

Génie des Réactions Photocatalytiques pour la Dépollution de l'Eau par Voie Solaire.

(Photocatalytic Reactions Engineering for Solar Water Detoxification)

V. Goetz, J.P. Cambon, D. Sacco, G. Plantard

Laboratoire PROcédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES-CNRS UPR8521,
Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan, France.

Résumé: La photocatalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultra violet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Dans la littérature, la faisabilité du traitement de pesticides biorécalcitrants et plus particulièrement de l'atrazine par photocatalyse a déjà été démontrée. Avec comme objectif global le dimensionnement de procédés de traitement de l'eau par voie solaire à échelle 1, une première étape consiste à développer et à valider un modèle de fonctionnement des réacteurs photocatalytiques. Dans une première partie, des mesures expérimentales d'abattement d'atrazine sont effectuées sur une installation de laboratoire. Le média photocatalytique est constitué de TiO_2 supporté sur papier cellulosique (Alhstrom grade 1048®) placé au centre d'un réacteur cylindrique et soumis à un rayonnement UV correspondant en intensité à un rayonnement incident solaire type. L'évolution de la concentration en atrazine en fonction du temps est mesurée dans la boucle fluide constituée du réacteur tubulaire et d'un réservoir d'atrazine. A partir de ces résultats, un modèle de simulation est développé. Il est basé sur le couplage entre le transfert de masse de la phase liquide vers la surface du catalyseur, l'adsorption des molécules de polluant par les particules de TiO_2 , la réaction photocatalytique. Le modèle proposé et validé constitue un outil de dimensionnement de réacteurs.

Abstract: Heterogeneous photocatalysis is an alternative method for the removal of organic pollutants in water. The photo excitation of a semi-conductor under ultra violet (UV) irradiation entails the production of hydroxyl radicals, one of the most oxidative chemical species. Combined with solar energy this process of water detoxification is in perfect agreement with the requirement of sustainable processes development. In the open literature, papers have already demonstrated the practical ability of photocatalysis method for the degradation of biorecalcitrant pesticides and more particularly atrazine. With the global objective to design large scale solar water treatment plants, a necessary initial step is the development of a reliable photocatalytic reactor model. In a first part, data acquisition on the kinetic of atrazine degradation was made with an experimental laboratory plant. The photocatalytic semi-conductor used is supported TiO_2 on cellulose based paper (Alhstrom Grade 1048®) placed in a tubular reactor irradiated thanks to an UV source in the range of solar UV irradiation powers. Evolution of the concentration of atrazine as a function of the time is measured in a closed fluid loop connecting the tubular reactor and a vessel of atrazine. From these results an original model was developed. It is based on the coupling between: mass transfer from the liquid phase to the surface of the catalyst; adsorption of the pollutant molecules by TiO_2 ; photocatalytic reaction rate. The validated model is a tool readily usable for reactor design and scale-up.

1. Introduction

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photo-dégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies. L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée fait passer les molécules à un état excité et cet excès d'énergie peut-être dissipé par des modifications chimiques : modification directe et formation d'un nouveau constituant stable et/ou production d'un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne. L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation. En termes d'ingénierie la photocatalyse consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un rayonnement d'ultra violet, gamme de longueur d'onde de contenu énergétique suffisant pour assurer via le catalyseur la production de radicaux libre OH° au pouvoir fortement oxydant. La photocatalyse solaire ou héliocatalyse consiste à utiliser la part UV du spectre solaire afin d'activer le catalyseur (Malato, 2002). A cet égard, ces procédés s'inscrivent pleinement dans le cadre du développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable. Parmi les divers champs d'investigation liés à la photocatalyse hétérogène, l'ingénierie des réacteurs photocatalytiques (Lasa, 2005 ; Li Puma, 2003) et plus particulièrement des réacteurs photocatalytiques solaires, reste d'actualité. La conception d'unité de traitement d'eau par héliocatalyse nécessite en effet et au préalable le développement et la validation de modèles de simulation permettant d'effectuer des opérations de dimensionnement et de changement d'échelle.

Dans la conception d'un réacteur de photocatalyse, l'un des points important relève du choix du catalyseur et de sa mise en forme. Deux grands types de réacteurs et procédés photocatalytiques sont actuellement en cours de développement et étudiés dans la littérature. Le premier type de procédés correspond aux réacteurs basés sur l'utilisation d'une suspension du photocatalyseur dans la solution à traiter et nécessite, de fait, une procédure de filtration du catalyseur une fois le traitement effectué. Par principe l'utilisation d'une suspension nécessite un procédé utilisant une boucle de recirculation. La solution chargée en polluant est introduite dans la boucle fluide. Le traitement par photocatalyse est effectué. Une fois le polluant dégradé, la pompe de circulation est arrêtée et la procédure de filtration est réalisée. Cette opération n'est pas compatible avec la réalisation d'installations de tailles importantes. Le second type de procédé est basé sur l'utilisation de réacteurs (tubulaires ou plan) en lit fixe avec circulation de la solution contenant le polluant autour d'un garnissage constitué du photocatalyseur associé à un support (Zhang, 1994 ; Thévenet, 2005, 1996 ; Ao, 2003). L'utilisation d'un catalyseur supporté permet de concevoir un procédé fonctionnant : selon le principe d'une boucle de recirculation sans toutefois devoir effectuer l'opération de filtration ; en boucle ouverte et en régime continu si le réacteur est dimensionné de manière à assurer avec un seul passage de l'effluent à traiter un abattement du polluant. Dans le cadre de cette étude, c'est sur la conception de type réacteur à lit fixe, seule possibilité d'aboutir à terme à des procédés adaptés à une utilisation généralisée que les expérimentations et la modélisation ont été effectuées.

Dans cet article, un banc de test expérimental pour l'étude de la cinétique globale de dégradation de l'atrazine est présenté. Le couplage entre, le transfert de matière de la solution liquide vers les particules de photocatalyseur et la réaction de photocatalyse dont le moteur est le flux de photons, est mis en évidence par des mesures expérimentales. Un modèle prenant en compte le couplage de ces deux phénomènes physico-chimiques est proposé et comparé aux résultats expérimentaux.

2. Expérimentations

2.1 Banc expérimental

La molécule cible retenue est l'atrazine, herbicide de la famille des Triazines dont la faisabilité de la dégradation par photocatalyse a déjà été démontré dans la littérature (Héquet, 2001 ; Parra, 2004 ; Gora, 2006). Ces herbicides étaient utilisés à des doses de matière active très importante ($>$ à 1kg/ha) dans différentes cultures (vigne, maïs), ce sont donc des polluants potentiels pouvant alors migrer lentement du sol vers les ressources en eau (nappes phréatiques). Le média photocatalytique est du dioxyde de Titane (TiO_2) immobilisé sur un support plan cellulosique fourni par la société Alhlstrom (Paper Grade 1048[®]). Toutes les solutions en atrazine testées ont été réalisées à partir d'eau Milli-Q. Les mesures sont effectuées par HPLC à 222 nm.

La figure 1 présente un schéma simplifié de l'installation expérimentale. Un réacteur cylindrique ($\phi_{\text{ext}} = 12\text{mm}$, $L=0.8\text{ m}$) en verre borosilicaté est placé dans une boucle fluide de recirculation contenant également un réservoir parfaitement agité de 250 ml. Le média photocatalytique est fixé sur une tige de verre également cylindrique ($\phi_{\text{ext}} = 4\text{ mm}$) située sur l'axe de symétrie du réacteur. La surface utile développée par le média catalytique est de 0.02 m. En fonctionnement, la solution d'atrazine circule dans l'espace annulaire défini par la surface interne du réacteur et la tige de verre. Le débit de solution contenant l'atrazine est assuré par une pompe volumétrique.

L'irradiation UV est effectuée par une lampe centrée sur la longueur d'onde de 365 nm. L'irradiation quasi-uniforme de la totalité de la surface du réacteur est assurée par l'utilisation d'un réflecteur-captateur CPC (compound parabolic collector) avec une surface en aluminium et positionné en face arrière du réacteur (Malato, 2004). Le TiO_2 est un semi-conducteur activé par les rayons dont le contenu énergétique est supérieur à 3.2 eV, correspondant à des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm. L'intégration du spectre solaire (Fig. 2) dans ce domaine de longueur d'onde conduit à des puissances utiles inférieures à $40\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Cette valeur relativement faible démontre tout l'intérêt de développer à moyen terme des photocatalyseurs stables, peu coûteux et susceptibles de travailler efficacement dans le domaine du visible. Comme tout matériau, le média-photocatalytique est sujet au vieillissement. La modification essentielle survient dans le cas présent via un phénomène de lessivage en surface pouvant entraîner une modification du taux de recouvrement en TiO_2 . Afin d'éviter une évolution du matériau lors des expérimentations, une phase préliminaire de recirculation d'eau Milli-Q durant 48 h a été effectuée. De plus les conditions d'écoulements imposées correspondent à un fonctionnement du réacteur en régime laminaire.

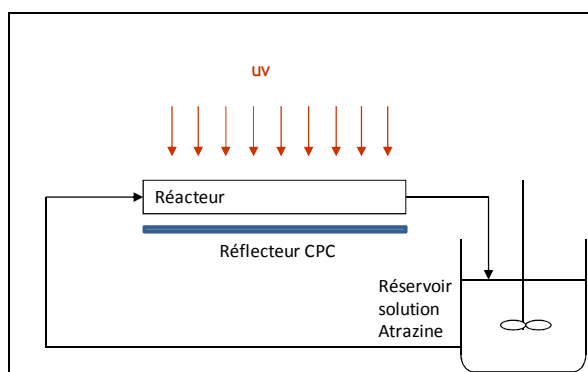


Figure 1 : Schéma de l'installation

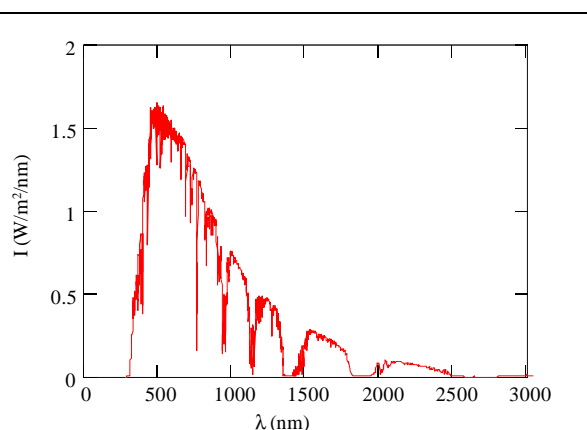


Figure 2 : Spectre solaire pour 1.5 Masse Atmosphérique

2.2 Résultat type.

L'objectif essentiel étant de proposer un modèle de simulation pour le réacteur photocatalytique, l'analyse fine des sous-produits de réaction n'a pas été effectuée. Seule est présentée (Fig. 3) l'évolution de la concentration dans la solution de la molécule cible, l'atrazine.

L'ensemble des expérimentations a été conduit de manière similaire. Une première phase est effectuée avec la lampe UV à l'arrêt. Cette première étape permet de mettre en évidence que les quantités d'atrazine adsorbées à la surface de média-photocatalytique ne sont pas négligeables en comparaison de la quantité totale à traiter. Ceci constitue une indication directe de la nécessité d'effectuer les bilans matières simultanément sur les deux phases (média photocatalytique et solution liquide) pour modéliser le fonctionnement du réacteur. Lorsque les conditions d'équilibre entre les deux phases sont atteintes la lampe UV est mise sous tension ($t^* = 2400 \text{ s}$). La figure 3 illustre, dans les conditions expérimentales retenues l'efficacité du processus d'abattement de l'atrazine. Le profil de concentration est exprimé en fonction du temps de contact ($t^* = V_r/(V_r+V_{cuve})$) entre le media-photocatalytique et la solution à traiter.

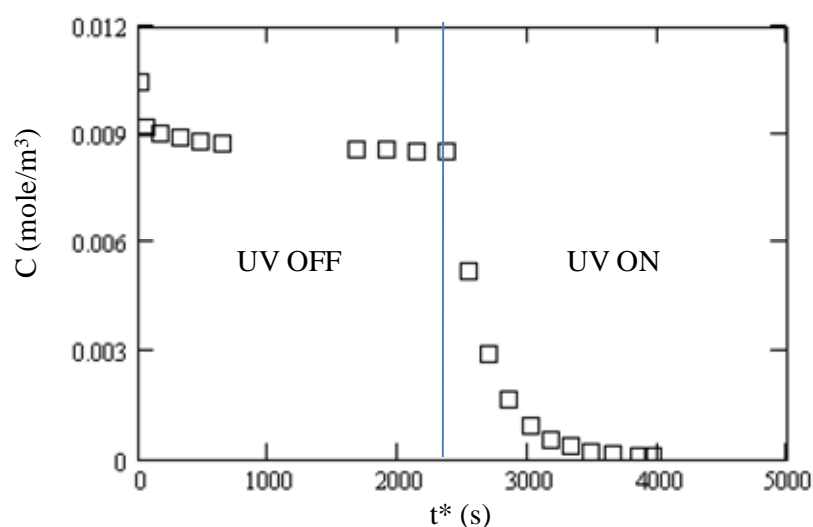


Figure 3 : Exemple de traitement d'une solution d'atrazine par photocatalyse (débit = $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $I = 32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$).

3. Modélisation

Les réactions de photocatalyse interviennent à la surface de semi-conducteurs et sont le résultat de plusieurs phénomènes : production de paires électron/trou par irradiations du TiO_2 par des photons dont le contenu énergétique est supérieur au gap énergétique du semi-conducteur, formation des radicaux hydroxyles OH° au pouvoir fortement oxydant ; réaction entre les radicaux hydroxyles et les molécules de polluants. Actuellement, dans la littérature, il est généralement admis que les radicaux, dont la durée de vie est très faible (de l'ordre de la nanoseconde), interagissent avec le polluant sous la forme adsorbée. Aussi et tout particulièrement dans le cas du TiO_2 supporté, il est nécessaire de prendre en compte une limitation éventuelle par transfert de matière entre le fluide et les particules de semi-conducteur. La figure 4 illustre la succession des trois étapes nécessaires au bon déroulement du processus de traitement : diffusion des molécules d'atrazine dans le film liquide au voisinage du TiO_2 , adsorption du polluant à la surface du catalyseur, dégradation de l'atrazine par réaction d'oxydation.

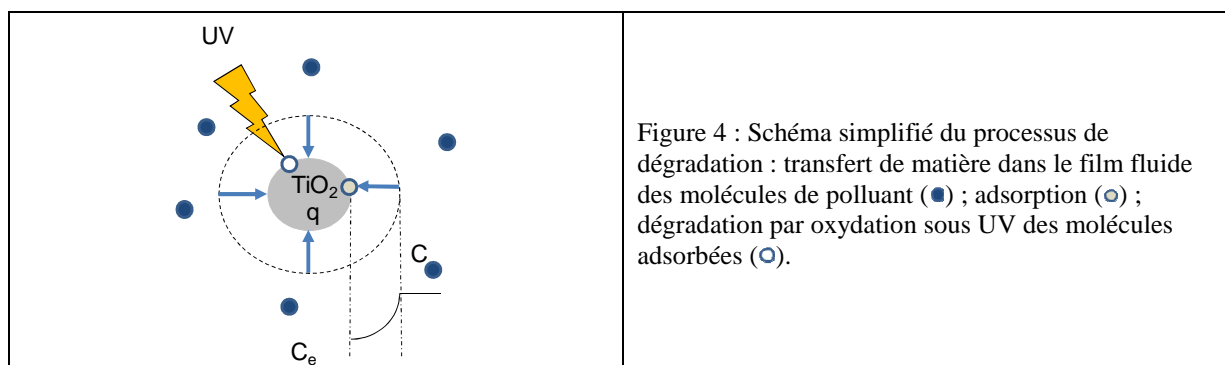


Figure 4 : Schéma simplifié du processus de dégradation : transfert de matière dans le film fluide des molécules de polluant (●) ; adsorption (○) ; dégradation par oxydation sous UV des molécules adsorbées (◐).

Les quantités q de molécules de polluant adsorbées en surface du semi-conducteur en équilibre avec les concentrations C_e au voisinage du catalyseur sont données directement par l'isotherme d'adsorption qui correspond dans le domaine de concentration étudié et pour le couple adsorbant/adsorbat considéré à la loi de Henry :

$$q = H_{ads} \cdot C_e , \quad (1)$$

avec q quantité adsorbée exprimée par unité de surface du média photocatalytique ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2}$)
 H_{ads} Henry constante de Henry égale $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Les bilans de matières sur les phases liquide et solide appliqués à un élément de volume du réacteur photocatalytique (Fig. 1) impliquent un système d'équations différentielles partielles :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_f \cdot S_{cat} \cdot (C - C_e) - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f \cdot (C - C_e) - (\alpha \cdot I) \cdot q \quad (3)$$

Ces équations sont établies en considérant : un écoulement de type piston dans le réacteur photocatalytique avec une diffusion axiale négligeable ; une vitesse « intrinsèque » de photodégradation d'ordre un par rapport à la quantité adsorbée (Ollis, 2005); une constante cinétique de la réaction directement proportionnelle au flux d'irradiation local, terme moteur permettant la production de radicaux hydroxyles.

Le bilan sur la phase fluide dans la cuve parfaitement agitée conduit à :

$$\frac{\partial C_{cuve}}{\partial t} = \frac{\dot{m}_v}{V_{cuve}} \cdot (C_{(z=L)} - C_{cuve}) \quad (4)$$

Les équations 2, 3 et 4 sont également reliées par la condition limite en entrée du réacteur (Fig.1), $C_{(z=0)} = C_{cuve}$.

La résolution du système d'équation différentielle est réalisée à partir du logiciel Comsol est permet d'accéder au profil en fonction du temps de la concentration de la solution en atrazine dans la cuve agitée où s'effectue la prise d'échantillon lors des expérimentations.

Au-delà des grandeurs données par les conditions expérimentales (débit massique \dot{m}_v , vitesse de circulation u , concentration initiale, ...), les deux paramètres qui conditionnent la réponse du système sont : k_f coefficient de transfert de matière dans le film fluide ; α efficacité du semi-conducteur dans la production de radicaux hydroxyles. Ces deux paramètres ont été identifiés par une méthode d'optimisation (optimisation Lab Comsol) basée sur la minimisation d'un critère entre valeurs expérimentales et valeurs simulées.

Fondamentalement, le coefficient de transfert de matière k_f dépend uniquement de la géométrie de réacteur et des conditions d'écoulement définies par le nombre de Reynolds et des propriétés physico-chimiques de la solution. Selon le formalisme retenu, le coefficient d'efficacité α est une grandeur indépendante des conditions de fonctionnement expérimentales qu'ils s'agissent du régime d'écoulement et de l'intensité d'irradiation I .

La figure 5 présente pour la phase de dégradation (lampe UV en fonctionnement) la comparaison entre les profils de concentration en atrazine expérimentaux et simulés. Les résultats sont conformes aux hypothèses du modèle avec pour trois niveaux différents d'intensité une bonne approximation de l'évolution des concentrations obtenue pour un même couple de valeur : $k_f = 1.65 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, $\alpha = 1.15 \cdot 10^{-4} \text{ J.m}^{-2}$. Ces résultats ont été confirmés par des mesures effectuées pour différentes concentrations initiales en atrazine dans la solution.

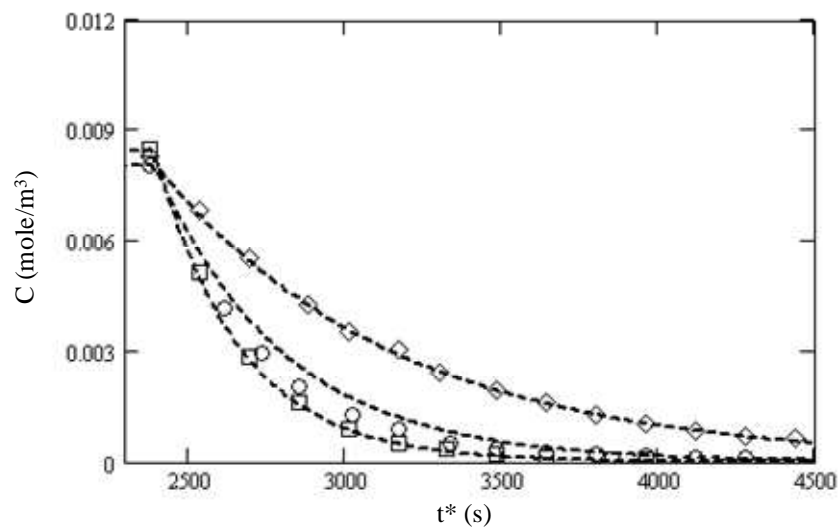


Figure 5 : Comparaison des phases d'abattement simulées (traits pointillés) et expérimentales pour différentes intensités d'irradiations: débit = $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, (\square) $I = 32 \text{ W.m}^{-2}$, (\circ) $I = 18 \text{ W.m}^{-2}$, (\diamond) $I = 8 \text{ W.m}^{-2}$.

Au-delà de la comparaison, les résultats expérimentaux démontrent que l'évolution de la cinétique globale de traitement de l'atrazine n'est pas directement proportionnelle à l'intensité d'irradiation I . L'amélioration de la cinétique globale lors d'une augmentation de l'intensité est ainsi limitée par l'influence du transfert de matière.

4. Conclusion

Les expérimentations ont été réalisées sur un média photocatalytique industriel et à partir d'une conception de réacteur adaptée au fonctionnement à partir d'énergie solaire. Les conditions d'irradiations ont été fixées afin de correspondre aux intensités effectivement disponibles lors d'une utilisation directe du rayonnement solaire. Les résultats obtenus comme

le modèle proposé mettent en évidence un couplage effectif entre le transfert de matière entre la phase fluide et le TiO₂ et la réaction de photocatalyse directement reliée l'intensité d'irradiation. Ces résultats qu'il est nécessaire de compléter tendent à démontrer la nécessité de prendre en considération ces deux phénomènes dans la simulation des réacteurs photocatalytique, notamment dans le cas d'un écoulement du fluide en régime laminaire. L'approche proposée a pour objectif de permettre d'opérer via la simulation, un saut d'échelle afin de déterminer par des études prospectives les possibilités de fonctionnement des procédés photocatalytiques pour des conditions correspondant au traitement d'eau résiduaire industrielle et/ou urbaine. Ce travail est le point de départ du développement d'un outil de dimensionnement de réacteur d'héliocatalyse.

Notation

C	concentration du polluant dans la phase fluide (mole.m ⁻³)
C_e	concentration du polluant en équilibre avec la phase adsorbée (mole.m ⁻³)
I	irradiation UV (W.m ⁻²)
k_f	coefficient de transfert de masse (m.s ⁻¹)
q	polluant adsorbé (mole.m ⁻²)
S_{cat}	surface du media-photocatalytique (m ² .m ⁻³)
t	temps (s)
t^*	temps de contact (s)
V_r	volume du réacteur (m ³)
V_{cuve}	volume de la cuve agitée (m ³)
α	coefficient d'efficacité (m ² .J ⁻¹)

Références.

Ao C. H., Lee S. C., Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the degradation of pollutants at typical indoor air level, *Appl. Catal. B: Environ.*, 44 (2003) 191-205.

De Lasa H., Serano B., M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer Ed., New York, 2005.

Gora A., Toepfer B., Puddu V., Li Puma G., Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems : reaction kinetics analysis, *Appl. Catal. B: Environ.*, 65 (2006) 1-10.

Héquet V., Gonzalez C., Le-Cloirec P., Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach, *Wat. Res.*, 35 (2001) 4253-4260.

Li Puma G., Yue Po L., Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification, *Chem. Eng. Sci.*, 58, (2003) 2269-2281.

Malato Rodriguez S., Blanco Galvez J., Maldonado Rubio M. I., Fernandez Ibanez P., Alarcon Padilla D., Collares Pereira M., Farinha Mendes J., Correia de Oliveira J., Engineering of solar photocatalytic collectors, *Solar Energy*, 77 (2004) 513-524.

Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale : an overview, *Appl. Catal. B: Environ.*, 37 (2002) 1-15.

Ollis D. F., Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2439-2444.

Parra S., Stanca S. E., Guasaquillo I., Thampi K. R., Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.*, 51 (2004) 107-116.

Thévenet F., Guaîtella O., Herrmann J. M., Rousseau A., Guillard C., Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, 61 (2005) 58-68.

Zhang Y., Crittenden J. C., Hand D. W., Perram D. L., Fixed-bed photocatalytic for solar decontamination of water, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 435-442.