



Comment gérer la ressource solaire pour des applications de détoxification par photo-oxydation?

G. Plantard, PROMES

Laboratoire : PROcédés, Matériaux et Energies Solaires ; CNRS-UPR8521

Axe : Stockage et Chimie Solaire

Action : EAU-ENERGIE

APPROCHE GENIE DES PHOTO-REACTEURS

Problématique : Les caractéristiques de la ressource solaire

Une solution : Les matériaux pertinents pour la gestion du rayonnement

Les capacités : La modélisation du photo-réacteur en mode dynamique

Les technologies : les applications solaires

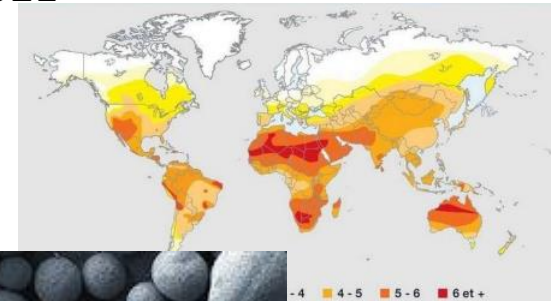


Photo-oxydation : Conversion lumineuse pour transformer la matière

Photo-électrochimie pour production H₂

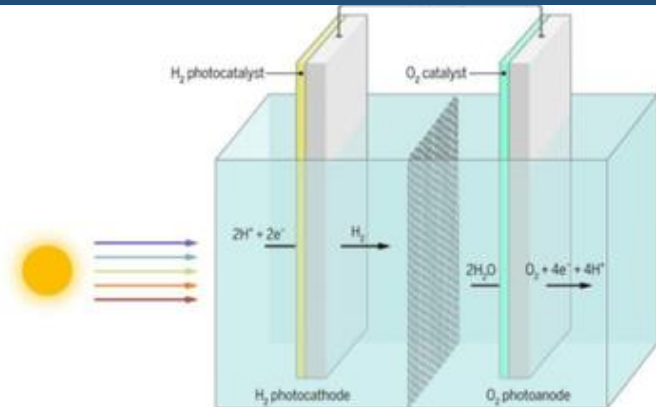


Photo catalyse pour la conversion CO₂

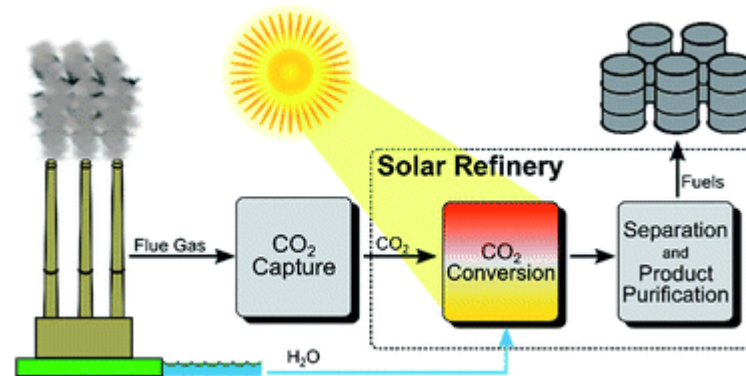
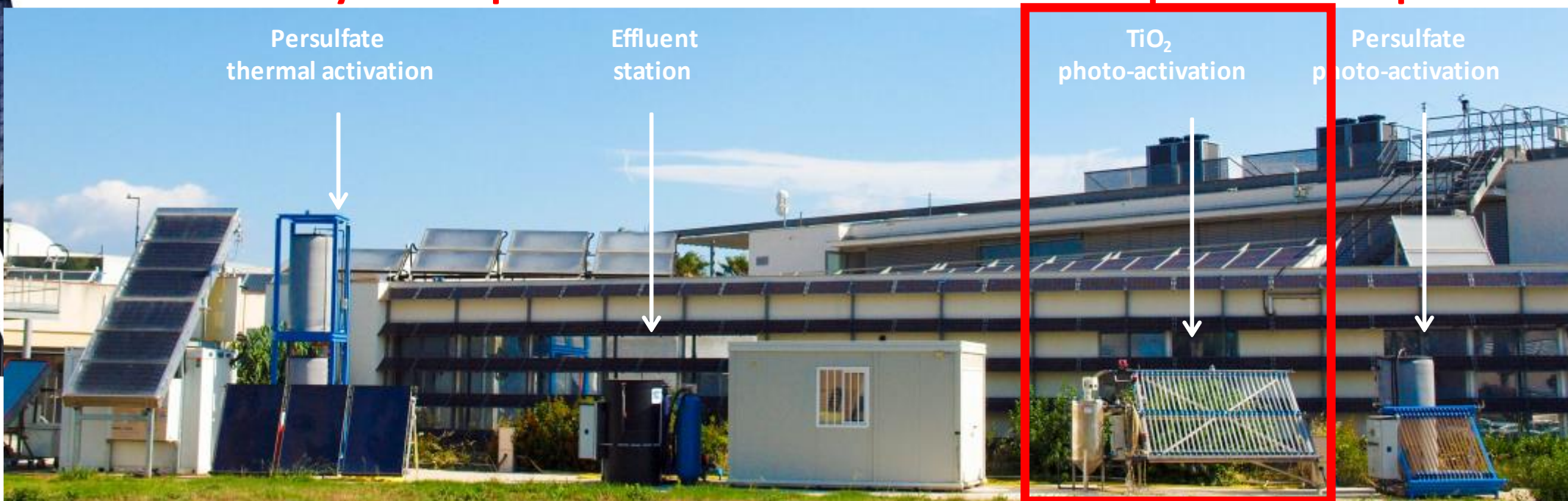


Photo-oxydation pour la détoxification : cible biotique et abiotique



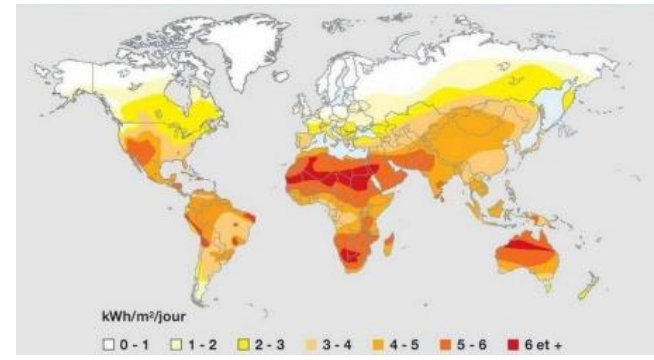
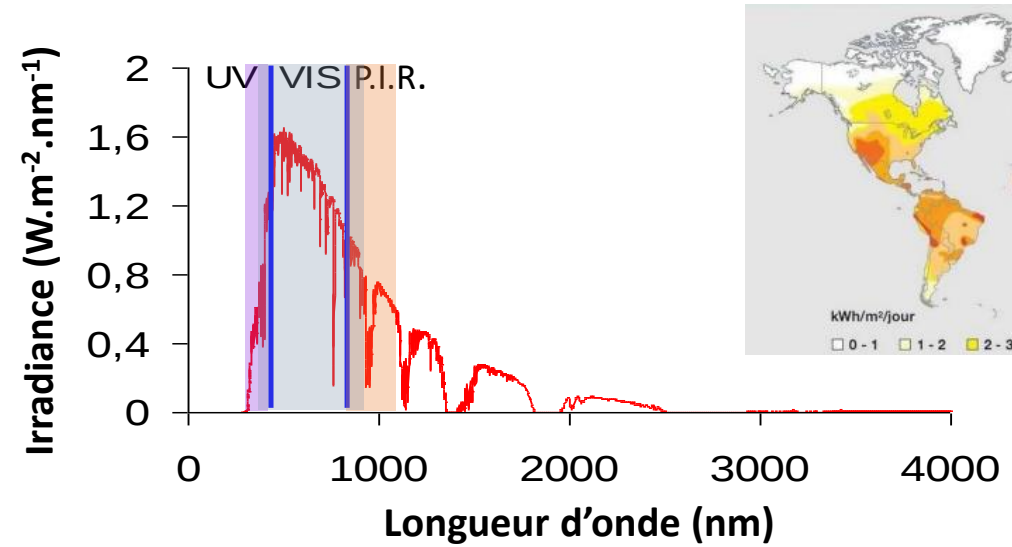
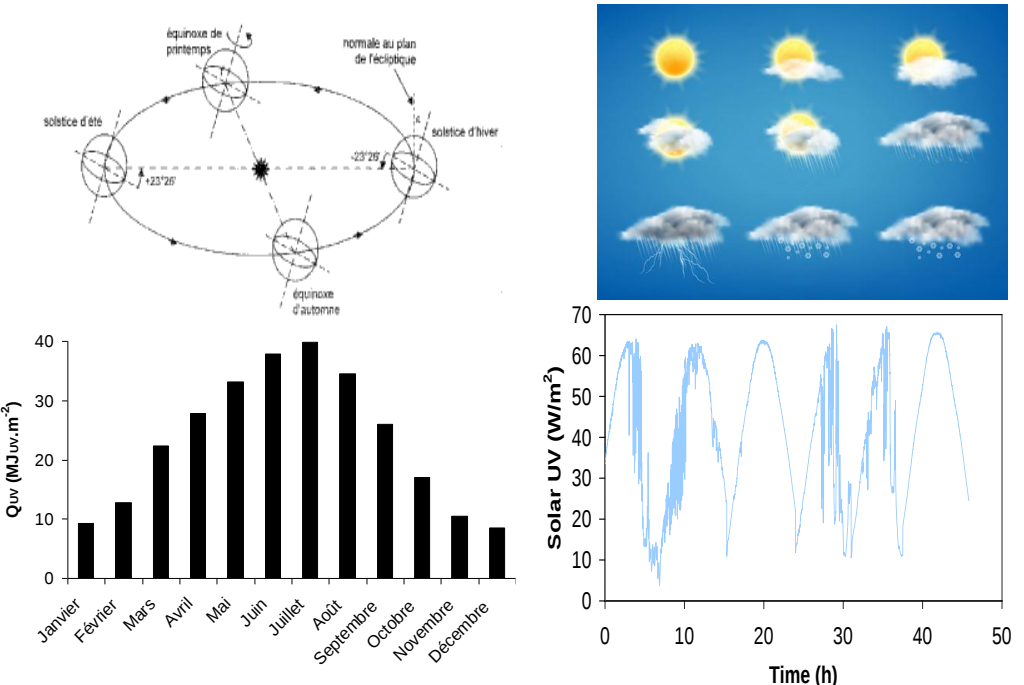
Les caractéristiques de la ressource solaire

Une ressource discontinue

Une ressource disponible...

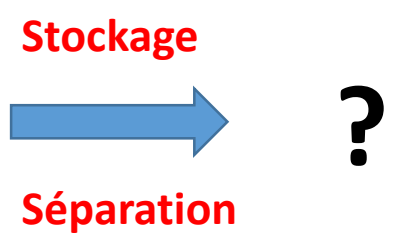
Les cycles saisonniers, journaliers et météorologiques

Caractéristiques spectrales... et répartition



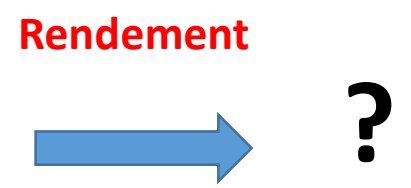
Développer des moyens de stockage des cibles pour un traitement continu

Optimiser l'utilisation du rayonnement solaire



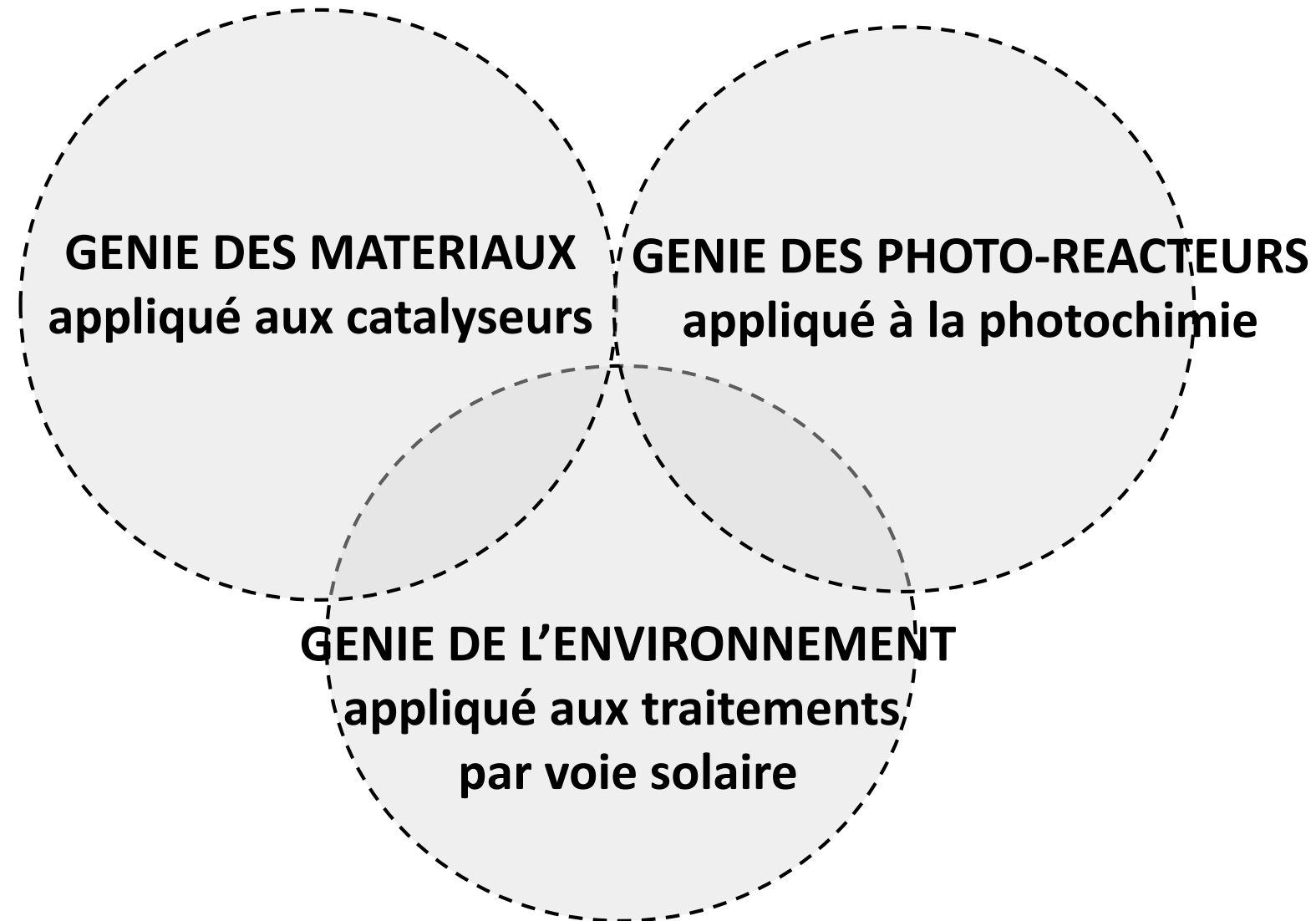
Photocatalyseurs

- Captation de photons
- Production de radicaux



Démarche pour répondre aux contraintes d'utilisation de la ressource

3 étapes clefs pour une application solaire



Introduction à la problématique des matériaux photocatalytiques

Un passif ...

Des matériaux pour un traitement de l'eau par voie solaire ?

Où trouve-t-on du dioxyde de titane ?

Le Parisien

Liste des marques commercialisant des produits avec du dioxyde de titane, identifié ou suspecté. Liste non-exhaustive.

DENTIFRICES Signal (baby 0-3 ans...), Vademcum (bio, fraîcheur thé vert), Elmex, Aquafresh, Colgate, Auchan, Oral-B, Sensodyne...	BONBONS Mars (Skittles), Zed Candy, Little Extra, Hema, Fini, Trolli...
CHEWING-GUM Malabar (Tutti Frutti...), Airwaves, Freedent, Hollywood...	CHOCOLATS Mars (M&M's), De Neuville, Jeff de Bruges, Cofféa, Leonidas...
GÂTEAUX/BISCUITS Milka (choco-mix Oreo), Intermarché, Auchan, Ikea...	DÉCO. ALIMENTAIRES Vahiné (sucre doré, pâte à sucre, déco crayon...), Belbake...
DESSERTS SURGELÉS Tipiak (coffret mignardises), Magnum, Pilpa, Forcy Pâtisier...	PLATS PRÉPARÉS William Saurin (blanquette de veau, colin d'Alaska...), Petit Jean...

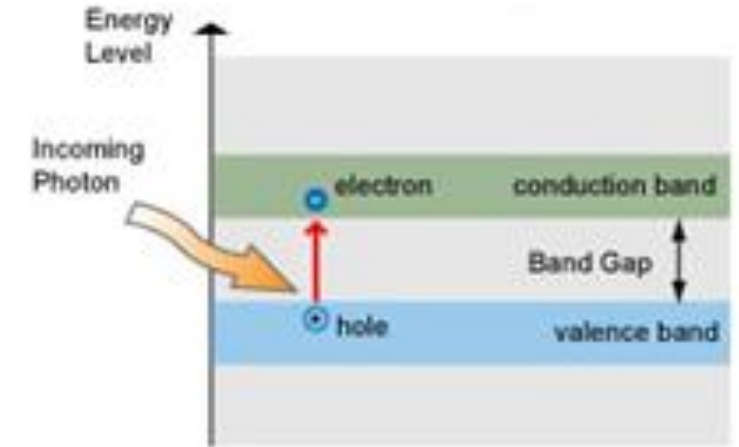
SOURCE : AGIR POUR L'ENVIRONNEMENT, LISTE COMPLÈTE
SUR INFONANO.AGIRPOURL'ENVIRONNEMENT.ORG

LP/INFGROPHIE : A. RENAUD.



GENIE DES MATERIAUX
appliqué aux matériaux
catalytiques

La photo-excitation de semi conducteur



Mais, des propriétés intéressantes

Quid des contraintes liées à l'application

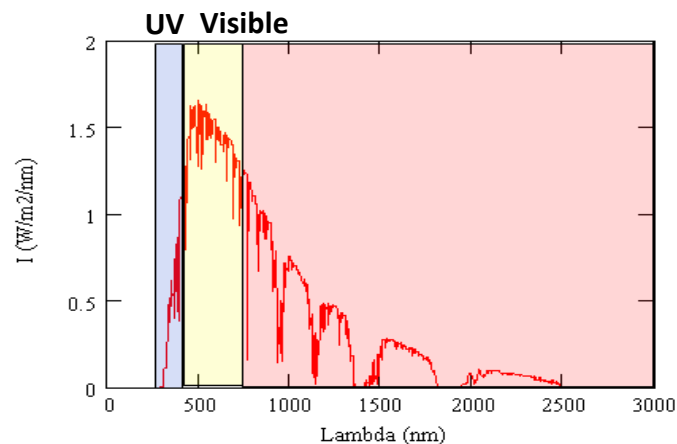
- **STOCKAGE** : INTERMITTENCES
- **RENDEMENT** : REACTIVITE
- **SEPARATION** : MISE EN FORME



Les matériaux fonctionnalisés ...une solution

Rendement ... utilisation optimisée

Photocatalyseurs limités



Très large investigation de catalyseurs

- Doper : limiter les recombinaisons
- Fonctionnaliser : capter le visible
- Potentiel rédox : pouvoir oxydant

Quel rendement pour le solaire ?

Séparation... fonctionnement en continu

Eaux, effluents industriels et agricoles



Des matériaux inadaptés



La solution des macroporeux



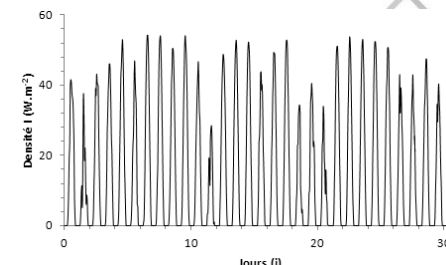
Quelle capacité photo-oxydative?

Stockage ...gestion des discontinuités

Météo...



Cycles...



Stockage à l'échelle du procédé



Charbon...le bon candidat



Vers la gestion à la petite échelle

Les matériaux fonctionnalisés pour gérer les intermittences

Mise en forme d'agrégats bi fonctionnalisés

Association adsorbant / photocatalyseur



Stockage (Dégénération) Couplage des fonctions

Mécano-synthèse pour lever ce verrou technique

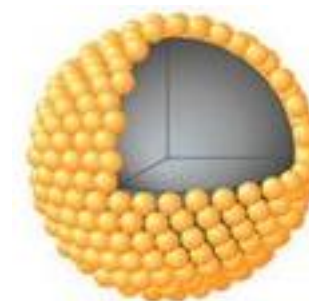
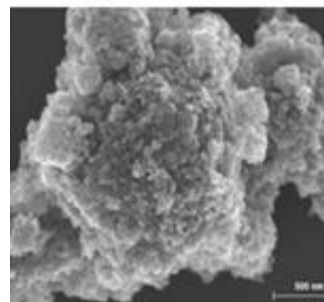
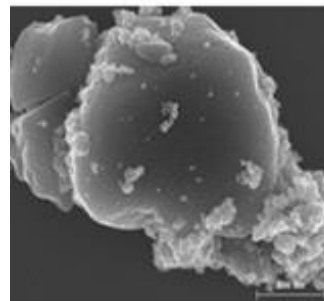
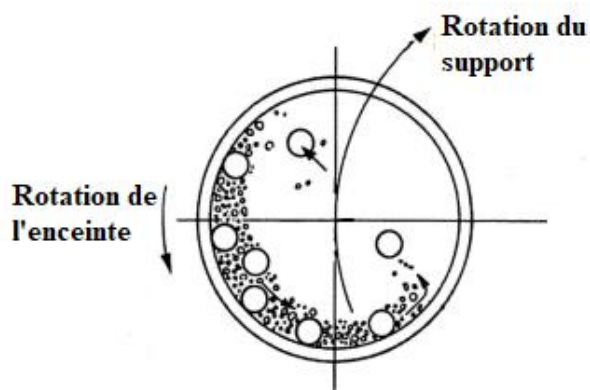
Technologies

CVD

Sol-gel

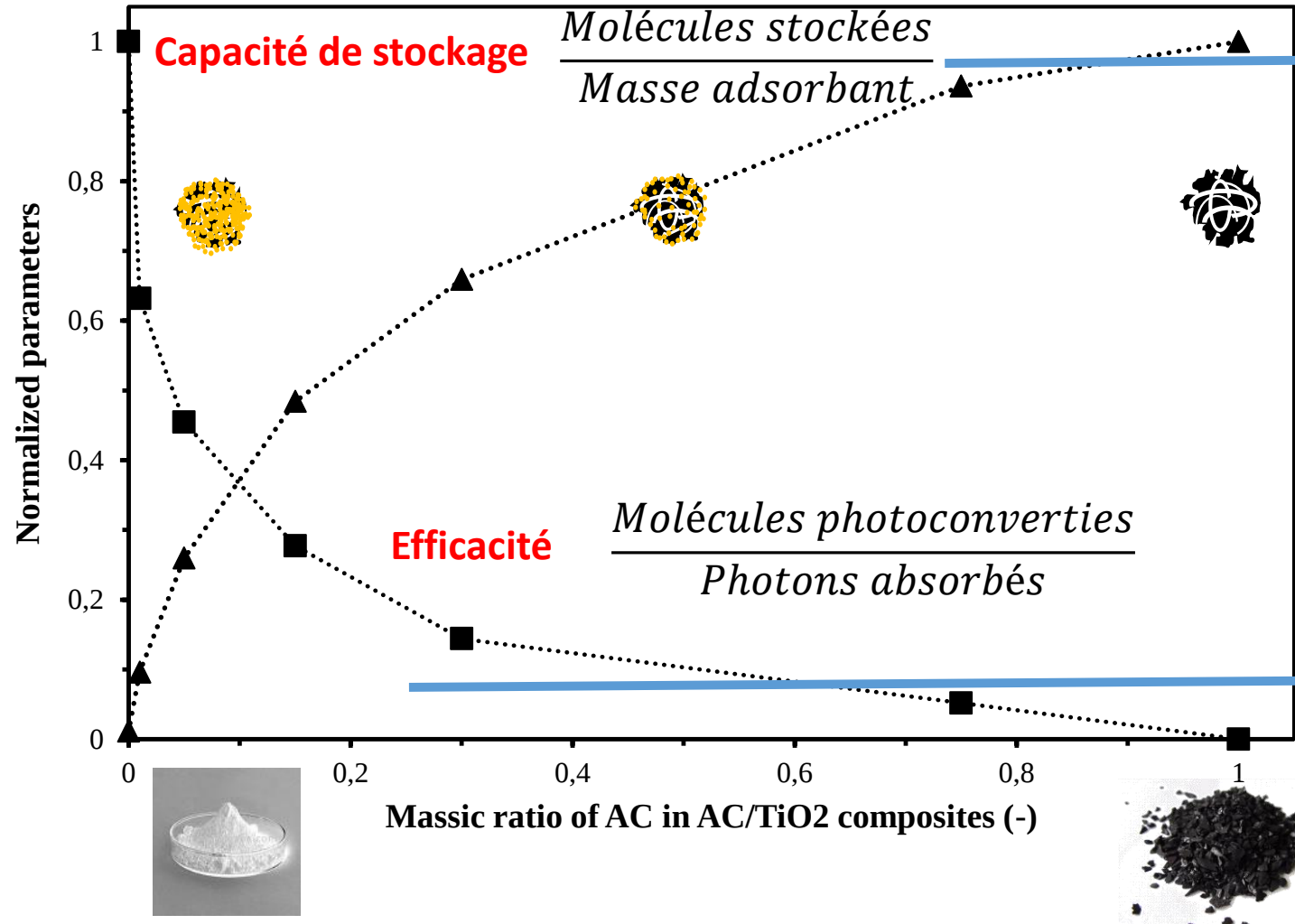
Particules aux fonctionnalités maîtrisées

- Composition CA/TiO₂ : **STOCKAGE/REACTIVITE**
- Historique de broyage : **CORE-SHELL**



Les matériaux fonctionnalisés pour gérer les intermittences

Des composites pour des applications solaires ?



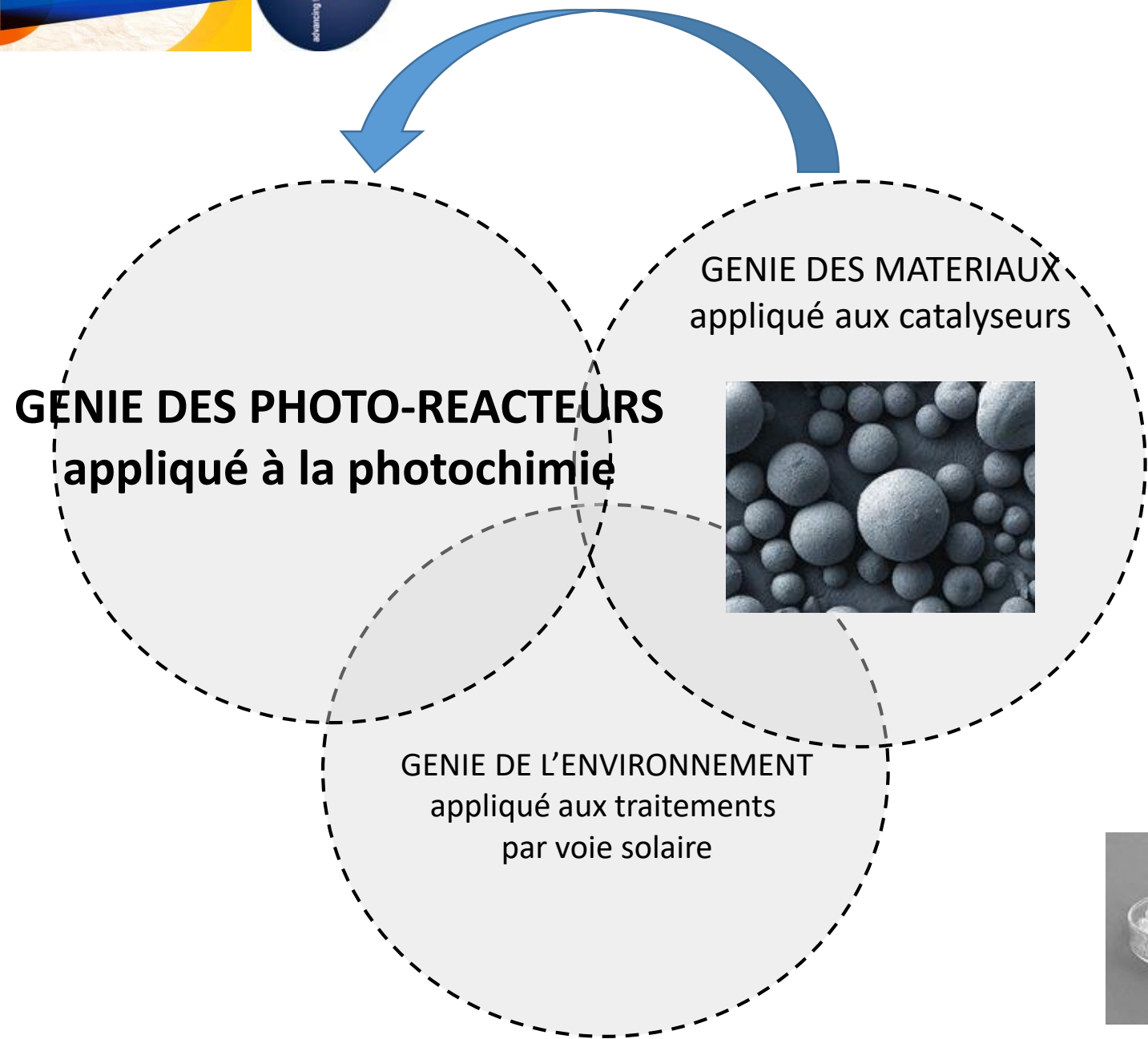
Cycle mensuel : traitement du TCE dans nappe



Cycle journalier : micropolluant dans les effluents



- Variation non linéaire des fonctionnalités
- Composites élaborés qui permet de jouer sur les caractéristiques



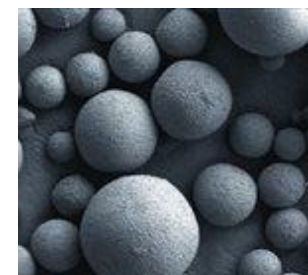
Fonctionnalisation pour le rendement



Mise en forme pour la séparation



Association pour le stockage

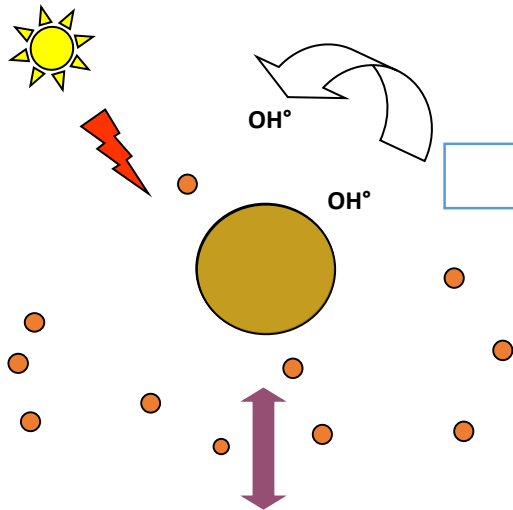


Introduction à la problématique de la photo-réaction

Principe de la photo-oxydation

Utilisation des photons pour produire des radicaux

Transfert radiatif



Cinétiques....

Transfert de matière

Pas d'additifs chimiques

Cible+ OH° →

Non sélectif

Applications

Détoxification

Désinfection

Carburant solaire

Conversion CO2

La photo-oxydation en quelques mots

Vers une description analytique de systèmes simplifiés

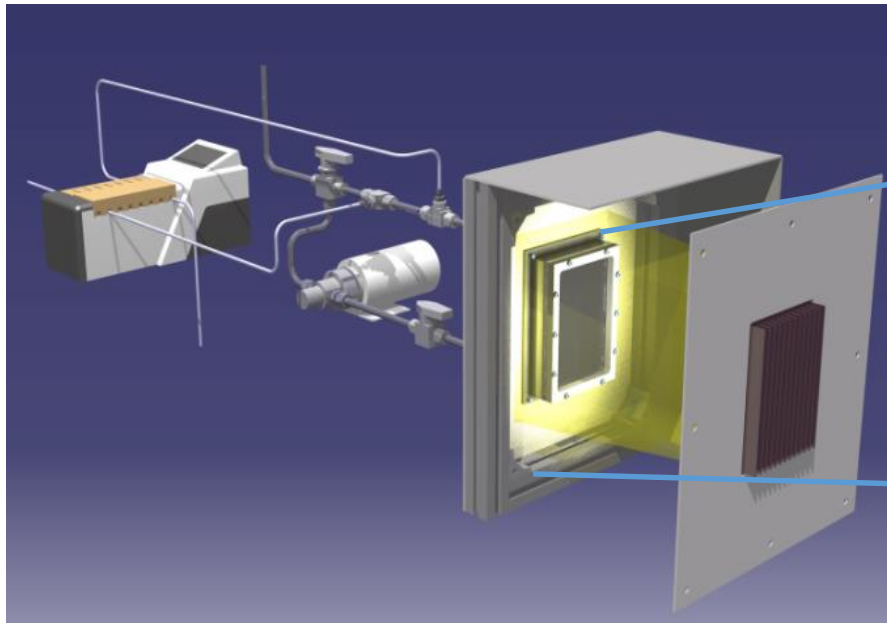
- **Transferts radiatifs** : (Cornet, 2007, Cassano 2003)
 - suspension de diffuseur simple
 - mais pas matériaux supportés ou composites
- **Cinétique de photo-oxydation** : C. Supplis, 2020, IPC
 - Conversion de molécule simple : H2O, CO2
 - mais pas des effluents, cocktail de polluants+sous produits
- **Capacités photo-oxydatives** :
 - production hydrogène : couplage des transferts radiatif/cinétique

Comment faire fonctionner un photo-réacteur

Vers la description d'un photoréacteur ouvert

Une situation de référence simplifiée

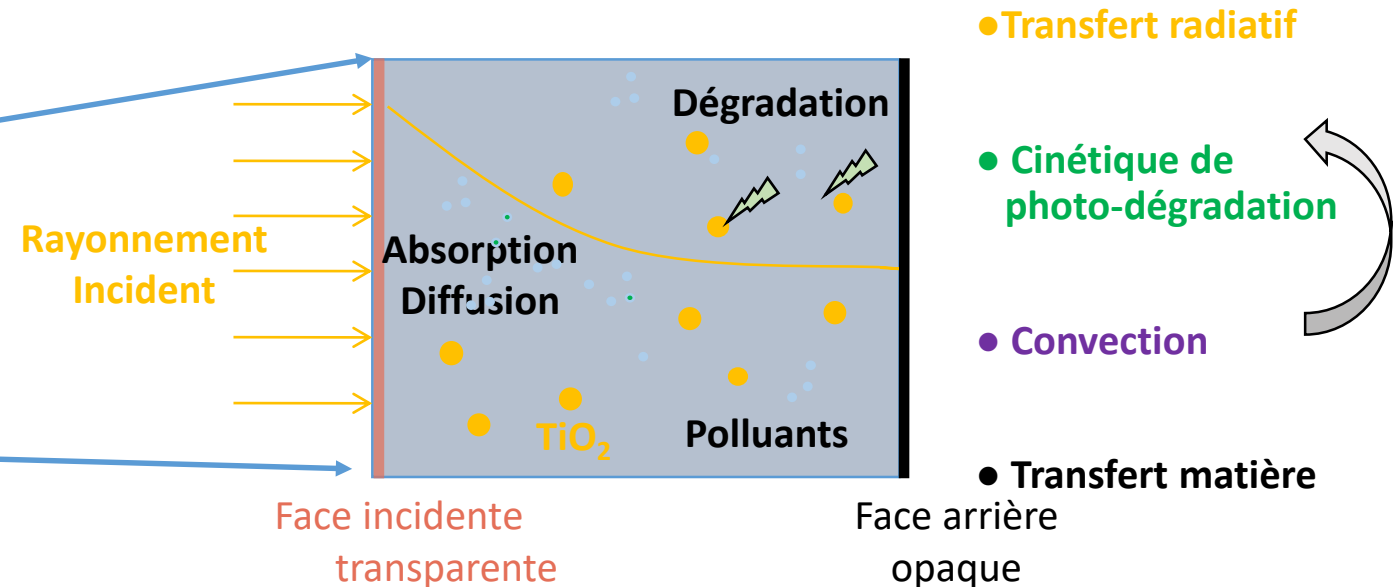
- Une molécule cible : Caféine peu oxydable
- Une suspension de particules TiO_2
- Réacteur plan
- Conditions opératoires fixées
 - Irradiations maîtrisées
 - Alimentation fixée : Débit+Concentration



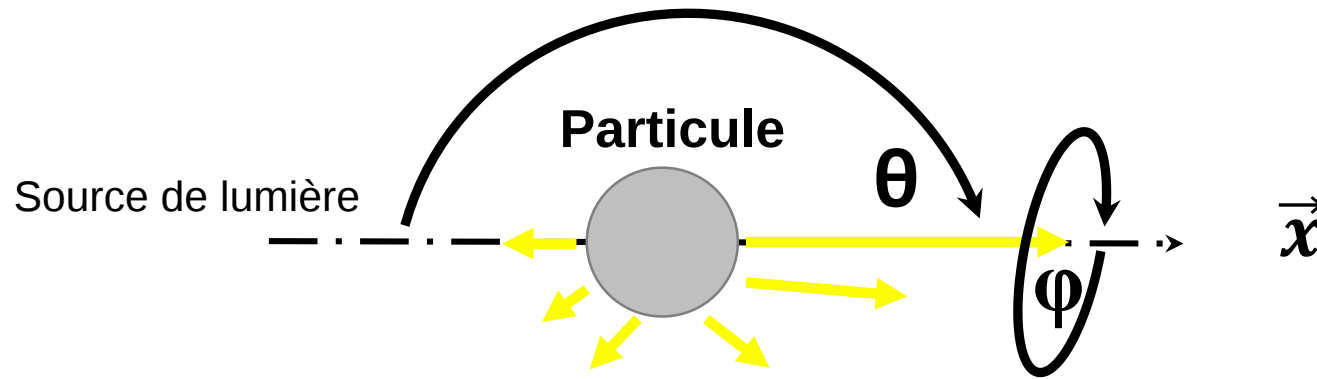
Demarche de la communauté du genie des photo-réacteurs

Capacité du photo-réacteur ouvert sous conditions dynamiques

- Etape 1 : Définir Energie irradiante disponible localement (G)
- Etape 2 : Evaluer vitesse locale représentative $r=F(G,C)$
- Etape 3 : Prédire capacités sous conditions dynamiques : $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{jour}$



Etape 1 : Energie irradiante locale disponible : photons utiles



Coefficient d'absorption linéique (m^{-1})

Coefficient de diffusion linéique (m^{-1})

$p(\theta, \varphi)$: fonction de phase

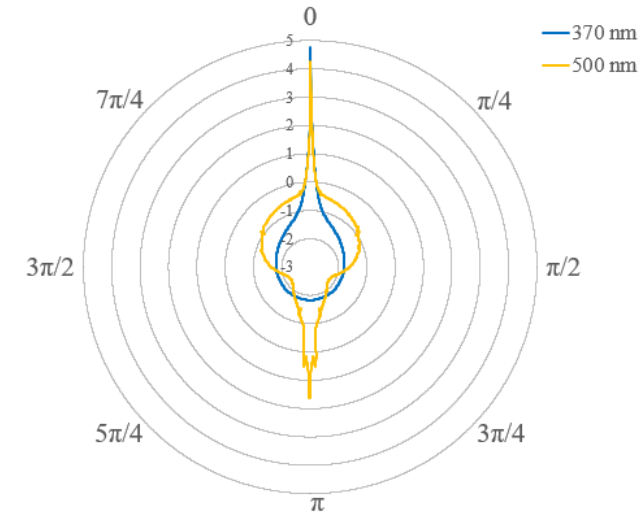
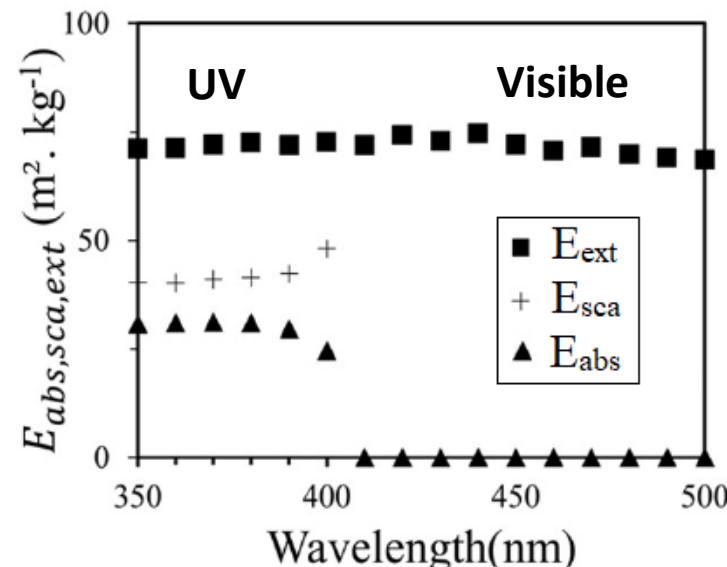
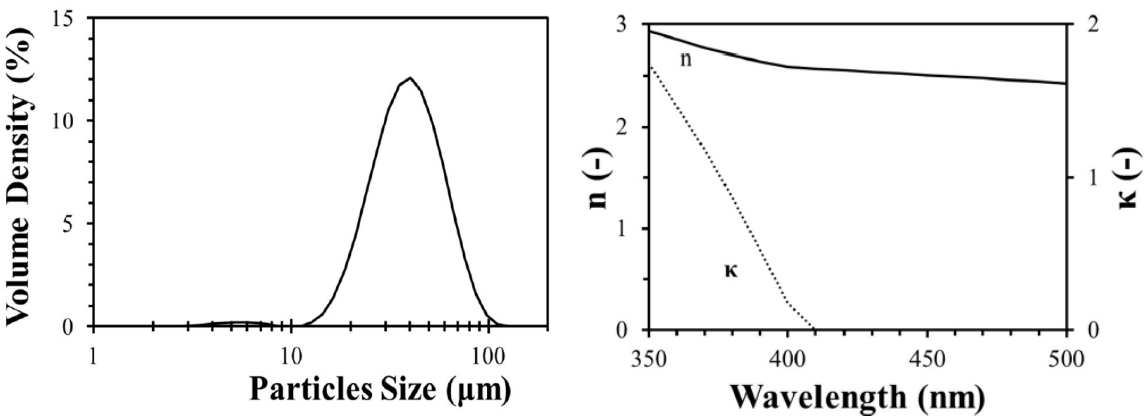
Les propriétés des particules en suspension

Caclul des propriétés radiatives par la théorie de Mie

Diffusion et absorption

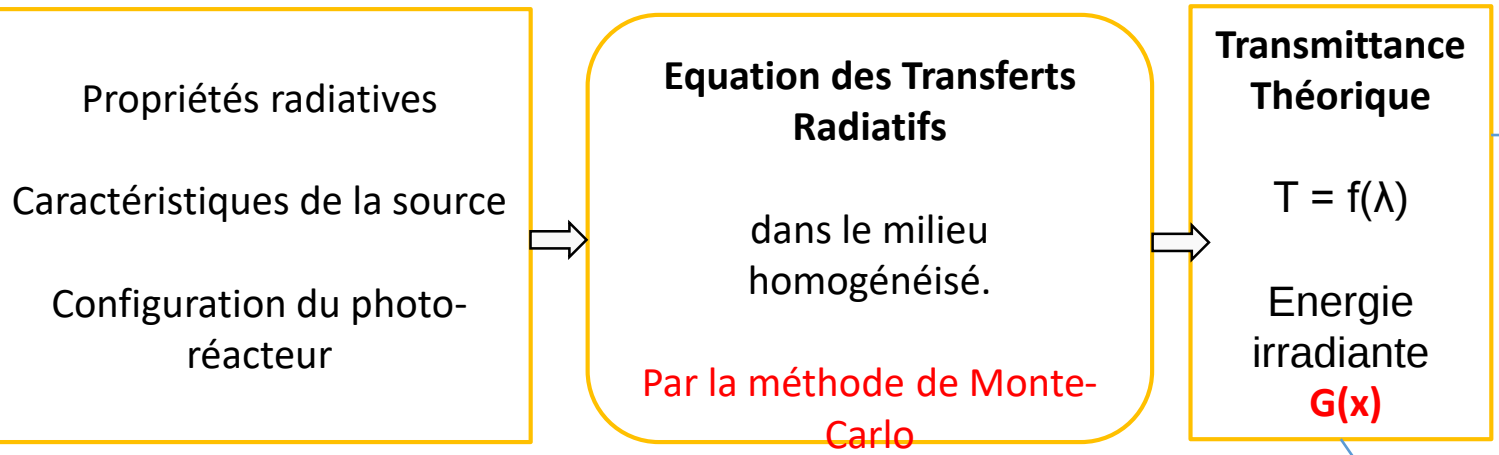
Fonction de phase

Propriétés granulométriques et optique du TiO_2

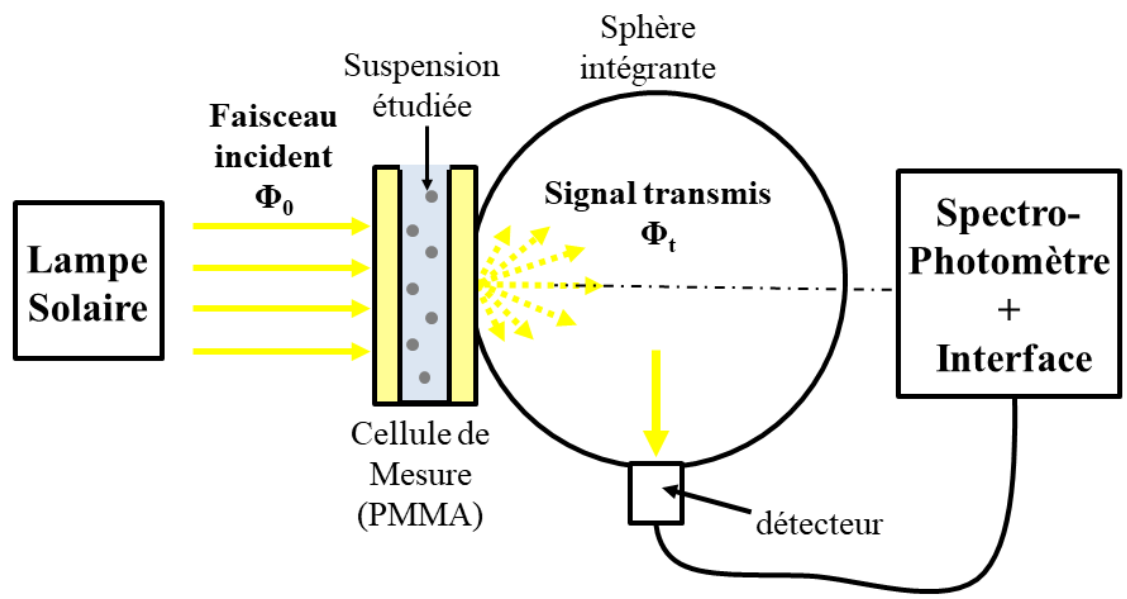
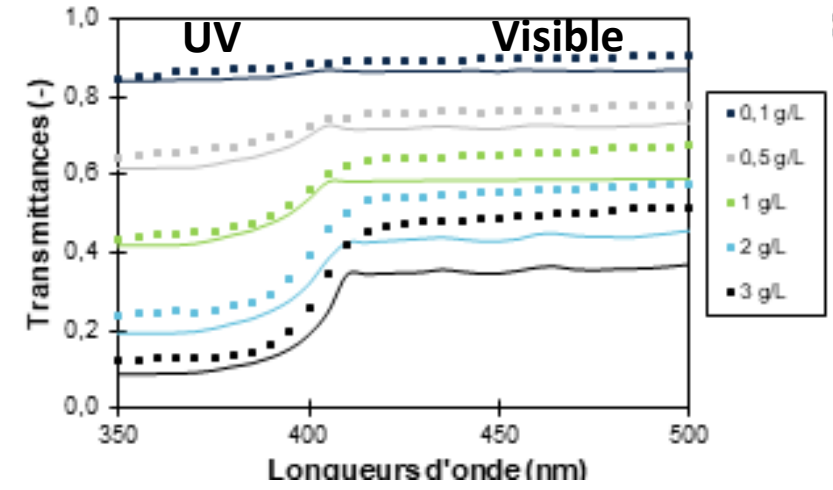


Etape 1 : Energie irradiante locale disponible : photons utiles

Approches théorique et expérimentale

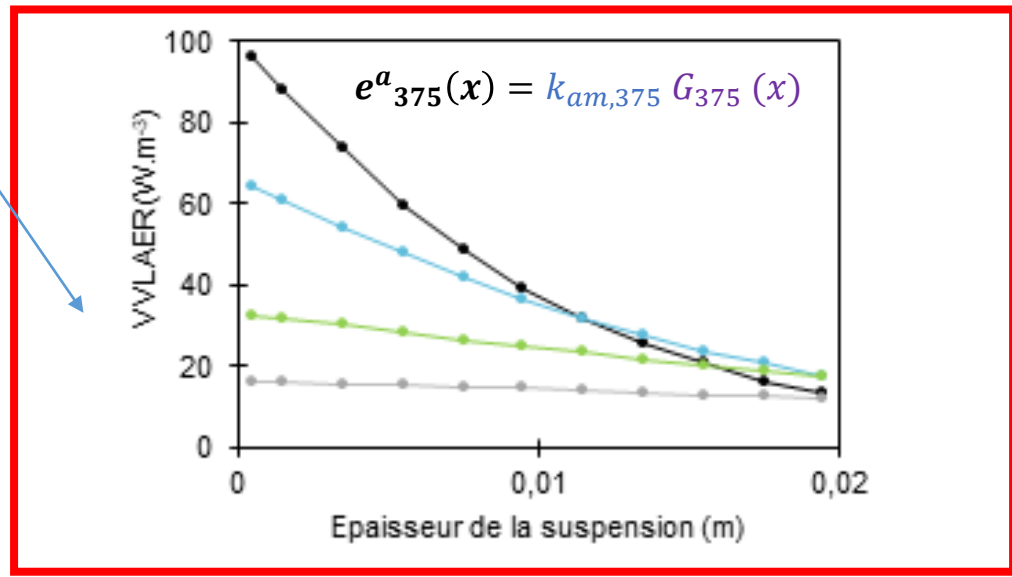


Dauchet et al., 2016 (modèle deux flux) et Caillot et.al, 2018 (Résolution ETR)



Transmittance expérimentale

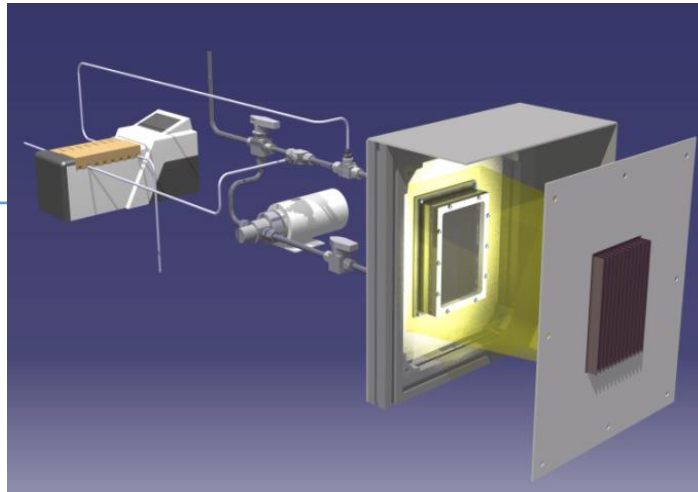
$$T = f(\lambda)$$



Energie radiante disponible localement

Etape 2 : Etablir vitesse photo-oxydative représentative (e,C)

Approche Génie des procédés



Bilan de matière sur un réacteur ouvert

$$\frac{d(V_{sol}C(t))}{dt} = q_v C_e - q_v C(t) - V_r \langle r \rangle$$

Loi de vitesse de photo-oxydation

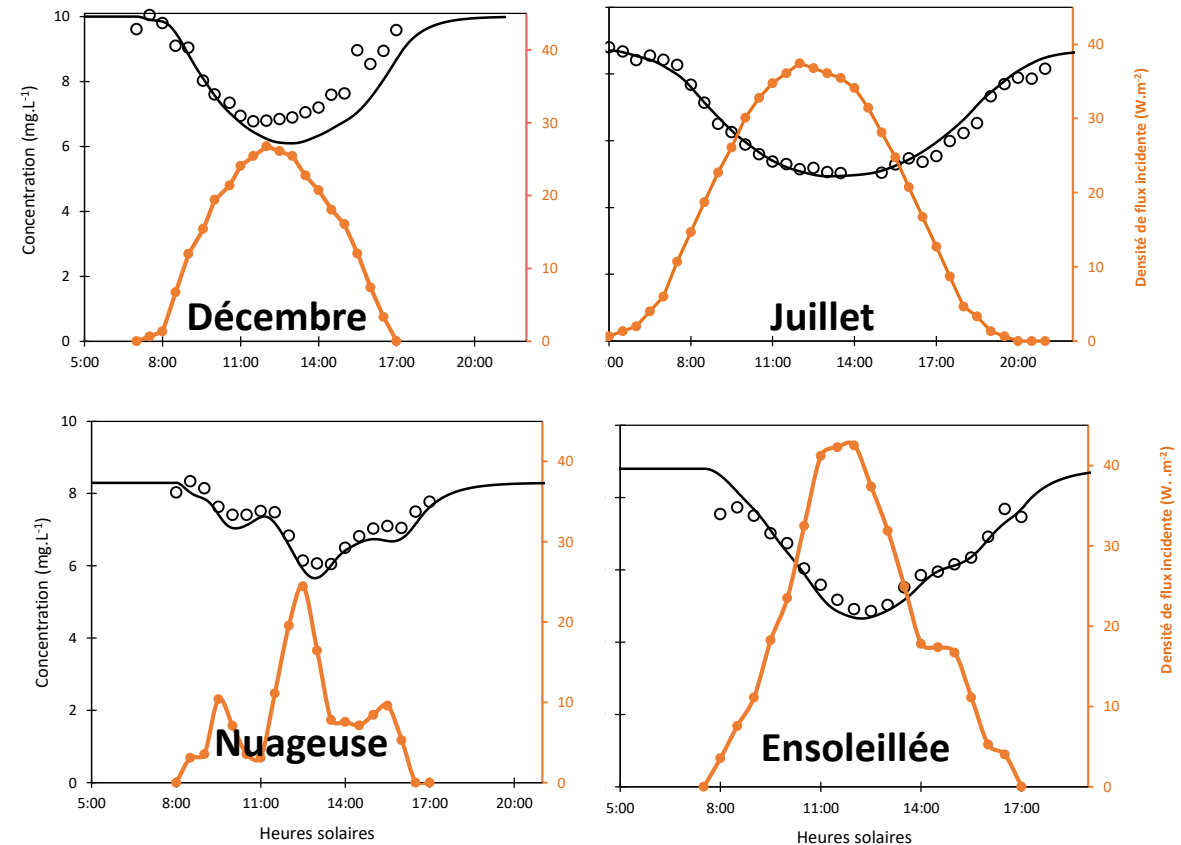
$$r(x, t) = \alpha \frac{S}{V} C(t)^\beta G_{375}^a(x, t)^\gamma$$

Etape 3 : Prédiction des capacités photo-oxydatives de traitement des eaux

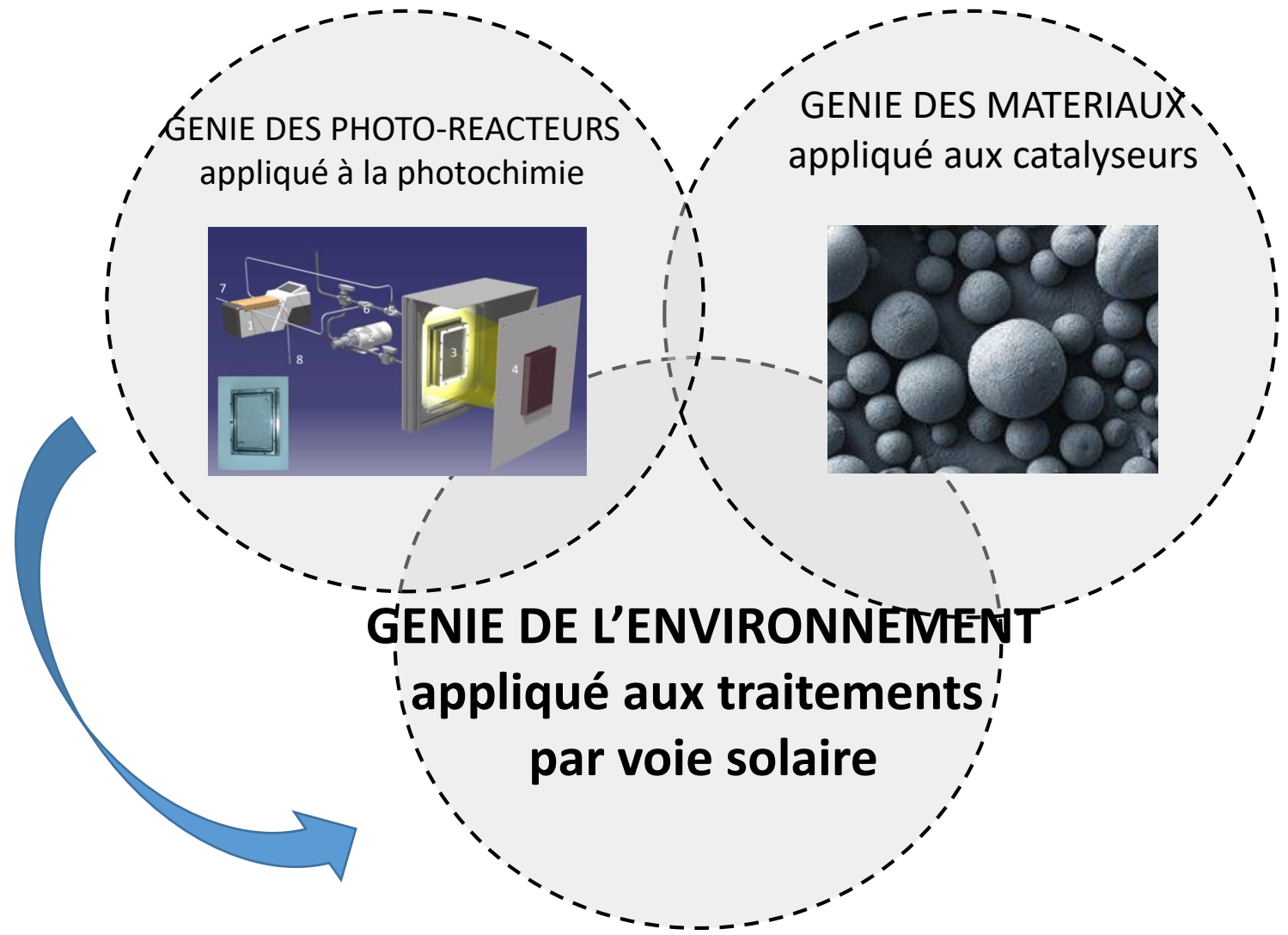
Capacités m³/m²/jour, mensuelles et annuelles

Vitesse photo-oxydative sous conditions dynamiques

Conditions d'irradiations simulées de journées types



Vers un système réeldes effluents, matrices complexes et la ressource solaire

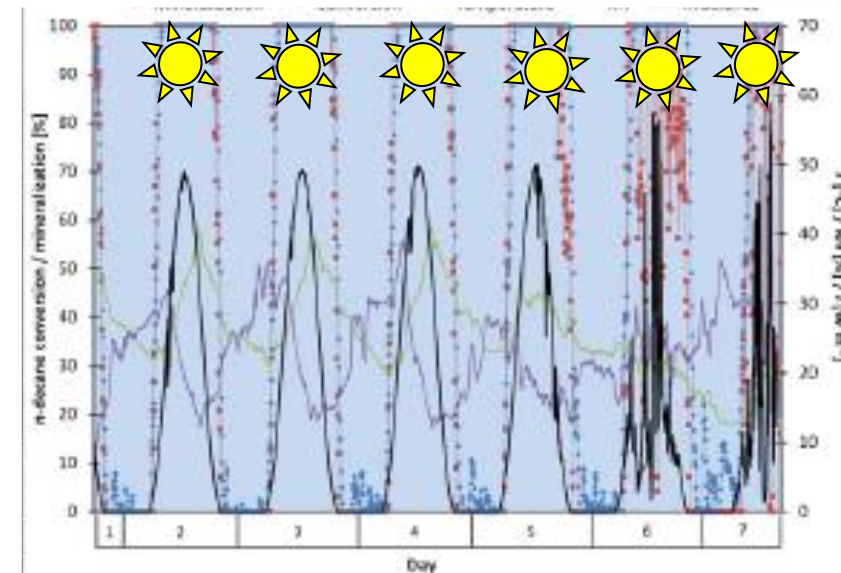


Introduction à la problématique des photo-réacteurs solaires

Détoxification par voie solaire

- Des essais en continu : phase gaz
- Mode semi-batch : effluents liquides
- **Pas de fonctionnalité de stockage**

GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
appliqué aux traitements
par voie solaire



Monteiro, 2015, CEJ

Outils d'évaluation spécifiques

- Détoxification : Mesures globale, DBO, TOC
- Désinfection : agents pathogènes
- **TOXICITE**



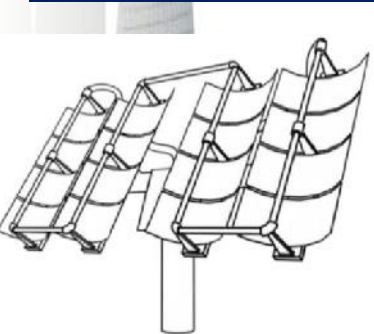
Daphnie

Modélisation simplifiée

Capacité oxydative d'un indicateur ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{jour}$) = **Fonction de la quantité photons cumulés par jour**

Les technologies solaires pour la détoxification

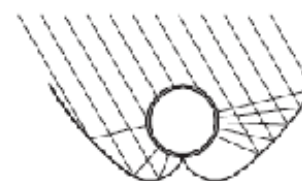
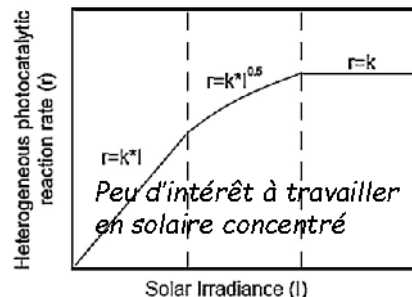
Systèmes couplés à un tracker



Systèmes passifs optimisés : CPC



Vers des systèmes robustes pour le continu



Procédé tubulaire : PROMES (2 m²)



Les procédés d'oxydations solaires pour la détoxification

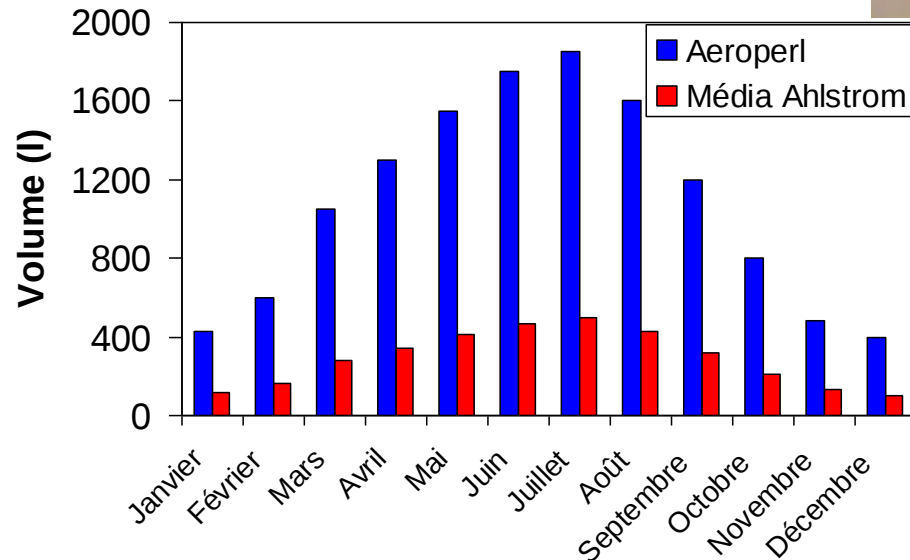
La détoxification : produits phytosanitaires concentrés

Eaux usées dédiées à la Ré-use : Brice Reoyo-Prats

3000 formulations commerciales

France : 1 consommateur en Europe

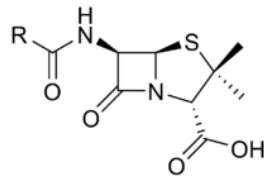
66 000 Tonnes /an



T. Janin et.al, Solar Energy 2013



Polluants à très faibles concentrations



Capacité minéralisation: 0.05 m³/m²/jour

Capacité oxydation : 0.5 m³/m²/jour

Les procédés d'oxydations solaire pour la désinfection

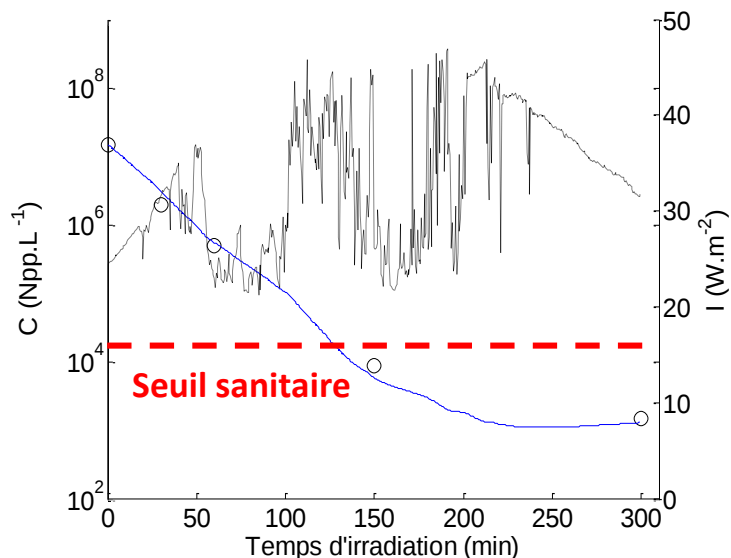
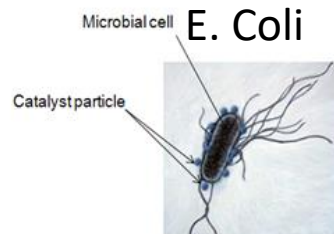
La désinfection pour la réuse : E. Coli

Les cibles microbiologiques

Entérocoques fécaux

Phages ARN F-spécifiques

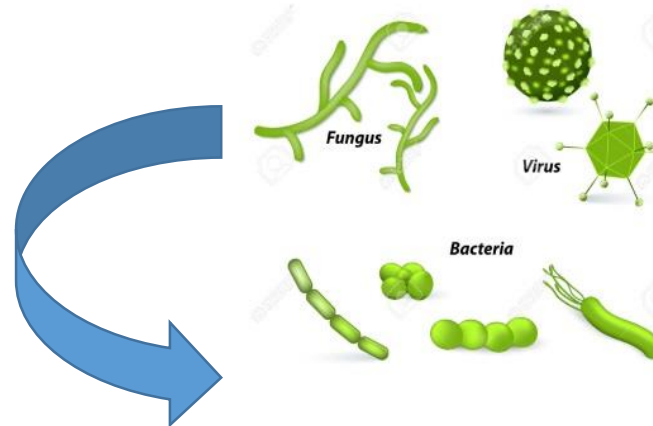
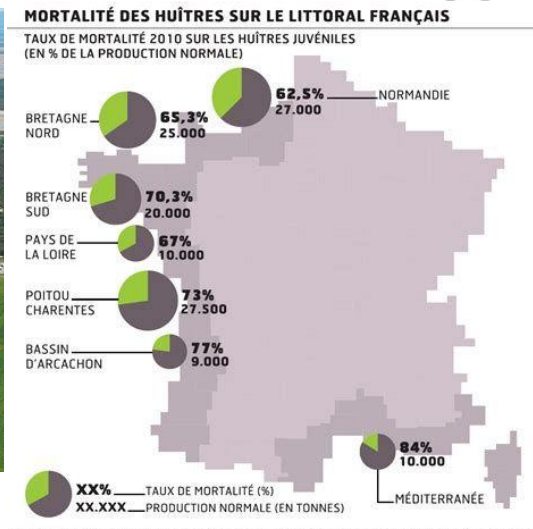
Spores de bactéries



M. Kacem et. Al, AICHE (2015).

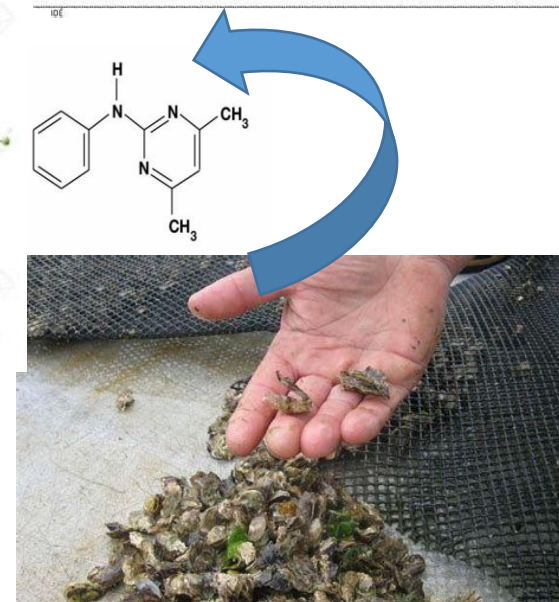
Capacité désinfection : 0.1 m³/m²/jour

Eaux salines dédiées à l'aquaculture : Cécile Blanchon



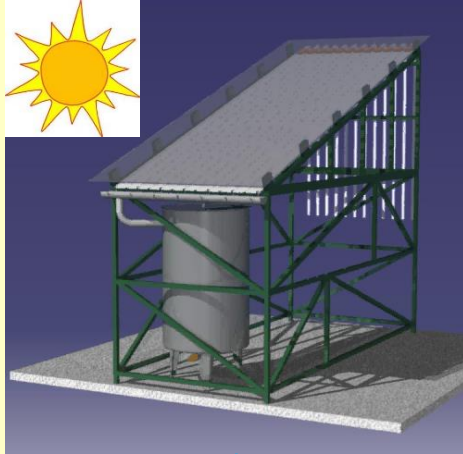
Virus OSHV1

Capacité sur VIRUS : à définir

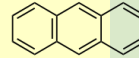
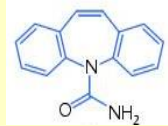


L'avenir réside dans le couplage

Procédé photo oxydation



Pollutions toxiques concentrées

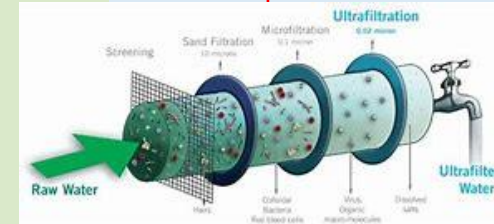


Recharge de nappe
(IEM)



Procédé séparation

Ré utilisation
(Véolia)



Produits oxydés biodégradables

Procédé biologique



Environnement



Environnement

Eaux usées : ERI, ERU

Inscrit dans le développent durable (production CO2, ACV, fonctionnement)

Coupler à un procédé de Séparation : améliorer la qualité de l'eau

Coupler à un Bioréacteur : intensification de la filière de traitement



Je vous remercie pour votre attention

Principaux travaux de l'équipe

- **Cédric Chekem** : Elaboration de composites
- **Enrique Ribeiro** : Transferts radiatifs en milieu réactionnel
- **Chloé Dezani** : Expérimentations en photo-réacteur
- **Brice Reoyo-Prats** : Expérimentations solaires
- **Thomas Janin** : Conception des installations

Principaux financeurs et partenariats

- Véolia : Expérimentation sur site (Nappe phréatique)
- Région Occitanie : installation et encadrement doctoraux
- ETE : Conception des installations solaires

Principales collaborations

- **Génie des matériaux** : CERIMAT
- **Génie des procédés** : Inst. Pascal, LGC, IEM
- **Génie Environnement**
HSM/IDAIA : Analyse micropolluants
INRAE : Analyse microbiologique



INSTITUT DE DIAGNOSI AMBIENTAL I ESTUDIS DE L'AIGUA

