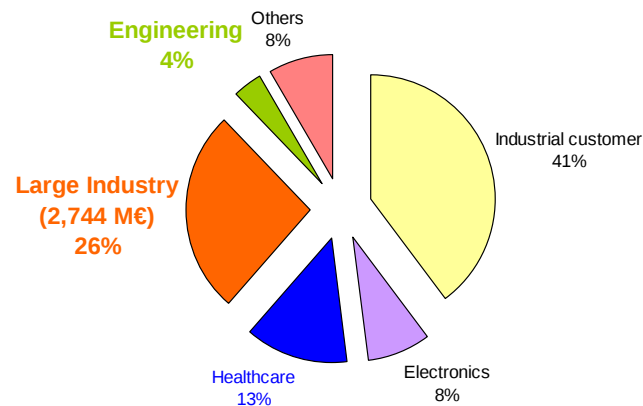


Conférence :
développements actuels de réponses industrielles autour des
problèmes mondiaux de l'eau et du réchauffement climatique

- L'air liquide en deux mots
- Positionnement des deux volets
- Premier volet : les procédés de capture du CO₂ pour la production de l'énergie et l'industrie
- Second volet : la dépollution de l'eau
- Conclusion & échanges
- Bibliographie

Air Liquide : vue d'ensemble

- Groupe français, créé en 1902, Siège à Paris, env. 75 000 employés
- Principal fournisseur de gaz industriels (GI) dans le monde (28% du marché mondial des GI)



- Plus de 550 usines de production de GI opérées par Air Liquide dans plus de 75 pays
- Plus de 3 500 usines construites par l'Ingénierie, dont la plus grande unité de séparation d'air du monde (4 000 tonnes d'O₂/j, pour SASOL, Afrique du Sud)

- Chiffre d'affaire annuel :

2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
11,0	11,8	13,1	12,0	13,5	14,5	15,3	15,2	15,4	16,4	18,1	20,3

2016 acquisition d'AirGas (US, ~15000 personnes)

En quelques mots...

- **Air Liquide leader mondial des « gaz industriels » :**
 - Gaz de l'air : oxygène, azote, argon, air sec
 - Gaz de synthèse: hydrogène, monoxyde de carbone...
 - Autres gaz: CO₂, gaz rares (He, Ne, Kr, Xe), gaz pour l'électronique...
- **Des gaz, mais aussi une expertise et des services autour de leur mise en œuvre en privilégiant l'innovation technologique (réservoirs d'Ariane V...)**
- **Clients d'Air Liquide :**
 - Industrie des produits de base: acier, raffinage, chimie, verre...
 - Industrie des produits finis: alimentaire, automobile...
 - Santé: hôpitaux, traitement à domicile...
 - Divers: spatial, soudage, plongée...
- **Bien qu'invisible par le consommateur, les gaz industriels...**
- **Améliorent la qualité et la valorisation des produits**
 - Pour 1 tonne d'acier « automobile », il faut 100 Nm³ d'Oxygène.
 - Pour 1 tonne d'inox, il faut 20 Nm³ d'argon...
 - L'azote ultra pur (typiquement 1 ppb) est indispensable à l'électronique.
 - L'hydrocraquage permet de convertir des coupes pétrolières lourdes en *gas oil* et en essence...
- **Améliorent la productivité des procédés**
 - Four tout oxygène (verre) ou à air enrichi en oxygène (ciment...).
 - Injection d'O₂ dans les haut fourneaux...
- **Protègent l'environnement**
 - L'utilisation d'hydrogène dans les raffineries permet de diminuer les teneurs en soufre des carburants.
 - L'injection d'oxygène dans les fours à verre ou à ciment permet de réduire les émissions de NOx.
 - L'azote permet d'inertiser rapidement un réacteur en cas d'urgence.

Positionnement des deux volets



10 principaux problèmes mondiaux... pour les 18-35 ans

9^{ème} : Sécurité alimentaire et hydrique (15,1%)
⇔ Pénuries d'eau potable et de nourriture



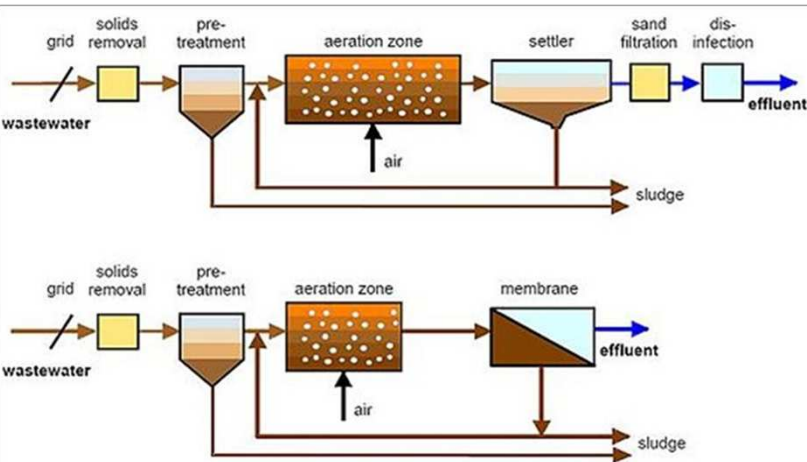
<https://www.businessinsider.fr/les-10-problemes-les-plus-importants-dans-le-monde-dapres-les-millennials/>

1^{er} : changement climatique et destruction des ressources naturelles (45,2%)
⇔ Réchauffement de la planète et le changement climatique.



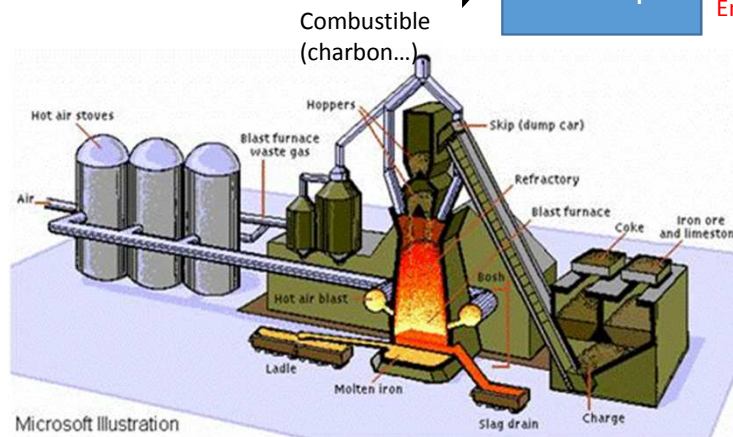
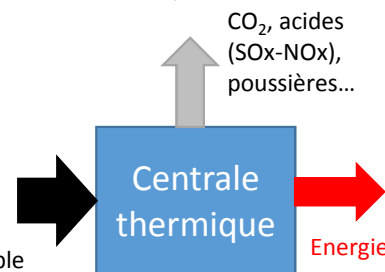
Pollution d'origine anthropique

Sécurité hydrique



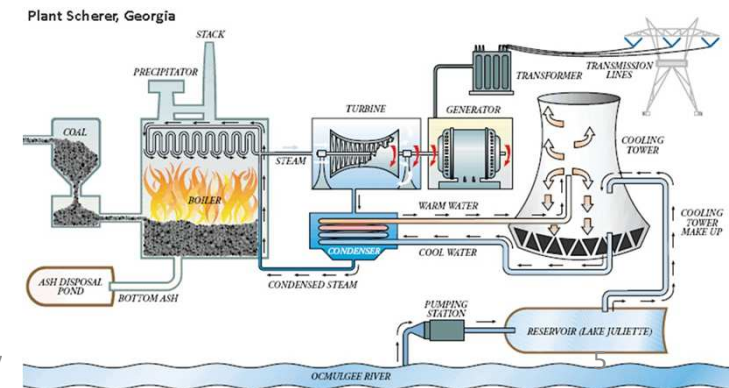
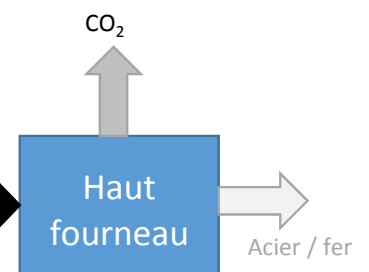
Besoin de dépolluer l'eau utilisée avant rejet au milieu naturel
 ⇒ Stations de traitement des eaux usées

Réchauffement climatique



bruno.alban@airliquide.com 2018 école des Mines de Nancy

Matières premières :
 Essentiellement minerais
 de fer et coke (C)



Premier volet

le CO₂ – situation et capture

Enjeux liés au CO₂

Utilisation possibles du CO₂

Les briques élémentaires pour capturer le CO₂ :

- I. Absorption
- II. Adsorption
- III. Cryogénie
- IV. Membranes

Production d'énergie et capture de CO₂

- I. Post-combustion
- II. Pré-combustion
- III. Oxy-combustion... Vattenfall, Total et CS Energy

GreenHouse Gas (GHG) issues

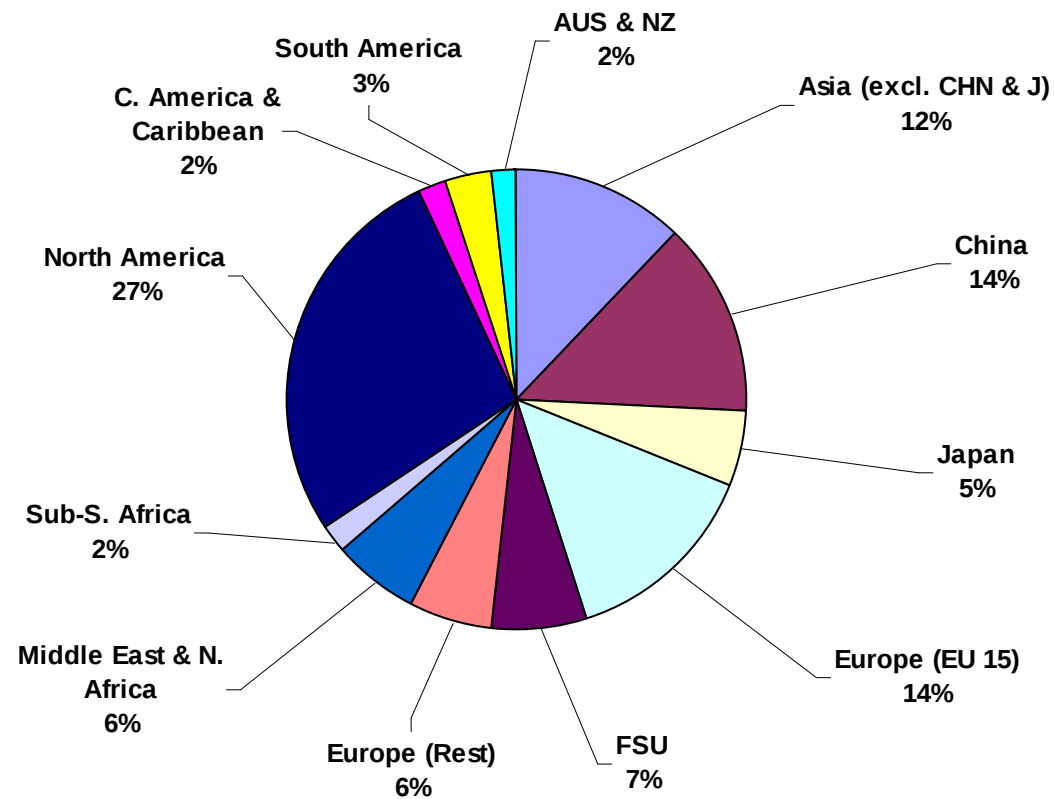
- 1895: Arrhenius first made the assumption that CO_2 and H_2O are playing a major role in the thermal equilibrium of the Earth
- **Level of CO_2 in the atmosphere**
 - 100 years ago: 280 ppm
 - Today: 370 ppm
 - To stabilize at 500 ppm level, the emissions should be reduced by 60% in 2050 !
- **What are the possible solutions ?**
 - Reduction of C-intensity:
 - Energy savings
 - Energy efficiency
 - Fuel switching
 - Renewables, Nuclear power
 - Stop of some activities
 - CO_2 Capture and Storage (CCS)
 - Need extrapolation to very large scales
 - Need to reduce cost !
- **In any case, CO_2 mitigation needs voluntarist actions**
 - Kyoto protocol
 - Local initiative (DOE in USA...)



CO₂ Emissions – by regions worldwide

Total: 23.2 bn tCO₂/y

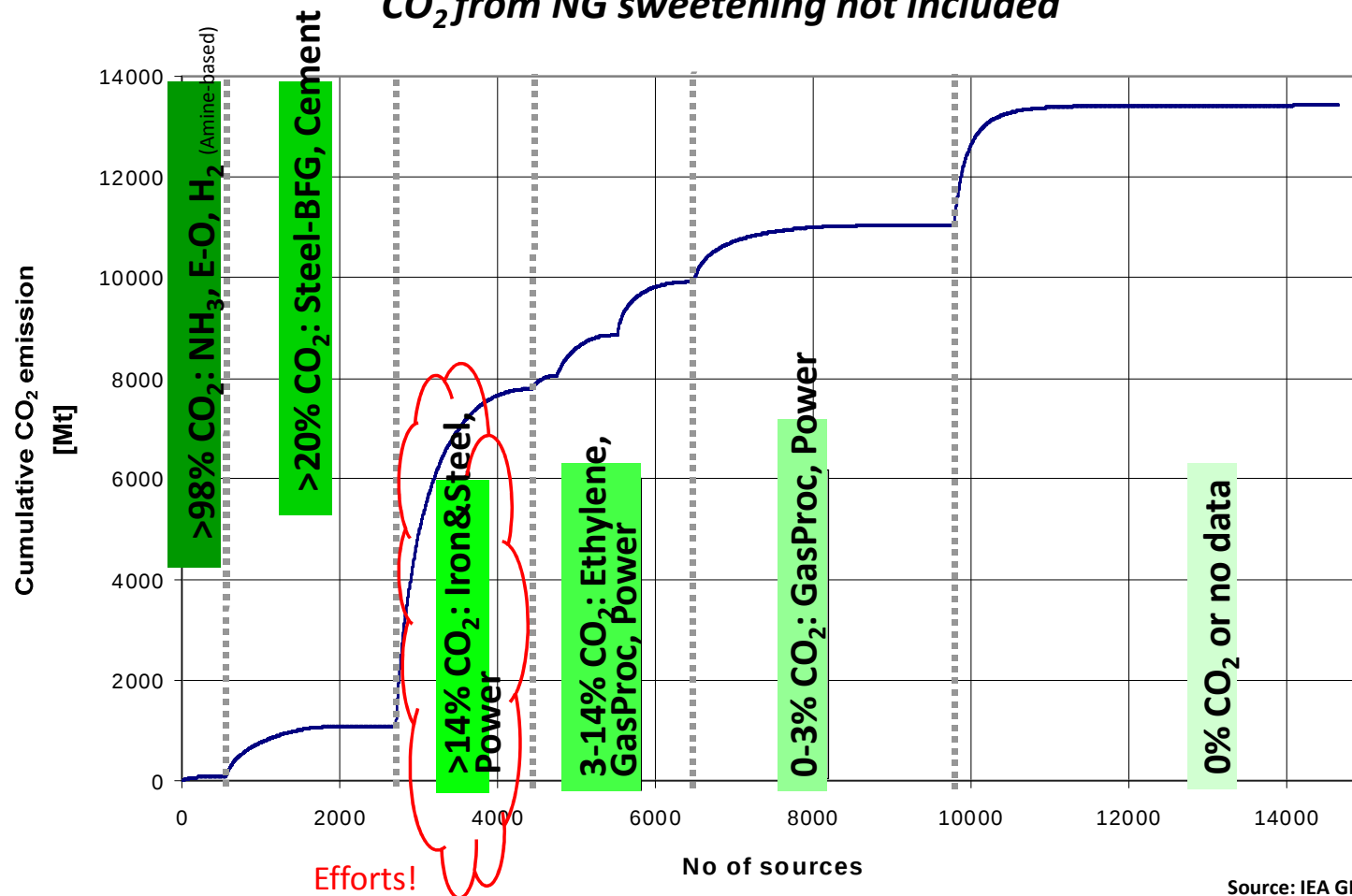
Base: 1999



CO₂ sources: Industrial & Power&Heat

Database of 14650 CO₂ Point Sources - $\Sigma = 13,5$ Gt/y

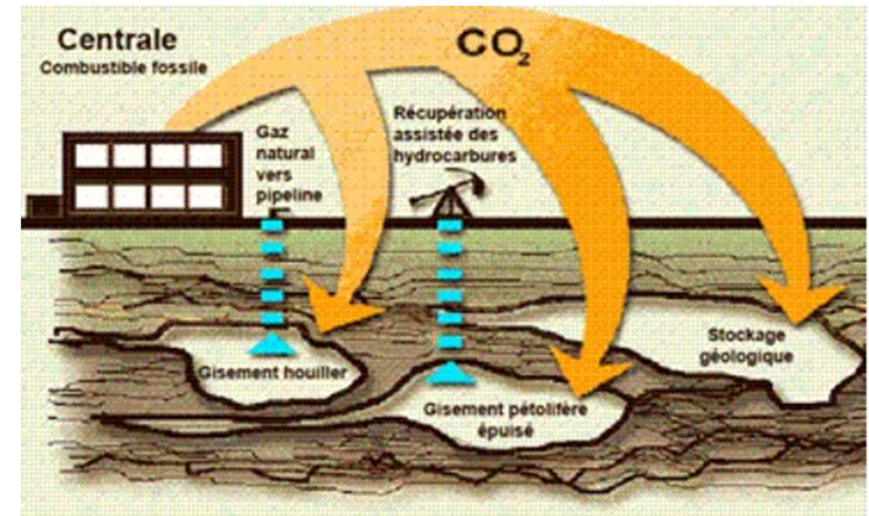
CO₂ from NG sweetening not included



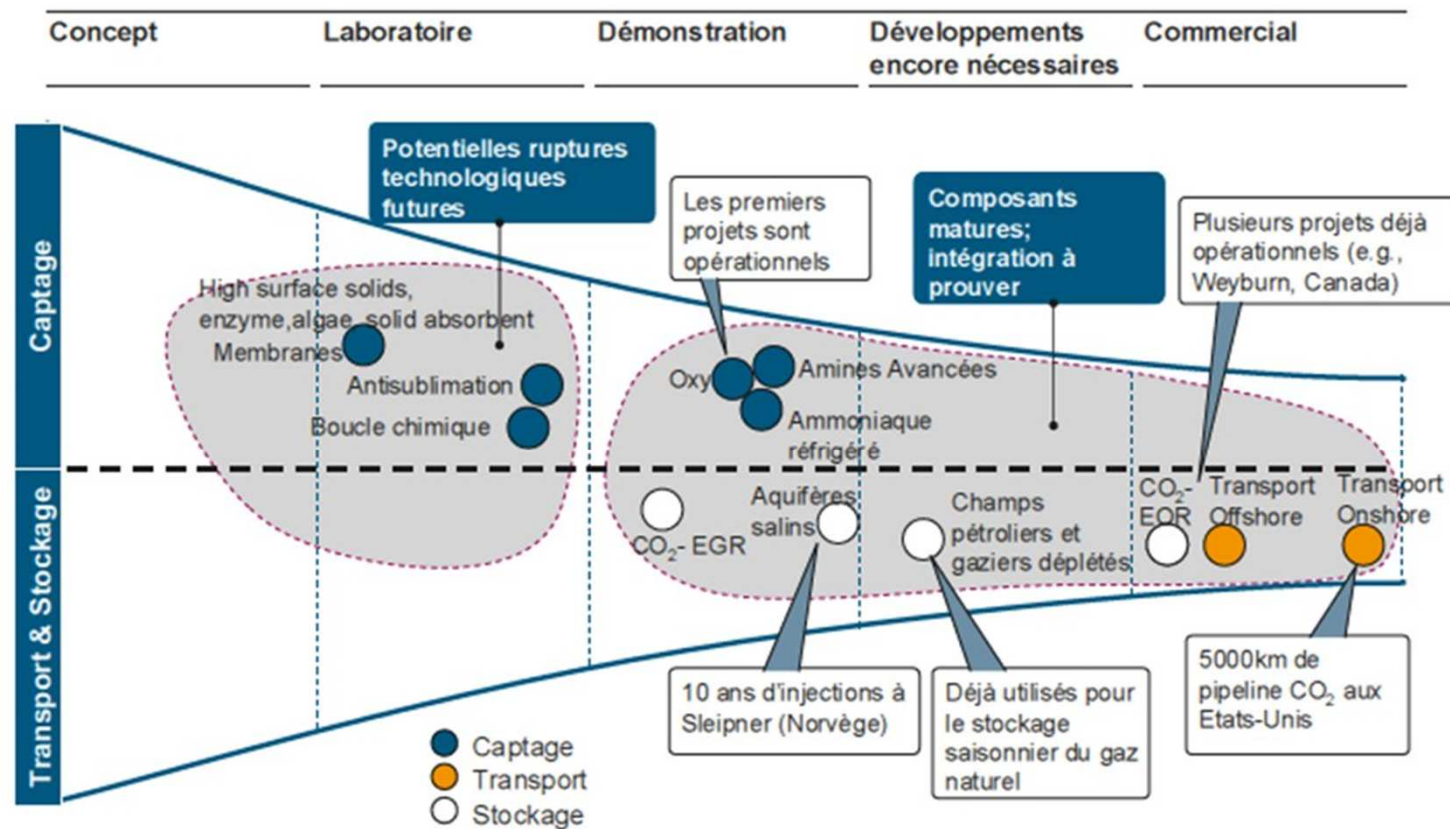
Source: IEA GHG PEACS Study

Utilisation du CO₂ : situation

- **Faible marché du CO₂** au regard des émissions CO₂ (en Europe : marché marchand ~6 Mt/an - émissions ~ 3000 Mt/yr) mais... voir à la fin.
- **Principales utilisations actuelles à petite/moyenne échelle** :
 - Urée, acides carboxyliques, lactones, époxydes, esters, oléfines, chimie minérale (gypse, carbonate de calcium, bicarbonate de sodium...)
 - Traitement de l'eau (ajustement du pH)
 - Alimentaire (boissons gazeuses...).
- **Utilisation à grande échelle** (de Marignan et al., 2007)
 - **Stockage géologique**, dans des formations géologiques sous la terre et la mer :
 - **Gisements de pétrole et de gaz naturels épuisés ou en voie d'épuisement combiné à la récupération assistée de pétrole ou de gaz** (EOR- ECBM entre 500 et 2000 m).
 - **Stockage dans des gisements de charbons inexploités combinés à la production de méthane** (~1000 m).
 - **Stockage en aquifères profonds**. **Potentiel ++** car localisés dans des bassins sédimentaires présents partout dans le monde (>1000 m).
 - **Voie chimique** : biofixation du CO₂ par photosynthèse de microalgues (+CO₂+nutriments), bactéries méthanogènes (CO₂→méthane).
 - **Stockage océanique** (mais impact à long terme?)



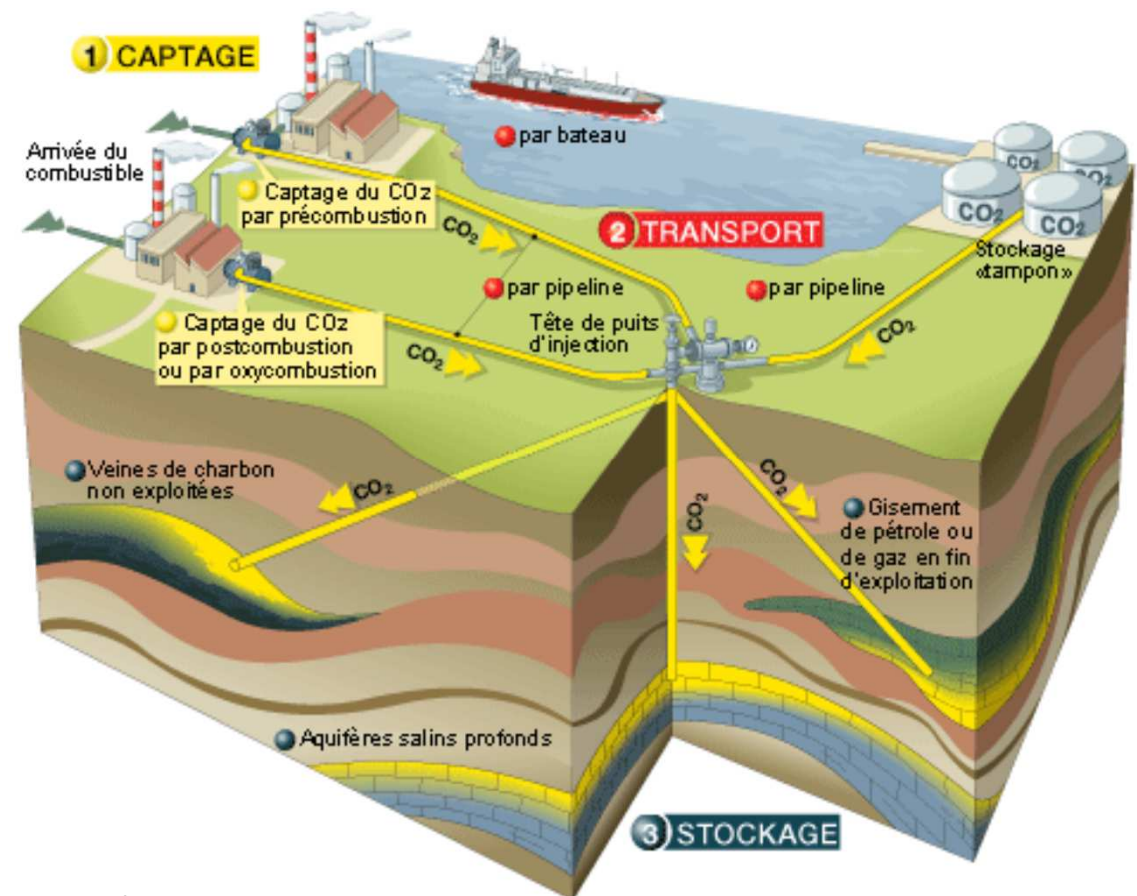
Utilisation du CO₂ : un état des lieux des technologies en 2009?



Source : Adapté de McKinsey

Aquifère profonds

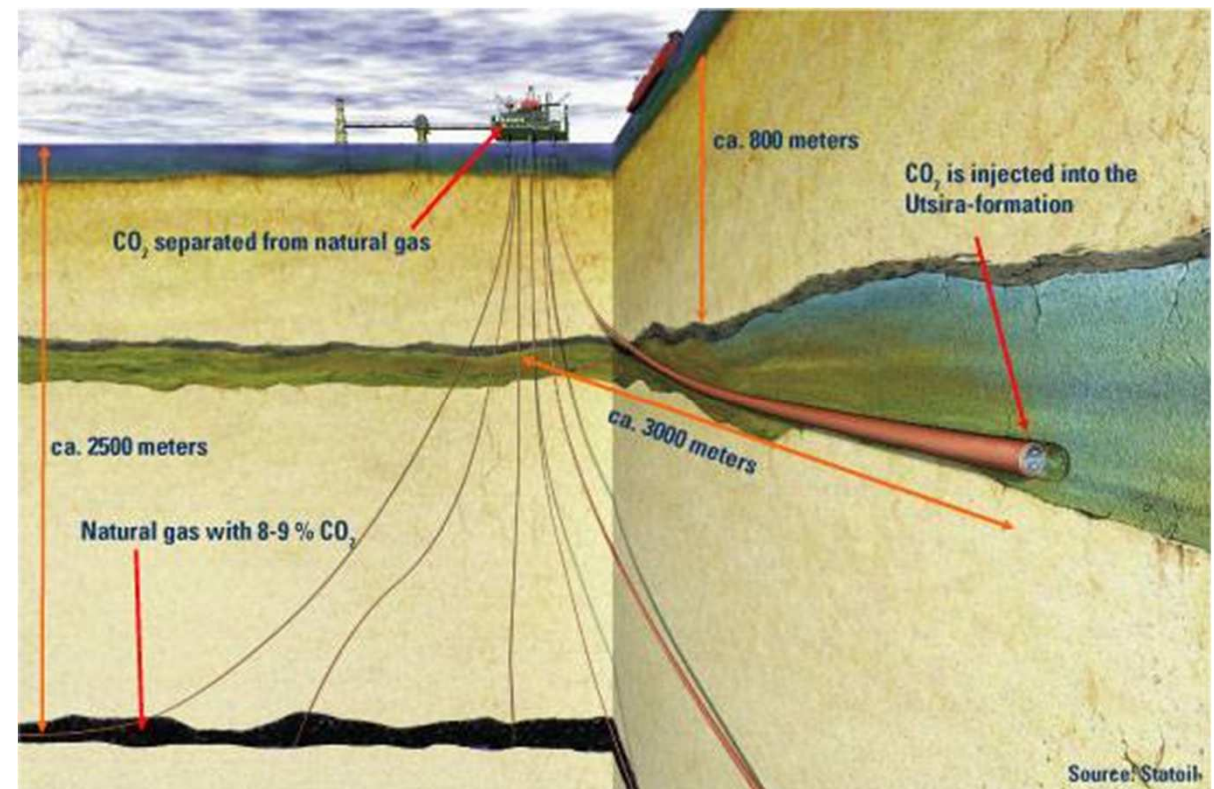
- Capacité 10x supérieure à celle des réservoirs de pétrole et de gaz.
- >800 milliards de tonnes de CO₂ en Europe...
- ...et >10000 milliards au niveau mondial (de quoi stocker les rejets pendant des siècles).
- Celles d'hydrocarbures (1000 MMtCO₂) contiendraient 1/3 des émissions mondiales pendant un siècle.
- ~40 MMt CO₂ dans les veines de charbon non exploitées
- CO₂ supercritique (>31°C-74 bars) en général pour une profondeur entre 700 et 900 m)
- Voir CLSF Technology roadmap de nov. 2010 et de Marignan et al. 2007.



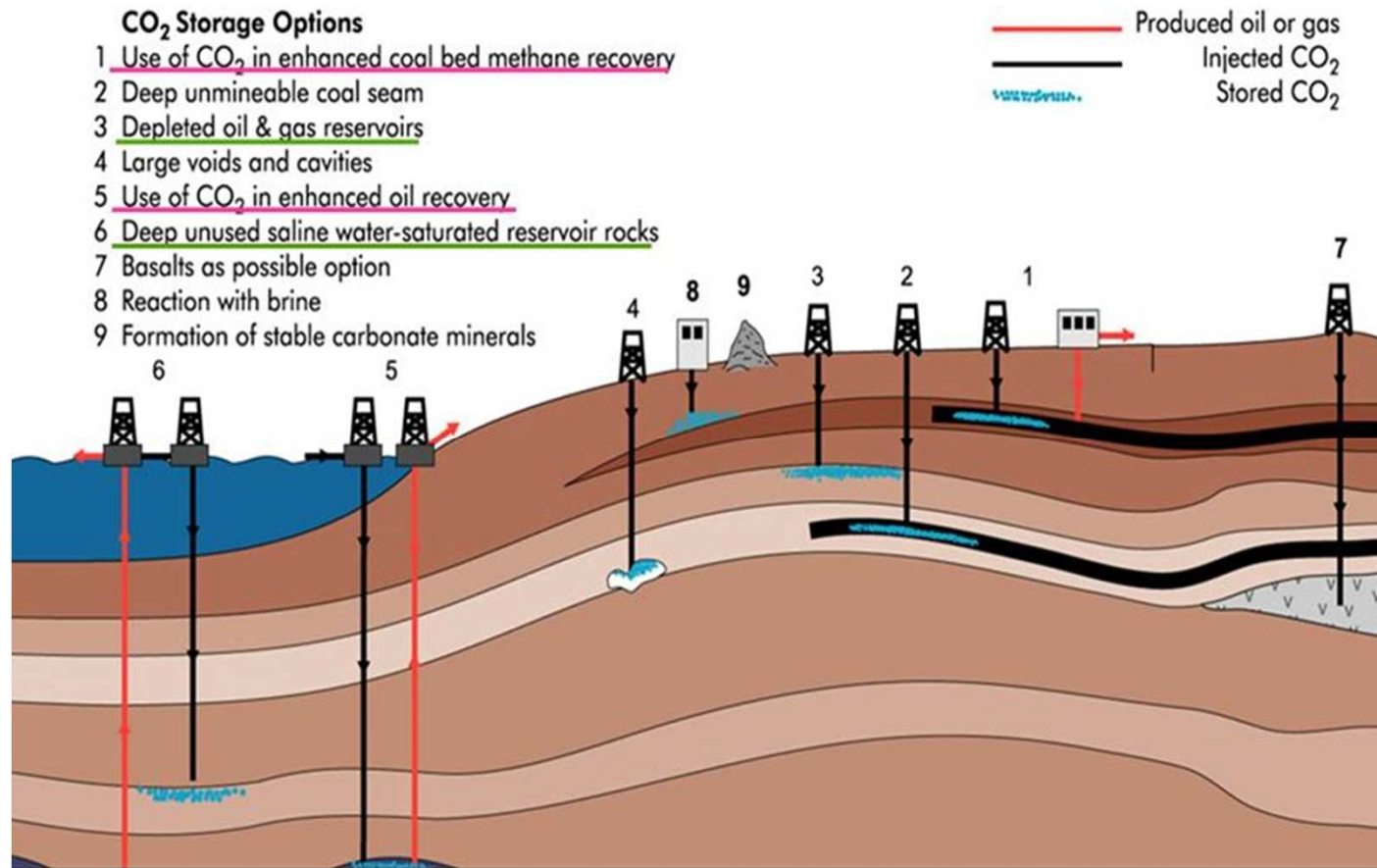
1^{ère} mondiale : STATOIL en 1996



Aquifère sableux
Norvège sous la mer du Nord



CO₂ usage: underground storage solutions



CO₂ usage: EOR fundamentals

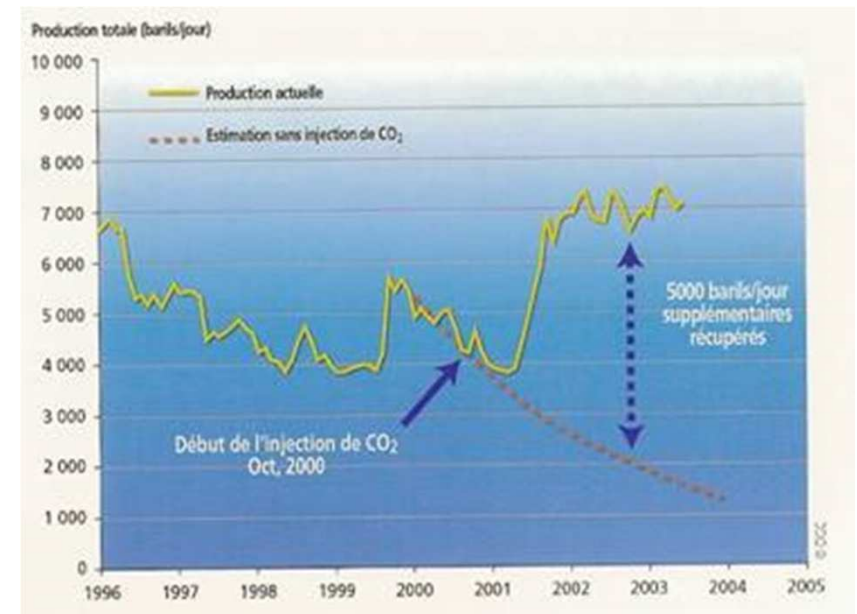
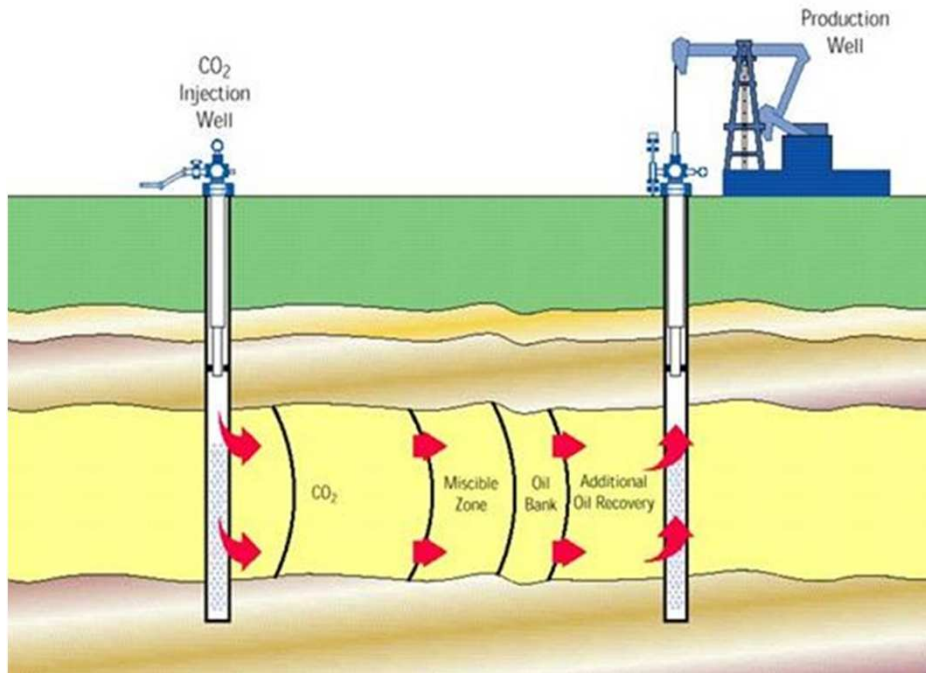
CO₂ Injection Rate:

0.24 t CO₂/bbl

1.7 t CO₂/t Oil

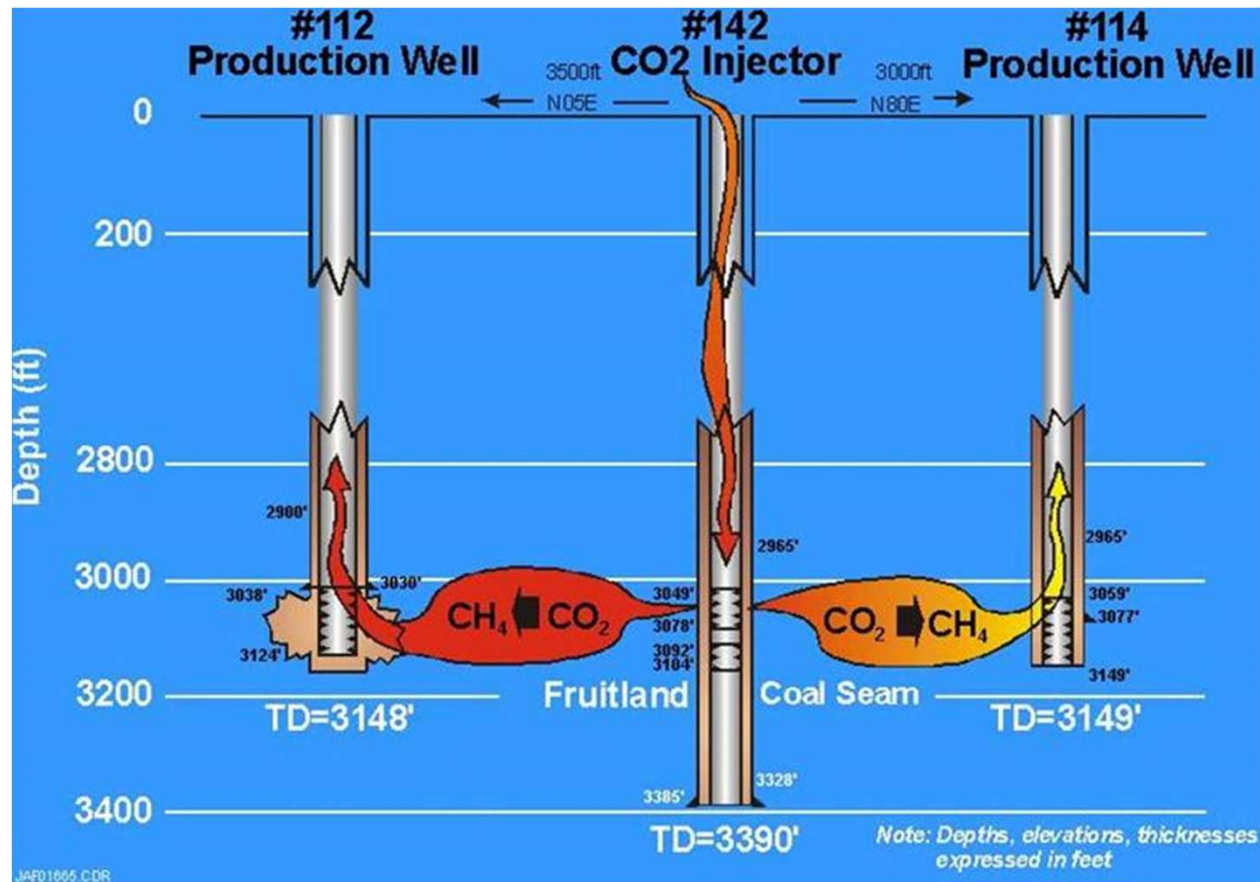
- 0.42 t CO₂/bbl

- 3.0 t CO₂/t Oil



CO₂ usage: ECBM fundamentals

ECBM: Enhanced Coal Bed Methane

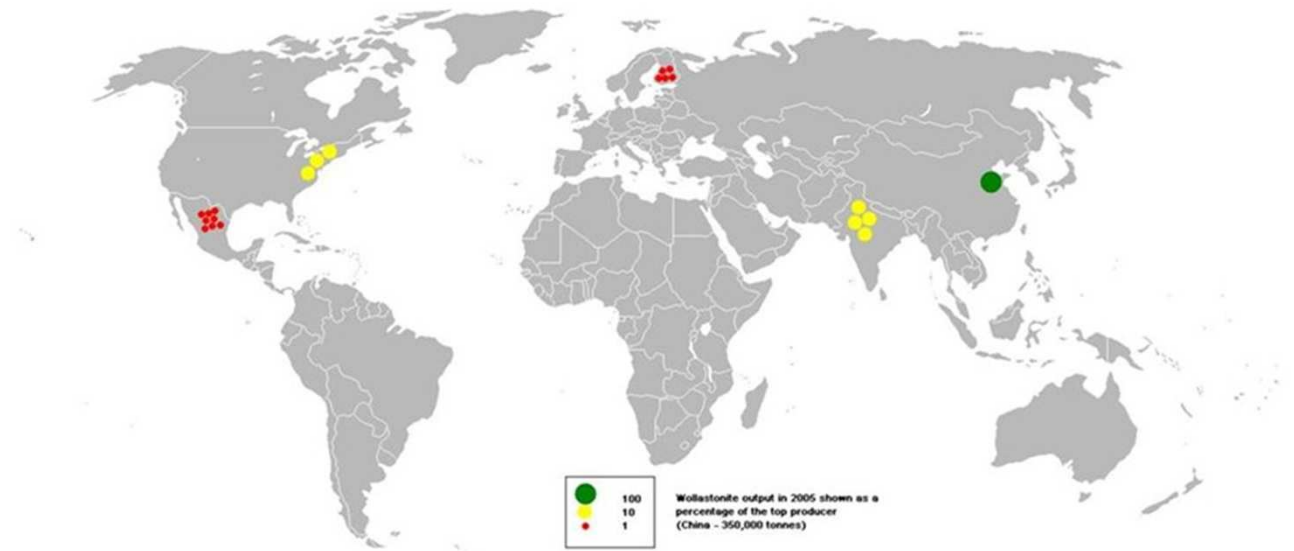


Mais d'autres usages : ciment portland...?

Wollastonite : disponibilité mondiale (source naturelle et possibilité de fabrication)



CaSiO_3 avec des traces : Al;Fe;Mn;Mg;Na;K; H_2O ;S.



Consommation ~25% par rapport au ciment

Soit ~ 35 kg C_{O_2} / t de béton

bruno.alban@airliquide.com 2018 école des Mines de Nancy



Ciment Portland

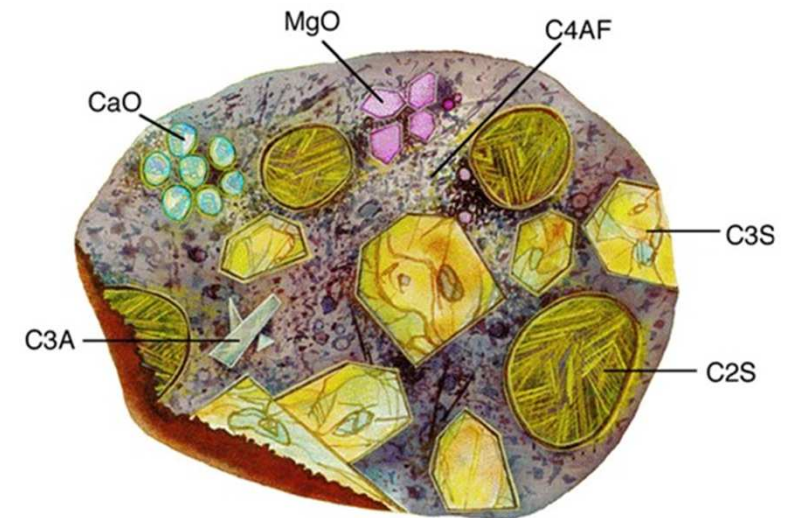
Chemical composition of Portland Cement:

- a) C_3S : Tricalcium Silicate = $3CaO \cdot SiO_2$ (50%)
- b) C_2S : Dicalcium Silicate = $2CaO \cdot SiO_2$ (25%)
- c) C_3A : Tricalcium Aluminate = $3CaO \cdot Al_2O_3$ (10%)
- d) C_4AF : Tetracalcium Aluminoferrite = $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (10%)
- e) Gypsum (5%)

Table 1: Main compounds of Portland cements (typical percentage composition).

Compound		Rate of hardening	CEM I 42,5N	SRPC	White Portland cement
Tricalcium silicate	C_3S	Rapid	56	64	65
Dicalcium silicate	C_2S	Slow	16	10	22
Tricalcium aluminate	C_3A	Rapid	8	2	5
Tetracalcium aluminoferrite	C_4AF	Extremely slow	9	14	1

NOTES
 1. The abbreviated chemical notation given for the above compounds is based on C = CaO S = SiO_2 A = Al_2O_3 F = Fe_2O_3
 2. Only main compounds are listed; therefore they do not total 100%.



Other uses?

World production data for wollastonite is not available for many countries and those that are available frequently are 2 to 3 years old. Estimated world production of crude wollastonite ore was in the range of 530,000 to 550,000 tons in 2010. World reserves of wollastonite were estimated to exceed 90 million tons, with probable reserves of about 270 million tons. However, many large deposits have not been surveyed yet.

In 2010, the major producers were China (300,000 tons), India (120,000 t), United States (67,000 t), Mexico (30,000 t) and Finland (16,000). Finland has long been a major European supplier of wollastonite, but in 2003 it was joined by Spain with comparable production volumes. In the United States, wollastonite is mined in Willsboro, New York and Governor, New York. Deposits have also been mined commercially in North Western Mexico.

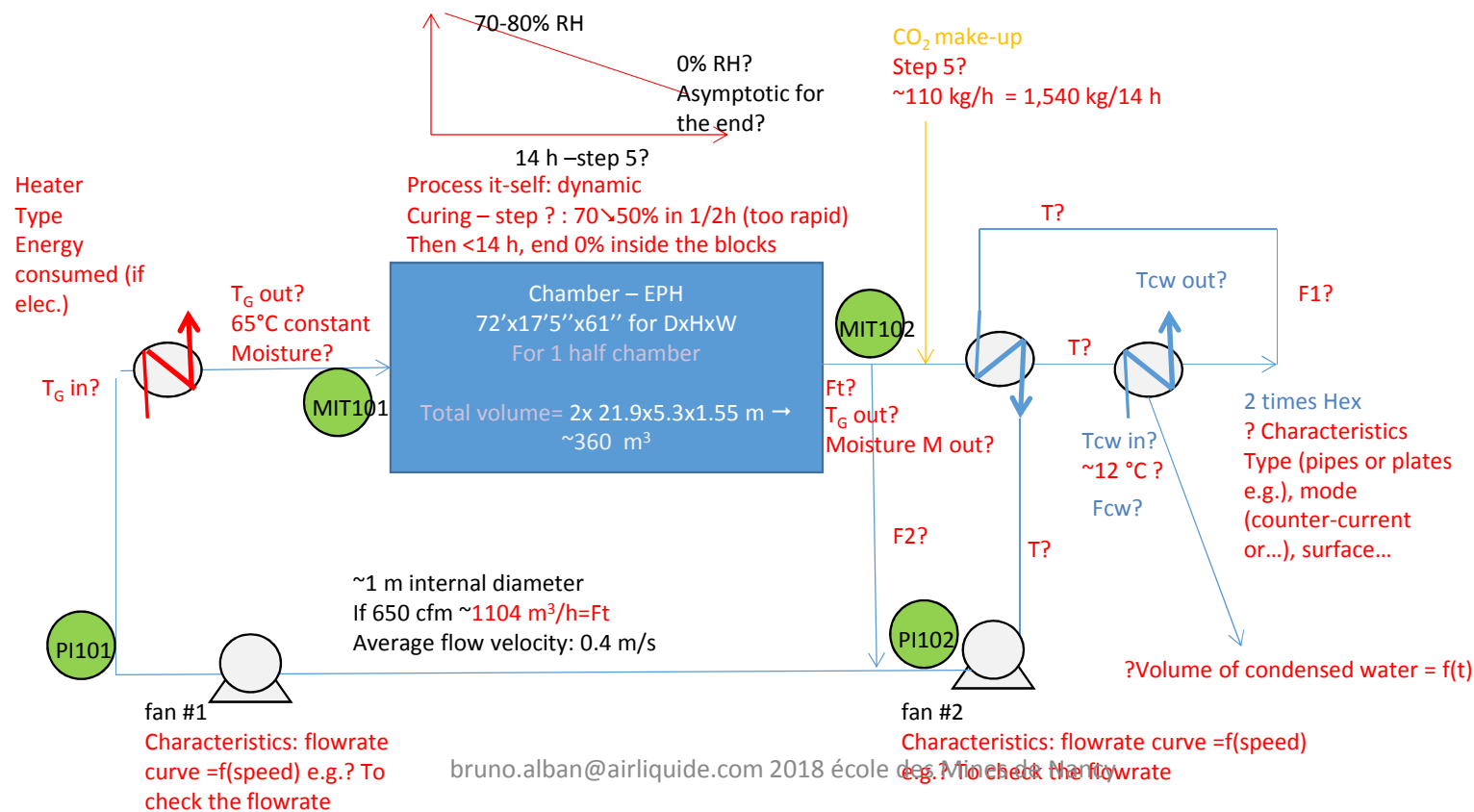


Source: Wikipedia

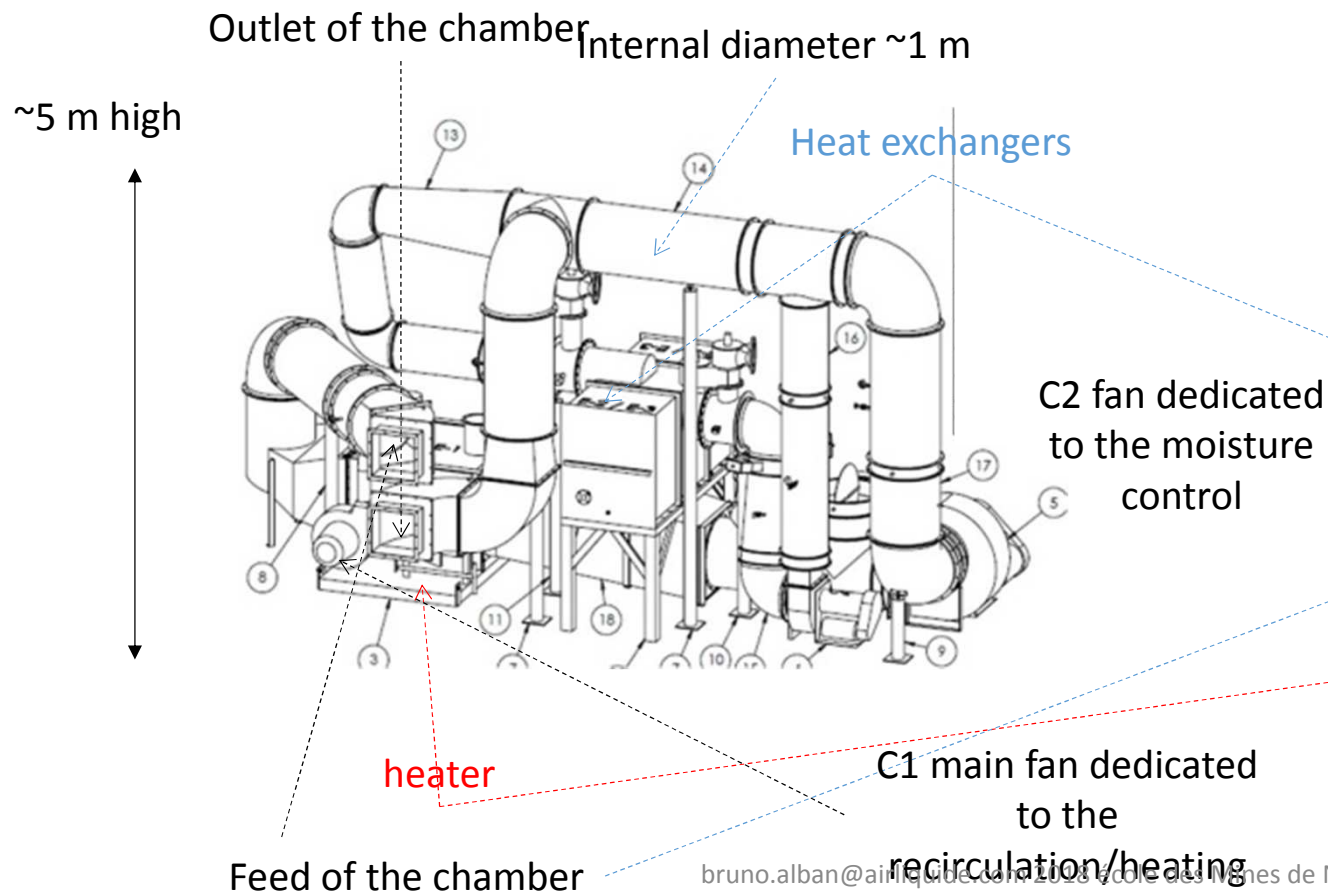
Data available to design the GCS (missing or TBC in red) to be able to calculate mass & energy balances

To be checked or defined:

- Gas average + recycled gas flow rate for F_t , F_1 & F_2 – split of the main flowrate?
- CO_2 make-up flowrate
- Gas composition (moisture M function of t , inlet and outlet of the Curing Chamber CC) – minimum inlet and outlet of the CC
- Temperature between equipments if possible
- Main characteristics of HEx (surface, mode, type...) and fans (operating curves e.g.)



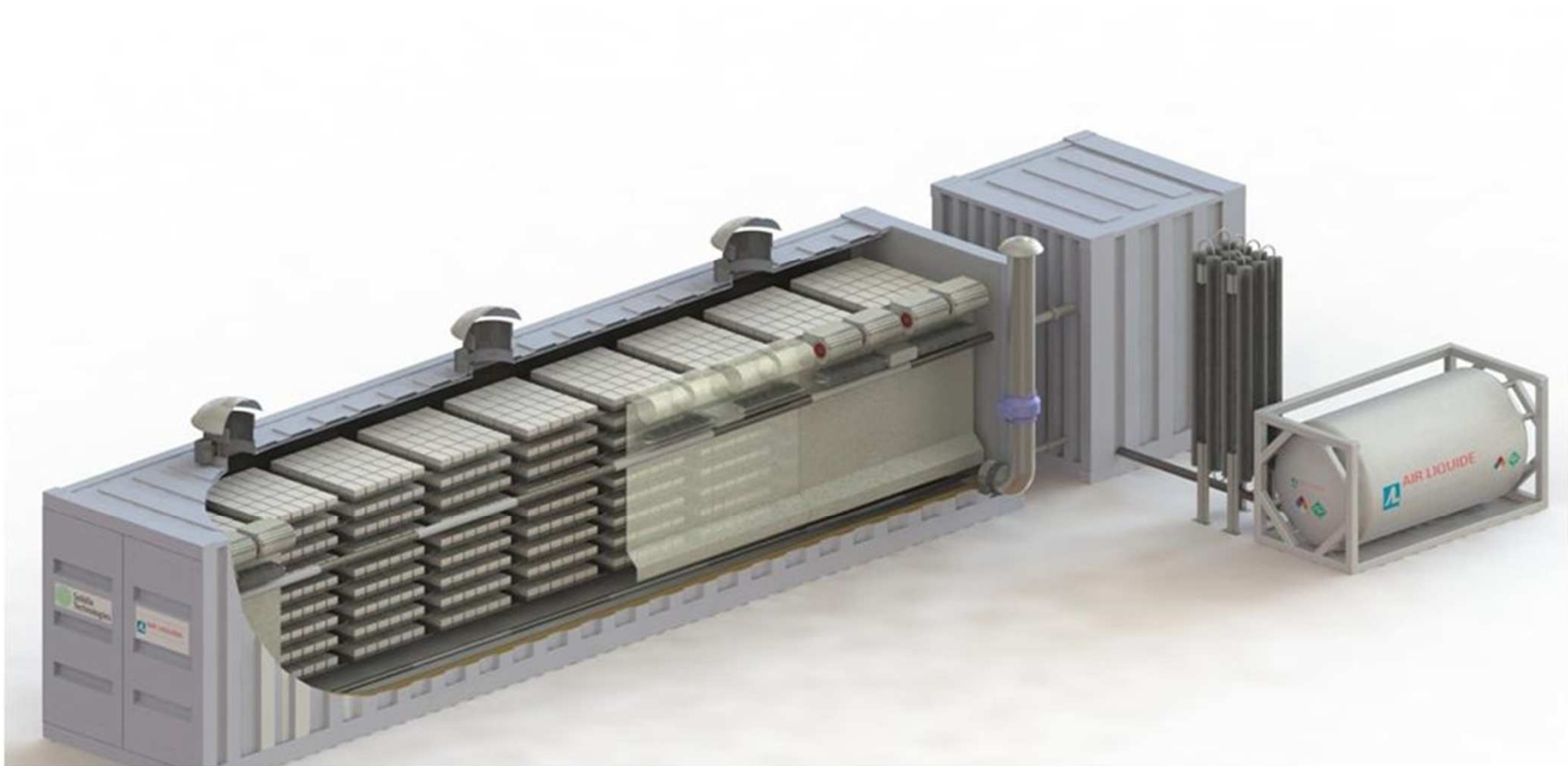
Mais d'autres usages : ancienne génération



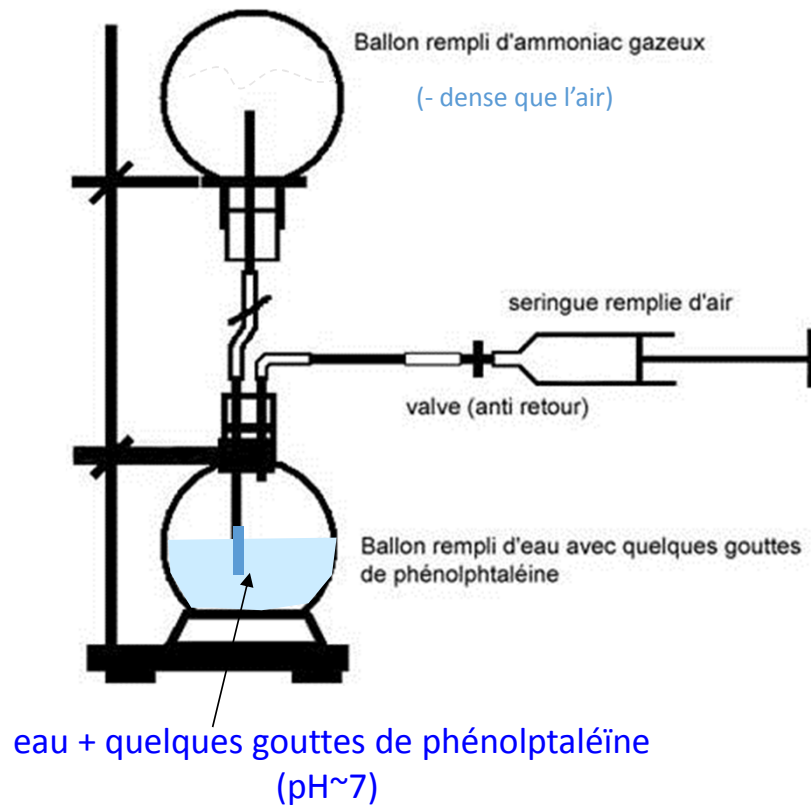
bruno.alban@airliquide.com 2008 École des Mines de Nancy



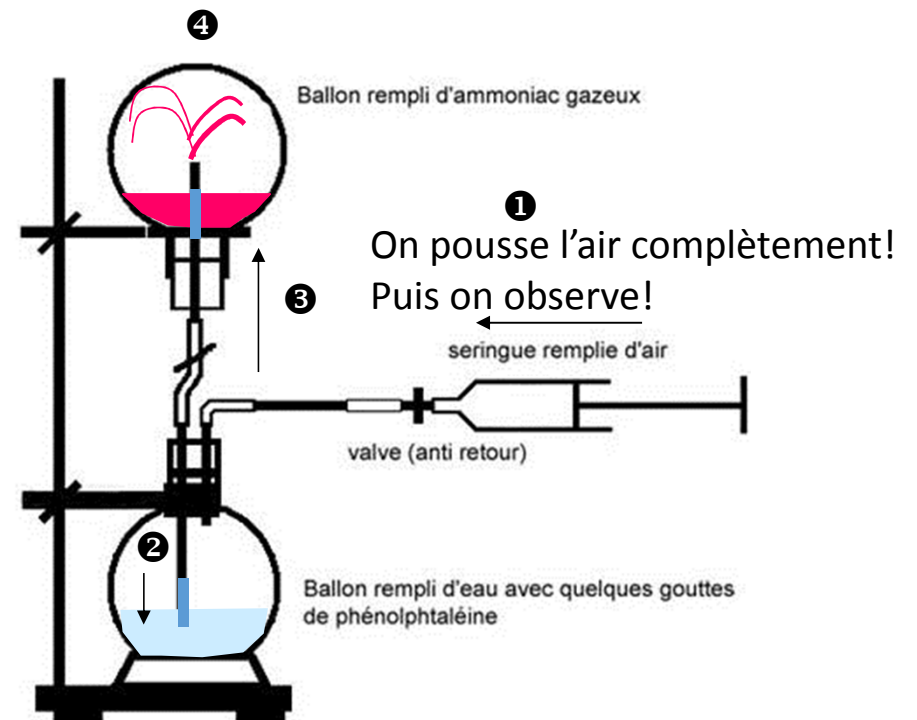
Mais d'autres usages : ancienne génération



Briques élémentaires pour capturer le CO₂ : I l'absorption



Mise en évidence de l'absorption: expérience du jet d'eau

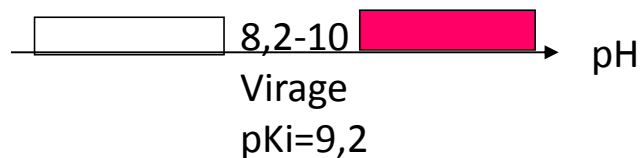


Interprétation

- L'air permet $\nearrow$ la pression du ballon inférieur.
- Donc quelques gouttes d'eau peuvent aller dans le ballon supérieur.
- Ce qui a pour effet de solubiliser fortement l'ammoniac contenu dans le ballon supérieur (24 mol.L^{-1} à 25°C , soit ~ 537 litres d'ammoniac par litre d'eau !!!). Donc P ballon inférieur $\searrow$
- Le phénomène s'amplifie par la dissolution de tout l'ammoniac.

On peut en outre remarquer que:

- La solution d'ammoniaque obtenue est basique! $\rightarrow$ nature acido-basique de l'ammoniac



- Pourquoi? établissement de liaisons hydrogènes favorables entre les molécules d'eau et celles d'ammoniac. De plus, l'ammoniac tout comme l'eau est une molécule polaire : " Qui se ressemble s'assemble !"

I) L'absorption

- Mise en contact d'un gaz et d'un liquide
- Une des OPérations Unitaires (OPU) fondamentale du génie chimique... depuis toujours
- Les phénomènes mis en jeu pilotent les performances globales:
 - Equilibres thermodynamiques dans la phase gaz
 - Équilibres thermodynamiques à l'interface (solubilités)
 - Lois de transport dans les phases (diffusivité)
 - Lois de transport au voisinage des interfaces (coefficients de transfert, aires interfaciales)
 - Cinétiques des réactions chimiques (schémas réactionnels, constantes cinétiques, ordre des réactions).



Intérêt de l'absorption par aux autres OPU de séparation

- Permet de combiner dans un même système des phénomènes physiques et chimiques
- Les deux phases sont isotropes
- Les paramètres peuvent se révéler indépendants

Conséquence : pousser un paramètre (seulement) pour résoudre le problème et avoir un système viable

Perméation
(membrane)

- robustesse, beaucoup –
de systèmes possibles

Adsorption
(solide-gaz)

1 phase anisotrope
Beaucoup + sensible à la pollution

Changement de phase
(cristallisation, condensation...)

1 principe physique en général

... d'autres applications

- Procédés en phase liquide
 - oxydation, hydrogénation, sulfonation, nitration, halogénéation, alkylation, sulfation, polycondensation et polymérisation
- Lavage de gaz
 - CO_2 , H_2S , CO , SO_2 , NO , NO_2 , NO_x , HF , SiF_4 , Cl_2 , P_2O_5 , hydrocarbures
- Fabrication de produits purs
 - H_2SO_4 , HNO_3 , BaCO_3 , BaCl_2 , acide adipique, nitrates, phosphates...
- Systèmes biologiques
 - fermentation, oxydation des boues, production de protéines à partir d'hydrocarbures, oxydations biologique
- Solutions aqueuses basiques pour H_2S , CO_2 , NO_x et SO_2
 - NaOH , NaClO_2 , Na_2SO_3 , KMnO_4 et carbonates...
- Solutions acides oxydantes
 - Acide fort (HNO_3 ou H_2SO_4) et oxydant fort (Eau oxygénée...)
- Autres (chélates...)



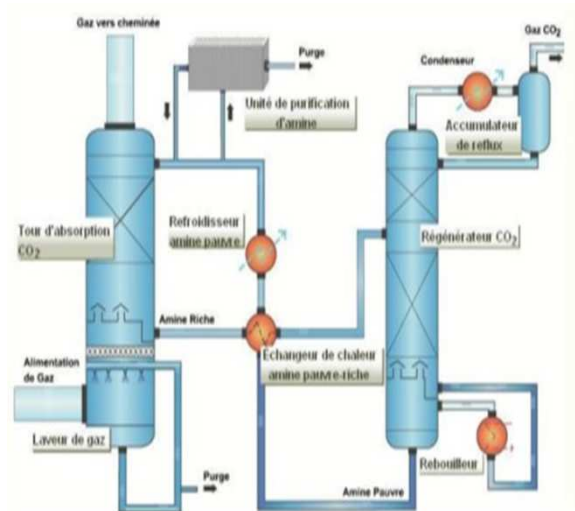
Selexol™

Exemple typique de gaz naturel brut de Lacq : 5% H₂S et 15% CO₂, méthane qqs

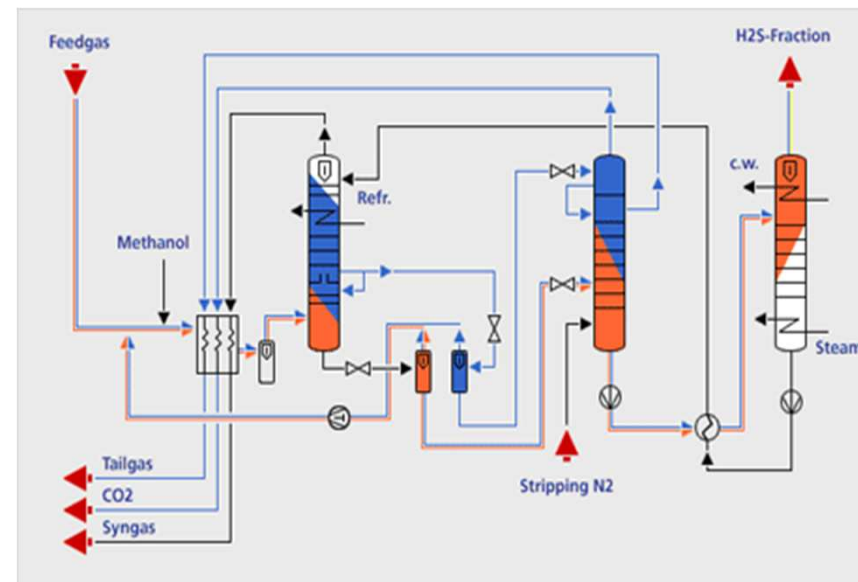
- Elimination de gaz acides (H₂S e.g.) et/ou CO₂ pour le gaz naturel ou synthétique...

2 familles d'absorbants dits physiques ou chimique

- Physisorption
 - Selexol™ (Union Carbide/UOP -diméthyl ether de PEG-30 ans, physisorption)
 - Rectisol® (Linde & Lurgi-méthanol réfrigéré)
- Chimisorption : amines (MEA, DEA, MDEA...) initialement brevetée par Elf **empoisonnée par les NOx**



Amines



Rectisol®

1st family: Physical washing

- Advantages:
 - Low power consumption if feed gas contains a high CO₂ partial pressure
 - Well known technology (more than 40 years of use) often uses in gasification plants
 - High CO₂ recovery (but smaller than amines)
 - Possible to remove simultaneously H₂S
 - Less sensitive to impurities than amines
- Drawbacks:
 - Need a high CO₂ partial pressure
 - CO₂ purity is lower than for amines (typically 95%CO₂⁺)

2nd family: Chemical washing

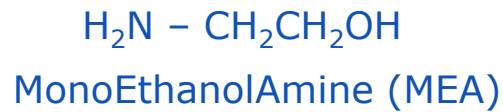
- **Advantages:**

- Amine is the reference technology for CO₂ capture
- Well known technology (more than 60 years of use),
- Total CO₂ removal (~100ppm in purified gas),
- Production of concentrated CO₂ (99+ % CO₂)
- Possible to remove simultaneous H₂S
- References with low pressure gases (power plant diluted flue gas)

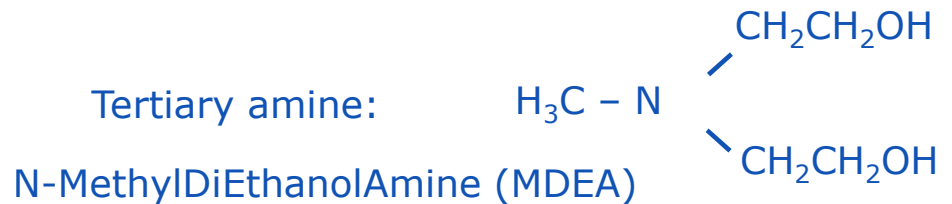
- **Drawbacks:**

- Energy consumption
- Sensitivity to impurities (especially SO_x, NO_x, acids, dust...)
- Sensitivity to oxidizing conditions
- Corrosion issues

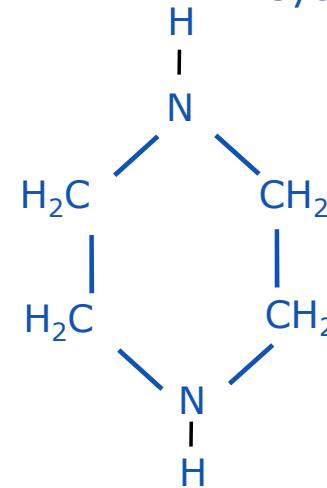
Primary amine:



Tertiary amine:

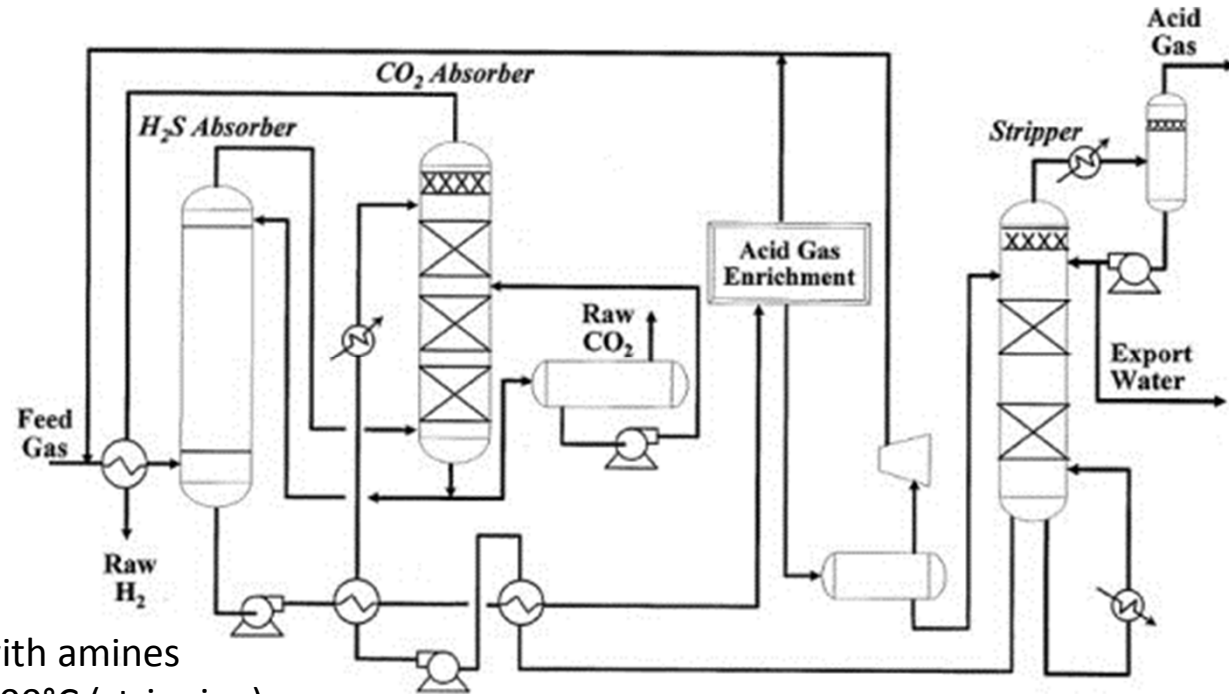


Cyclic di-amine:



PiperaZine (PZ)

Overview of a chemical washing: amines



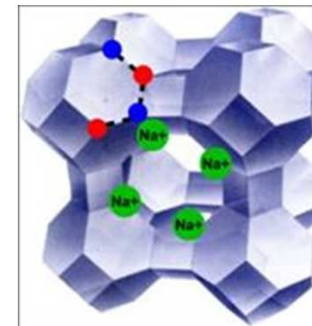
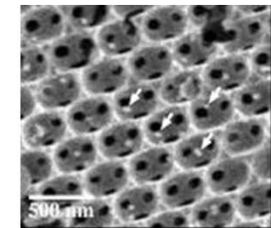
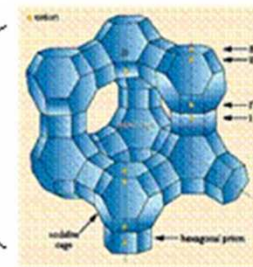
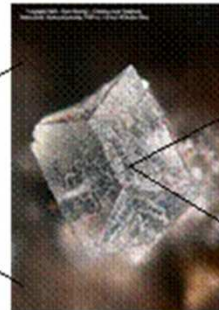
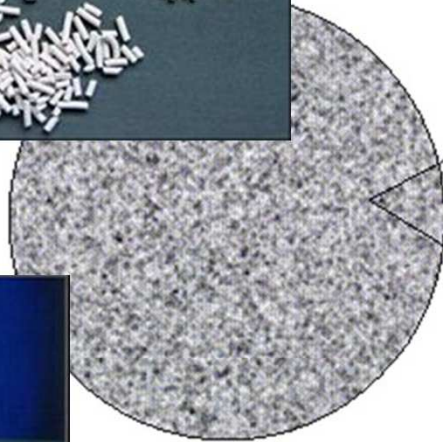
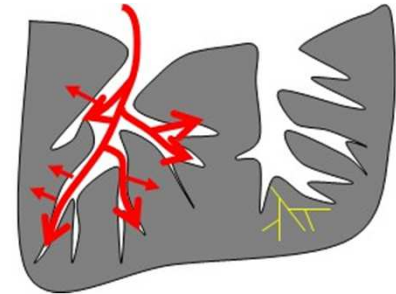
Principle:

- Absorption: CO_2 chemically binds with amines
- Regeneration: CO_2 released above $100^\circ C$ (stripping)
- Continuous process: regenerated amines return to the absorber

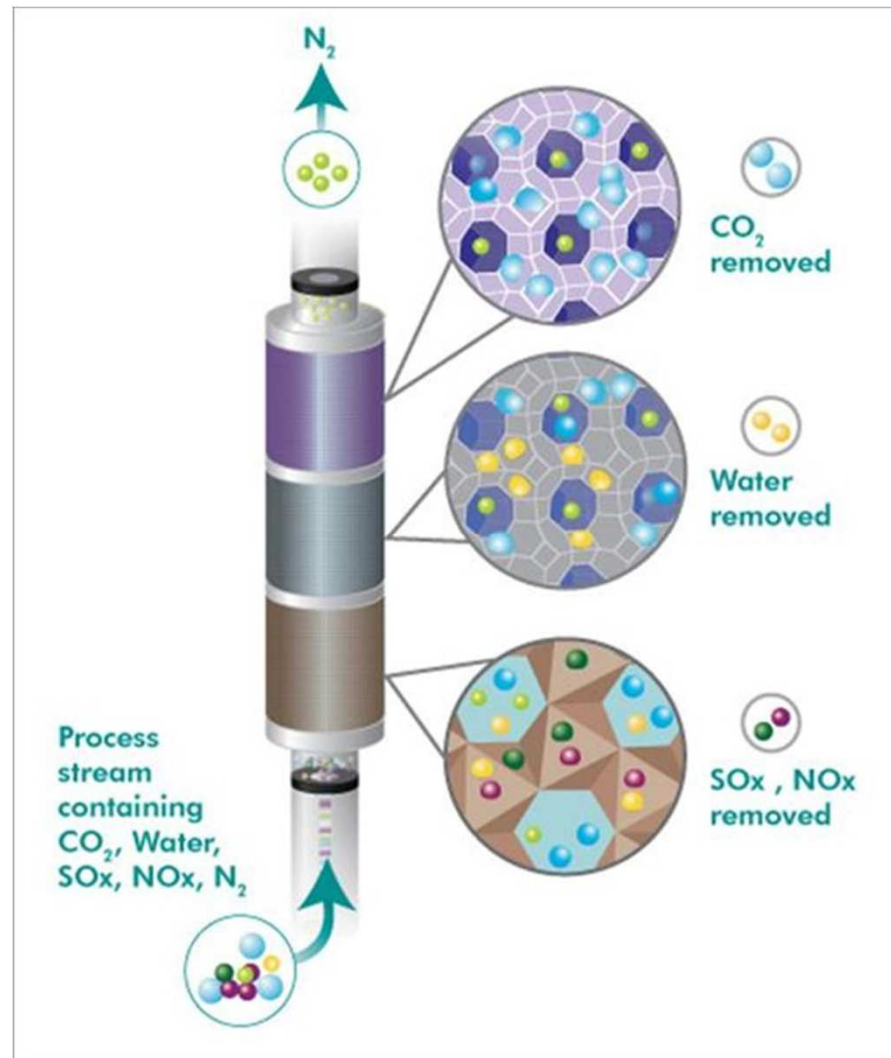
Commercial amine plant:

- Current capacities $< 100 \text{ tCO}_2/\text{d}$
- LP stream required $\sim 1,7 \text{ t steam/t CO}_2$

II) Les adsorbants

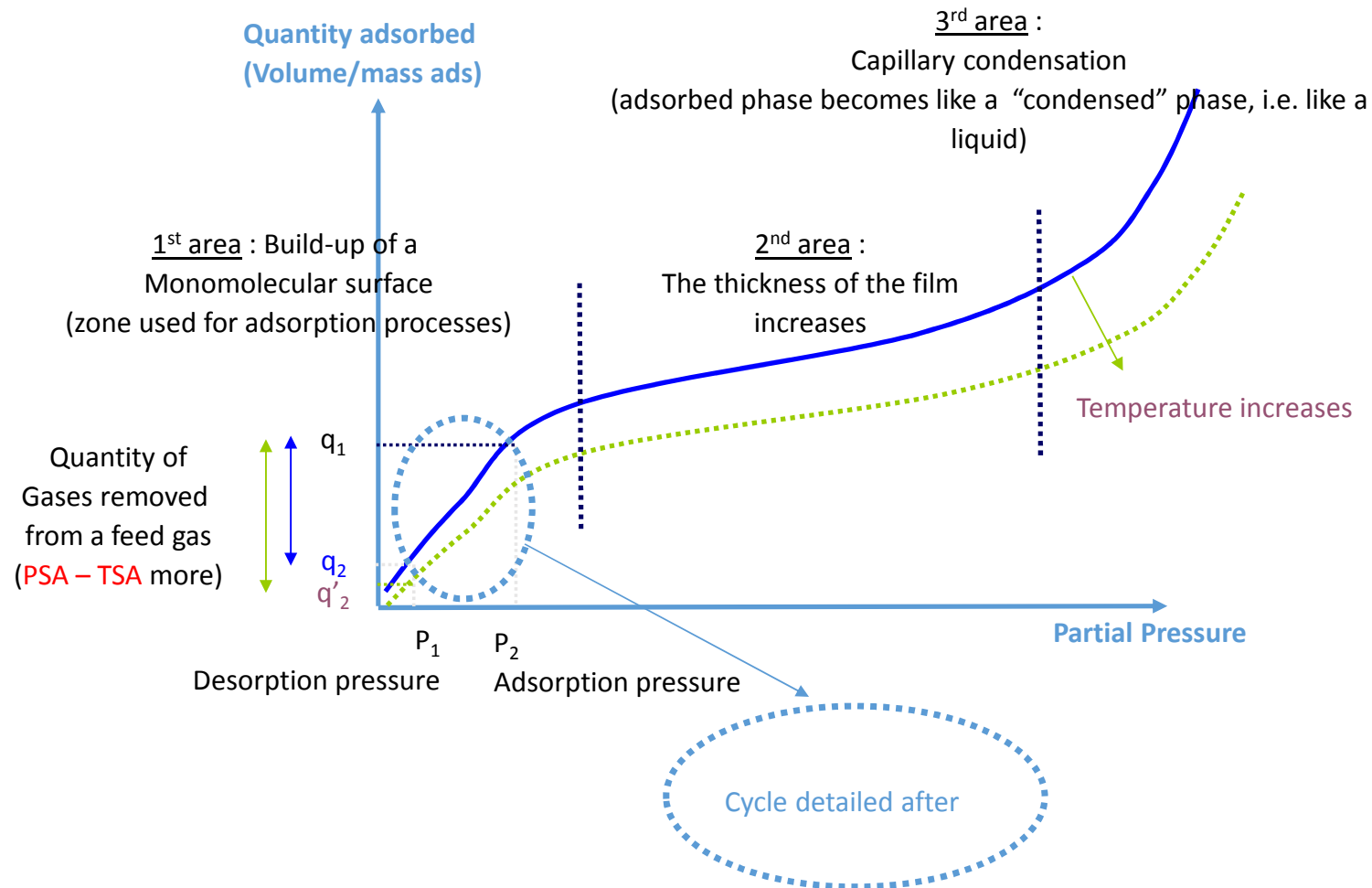


Comment cela fonctionne t'il?



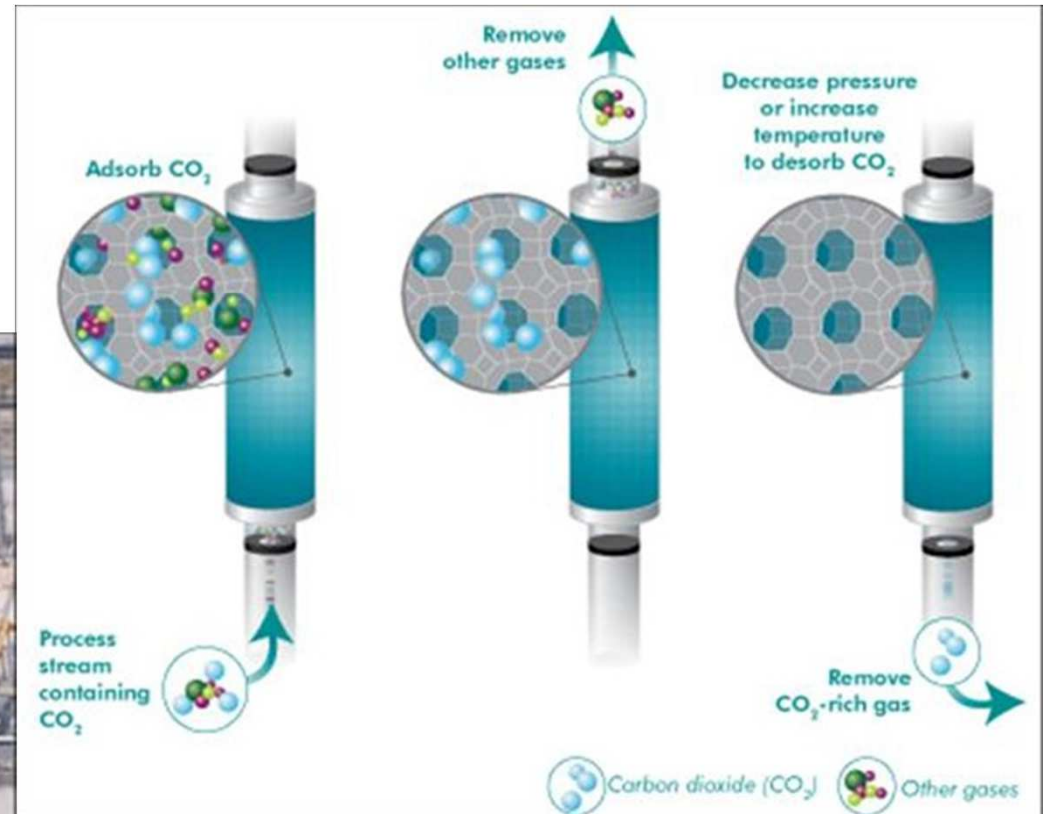
Aim of all adsorption processes

Classical Isotherms of adsorption

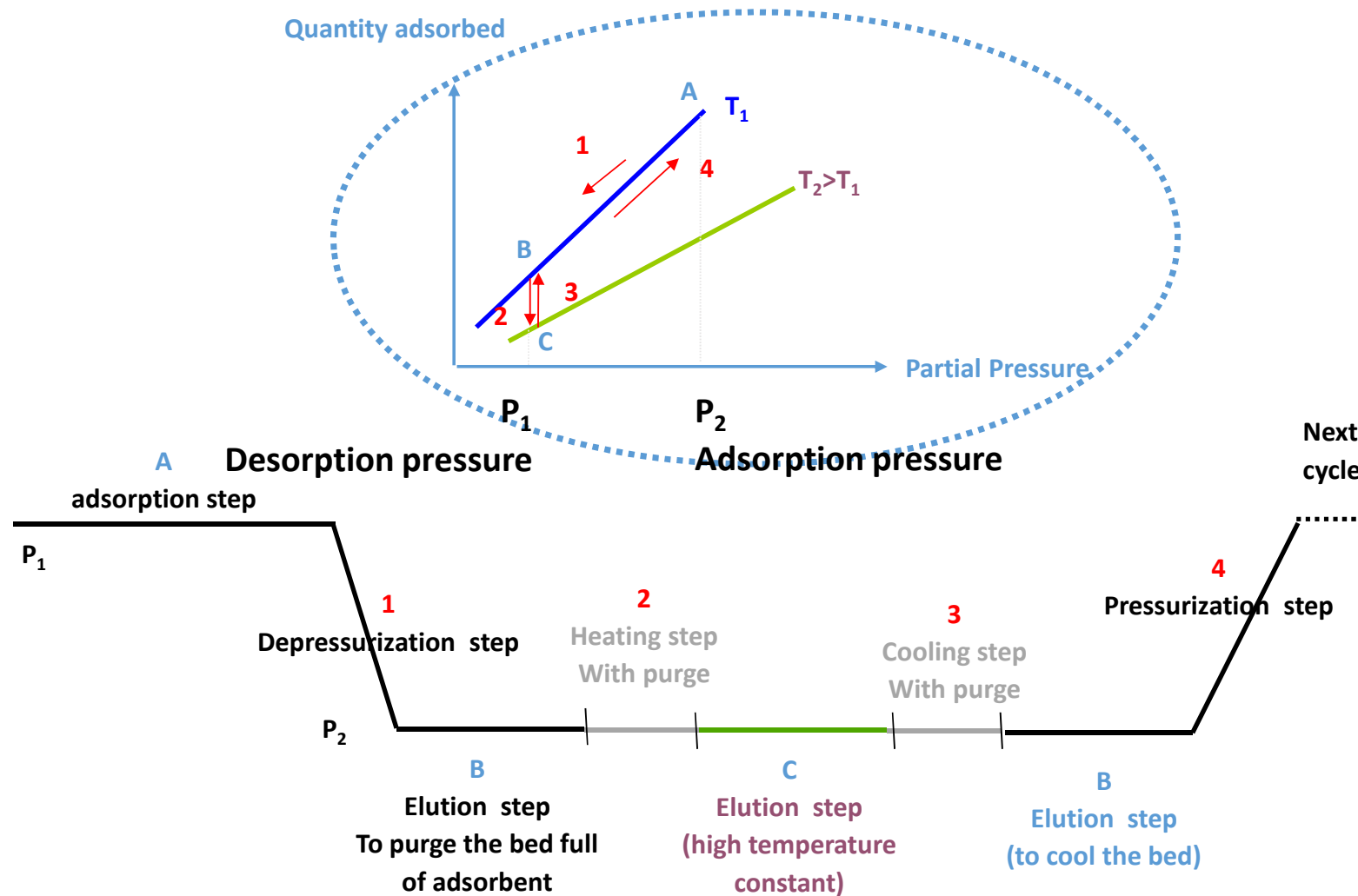


If $P_1 < P_{atm}$ it is a **VSA (Vacuum Swing Adsorption process)**

Comment les utiliser industriellement?



A Temperature Swing Adsorption process (TSA)



Adsorption en quelques chiffres

- **Avantages:**

- Faible consommation électrique ($< 100 \text{ kWh/t CO}_2$)
- Technologie connue (références existante jusqu'à plus de $300\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gaz), mais avec fort potentiel d'amélioration.
- Procédé "sec" => Pas de problème d'engorgement, de moussage...

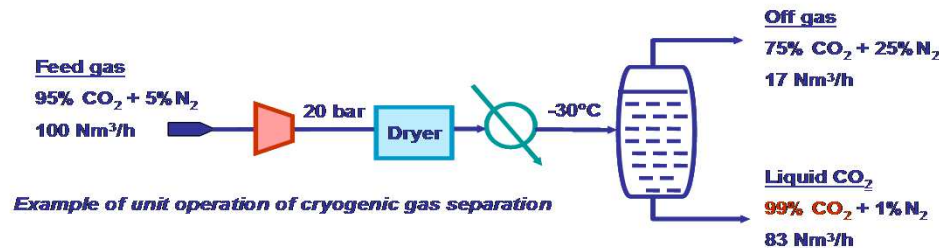
- **Désavantages:**

- Nécessite une pression partielle de CO_2 suffisante (typiquement plus de 200 mbar)
- N'enlève pas la totalité du CO_2 contenu dans le gaz d'alimentation (le gaz épuré contient typiquement encore plus de 1% de CO_2)
- La pureté du CO_2 produit est inférieure à celui produit par une unité amine. Sans recycle, le gaz de queue ("résiduaire") contient moins de 90% de CO_2

III) Cryogenic technology

- Principle of gas separation

- o Partial condensation of gas → liquid phase is enriched in less volatile components



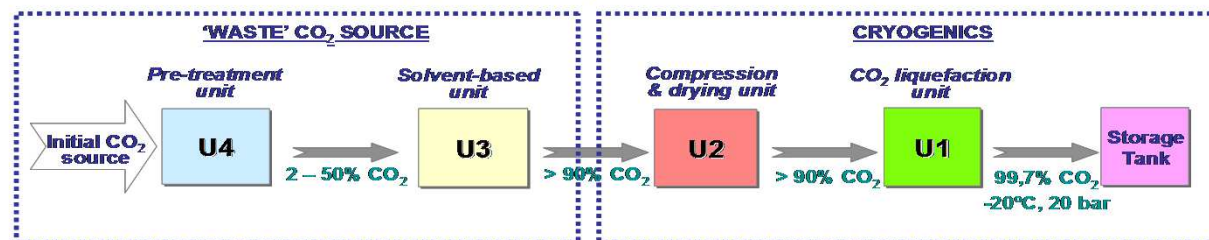
Distillation column of a CO₂ liquefier

- o Continuous process, requires compression, drying and cooling
- o High purity CO₂ is obtained using a distillation column

- Conventional industrial CO₂ liquefiers

- o Usually utilised with sources containing more than 90% CO₂
- o Typical operating conditions of CO₂ liquefiers: P < 30 bar and T > -35°C
- o Current capacities: < 1000 tCO₂/d, food grade quality (>99,7% CO₂)

Conventional CO₂ liquefiers as end purification of a 'waste' CO₂ rich source



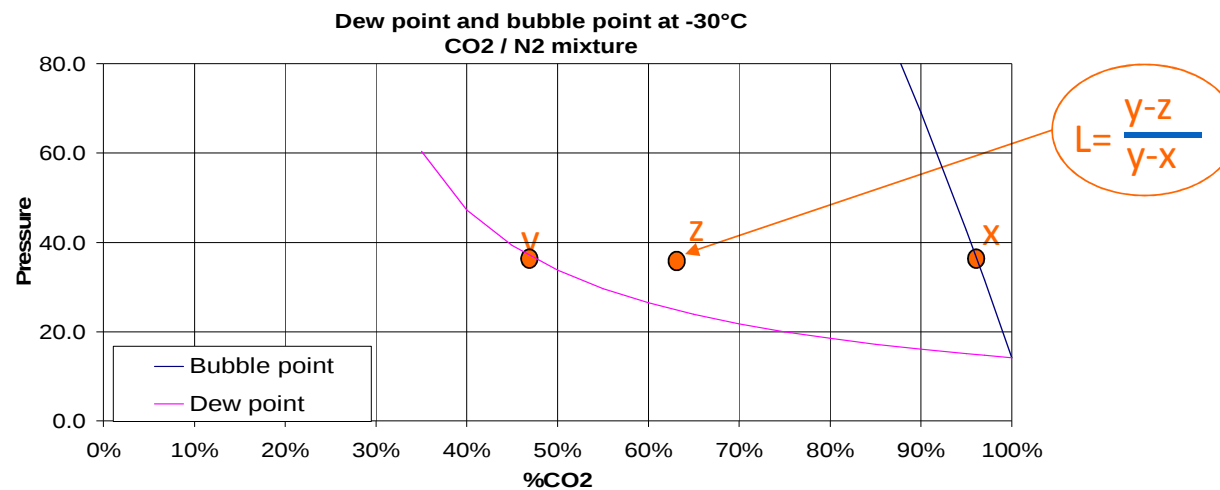
Cryogenic technology

- **Avantage**

- Permet dans certains schéma de produire du CO₂ sous forme liquide
 - dont le transport est beaucoup plus facile
 - Dont une partie peut être post traitée et commercialisée (alimentaire...)

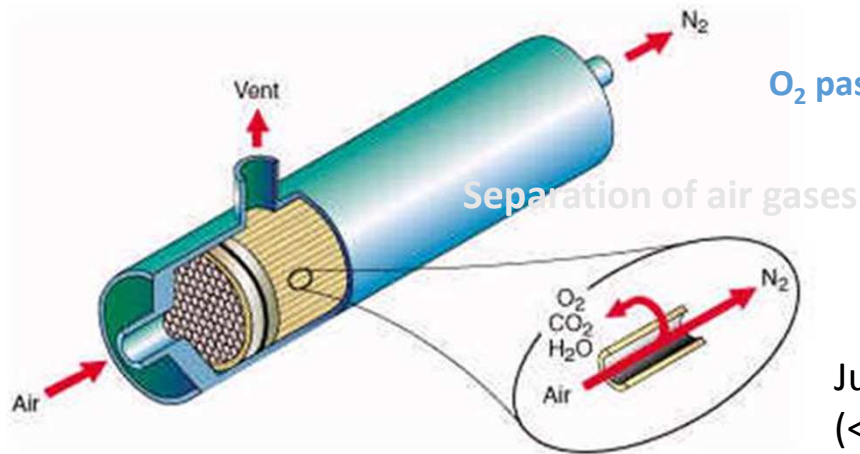
- **Désavantage**

- Forte consommation d'énergie
- Chute sévère de l'efficacité du procédé avec la pureté du gaz à traiter
- Ne fonctionne typiquement qu'avec un gaz contenant plus de 50% de CO₂ en entrée => Dans la plupart des cas, ne peut être utilisé directement comme procédé de capture de CO₂.



IV) Les membranes

Exemple d'application à la production d'air enrichi en oxygène



O₂ passe plus rapidement à travers la membrane que N₂

Jusqu'à 10000 m²/m³!
(<1000 pour les garnissages vracs
Et < 700 pour les structurés)

De la taille d'un
cheveu!
(souvent 100 à
300 μm)

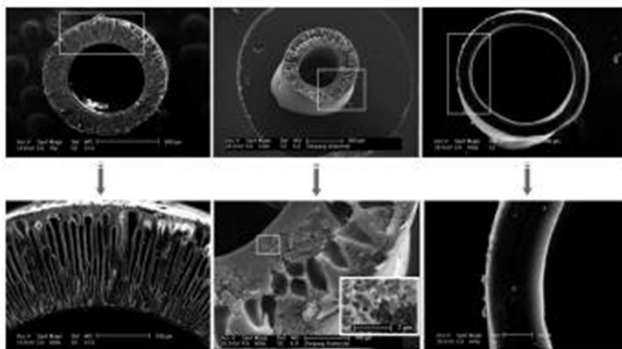
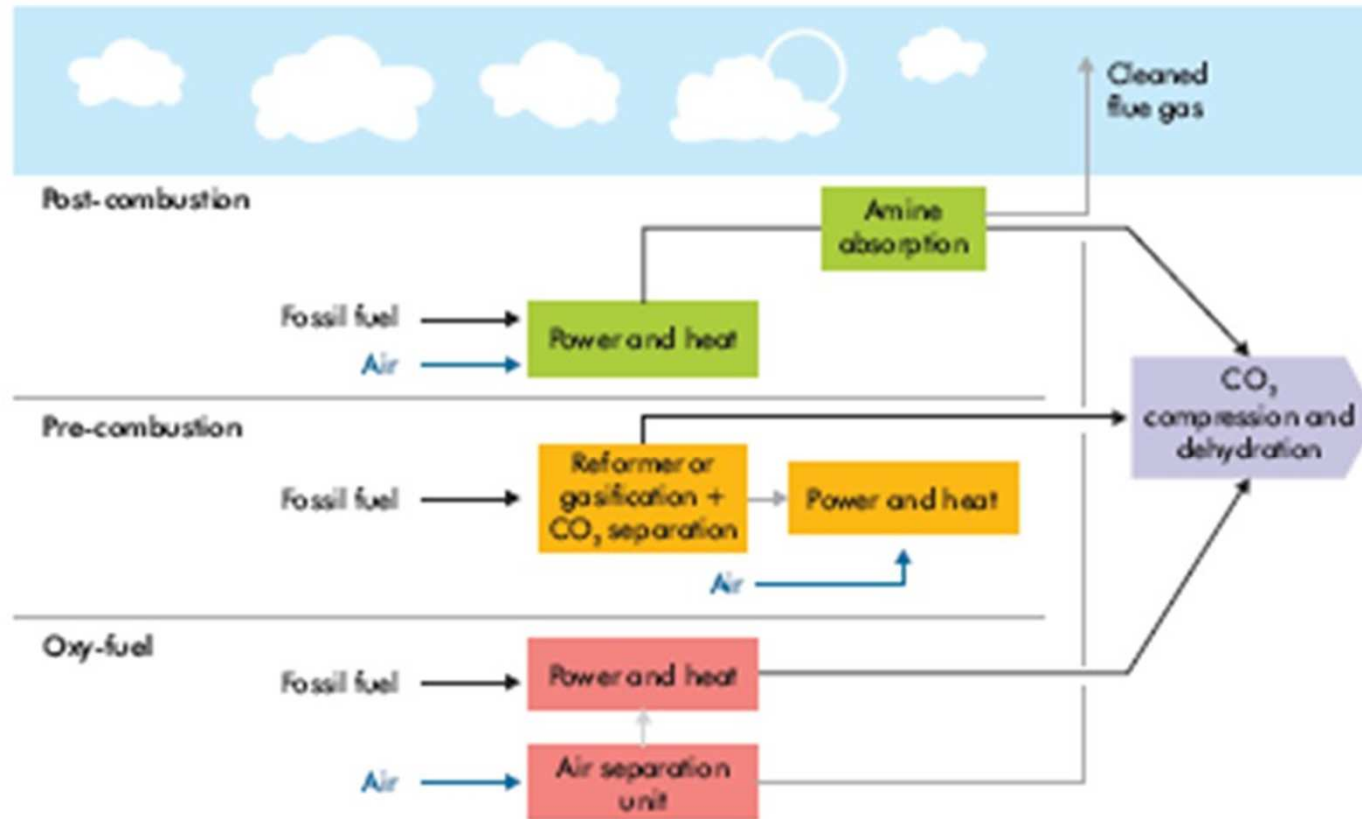


Figure 5. The SEM pictures of the across wall structure for different hollow fibers (PES/PS/PP, from left to right). There is relevancy between mass transfer and thickness for polymeric membranes. The morphology difference of hollow fibers might cause different wetting behavior, which affects operation stability and K_c .

Nguyen et al., 2010 :

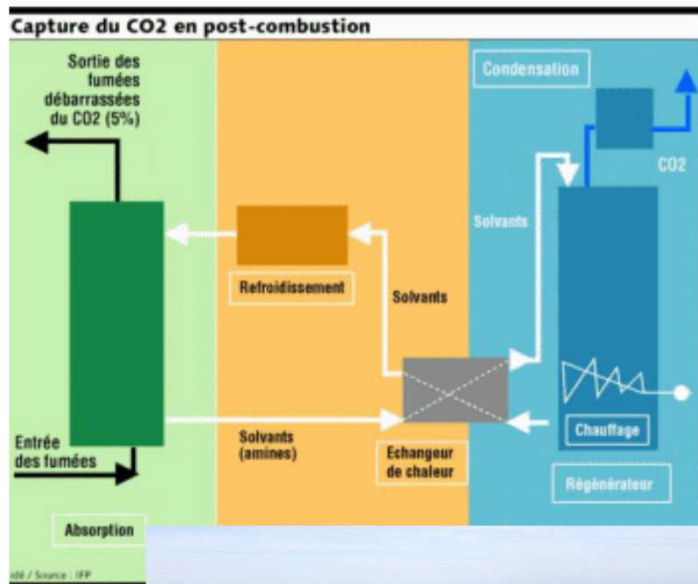
- PP avec des pores de 0.05 μm et 65% de porosité
- Solution de MEA à 30% dans la calandre, fumée dans les fibres
- Risque de mouillage des pores

Overview of main technology options for CO₂ capture from power plants



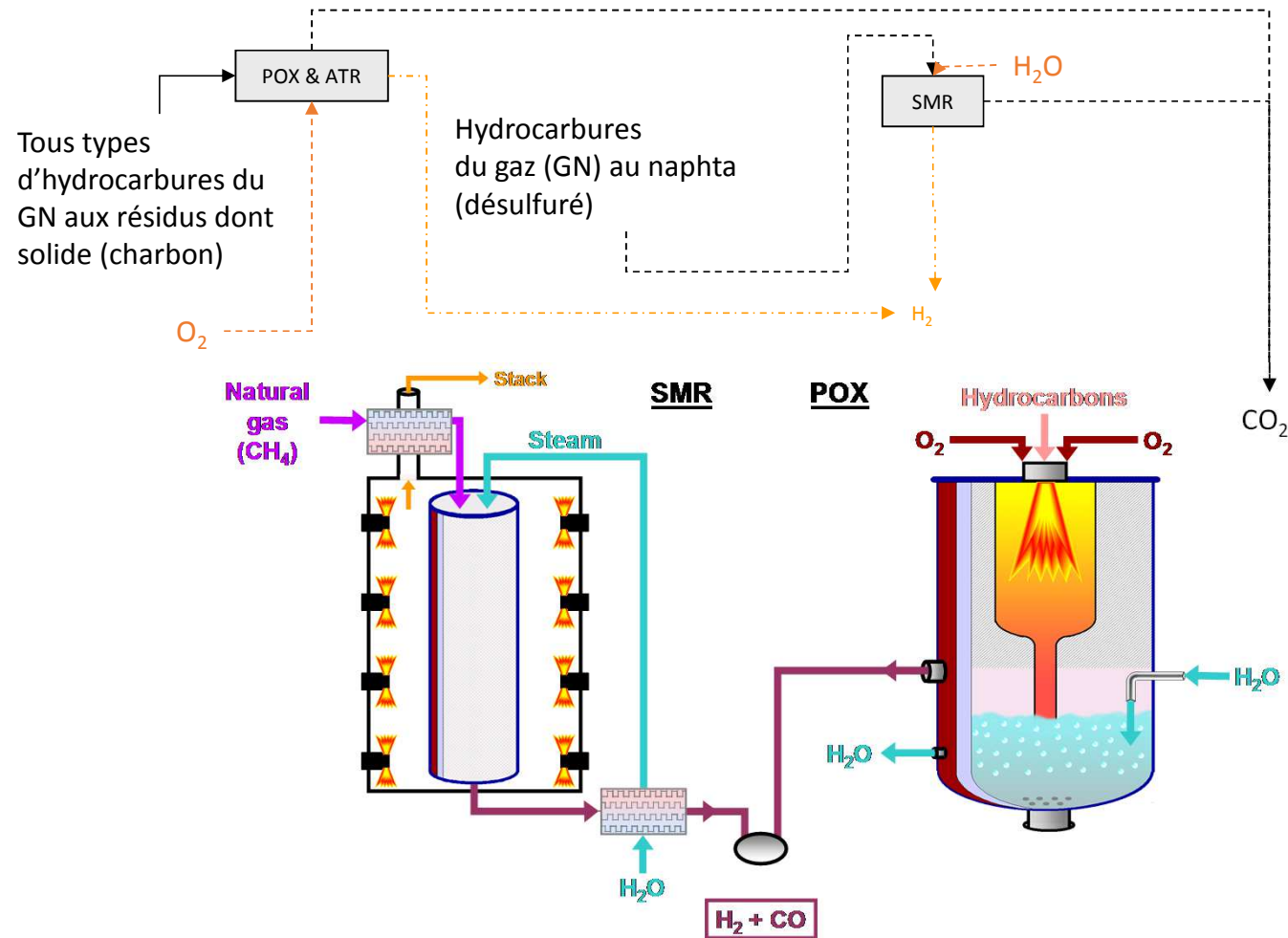
Source: ZEP, 2006.

I) Etude en postcombustion : CASTOR

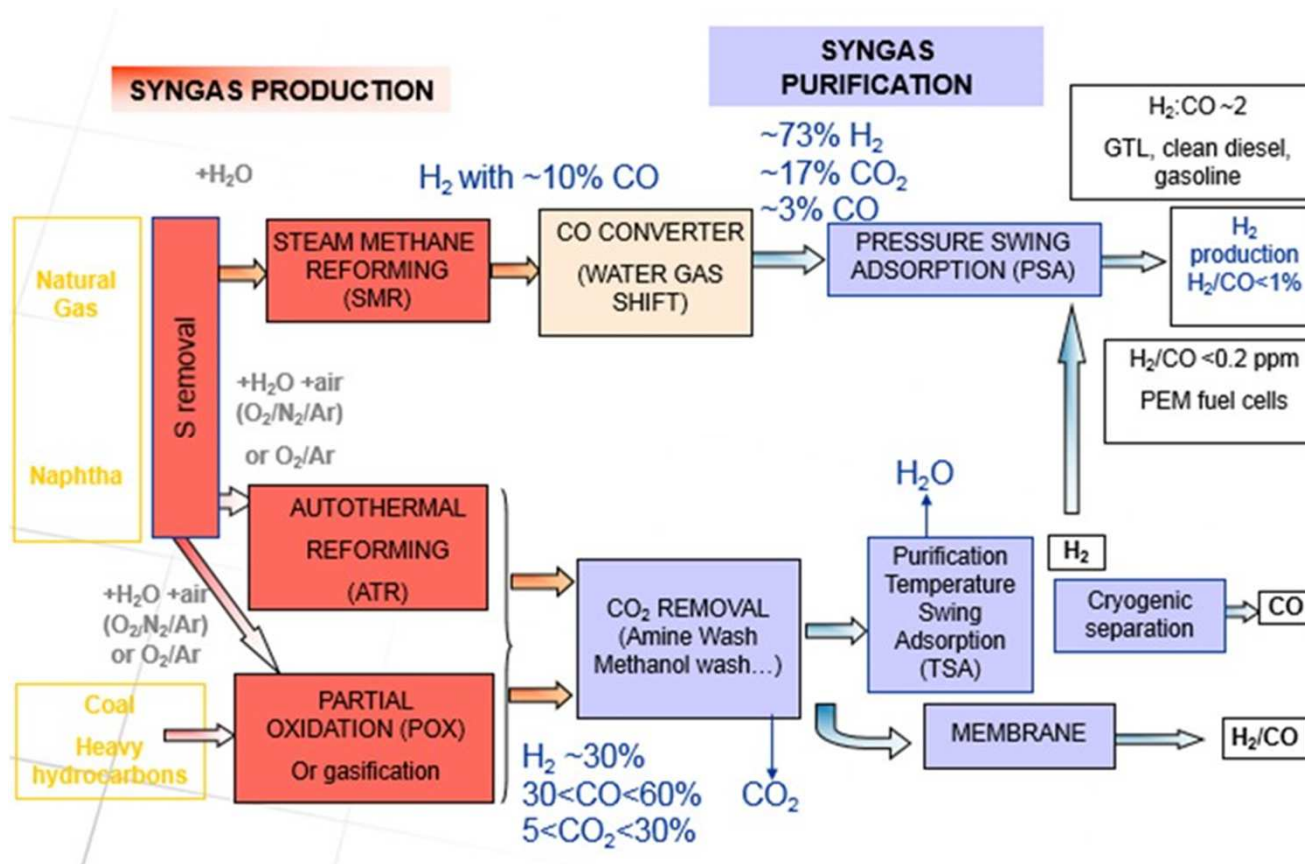


- **Projet européen coordonné par l'IFP**
- **Objectif** : proposer des technologies permettant de réduire le coût de captage de 20 à 30€/t CO₂. En particulier, choix de solvants innovants.
- **Unité de démonstration** en 2005 sur une centrale thermique (Dong Energy, base charbon à Esbjerg au Danemark)
- **Pour aller plus loin** : The European Network of Excellence on the Geological Storage of CO₂
CO2geonet.com

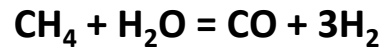
II) Pré-combustion : production d'hydrogène



Pre-combustion : overview



Steam Methane Reformer (SMR)



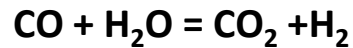
Steam Reforming reaction (SR)

Endothermic reaction: +191,7 kJ/mol

Catalytic reaction

H₂/CO ratio = 3

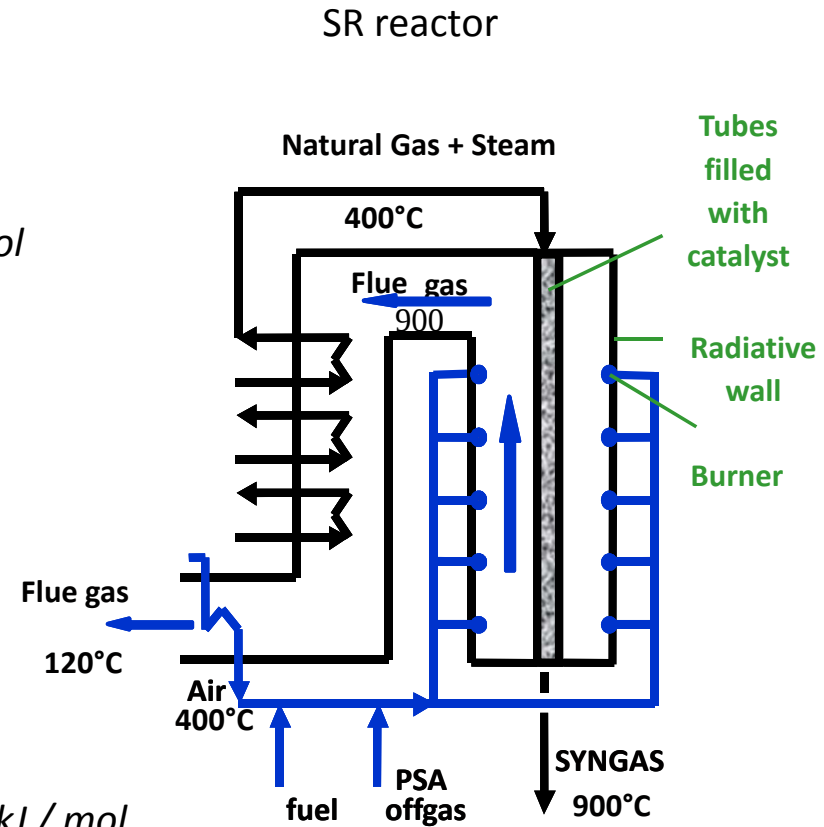
25 bara, 930°C, some minutes



Water Gas Shift reaction (WGS)

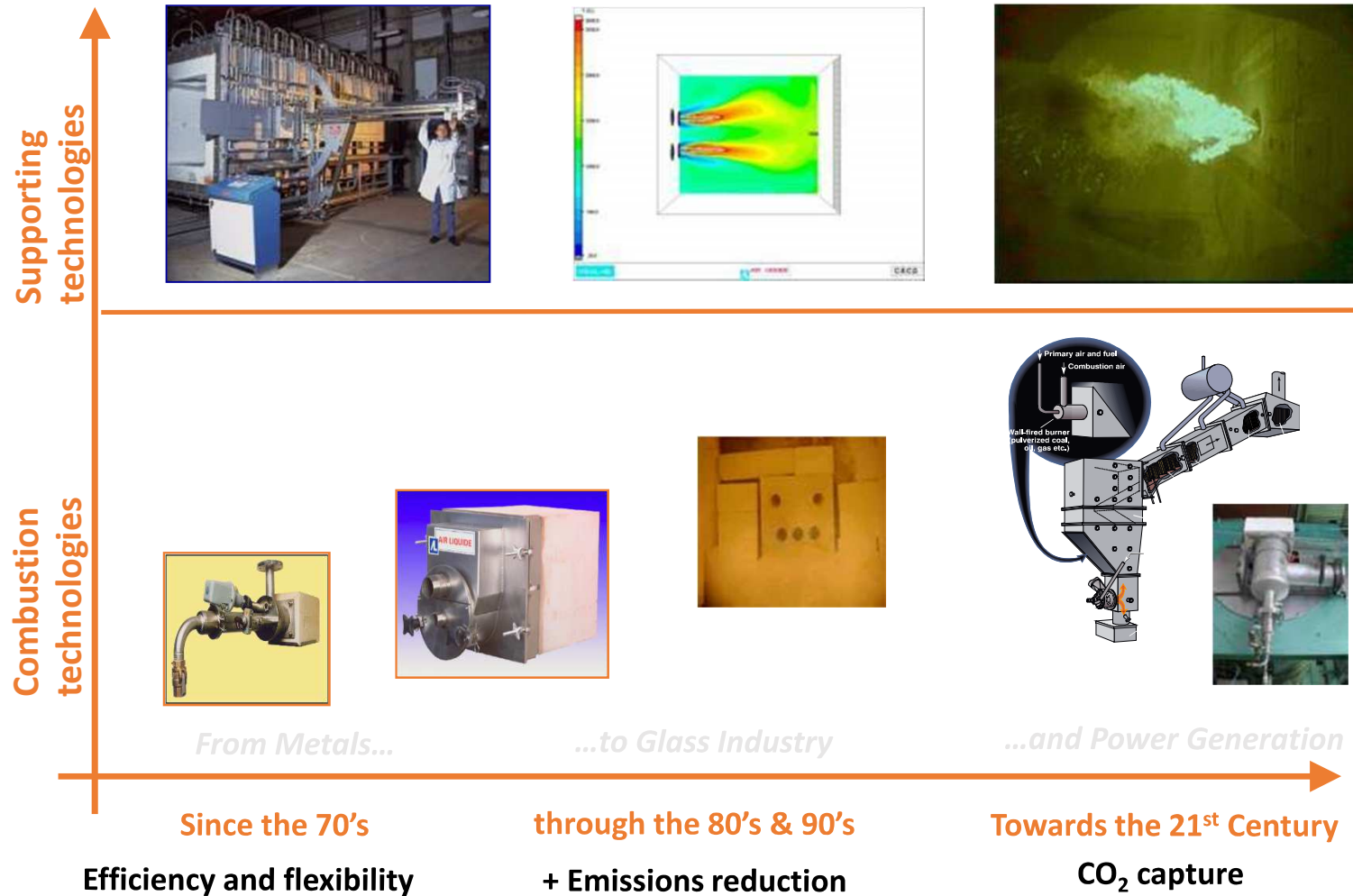
Slightly exothermic reaction: - 40,4 kJ / mol

Catalytic reaction

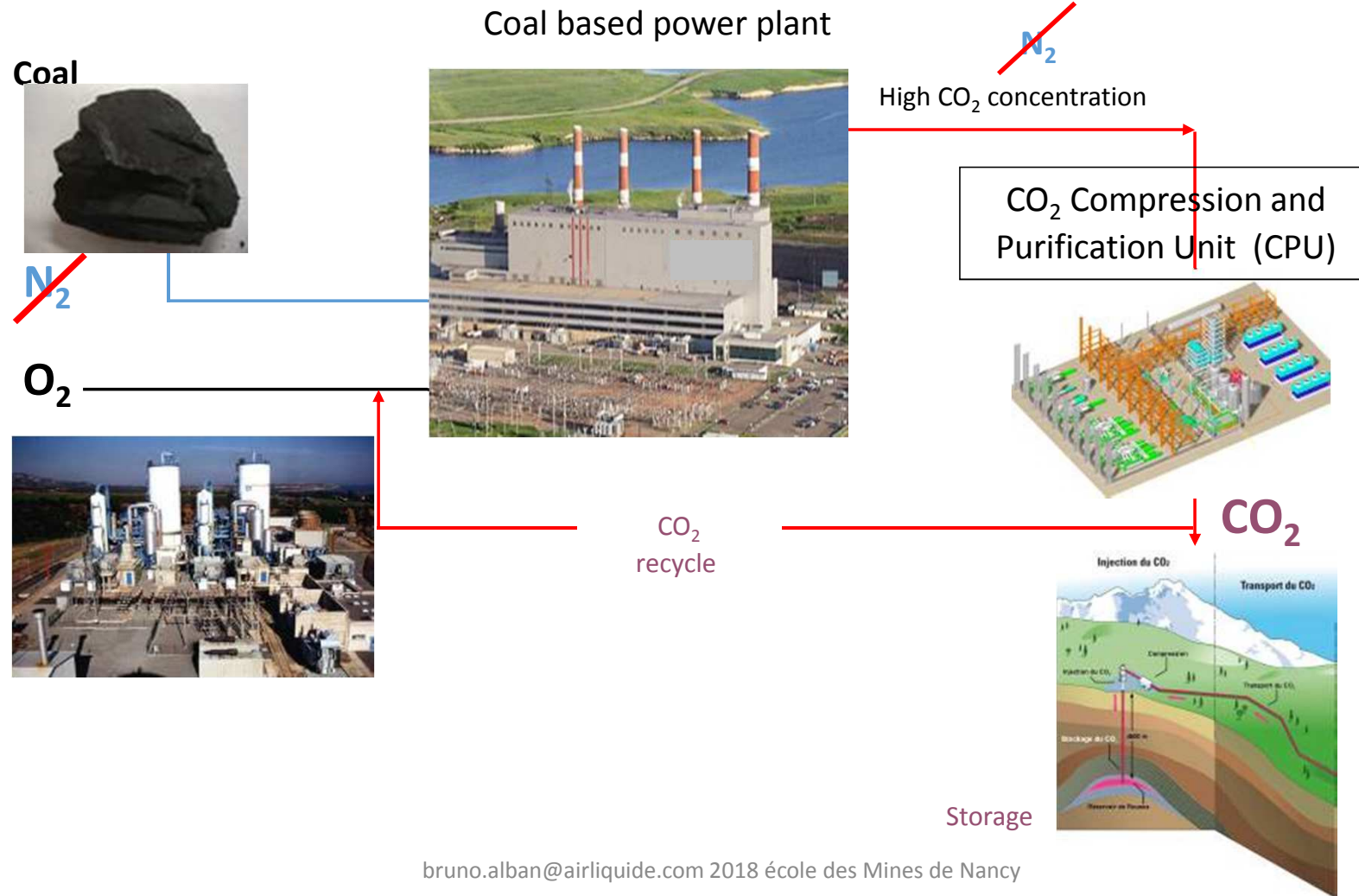


III) Oxycombustion

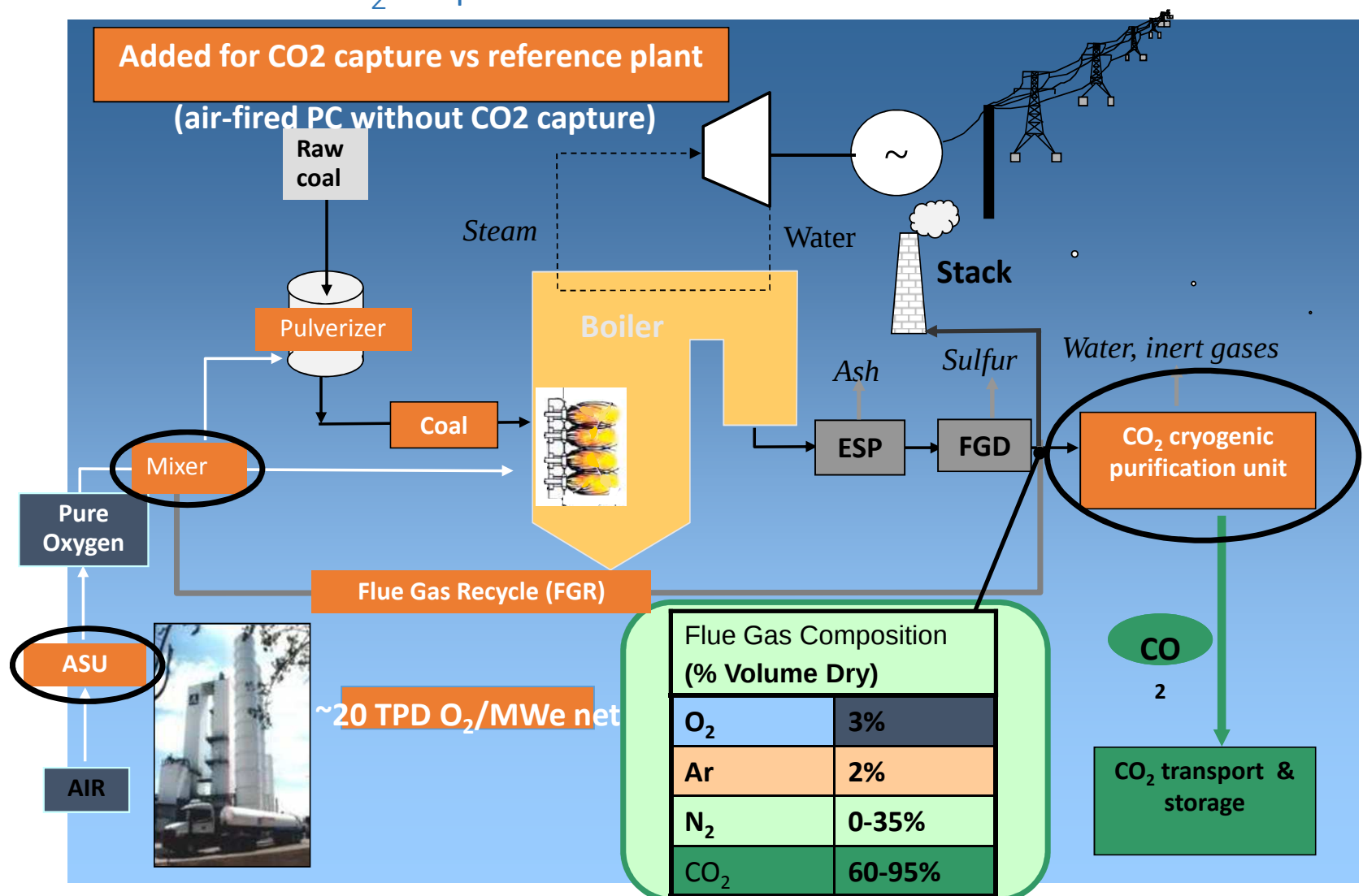
From solution design and pilot testing to industrial validation

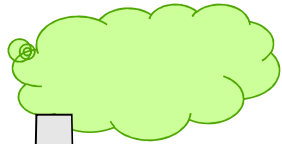


Oxycombustion of coal

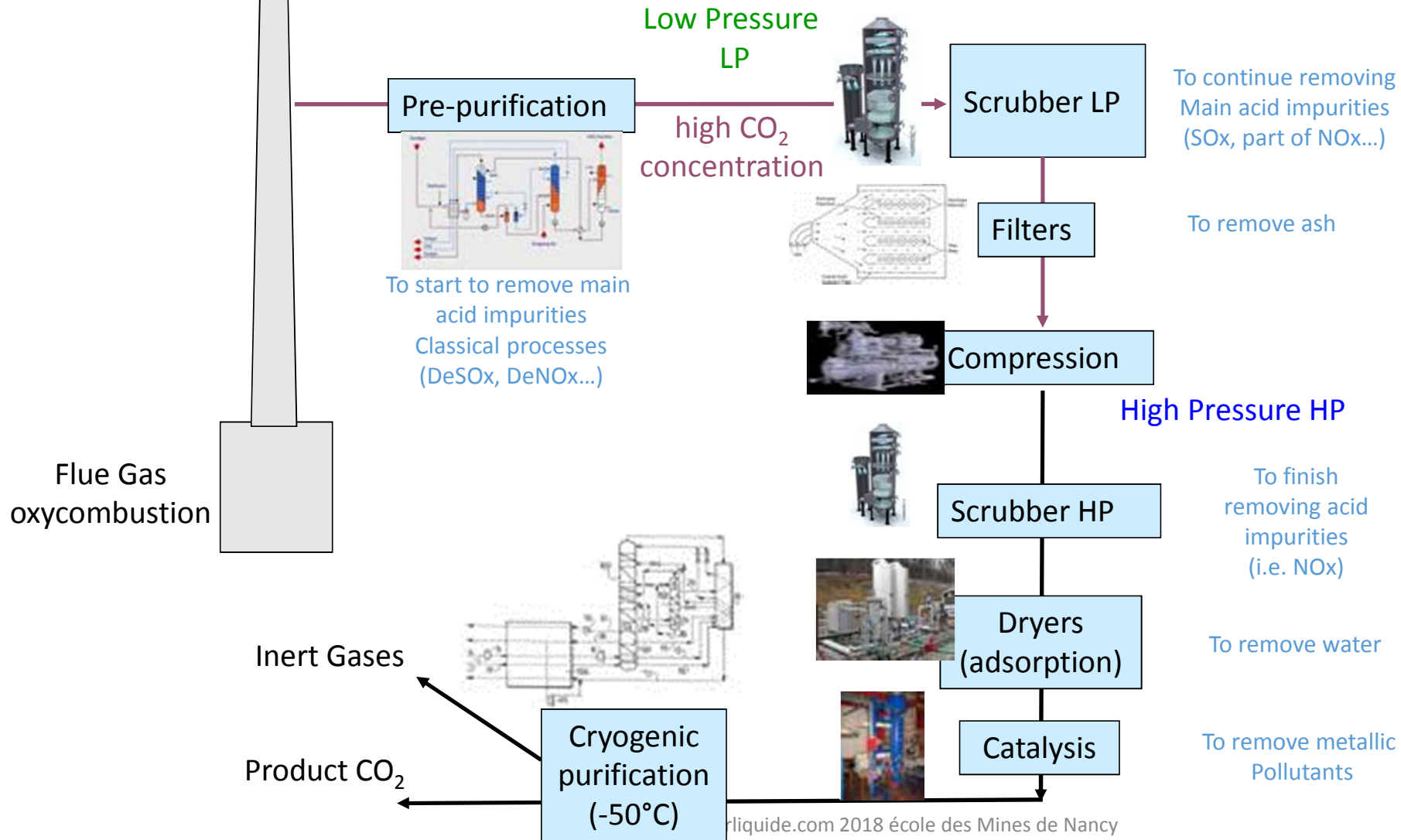


Oxy-Combustion for CO₂ Capture on PC boilers

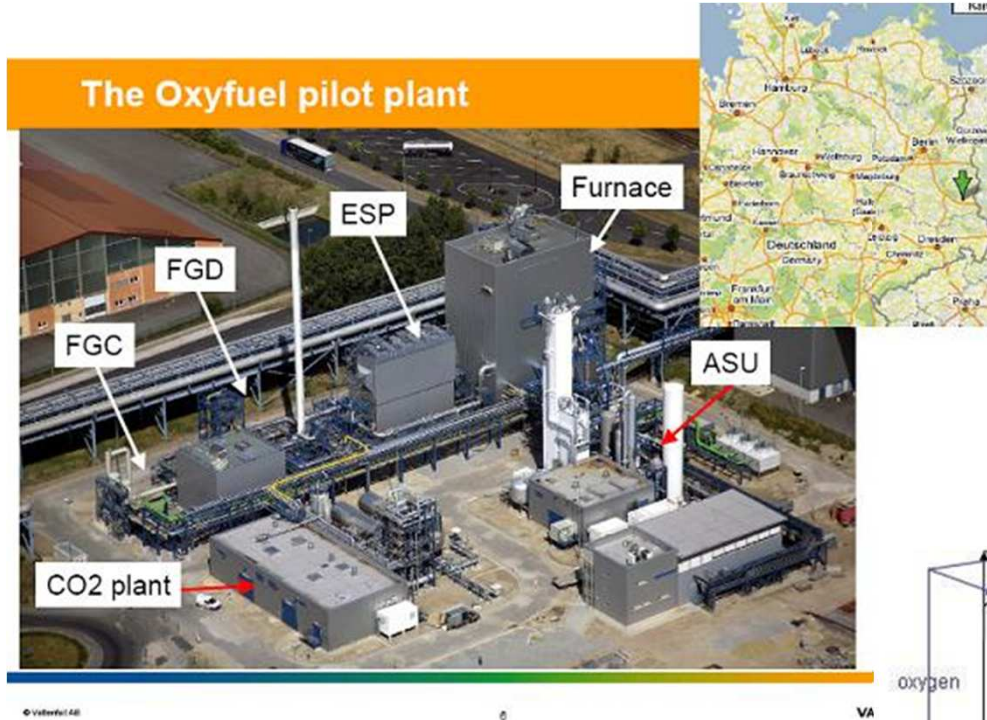




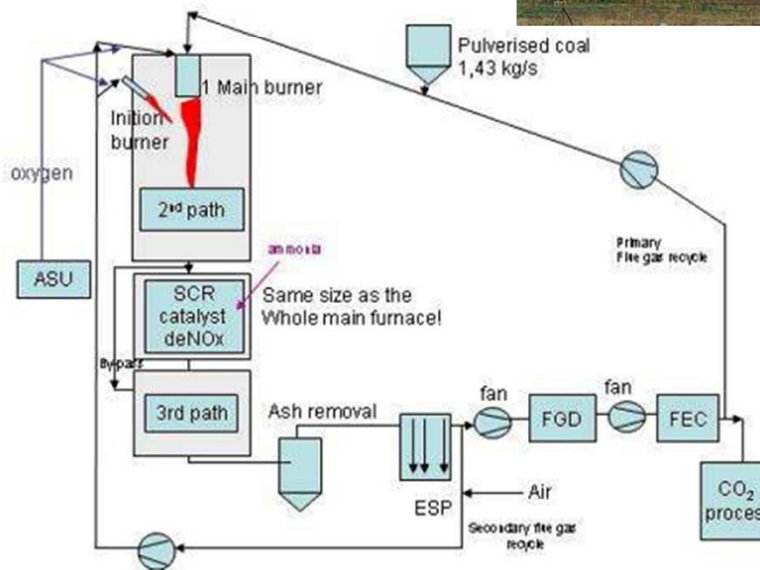
CO₂ Compression and Purification Unit (CPU)



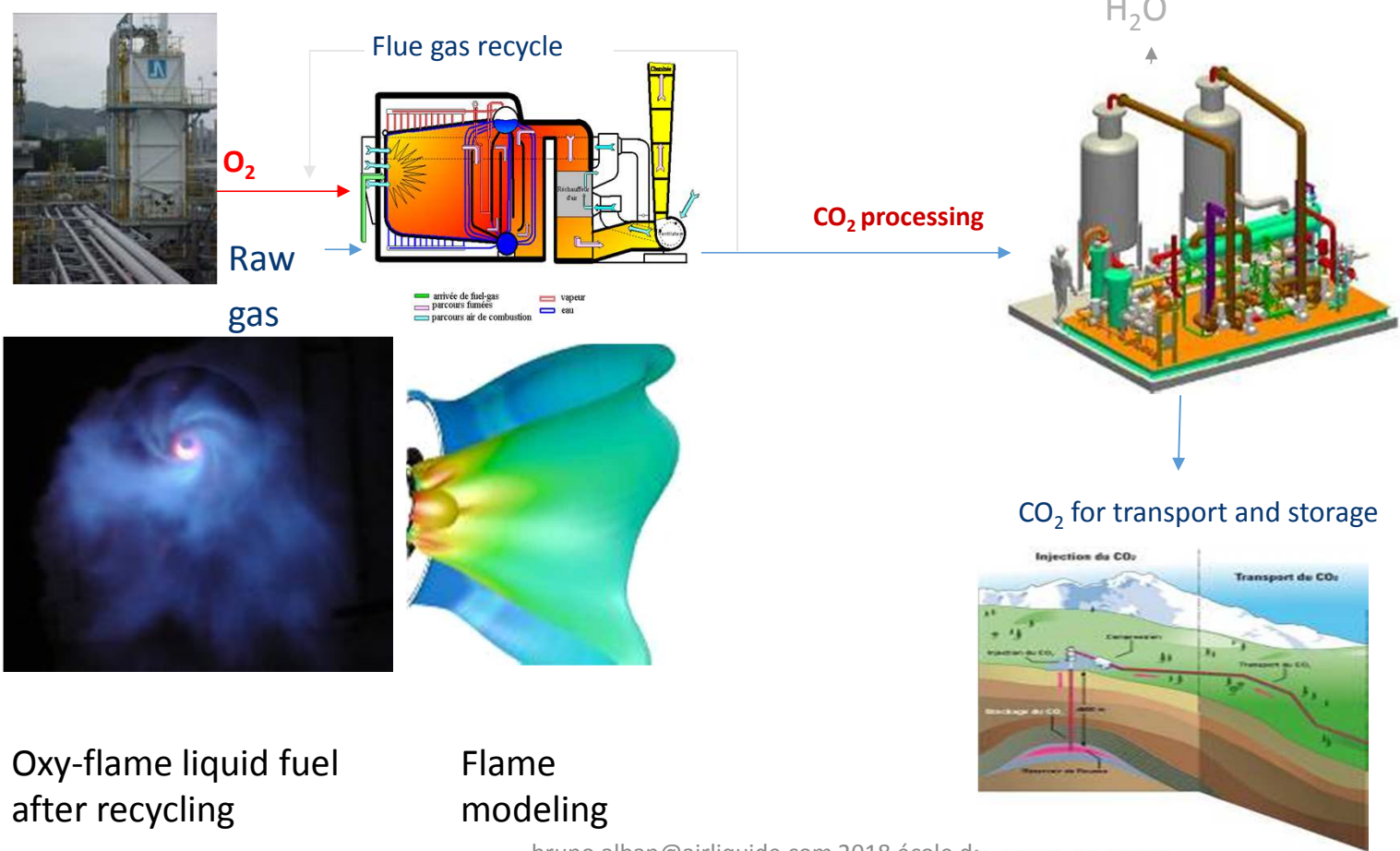
1st industrial CCS demonstration in the world



- Vattenfall in Germany (30 MWth)
- Oxy-lignite
- Association avec GDF en vue d'envoyer le CO₂ à 3000 m sous terre dans le grand champs terrestre européen (Altmark) pendant 3 ans.
- Etude de l'extension de la durée de vie du champs associé à un stockage permanent.



1st industrial CCS demonstration for AL on a small power plant



Industrial (30 MWth) demonstration of the complete CCS chain for steam and power production in Lacq : Raw gas and Natural Gas

Oxy-flame liquid fuel after recycling

Flame modeling

2nd CCS demonstration in the world: an AL development



- Retrofit of existing Callide coal power plant.
- 4 years project starting end 2008
- 2 x 330 TPD ASU
- Oxycombustion retrofit
- 75 TPD CO₂ recovery
- Trucking to CO₂ reservoir

Industrial (100 MWth) demonstration of the complete CCS chain for steam and power production in Australia : hard coal

Callide Oxy-fuel project



Second volet

Dépollution de l'eau

Quelques grands chiffres pour situer le sujet

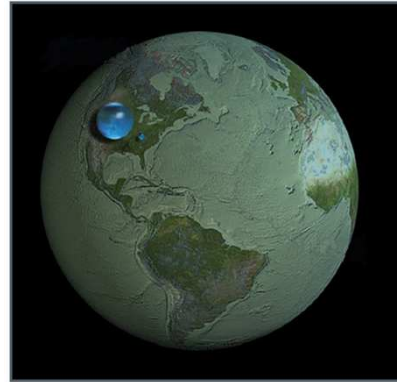
Principe de l'épuration des eaux usées

Une des solutions : l'ozone

Deux mises en œuvres détaillées :

- Traitement des bactéries filamenteuses dans une grande station municipale (Aquiris à Buxelles) – référence
- Traitement d'un composé spécifique extrêmement toxique issu de l'industrie pharmaceutique (France) - référence

L'eau sur la terre en quelques chiffres



Pression démographique : 7 MM d'individus $\Rightarrow$ en 2015 $\nearrow$ +70% d'eau consommée



Réchauffement climatique, lié à $\nearrow$ population $\Rightarrow$ $\nearrow$ catastrophes naturelles (inondations et sécheresses) dont 90% liées à l'eau

$\frac{3}{4}$ agriculture

$\nearrow \nearrow$ consommation d'eau urbaine dont 80% de sont ni collectées, ni traitées

Utilisation nappes phréatiques x3 en 50 ans

L'eau sur la terre

Enjeu majeur : qualité de l'eau potable



Cause de mortalité (3,6 M de victimes par an, les enfants en premier)

⇒ 7 morts toutes les minutes



Quoique peu précis, révélateurs :

- 800 M de personnes (10% de la p. mondiale) n'ont pas accès à l'eau potable
- 2/3 de la population mondiale défèque à l'air libre (Inde par exemple)
- 2,5 MM n'ont pas d'installation sanitaire de base (robinet ou toilettes)
- 3-4 M n'ont pas accès de façon pérenne (quelques heures par jour ou par semaine seulement)

Espoir : de 1990 à 2015 ⇒ le nombre de personnes sans accès à l'eau potable divisé par 2 (89%) mais quid de la qualité?

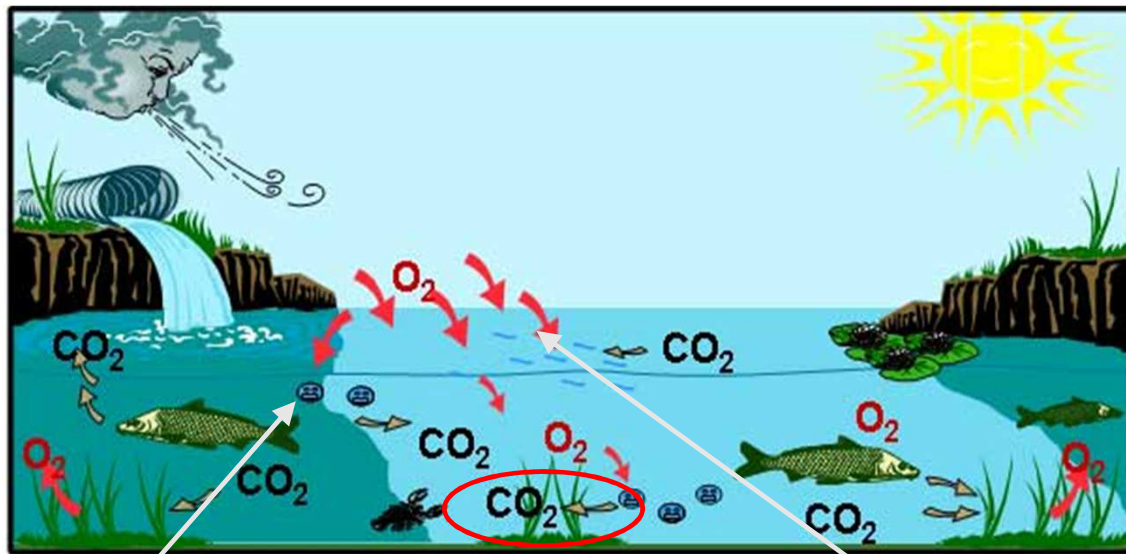
Mauvaise qualité des systèmes de distribution

Pollution ↗ en alimentation discontinue (car pollution du sol transférée)

Eau usées : qualité et traitement

Le recyclage ou la volonté de réutiliser l'eau est cruciale :

- dans les endroits où l'eau est peu disponible (Espagne, Australie...)
- pour les industries très consommatrices et/ou très polluantes : industrie papetière, agroalimentaire...



Traitement des eaux usées

↔

Epuration naturelle

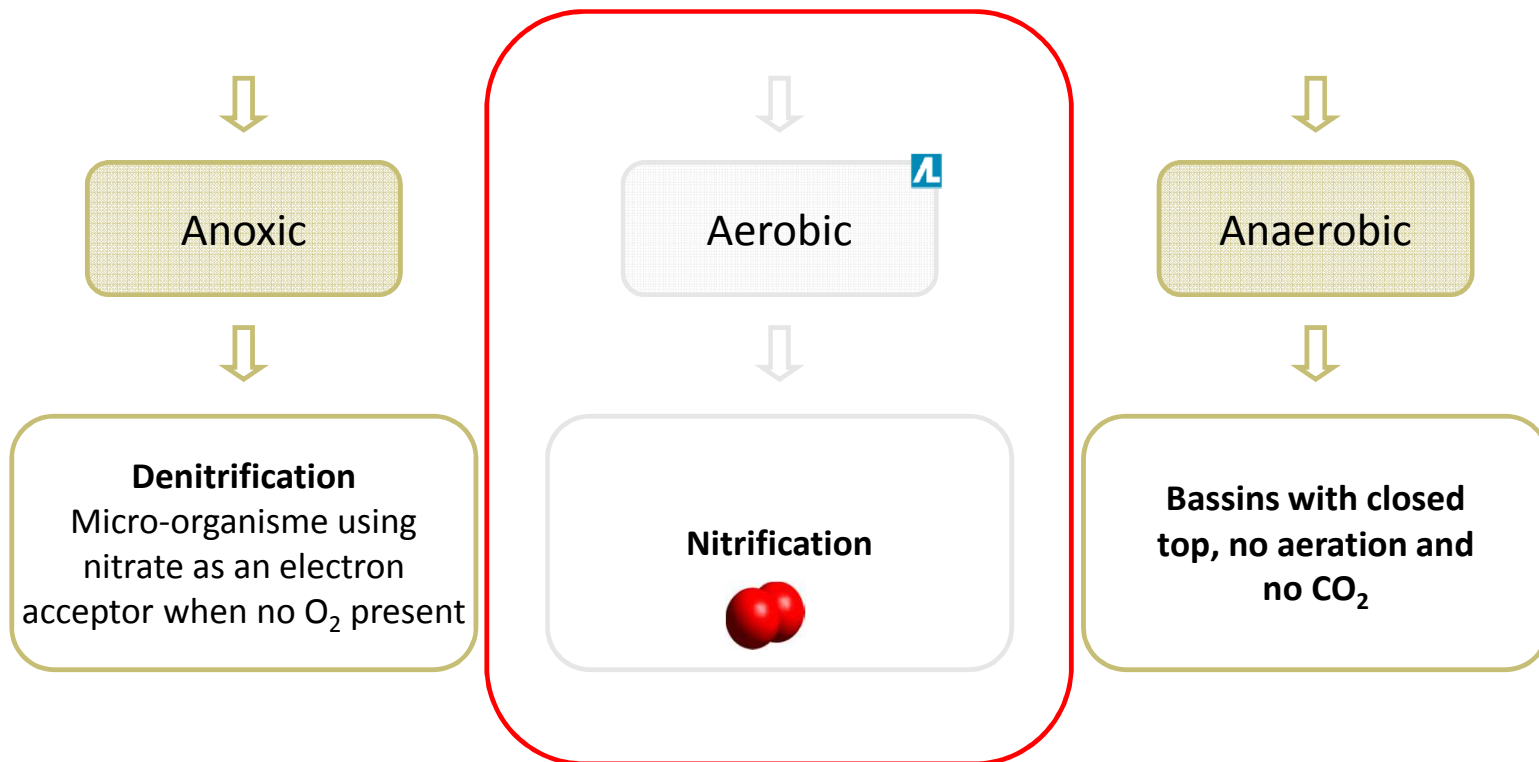
Mais en plus intense
et donc efficace

Les bactéries présentes dans l'eau « assimilent » les polluants... qui ne sont plus disponibles dans l'eau

En aérobie, les bactéries ont besoin d'oxygène de l'air

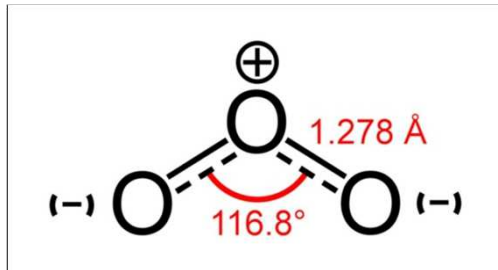
bruno.alban@airliquide.com 2018 école des Mines de Nancy
⇒ **survie et multiplication**

Different Bio-Environments



Ozone

1840: Jacques-Louis Soret
Recognized as a distinct chemical substance
after the Greek verb ozein (ὀζειν, "to smell")



O_3
triatomic molecule

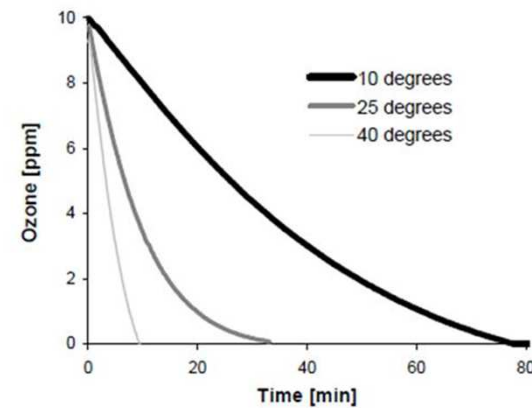
1865: Christian Friedrich
Schönbein
formula determined



Ozone is a powerful oxidant (far more so than dioxygen)...

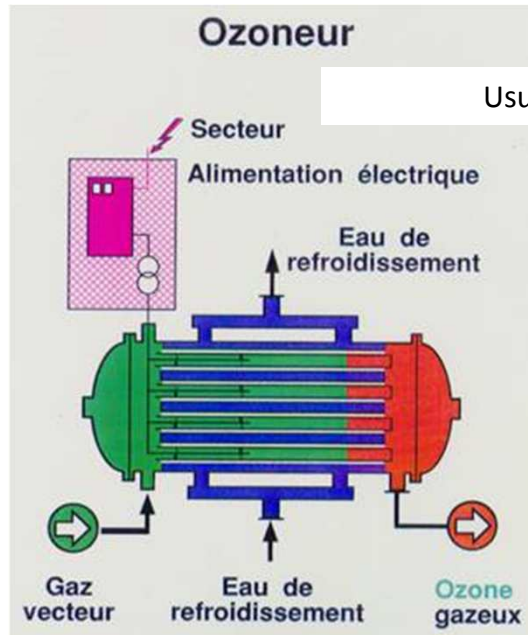
strong oxidants / standard electrode potential

	E^0 (volts)
Fluor	+3.06
<u>Ozone</u>	<u>+2.07</u>
Peroxyde H_2O_2	+1.78
Chlore Cl_2	+1.36
Oxygen	+1.23

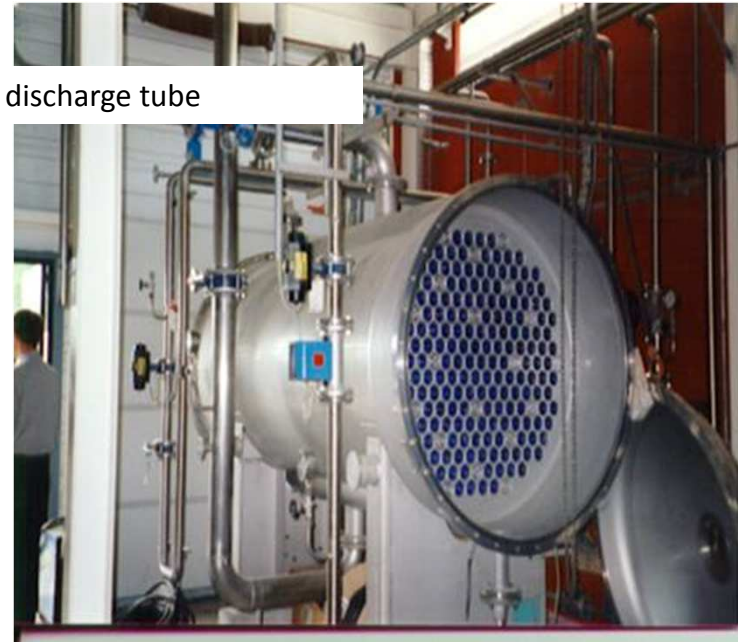


... but not really stable

Description des ozoneurs



Usually by corona discharge tube



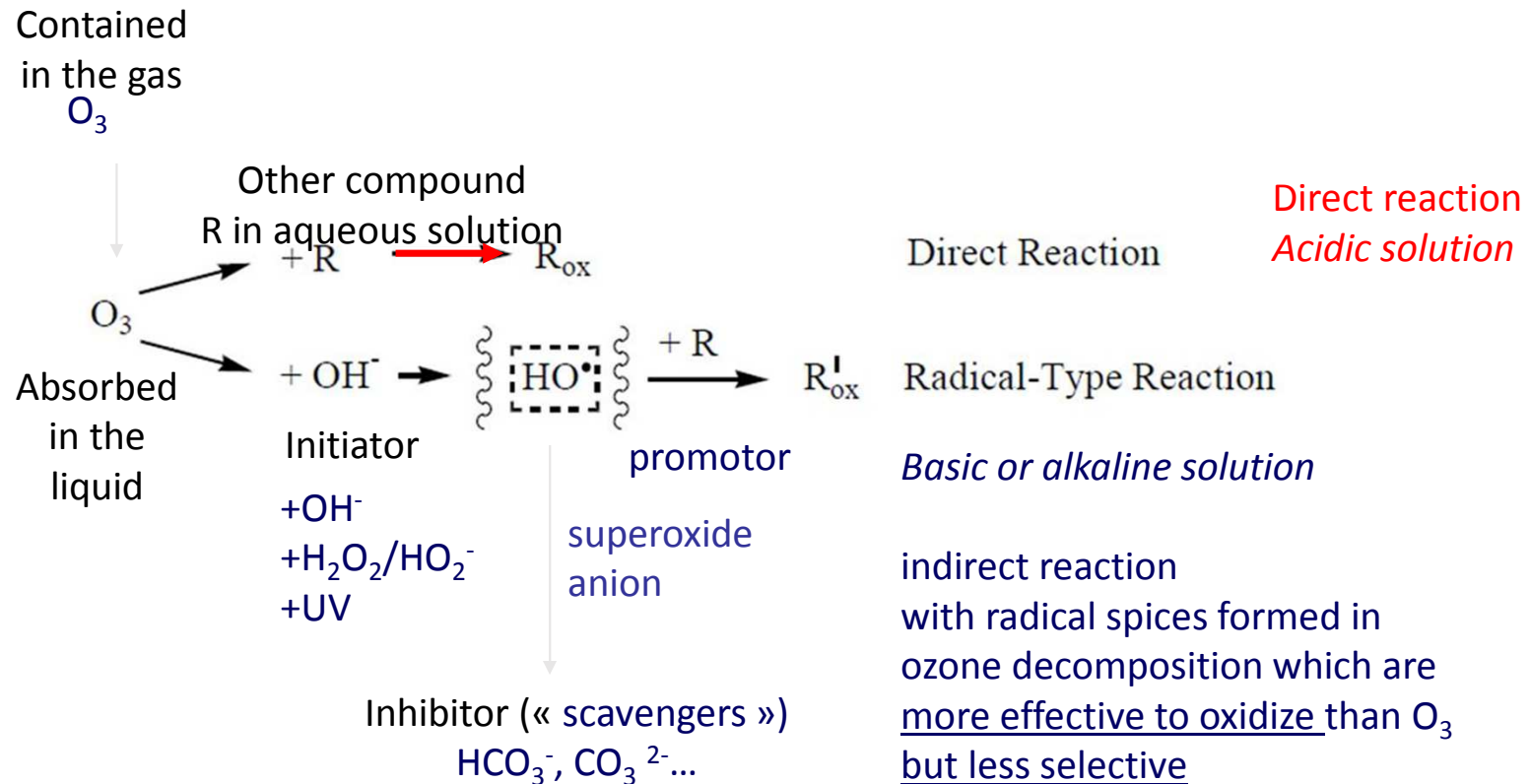
Feed gas	Air	Oxygen
Production rate mx. [kg/h]	75	200 $\nearrow$ 220
Ozone concentration [g O_3 /Nm ³ feed gas]	20 - 40	70 – 180 $\nearrow$ 210
Power consumption [kWh/kg O_3]	13-20	7-13

Inside O_2 (1 bar, 0°C) :
12,1%m, 8,41%v

14,0%m, 9,79%v

Sources: Air Liquide, TI W2702

Ozone properties: different action modes



Ref.: Eriksson (2005), Hoigné & Bader, 1977, Staehelin & Hoigné 1985...

Applications de l'ozone

Many industrial and consumer applications related to oxidation

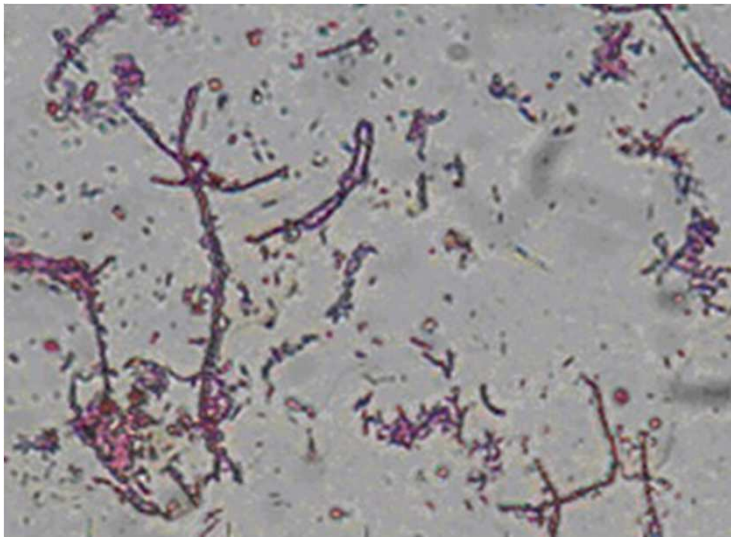
- ⇒ Drinking water purification
- ⇒ Bleaching of paper pulp
- ⇒ Waste Water Treatment (WWT): disinfection, decontamination of:
 - Wastewater (decolonization, micropollutants removal, biorefractory organic compounds removal...)
 - Process waste water (from food, fish farming, vegetable washing...)
 - Pool water
 - Reused water
 - Cooling water...
- ⇒ Biological sludge treatment
 - Sludge reduction,
 - Filamentous sludge removal in order to improve the clarifier performances)
- ⇒ Industry: oxidation (ozonolysis)
- ⇒ Off-gas and waste treatment (deodorization)

Un exemple de lutte contre les bactéries filamenteuses



Moins de bactéries filamenteuses à l'Oxygène qu'à l'Air:

⇒ *C'est l'Action de l'oxygène sur Microthrix Parvicella.*



File Oxygène
(+1 semaine)

Filles en parallèle



File Air

Traitement des filamenteuses par l'ozone : quelques exemples



1,6 M EH – Aquiris / Veolia Bruxelles Nord



4.1 M EH (3 files) - Bottrop – Emschergenossenschaft (Essen Ruhr)

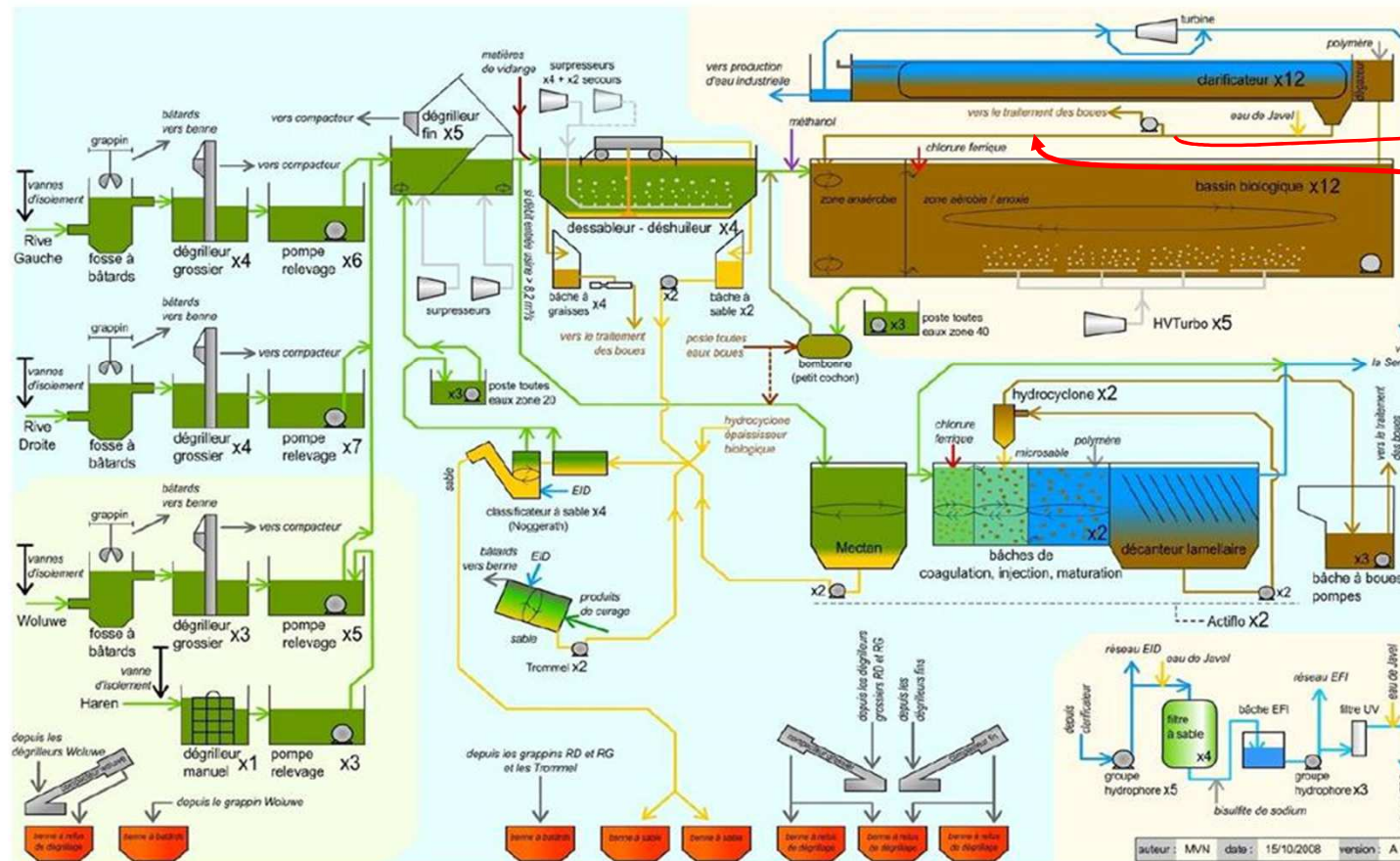
Aquiris (filiale de Véolia) : station de traitement des eaux usées (Vilvoorde - Bruxelles, Belgique)



Principe de l'injection d'ozone dans la station d'Aquiris

Schéma didactique de la filière eau

Ozone for
10% of the
total flow rate
(using a loop)



AL

Sludge reduction using ozone – WWT facility

Aim: to increase significantly the WW capacity of the global facility using ozone (~2,5-3,5 g/l) (↘ filamentous microorganisms which are blocking clarifiers, ↘ sludge amount)

Achieved:

- Start-up 13/11/12
- Closed-loop erected for one part of the WWT (on 6) to prove the efficiency of the ozone treatment
- Success: installation x3 under ongoing
- Benefit for AL for the already installed closed-loop: oxygen consumption (~40 Nm³/h) and sale equipment (excluding the skid manufactured directly by the customer based on our design and drawings in order to manage costs and to acquire know-how for a future large process)

Factures:

- Large wastewater treatment facility in Bruxelles (equivalent to 1.4 millions people)
- Unique case (everything is placed into a huge building, not outside like usually)
- HSE risks management into a closed building (non classical case for such a process, particularly for this size of plant).

WWT – sludge reduction using ozone



~30 Nm³/h O₂
+ small
amount N₂



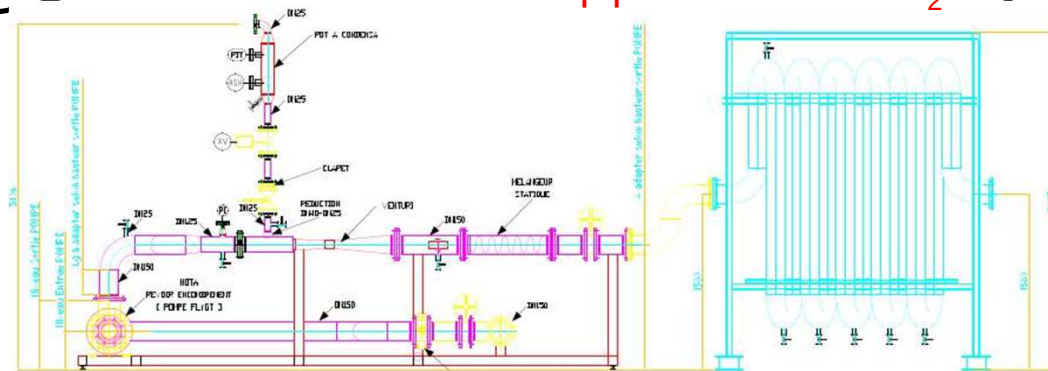
Ozonur
Ozonia CFS-5
(5 kg/h O₃)

~30 Nm³/h O₂
and 2 < O₃ < 3
kg/h

Sludge coming from the main pipe DN800
(~120 m³/h). Recycling between the
biological basin and the clarifier



Ozonised sludge back to the main
pipe + remained O₂



bruno.alban@airliquide.com 2018 école des Mines de Nancy

Waste Water of pharmaceutical synthesis: Pharmaceutical Industry (France – S-E)



Waste Water of pharmaceutical synthesis

Aim: to refine waste water by destroying harmful and refractory compounds (nitride ion N_3^-) which are confound into the waste water of pharmaceutical synthesis.

Before: incineration (cost >100€/t and risk to transport hazardous liquids)



Achieved :

- Start-up April 2012
- Quasi-full treatment of effluent 24h/24 with an nitride efficiency abatement up to 97%.
- Benefit for AL: sale equipment and O_2 (~50 Nm^3/h) combined, as a first estimation done by the customer, the same power consumption before and after the installation (by removing one HOKI into the biological basin).
- Direct rejection of the water purified into the environment.
- Reliability and robustness.

Features:

- Really particular process: no piece of metal in contact with the effluent and oxygen under pressure needed.
- Complete integration into the customer process which requires:
 - Major modifications (DeNOx added upstream, changing when pre-treating the effluent...)
 - A particular attention to the huge number of constraints (many on this site classified Seveso II high level).
 - Our process becomes a main part of the POI and PPI.
- It was achieved by the common work of ALTEC NCE, ALTEC West, DPI & local AL

Customer process



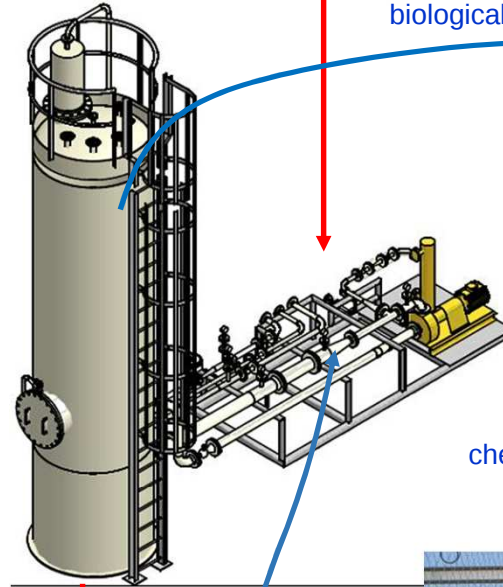
~50 Nm³/h O₂
+ small amount N₂

Ozoneur Wedeco SMO 700S
CFS-5 (10 kg/h O₃)

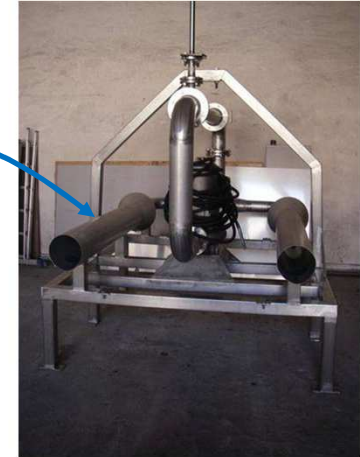


Effluent of synthesis with main
pollutant (nitride ion)
~5 m³/h

Remained gas (mainly
composed of O₂) to the
biological basin



100% O₃ consumption by
chemical reaction on nitride ions



~50 Nm³/h O₂
et 5 < O₃ < 10 kg/h

Remained effluent without
nitride ion directly sent into the
river

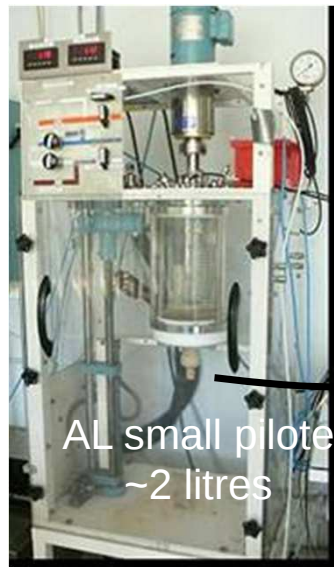


Méthodologie et problème d'échelle

Several steps are necessary to be able to design a large-scale process:

- First: laboratory trials.
- Then larger trials which have to be performed usually on-site in order to confirm forward results obtained and in order to acquire key parameters to do the scale-up with success.

Rational design by
acquisition of parameters
when increasing sizes



Conclusion

- Le CO₂ au centre de toutes les attentions
 - Bénéfiques, un intermédiaire important dans de nombreux procédés
 - Ou pas!
- Difficile de disposer d'assez de CO₂ de bonne qualité
 - Un paradoxe apparent, donc à dépasser
- En avoir nécessite de maîtriser de très nombreuses technologies, voir de les développer sous les aspects:
 - Scientifiques
 - Et technologiques
- Emergence de pilotes de démonstration de taille industrielle pour capturer le CO₂
 - Dans la production d'énergie et/ou d'hydrogène
 - Dans la sidérurgie
 - Et demain???



Bibliographie

- Nguyen P.T., Roizard D. & Favre E., « Membrane : mieux capturer le CO₂ en post-combustion », in Info Chimie Magazine, n°503, pp 40-41, Nov. 2010
- Lecomte F., Broutin P., Lebas E., « Le captage du CO₂ - Des technologies pour réduire les émissions des gaz à effet de serre », livre, IFP publications, édition Technip 2010
- Sonnois L., « Captage et stockage du CO₂ », présentation dans congrès du gaz, 17 septembre 2009, Lyon, pp 1-11
- Clément D., Moisan F., Bonijoly D., Fabriol H., Gastine M., Coussy P., Le Thiez P., Rojey A., « CO₂ capture and storage in the subsurface – A technological pathway for combating climate change », book The Geoscience Issues series, BRGM éditions
- De Marignan A.L., Chapelin N., Roblin D., « le captage et le stockage du CO₂ en questions », pp 1-12, conférence de presse du 2 octobre 2007
- CLSF Technology Roadmap, « 2010: Carbon sequestration leadership forum. Technology roadmap. A global response to the challenge of the climate change », pp 1-90, Nov. 2010
- Sur les aspects géologiques : BRGM <http://www.brgm.fr/brgm/CO2/default.htm>
- Sur les aspects procédés de capture : <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/developpement-industriel/nouvelles-technologies-de-l-energie/co2>