p. 1.
- [17] Pilli S., Bhunia P., Yan S., LeBlanc R.J., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., Ultrasonic pretreatment of sludge: a review, *Ultrason. Sonochem.*, **2011**, *18* (1), p. 1.
- [18] Tyagi V.K., Lo S.L., Appels L., Dewil R., Ultrasonic treatment of waste sludge: a review on mechanisms and applications, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **2014**, *44*(11), p. 1220.
- [19] Faïd F., Romdhane M., Gourdon C., Wilhelm A.M., Delmas H., A comparative study of local sensors of power ultrasound effects: electrochemical, thermoelectrical and chemical probes, *Ultrason. Sonochem.*, **1998**, *5*, p. 63.



L. Barthe



C. Julcour



H. Delmas

Laurie Barthe (auteur correspondant) est maître de conférences, **Carine Julcour**, chargée de recherche, et **Henri Delmas**, professeur émérite, INP-ENSIACET, Laboratoire de Génie chimique, Toulouse*.

* INP-ENSIACET, Laboratoire de Génie chimique, 4 allée Émile Monso, CS 84234, F-31432 Toulouse Cedex 4.
Courriels : Laurie.Barthe@ensiacet.fr ; Carine.Julcour@ensiacet.fr ; Henri.Delmas@ensiacet.fr

45
21

SciencesChimie



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

