Le génie des procédés au service de l'environnement

Pierre Le Cloirec (*coordinateur*), Claire Albasi, Mohammed Benali, Pierre Guigon, Frédéric Marias, Isabelle Pezron, Khashayar Saleh, Michel Sardin, Marie-Odile Simonnot, Jean Vaxelaire et Dominique Wolbert

Résumé Les concepts et les méthodes du génie des procédés peuvent être utilisés et mis en œuvre pour la

préservation de l'environnement et le développement durable. Au lieu de dresser un panorama exhaustif des systèmes de traitement et d'épuration, cet article illustre le propos par des exemples dans les domaines

des traitements de l'eau, de l'air, des déchets et des sols.

Mots-clés Génie des procédés, génie environnemental, dépollution, modélisation, étude de cas.

Abstract Process engineering for environment protection

The concepts and methodologies of the process engineering are useful and carry out for environment protection and sustainable development. Instead of an exhaustive presentation of the purification and treatment systems, this paper illustrates this approach by examples in the fields of water, air, wastes

and sols.

Keywords Chemical engineering, environmental engineering, depollution, modeling, case study.

our des raisons d'équilibres naturels, de santé, d'économie, de confort, de loisir..., la nécessité de préserver notre environnement est devenue une évidence. L'environnement est un des grands domaines pluridisciplinaires d'application des sciences. En intégrant les notions de développement durable, il peut être abordé de différentes manières : d'un point de vue sociétal, en termes d'impact sur le milieu naturel, de constat, ou encore de procédés et de technologies à mettre en œuvre. C'est dans cette dernière approche que le génie des procédés trouve toute sa place. En effet, il développe des concepts et des méthodes dans la définition, le dimensionnement, la réalisation, la mise en œuvre, l'optimisation et la modélisation de solutions existantes ou innovantes, des traitements préventifs ou curatifs des pollutions. Il convient cependant de souligner le caractère spécifique du génie de l'environnement, du fait de l'importance des débits ou des volumes, de la nature et de la complexité des mélanges, ainsi que des très faibles concentrations rencontrées dans les flux à traiter.

Pour montrer l'apport du génie des procédés dans la préservation de l'environnement, il aurait été possible de dresser un panorama le plus exhaustif possible des systèmes de traitement et d'épuration disponibles. Il est apparu plus intéressant d'illustrer l'utilisation des concepts et les méthodes du génie des procédés pour la préservation de l'environnement, par des exemples dans les domaines des traitements de l'eau, de l'air et des déchets.

La désinfection et l'oxydation dans le traitement d'eau à potabiliser

Dans les filières de traitement des eaux destinées à l'alimentation humaine, les étapes de désinfection et d'oxydation sont omniprésentes, avec pour principal objectif la destruction des micro-organismes présents initialement dans l'eau

brute. Elles peuvent également avoir pour objectif ou contribuer à la dégradation des matières organiques solubles résiduelles, en particulier les composés anthropiques [1] ou les toxines naturelles. Parmi les différents oxydants classiquement utilisés, on peut citer principalement le chlore, sous la forme de dioxyde de chlore ou d'eau de Javel, et l'ozone. L'utilisation d'oxydants aussi puissants n'est pas sans conséquence : la formation de sous-produits est inévitable et la teneur de certains d'entre eux dans l'eau produite, qui présente une toxicité propre, doit être maîtrisée, parfois à l'échelle du ppb. Les critères de potabilité portent également sur ces composés. Le chlore induit ainsi la formation de composés organochlorés tels que les tri-halométhanes (valeur seuil à ne pas dépasser : 100 μg/L). L'ozone peut conduire à la formation de bromates (valeur seuil à ne pas dépasser : 10 μg/L). La recherche d'un compromis entre efficacité de la désinfection et formation de sous-produits requiert une connaissance approfondie du procédé.

La mise en œuvre de ces traitements s'effectue dans des réacteurs mono- ou multiphasiques continus de plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de m³ pour les usines les plus importantes. L'optimisation des performances de ces réacteurs passe par :

- la compréhension des phénomènes physiques et chimiques : cinétique de réaction, diffusion des réactifs, mécanismes de réaction des espèces en présence, formation éventuelle de sous-produits d'oxydation...;
- la connaissance ou la représentation des écoulements de l'eau dans les contacteurs, du mélange des réactifs, des transferts gaz-liquide...

Cette approche globale est schématisée sur la figure 1. Cette démarche est illustrée ci-après par l'exemple de la formation des bromates. Ces micropolluants se forment lors d'une étape d'oxydation par l'ozone en présence de bromure. Le mécanisme comporte de nombreuses réactions, dont une

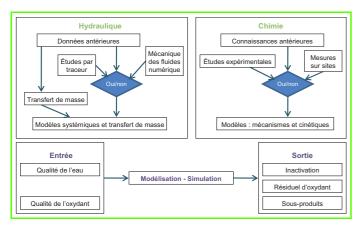


Figure 1 - Approche générale de la modélisation-simulation de l'étape de désinfection-oxydation dans une filière de traitement d'eau à potabiliser.

partie faisant intervenir des radicaux (*figure 2*). Il convient ici de coupler les réactions chimiques de production des bromates à la fois avec la consommation de l'oxydant par les autres espèces présentes dans l'eau, en particulier la matière organique naturellement présente dans les eaux et sa capacité à former des radicaux, et avec les écoulements dans le contacteur, les transferts gaz-liquide puisque l'ozone est introduite sous forme gazeuse, mélangé à de l'air ou de l'oxygène. Si les réactions fondamentales ont été étudiées pour partie dans la littérature – certaines réactions radicalaires sont toujours en discussion –, une phase quasi incontournable est de définir le mécanisme puis de déterminer les constantes de réaction concernant les matières organiques naturelles, dont la composition est extrêmement complexe et variable géographiquement et dans le temps (saisons...).

D'autre part, les outils de simulation de mécanique des fluides ne permettent pas encore, avec un effort de calcul raisonnable au niveau d'un exploitant, d'intégrer le transport réactionnel d'autant d'espèces chimiques différentes ayant de plus un spectre de constantes cinétiques aussi large (10⁻¹ à 10⁺⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹). La solution consiste alors à réduire les dimensions du problème en assimilant le réacteur réel en un agencement de réacteurs idéaux, à écoulement piston ou parfaitement agités, pour lesquels il est plus aisé d'obtenir les performances chimiques et de désinfection. Afin de reproduire relativement fidèlement l'écoulement réel, ces agencements sont construits sur la base des champs de vitesse et de turbulence ainsi que sur les distributions de

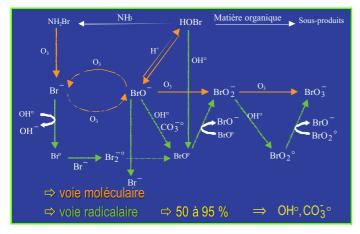


Figure 2 - Schéma réactionnel de la formation des bromates dans l'eau.

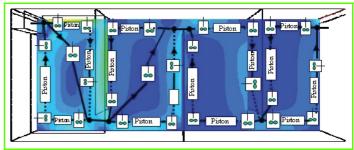


Figure 3 - Agencement du modèle systémique en relation avec les champs de vitesse et de turbulence déduits de la simulation des écoulements des fluides réacteur réel par la mécanique des fluides numérique.

temps de séjour expérimentales ou simulées, dans le réacteur ou par compartiment (figure 3). Cette approche permet de reproduire les recirculations internes du réacteur ainsi que les phénomènes de dispersion et de mélange localisés.

Mécanismes, cinétiques adaptées aux conditions locales, modèles hydrauliques systémiques correspondant aux réacteurs industriels sont ensuite associés pour des simulations permettant de prévoir la qualité d'eau produite - taux d'inactivation des micro-organismes, teneurs en sous-produits formés et teneur résiduelle en oxydant... – et ainsi rechercher des conditions de fonctionnement optimales (dose d'oxydant, temps de séjour...) compte tenu de la qualité de l'eau prélevée ce jour-là dans le milieu naturel [2]. La validation du modèle se fait soit en laboratoire, soit en accumulant des informations sur une période plus ou moins longue de fonctionnement de l'installation en fonction de la période d'échantillonnage (figure 4). Plus la période est longue, plus la variabilité des paramètres de l'eau est importante ; le modèle doit alors soit être adapté pour tenir compte de ces variations, soit être recalibré.

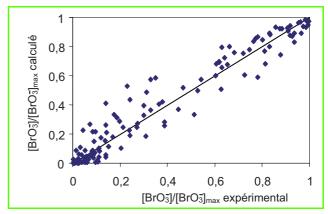


Figure 4 - Comparaison entre les taux de conversion en bromates expérimentaux et calculés intégrant la simulation des écoulements, le transfert et les réactions chimiques.

L'élimination des COV par des charbons actifs

Du fait des traités internationaux et des directives européennes retranscrites en droit français qui en découlent, les rejets à l'atmosphère de gaz pollués se doivent d'être purifiés. Parmi ceux-ci, les émissions de composés organiques volatils (COV) ont été réglementées pour tendre vers l'objectif en France d'un rejet annuel inférieur à 1 050 kt. Parmi les technologies disponibles, l'adsorption sur charbon actif et la

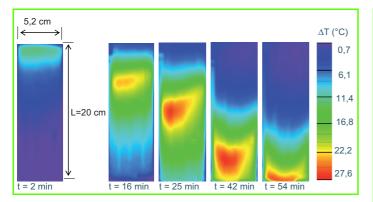


Figure 5 - Visualisation par caméra infrarouge de la progression axiale du front de chaleur.

Adsorption d'acétone sur Picactif NC 60 ($C_0 = 50 \text{ g.m}^{-3}$, $U_0 = 500 \text{ m.h}^{-1}$).

régénération in situ avec récupération des solvants désorbés sont classiquement mises en œuvre. Pour une meilleure utilisation, il convient donc d'optimiser et de sécuriser ce type de procédé. Une approche de modélisation et de simulation est proposée ici avec un double objectif : sécuriser les systèmes d'adsorption-désorption, et dimensionner et optimiser les adsorbeurs.

L'adsorption est une réaction exothermique qui implique donc un dégagement local de chaleur au sein du lit granulaire. Dans le cas de l'élimination de COV par du charbon actif, ce dégagement de chaleur peut être visualisé par caméra infrarouge, comme le montre la figure 5 où l'on voit clairement l'évolution de la vague de chaleur (couleurs chaudes) liée au front d'adsorption du COV sur le charbon actif [3].

Ce dégagement de chaleur et la courbe de percée associée peuvent être modélisés par des bilans de masse, de chaleur, des équations de transfert et d'adsorption à l'équilibre (voir encadré 1) [4]. Il est possible d'affiner les modèles en intégrant de la dispersion dans le lit ainsi que des équations d'adsorption-désorption d'humidité. Utilisant des solveurs classiques, une simulation du fonctionnement du système est réalisée. Un exemple comparatif (valeurs expérimentales et calculées) est présenté sur la figure 6 ; une bonne représentation du comportement de l'adsorbeur est obtenue [5]. Ceci permet de réaliser des études paramétriques donnant accès à un dimensionnement plus juste, à la définition des conditions opératoires pour l'obtention de bonnes performances, ainsi qu'à la température locale lors

Encadré 1

Système d'équations simplifiées de simulation d'un adsorbeur pour l'élimination de composés organiques volatils dans une phase gazeuse

Bilan massique dans la phase gaz

{flux massique} + {accumulation dans la phase gazeuse} + {masse adsorbée dans le solide} = 0

$$U_0 \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0$$
Équation de transfert

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k(q_{\rm e} - q)$$

Bilan de chaleur

{flux de chaleur} + {accumulation de chaleur dans le lit} -

$$U_0\,\rho_g\,C_g\,\frac{\partial T}{\partial z} + \rho_b\,(C_s + qC_a)\,\frac{\partial T}{\partial t} - \rho_b\,[-\,\Delta H_a]\,\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{4\,h_0}{D}\,\left(T - T_0\right) = 0$$

Équation d'équilibre d'adsorption intégrant l'influence de la

$$q_{\rm e} = \frac{q_m b_0 exp\left(\frac{A}{RT}\right)C}{1 + b_0 exp\left(\frac{A}{RT}\right)C}$$

Conditions initiales : C(z,0) = 0 q(z,0) = 0 $T(z,0) = T_0$ Conditions aux limites pour t > 0: $C(0,t) = C_0$ $T(0,t) = T_0$ $\partial q(L,t)/\partial z = 0$

de l'interaction solide-solvant pour une meilleure sécurité de fonctionnement.

Traitement de déchets hospitaliers aqueux par bioréacteurs à membrane

Dans les effluents hospitaliers ou de l'industrie pharmaceutique, mais aussi dans les stations d'épuration et plus généralement dans les eaux, diverses sources de pollutions toxiques ont pu être identifiées. Les conséquences de la présence de ces molécules dans l'environnement se déclinent autour de cancers, allergies, maladies thyroïdiennes, baisse de la fertilité, effet tératogène. Ces molécules dans l'environnement aquatique sous forme initiale ou métabolisée posent le double problème de la quantification de leur toxicité et des voies possibles de leur élimination. L'objectif de ce programme est d'aborder ce problème en couplant les

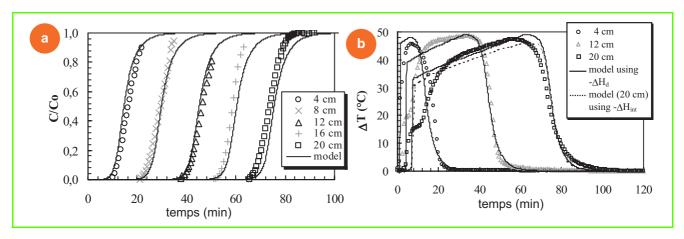


Figure 6 - Courbes de percée (a) et évolution des températures (b) (expérimentales et simulées) lors de l'adsorption de l'alcool éthylique sur charbon actif NC 60 ($C_0 = 47 \text{ g.m}^{-3}$, $U_0 = 0.139 \text{ m.s}^{-1}$).



Figure 7 - Bioréacteur à membrane boucle externe.

compétences de pharmaciens, de toxicologues et de scientifiques en génie des procédés, spécialisés dans les traitements par membrane et bioréacteur à membrane (BaM) (figure 7).

Le BaM résulte du couplage entre un traitement biologique et une séparation par membrane. Le développement de ce procédé permet, par l'allongement possible du temps de contact entre le polluant et la biomasse épuratrice, l'élimination de contaminants ayant des caractéristiques particulières telles que leur résistance biologique ou chimique, ou leur faible concentration [6]. La molécule cible choisie dans cet exemple est majoritairement employée dans les thérapies anticancéreuses et possède des propriétés génotoxiques pour tout individu ou organisme vivant. L'accent est mis sur le paramètre temps de séjour du BaM (50 et 70 jours) qui se présente comme le verrou d'une épuration avancée. Des essais ont été menés sur deux réacteurs parallèles alimentés par de l'eau usée domestique. Un des réacteurs sert de témoin tandis que l'autre est « dopé » avec un cocktail toxique contenant la molécule cible et ses cinq métabolites principaux. La toxicité est évaluée (après mise au point de la méthode de quantification par des biomarqueurs) en trois points du procédé : dans la phase liquide des boues, dans le perméat⁽¹⁾ du bioréacteur, ainsi que dans le perméat de l'unité de nanofiltration [7]. Cette étude conduit à apprécier l'aptitude des boues épuratrices à dégrader la molécule thérapeutique et ses dérivés issus du métabolisme humain, et à évaluer leur influence sur l'activité de boues activées.

Les principales conclusions des essais réalisés sont les suivantes :

- La toxicité du cocktail des composés pharmaceutiques sur la boue activée modifie les caractéristiques de la matrice biologique et présente en particulier des capacités d'adaptation aux stress mécaniques moins robustes.
- La présence du cyclophosphamide et ses principaux métabolites stimule les mécanismes de survie et de production des exopolysaccharides (EPS) (une masse molaire de 18 000 g.mol⁻¹ pour les protéines et de 6 000 g.mol⁻¹ pour les polysaccharides), avec une production légèrement plus forte des polysaccharides que des protéines. L'approche infrarouge a montré que la réponse globale IR des EPS peut être décrite comme la combinaison de trois espèces chimiques majoritaires : polysaccharides, amides ou amines et nitrates.
- L'accumulation des EPS (production de polysaccharides) et la formation de petites particules sont à l'origine de l'augmentation de la résistance à la filtration. Le pouvoir colmatant

semble être lié plus étroitement aux polysaccharides qui influencent autant les propriétés de filtrabilité des boues et du surnageant. La qualité des boues, leur résistance au stress mécanique (qui a été affaiblie par les cytostatiques) et la surproduction des polysaccharides régissent les phénomènes de colmatage.

- Les analyses des agrégats par des observations au microscope et par granulométrie réalisées sur la matrice biologique montrent des colonies plus denses dans le bioréacteur après l'ajout du cocktail.
- La production des EPS liés comme mécanisme de protection aux composés pharmaceutiques étudiés est associée à l'augmentation du diamètre moyen de flocs, diminuant donc la population des particules de petites tailles. L'adjonction du cocktail contenant des composés pharmaceutiques diminue le pouvoir colmatant de suspension filtrante.

Le traitement des boues résiduaires

Du fait de politiques environnementales (nécessaires) visant à traiter de facon massive les eaux usées urbaines et industrielles, de nombreux pays se trouvent confrontés au problème de la gestion de quantités considérables de boues résiduaires. En France, une valeur proche de 1,3 millions de tonnes de matières sèches par an était couramment mentionnée pour l'année 2005. Ceci représente des tonnages énormes quand on sait qu'une boue est constituée avant traitement de plus de 95 % d'eau (moins de 5 % de matière sèche). Or depuis 2002, la réglementation française en termes de gestion des boues résiduaires a évolué, en supprimant notamment la possibilité de mise en décharge. Cette voie reste actuellement réservée aux déchets ultimes issus de l'incinération (c'est-à-dire à une très faible proportion de la matière sèche produite) et la gestion des boues s'oriente progressivement vers 70 % de la production utilisée en agriculture et 30 % incinérée.

Le traitement de ces sous-produits générés par la dépollution des eaux usées passe souvent par une étape de déshydratation. Cette dernière conditionne généralement le bon déroulement de la suite du traitement (valorisation agricole ou élimination par un procédé thermique tel que l'incinération) et nécessite de ce fait un fonctionnement bien maîtrisé des procédés mis en œuvre. Cependant, bien que les techniques de déshydratation couramment employées, telles que la filtration ou le séchage, aient été abondamment étudiées par le passé, leur application dans le cas particulier des boues résiduaires suscite encore beaucoup de questions scientifigues et techniques. De façon parallèle et complémentaire, des études relatives au procédé d'incinération et de gazéification des boues sont également menées au sein du laboratoire. Ainsi toute la filière de traitement par la voie thermique la plus commune est appréhendée, en partant du prétraitement (déshydratation mécanique et séchage thermique) jusqu'à la valorisation matière et/ou énergie.

Procédés de déshydratation

L'étude de la déshydratation des boues est abordée en essayant de mettre en avant les relations majeures entre les propriétés des produits boueux, les processus de déshydratation et les procédés industriels.

Étude au niveau du produit

Un choix technique sérieux des procédés à mettre en place dans une filière de déshydratation nécessite une bonne

connaissance de l'aptitude du solide à pouvoir être séparé du liquide. Cette information est généralement très difficile à obtenir pour les boues résiduaires et tout particulièrement pour les boues activées. Ces suspensions biologiques représentent une large proportion des volumes à traiter, mais surtout sont souvent considérées comme les boues les plus difficiles à déshydrater et à étudier, du fait notamment de leur nature très complexe. Ainsi des mesures thermodynamiques (DSC, isothermes de sorption) sont réalisées sur différents types de boues biologiques afin de mieux comprendre et expliquer les mécanismes de la rétention d'eau dans ce type de matériaux. Ces études sont couplées avec des analyses chimiques et physico-chimiques (dosages d'exopolysaccharides, mesure d'hydrophobicité...) qui doivent permettre de mieux identifier les critères responsables d'une plus ou moins forte aptitude à libérer de l'eau.

Étude au niveau des processus de déshydratation

Malgré un nombre important d'articles scientifiques et techniques dédiés aux séparations mécaniques, il subsiste encore beaucoup d'interrogations quant à une description précise et fiable du comportement des boues biologiques lors de leur filtration et/ou leur compression mécanique. Les études passées et actuelles tendent à montrer que ce type de matériau possède un comportement à la déshydratation qui se situe entre celui d'une suspension et celui d'un gel (figure 8). La nature très compressible des boues biologiques et leur comportement viscoélastique doivent donc être pris en compte dans l'analyse des processus de séparation mécanique [8]; ces aspects n'étant que rarement abordés par les théories classiques de la filtration-compression qui s'attachent essentiellement à des suspensions formant des gâteaux élastiques et assez peu compressibles.



Figure 8 - Unité pilote de filtre à bandes pour la déshydratation des boues de station d'épuration.

Face à l'efficacité relativement moyenne en termes de siccité⁽²⁾ (matière sèche) finale des boues des procédés de déshydratation mécanique, l'alternative du séchage thermique peut être envisagée pour déshydrater davantage. Sachant que peu d'études spécifiques au séchage des boues résiduaires avaient été publiées dans le milieu des années 90, des travaux ont été initiés; la question de départ étant de savoir dans quelles mesures les conditions de fonctionnement des filtres pouvaient perturber l'étape de séchage. À l'issue de nombreux essais expérimentaux réalisés sur des boues de nature très différentes, il a été montré qu'il n'y avait pas de

couplage notoire entre ces processus. Fort de cette constatation, des études spécifiques au séchage des gâteaux de boues ont été entreprises. Ces travaux ont permis dans un premier temps de fournir un certain nombre de données de base telles que des cinétiques de séchage ou des caractérisations thermiques des différentes boues. Ils ont par ailleurs confirmé un comportement particulier des boues biologiques vis-à-vis des autres types de boues, avec notamment la formation d'une croûte peu perméable à la surface des échantillons lors du séchage.

Étude au niveau des procédés industriels

Face aux meilleures performances, en termes de siccité, généralement obtenues avec les centrifugeuses, les fabricants de filtres à bandes doivent réagir pour améliorer les performances de leurs procédés et rester compétitifs sur le marché de la déshydratation des boues résiduaires. Le but final de ces études était d'orienter la conception de nouvelles machines, conception qui reste actuellement encore largement empirique et attachée à des pratiques propres à chaque équipementier. Pour mener à bien ce travail, l'approche expérimentale semblait la mieux adaptée. Ainsi un pilote spécifique conçu avec une vision industrielle du problème a été mis en place et instrumenté au laboratoire, et de nombreux aspects tels que la montée progressive en pression, l'impact du cisaillement, le fluage des boues sur les toiles, etc. ont pu être étudiés.

Procédés de traitement thermique

L'analyse des procédés de traitement thermique se fait principalement selon deux axes. Le premier est dédié à l'étude expérimentale de la dégradation thermique des boues, à l'échelle du produit, afin de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi que la vitesse à laquelle ils se déroulent. Le deuxième axe revêt un caractère plus numérique; l'analyse des procédés de dégradation thermique est effectuée par le biais de la création de simulateurs d'unités industrielles (figures 9 et 10).

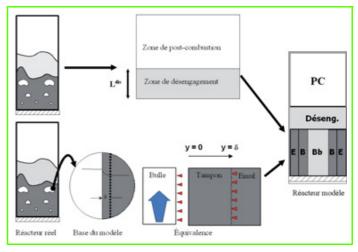


Figure 9 - Illustration du découpage en cinq zones de l'hydrodynamique du réacteur.

PC: post-combustion; Déseng.: désengagement (zone intermédiaire de séparation des phases); Bb; cœur de la bulle; E = Emul.: émulsion (mélange d'air et de particules); L^{dis}: épaisseur de la couche de désengagement (« disengagement »); y: coordonnée spatiale d'épaisseur de la couche limite gazeuse, d'épaisseur delta, qui sépare le cœur de la bulle du cœur de l'émulsion.

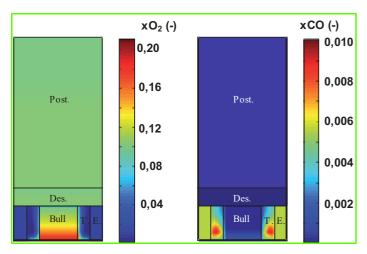


Figure 10 - Profils de fraction molaire en oxygène et monoxyde de carbone le long du réacteur.

Post. : post-combustion ; Des. : désengagement (zone intermédiaire de séparation des phases) ; Bull. : cœur de la bulle ; E. : émulsion (mélange d'air et de particules).

Étude au niveau du produit

La connaissance du comportement intime du produit, lorsqu'il est soumis à l'action de la chaleur, est une donnée indispensable à la maîtrise des procédés de valorisation matière et/ou énergie des boues. Il est nécessaire de connaître les différentes molécules chimiques (gaz légers, goudrons, résidu carboné...) produites lorsque la température des boues augmente, tout comme la vitesse à laquelle ces différentes productions s'organisent et les quantités d'énergie qu'elles induisent. Ce type de résultat est obtenu par l'analyse de petits échantillons, quantités pour lesquelles les processus de transfert de chaleur et de matière peuvent être négligés devant les processus réactionnels purs. Par ailleurs, des outils numériques permettent de proposer des modèles mathématiques décrivant ces processus réactionnels purs.

Étude au niveau des procédés industriels

La création de simulateurs dynamiques dédiés à la formation des personnels opérant les unités industrielles est une thématique qui avait été abordée dans le cadre de l'incinération des ordures ménagères. Par ailleurs, la création d'un simulateur dédié au traitement thermique des boues en lit fluidisé est réalisée. De façon très schématique, ce simulateur repose sur l'écriture des équations mathématiques traduisant la conservation de la matière, des espèces chimiques et de l'énergie dans un milieu dont l'aérodynamique est imposée par le milieu fluidisé [9] ; ces équations étant ensuite résolues par des algorithmes numériques adaptés. Il permet aujourd'hui de qualifier et quantifier le comportement de lits fluidisés chauds dédiés au traitement des boues à la fois dans le cadre de l'incinération (utilisation d'un gaz totalement oxydant, production d'énergie) et de la gazéification (utilisation d'un gaz partiellement oxydant, production d'un gaz de synthèse).

Exemple de développement des procédés propres : greffage moléculaire de solides divisés

Le greffage moléculaire de solides joue un rôle important dans de nombreux domaines technologiques, environnementaux et biologiques. Ainsi, cette opération est recherchée lors des procédés de mise en œuvre des poudres pour de nombreuses applications industrielles. Par exemple, l'hydrophobisation totale et/ou partielle de certaines poudres hydrophiles, par le greffage des organosilanes sur les groupements hydroxyles présents à la surface de solides, permet de lutter contre la dégradation de leurs propriétés lors de stockage dans une atmosphère humide. Pour d'autres applications, lorsque l'extrémité de la chaîne alkyle de réactifs (organosilanes) est fonctionnalisée, elle peut également former des liens avec des molécules organiques permettant d'obtenir des espèces plus actives pour réaliser des réactions catalytiques hétérogènes.

Les procédés traditionnels de mise en œuvre de la réaction de greffage sont effectués en milieu liquide. En effet, dans les procédés conventionnels, il est nécessaire d'utiliser un solvant permettant la mise en contact homogène du solide avec les quantités infimes de réactif utilisé. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique génère formellement le problème de sa séparation et de sa purification, et par conséquent la consommation élevée d'énergie et les risques industriels associés.

Afin de développer des procédés propres de greffage respectant les principes de la « chimie verte », en particulier des procédés générant le minimum d'effluent et économes en énergie, un nouveau procédé de greffage moléculaire a été mis en point et breveté [10]. Il consiste à traiter les particules solides siliciques en les mélangeant, dans un lit fluidisé alimenté par du gaz chaud, avec une quantité adéquate de particules préalablement imbibées dans le réactif de greffage (organosilanes) [11]. La quantité de réactif ainsi capturée par les particules porteuses va être progressivement libérée par évaporation, entraînée par le courant gazeux et mise en contact avec les fonctions hydrophiles accessibles au gaz du matériau solide. De plus, cette technique permet de moduler facilement la quantité de réactif appliqué en jouant sur plusieurs paramètres, à savoir la porosité des particules porteuses, leur teneur en réactif et leur quantité présente dans le lit. Outre l'originalité de ce procédé, des approches théoriques de la chimie et de la thermodynamique sont en cours de développement et visent à modéliser le mode de greffage afin d'identifier les systèmes les plus efficaces à mettre en œuvre et de minimiser les matières premières mises en jeu.

La dépollution des sols

Pollution des sols et des sites

Dans les pays industrialisés, on dénombre d'immenses surfaces de sols contaminées suite à des activités industrielles, minières, de transport, urbaines etc. En France, des milliers d'hectares de sols pollués ont été recensés. Pendant des siècles, les sols ont servi d'exutoire à tous types de pollution et ce n'est que depuis une vingtaine d'années que l'on a pris conscience de l'existence de cette pollution. Depuis, les pratiques ont évolué et la plupart des situations de pollutions, hormis les pollutions accidentelles, proviennent des activités passées, qui ont parfois été menées pendant des décennies ; c'est le cas par exemple des anciens sites sidérurgiques en Lorraine (figure 11).

Les sols pollués sont caractérisés par la présence de pollutions multiples, parfois séparées, parfois en mélange. Les sols de friches sidérurgiques et de cokerie par exemple contiennent des contaminants organiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) provenant de la cokéfaction, ainsi que des métaux « lourds » (plomb, zinc, nickel etc.).



Figure 11 - L'ancien site sidérurgique d'Homécourt (Meurthe et Moselle) et son démantèlement dans les années 1980 (photos : Association Mémoire des Pays de l'Orne).

On rencontre des sols et des nappes contaminés par des solvants chlorés, des hydrocarbures pétroliers, des métaux, de l'arsenic etc.

En plus de la présence de polluants, ces sols sont caractérisés par une forte hétérogénéité, pouvant affecter la structuration du sol (e.g. le profil de sol, c'est-à-dire sa structuration en strates ou horizons), sa texture etc. Ces sols renferment souvent des matériaux technogéniques, comme des morceaux de béton, d'acier etc. Ne répondant plus aux critères de classification des sols naturels, ils appartiennent à une nouvelle classe, introduite en 2006 : les « technosols ». La figure 12 montre le profil d'un sol d'un ancien bassin de décantation d'usine sidérurgique sur lequel on voit nettement des strates différenciées. Ce sol est pollué par des métaux (fer, plomb, cadmium...).



Figure 12 - Profil de sol observé sur un ancien bassin de décantation de la région Lorraine (2 m de profondeur).

Tableau I - Principaux procédés de traitement des sols et des nappes.			
Procédé	in situ	sur site	hors site
Physique	Confinement Stabilisation Pompage et traitement Écrémage Venting ⁽³⁾	Désorption thermique Stabilisation Lavage à l'eau	Mise en décharge Stabilisation Désorption thermique Lavage à l'eau
Chimique	Barrière réactive Oxydation Réduction	Lavage aux tensioactifs Oxydation	Lavage au solvant Lavage au tensioactif
Biologique	Atténuation naturelle Bioventing ⁽³⁾ Biosparging ⁽⁴⁾ Barrière réactive Phytoremédiation	Biotertre ⁽⁵⁾ Andain ⁽⁶⁾ Épandage	Biotertre Andain

La dépollution, pourquoi et comment ?

Les sols pollués peuvent représenter un danger vis-à-vis des écosystèmes et de la santé humaine. Les polluants risquent de migrer et d'être transmis à l'homme *via* la ressource en eau et la chaîne alimentaire, voire par inhalation, ingestion et toucher. La décision de dépolluer ou non un site repose non seulement sur le risque sanitaire, mais surtout sur la localisation du site et l'usage ultérieur prévu.

La dépollution requiert un diagnostic préliminaire, comprenant l'étude de l'historique du site, des sondages et des analyses. Il existe un certain nombre de techniques de traitement des sols et des nappes (tableau I). Ces traitements sont pratiqués soit in situ, c'est-à-dire sans excavation, soit ex situ, après excavation sur site (installation mobile par exemple) ou hors site, après transport de la terre vers une usine de traitement. Ces procédés reposent sur des principes d'ordres physiques, chimiques ou biologiques [12]. Par exemple, la désorption thermique est un procédé physique qui consiste à chauffer la terre à des températures comprises entre 450 et 600 °C pour désorber des hydrocarbures. L'oxydation est un procédé chimique qui consiste à injecter un réactif oxydant (comme le peroxyde d'hydrogène en présence de fer(II) pour la réaction de Fenton, le permanganate ou le persulfate de sodium) pour dégrader des hydrocarbures (notamment solvants chlorés, HAP) (figure 13). Un procédé biologique va consister à stimuler la microflore du sol par apport d'oxygène et/ou de nutriments pour dégrader les polluants carbonés. On notera que la plupart de ces techniques s'appliquent aux

hydrocarbures ; il existe très peu de moyens de traiter les sols pollués par des métaux.

L'apport du génie des procédés

La dépollution des sols et des nappes demande une approche pluridisciplinaire dans laquelle le génie des procédés a toute sa place. Les méthodes du génie des procédés vont permettre d'apporter des éléments de connaissance à la fois pour la compréhension et la prévision de la migration des polluants vers des cibles sensibles, ainsi que pour le dimensionnement et l'optimisation des procédés de traitement. Parmi les paradigmes du génie des procédés, on relèvera plus particulièrement les points suivants. L'approche systémique, qui consiste à adopter une vision macroscopique du système à traiter, s'applique, même si elle ne dispense pas d'une connaissance précise de l'objet « sol à traiter ». Le sol, la nappe, le site à dépolluer peuvent être vus comme des réacteurs bio-physico-chimiques ouverts multiphasiques, délimités par des frontières, comportant des entrées et des sorties de matière et d'énergie. Ces réacteurs fonctionnent généralement en régime transitoire. Sur ces systèmes, on peut établir des bilans de matière et d'énergie, comme sur toute portion d'espace mettant en jeu des réactions, même s'il n'est pas possible de dresser l'inventaire exhaustif des constituants et des réactions. On cherche par ailleurs à découpler les contributions relevant de l'hydrodynamique, des équilibres thermodynamiques, des cinétiques chimiques, biologiques et de transfert. Les méthodes habituelles dédiées à l'étude des transferts de masse, chaleur et quantité de mouvement sont appliquées. Ainsi, l'étude de la migration des polluants dans le sol ou la nappe mettent en jeu les systèmes expérimentaux utilisés en génie des séparations et particulièrement en chromatographie, comme les colonnes, depuis l'échelle du laboratoire jusqu'au lysimètre (1) ou pilote de terrain (figure 14). Elle implique un aller-retour entre l'expérimentation et la modélisation, avec des codes de calcul couplant le transport en milieu poreux et les interactions bio-physico-chimiques.

Le dimensionnement, l'optimisation et la mise en œuvre de procédés de traitement reposent sur un certain nombre d'opérations unitaires bien connues en génie des procédés, relevant du génie des séparations, comme l'extraction liquide-liquide, ou du génie de la réaction chimique, comme



Figure 13 - Procédé de traitement d'une nappe polluée par des hydrocarbures sous un bâtiment par injection de permanganate de sodium.

le traitement par oxydation. En premier lieu, comme pour les procédés chimiques, des expérimentations sont mises en œuvre à l'échelle du laboratoire pour mesurer des paramètres, par exemple des cinétiques réactionnelles. Puis le traitement est effectué à l'échelle du pilote, avant de passer à celle du procédé.

Enfin, les approches quantitatives et bilans sont utilisés pour quantifier les impacts environnementaux des procédés par des méthodes comme l'analyse de cycle de vie, qui se développe de plus en plus dans le domaine des procédés.

Conclusion et perspectives

Les quelques exemples présentés ici montrent la forte implication de l'approche du génie des procédés dans le cadre de la production d'eau potable et de systèmes industriels de protection du milieu récepteur. Un véritable chalenge scientifique et technologique s'offre dans les domaines de l'eau, de l'air, des déchets et des sols. Quelques pistes de développement dont certaines sont déià engagées, peuvent être proposées :

- La modélisation globale des filières de traitement et d'épuration des eaux : la mise au point de systèmes intégrés de dimensionnement, de simulation, d'aide à la décision dans la conduite opératoire des unités, en privilégiant à la fois la qualité du produit, les performances économiques et l'environnement.
- Dans le cas de l'air, même si quelques avancées sont notables, un effort certain doit être mené dans la compréhension des phénomènes, la mise en place de véritables filières de traitement et leur modélisation.
- Une approche similaire de meilleurs savoirs des mécanismes et de leur simulation doit être menée pour le traitement des déchets et des sols.
- De façon générale, des procédés innovants doivent voir le jour, permettant de satisfaire des besoins légitimes de santé, de confort et de préservation de l'environnement.
- Une approche pluridisciplinaire incluant la physique chimie, la biologie, le génie des procédés, la science des sols, l'écotoxicologie, la géologie..., sans oublier les sciences humaines comme l'économie et la sociologie est requise.

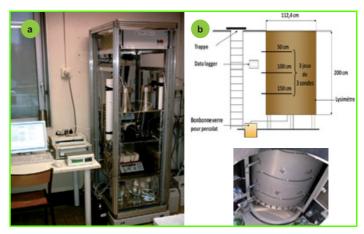


Figure 14 - (a) Banc expérimental à l'échelle du laboratoire comportant une colonne (hauteur 20 cm) alimentée par une pompe, avec un collecteur de fractions; une pompe à vide permet de réaliser une succion pour un fonctionnement en régime d'écoulement non saturé ; (b) lysimètre ou pilote de terrain (hauteur 2 m) instrumenté à trois hauteurs par des capteurs (sondes TDR - « time domain reflectometry » -, tensiomètres, bougies poreuses) (www.gisfi.fr). Data logger : centre d'acquisition des données.

Notes et références

- Perméat : phase traversant la membrane lors de la filtration, appelé aussi filtrat.
- (2) Siccité: les boues sont constituées d'eau et de matières sèches; la siccité est le pourcentage massique de matière sèche.
- (3) Venting: ventilation forcée du sol qui va entraîner les composés volatiles, avec (mais parfois aussi sans) traitement du gaz en sortie. Le bioventing suppose qu'à contre courant est injecté, dans le sol, une solution apportant les nutriments nécessaires pour permettre aux bactéries du sol de se développer et de s'attaquer aux composés désorbés par le « venting »: le sol est transformé en biofiltre.
- (4) Biosparging: terme utilisé pour désigner l'injection d'oxygène ou d'air pour faciliter la dépollution par la biologie des nappes phréatiques et/ou sols saturés (alors que « venting » est utilisé pour les sols insaturés).
- (5) Biotertre: technique qui consiste en la mise en tas du sol puis en son traitement biologique par bio-augmentation ou biostimulation, appelé aussi biopile (source: www.dictionnaire-environnement.com).
- (6) Andain: bande continue d'herbe, foin... laissée sur le sol après le passage d'une faucheuse ou d'une andaineuse. La différence entre les traitements « biotertre » et « andain » est essentiellement le mode de gestion de l'oxygénation: par simple retournement mécanique dans le cas de l'andain, par un réseau d'aération forcée, parfois associé à un réseau d'extraction d'air, dans le cas du biotertre. Dans les deux cas, il y a excavation, mise en tas et ajout de nutriments.
- (7) Lysimètre: dispositif permettant d'étudier et de mesurer l'évolution de l'eau dans un sol. On peut également faire des prélèvements de la phase gaz dans les sols insaturés.
- Brosillon S., Wolbert D., Lemasle M., Roche P., Mehrsheikh A., Chlorination kinetics of glyphosate and its by-products: modeling approach, *Water Res.*, 2006, 40, p. 2113.
 Mandel P., Wolbert D., Roche P., Pham H.-H., Breant P., Modelling
- Mandel P., Wolbert D., Roche P., Pham H.-H., Breant P., Modelling procedure for on-site ozonation steps in potable water treatment, *IOA and IWA joint international conference*, 30 mars-1^{er} avril 2009, Berlin.
 Delage F., Pré P., Le Cloirec P., Mass transfer and warming during
- [3] Delage F., Pré P., Le Cloirec P., Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, p. 4816.
- [4] Pré P., Delage F., Le Cloirec P., A model to predict the adsorber thermal behavior during treatment of volatile organic compounds onto wet activated carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(21), p. 4681.
- [5] Giraudet S., Pré P., Le Cloirec P., Modeling the heat and mass transfers in temperature-swing adsorption of volatile organic compounds onto activated carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43(4), p. 1173.
 [6] Delgado L.F., Dorandeu C., Marion B., Gonzalez C., Faucet-Marquis V.,
- [6] Delgado L.F., Dorandeu C., Marion B., Gonzalez C., Faucet-Marquis V., Schetrite S., Albasi C., Removal of a cytostatic drug by a membrane bioreactor, *Desalination and Water Treatment*, 2009, 9, p. 1.
- [7] Wang L., Albasi C., Causserrand C., Faucet-Marquis V., Pfohl-Leszowicz A., Dorandeu C., Marion B., Cyclophosphamide removal from water by nanofiltration and reverse osmosis membrane, *Water Research*, 2009, 43(17). p. 4093.
- [8] Vaxelaire J., Olivier J., Conditioning for municipal sludge dewatering. From filtration compression cell tests to belt press, *Drying Technology*, 2006, 24(10), p. 1225.
- Khiari B., Marias F., Zagrouba F., Vaxelaire J., Use of a transient model to simulate fluidized bed incineration of sewage sludge, *J. of Hazardous Material*, **2006**, *135*(1-3), p. 200.
 Lazghab M., Saleh K., Guigon P., A new solventless process to
- hydrophobize silica powders in fluidized beds, *AIChE Journal*, **2008**, 54(4), p. 897.

- [11] Saleh K., Lazghab M., Guigon P., Chemical hydrophobisation of silicabased porous particles with n-octadecyltrichlorosilane (ODTCS) by a solventless process in a fluidised-bed reactor, *Powder Technology*, 2009, 190(1-2-5) p. 192
- 190(1-2, 5), p. 192.
 [12] Simonnot M.-O., Croze V., Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués, *Techniques de l'Ingénieur*, Traité J 3981, 2008



P. Le Cloirec

Pierre Le Cloirec (coordinateur), ingénieur chimiste de l'ENSCR, docteur ingénieur en chimie et docteur d'état ès sciences physiques, il est professeur et directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes¹/Université européenne de Bretagne.

Claire Albasi est chargée de recherche au Laboratoire de chimie agro-industrielle, École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Art

Chimiques et Technologiques (ENSIACET), Toulouse².

Mohammed Benali et **Khashayar Saleh** sont enseignants chercheurs, **Pierre Guigon**, professeur, et **Isabelle Pezron**, maître de conférences, à l'École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM), Université de Technologie de Compiègne³.

Frédéric Marias est maître de conférences et **Jean Vaxelaire** professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie des Technologies Industrielles (ENSGTI Pau), Laboratoire de Thermique énergétique et procédés⁴.

Michel Sardin est professeur et directeur du Laboratoire des sciences du génie chimique (LSGC), **Marie-Odile Simonnot** y est professeur, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Nancy⁵.

Dominique Wolbert est professeur à l'ENSC Rennes, responsable de l'équipe « Chimie et ingénierie des procédés de l'environnement », UMR 6226¹/Université européenne de Bretagne.

- École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), UMR 6226 CNRS, Avenue du Général Leclerc, CS 50837, 35708 Rennes Cedex 7. Courriel: pierre.le-cloirec@ensc-rennes.fr
- École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET), Laboratoire de Chimie agro-industrielle, UMR 1010, 4 allée Émile Monso, BP 44362, 31432 Toulouse Cedex 4.
- 5 École Supérieure de Chimie Organique et Minérale (ESCOM), Université de Technologie de Compiègne, BP 20529, 60205 Compiègne Cedex.
- École Nationale Supérieure d'Ingénieurs en Génie des Technologies Industrielles (ENSGTI), Laboratoire de Thermique Énergétique et Procédés (EA 1932), Université de Pau et des Pays de l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau Cedex.
- École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy Université INPL-CNRS, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex.

