

N° d'ordre : 2212

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Cyril AYMONIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **GENIE DES PROCEDES**

Titre : Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux.

**Données pour le dimensionnement d'installations industrielles
et concepts innovants de réacteurs sonochimique et électrochimique.**

Soutenue le 26 juillet 2000

Après avis de MM :

H. DEBELLEFONTAINE, Professeur, INSA, Toulouse

M. ROQUES, Professeur, ENSGTI, Pau

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de MM :

J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux I

J.P. PETITET, Directeur de recherche, LIMHP, Paris XIII

F. CANCELL, Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux I

H. DEBELLEFONTAINE, Professeur, INSA, Toulouse

Y. GARRABOS, Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux I

M. ROQUES, Professeur, ENSGTI, Pau

D. SENTAGNES, PDG, L'Electrolyse

Président

Rapporteur

Examineurs

à ma femme, Agnès

à mes parents

à Karine et à David

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux en collaboration avec la société l'Electrolyse dans le cadre d'un contrat BDI.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur J. Etourneau, directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir présidé le jury de cette thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur D. Sentagnes, P.D.G. de la société l'Electrolyse, pour avoir soutenu ces travaux de recherche et pour m'avoir fait l'honneur d'être membre de ce jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Messieurs H. Debellefontaine, Professeur à l'INSA (Toulouse), et M. Roques, Professeur à l'ENSGTI (Pau), pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie Messieurs J.P. Petitet, Directeur de recherche au LIMHP (Paris XIII), et Y. Garrabos, Directeur de recherche à l'ICMCB, pour leur participation au jury de cette thèse.

Je désire remercier tout particulièrement F. Cansell, Directeur de recherche à l'ICMCB, qui a encadré cette thèse. Il a su me faire confiance pour gérer ce projet de recherche et a toujours été présent dans les moments opportuns. Je tiens à souligner ses grandes qualités tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Les trois années passées à ses côtés ont été formatrices et extrêmement enrichissantes. Encore merci, François !

Je voudrais remercier Messieurs B. Berdeu et P. Beslin de la société l'Electrolyse qui ont suivi ce travail et qui n'ont pas hésité à me consacrer du temps. Ils m'ont permis de concilier les travaux de recherche menés au laboratoire avec les exigences du milieu industriel. P. Beslin m'a également aidé au début de cette thèse lors de mon apprentissage sur le pilote de traitement hydrothermal de l'ICMCB.

Au sein de la société l'Electrolyse, je souhaite également remercier Monsieur P. Lobstein et Madame V. Gaboriaud du laboratoire d'analyse pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Merci à A. Gratiàs et M. Bottreau qui ont contribué à l'avancement scientifique et technique de ce travail dans le cadre de leurs stages Ingénieur-DEA.

Je tiens à remercier Messieurs J. Mercadier et P. Dutournié du laboratoire de Génie des Procédés de Pau (ENSGTI) avec lesquels nous avons collaboré pour la détermination des enthalpies de la réaction d'oxydation hydrothermale.

Monsieur P. Laurent, ingénieur technico-commercial chez Branson, nous a permis de disposer du matériel à ultrasons pendant une année et nous a aidé à développer le réacteur sonochimique d'un point de vue technologique. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

J'exprime ma gratitude à S. Toulín, bibliothécaire de l'ICMCB, pour sa disponibilité et sa sympathie, à B. Guillaume et L. Audeguil, mécaniciens de l'ICMCB, qui ont réalisé les pièces nécessaires au développement des trois réacteurs présentés dans ce manuscrit et au service infrastructure de l'ICMCB (Jacques, Serge et Daniel) m'ayant permis de travailler dans de bonnes conditions.

Pour terminer, un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe Fluides Supercritiques, équipe jeune et dynamique, dans laquelle il est agréable de travailler. Merci à Vincent pour son humour et sa joie de vivre, à Philippe collègue de plomberie haute pression et à Carole pour ses conseils en informatique.

Table des matières

Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	13
Abréviations.....	14
Introduction générale.....	15
<u>Chapitre I</u> : L'oxydation hydrothermale : présentation, performances, limites et alternatives.....	20
I – Introduction	21
II – Procédés HOPS	22
III – Procédés HOTS	26
III – 1. Oxydation dans l'eau supercritique	26
III – 1.1. Principe.....	26
III – 1.2. Propriétés de l'eau supercritique.....	27
III – 1.3. Description du procédé HOTSsc.....	30
III – 2. Corrosion et précipitation des sels dans les installations HOTSsc	32
III – 2.1. Corrosion.....	32
III – 2.1.1. Rappels.....	32
III – 2.1.2. Comportement des alliages Fe-Ni-Cr.....	33
III – 2.1.3. Comportement du titane et de ses alliages.....	36
III – 2.1.4. Comportement d'autres matériaux.....	36
III – 2.2. Précipitation des sels.....	37
III – 2.2.1. Les solutions salines sous haute pression et haute température.....	38
III – 2.2.1.1. Les mécanismes de solvatation aqueux et non-aqueux.....	38
III – 2.2.1.2. Les sels de type I et les sels de type II.....	39
III – 2.2.2. Les systèmes binaires H ₂ O/NaCl et H ₂ O/Na ₂ SO ₄ et le système ternaire H ₂ O/NaCl/Na ₂ SO ₄	40
III – 2.2.2.1. Le système binaire de type I H ₂ O/NaCl.....	40
III – 2.2.2.2. Le système binaire de type II H ₂ O/Na ₂ SO ₄	41
III – 2.2.2.3. Le système ternaire H ₂ O/NaCl/Na ₂ SO ₄	42

III – 2.2.3. Simulation du phénomène de précipitation des sels.	44
III – 2.2.3.1. Equations empiriques et semi-empiriques de détermination de la limite de solubilité de NaCl et Na ₂ SO ₄	44
III – 2.2.3.2. Simulation du phénomène de précipitation des sels.....	45
III – 3. Les réacteurs HOTSs	46
III – 3.1. Les réacteurs tubulaires.....	46
III – 3.2. Les réacteurs réservoirs.....	48
III – 4. Application et état de développement des procédés HOTS	53
III – 4.1. Domaines d'application du procédé HOTS.....	54
III – 4.1.1. Boues urbaines et industrielles.....	54
III – 4.1.2. Déchets aqueux industriels.....	55
III – 4.1.3. Déchets militaires et nucléaires.....	56
III – 4.2. Etat de développement du procédé HOTS.....	57
III – 5. Conclusion	60
IV – Conclusion	61
Chapitre II : Dispositif expérimental, techniques et procédures d'analyses, présentation des nouveaux concepts de réacteurs	62
I – Introduction	63
II – Pilote de traitement hydrothermal de l'ICMCB	63
III – Procédures d'analyses des phases gazeuse et liquide	66
III – 1. Analyse de la phase gazeuse	66
III – 2. Analyse de la phase liquide	67
III – 2.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	67
III – 2.2. Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC).....	67
III – 2.3. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	67
III – 2.4. Spectrométrie à Plasma Induit par Haute Fréquence (PIHF)	68
III – 2.5. Azote Kjeldahl et azote ammoniacal.....	68
IV – Développement de nouveaux réacteurs	68
IV – 1. Réacteur tubulaire isolé (RTI)	68
IV – 2. Réacteur sonochimique de traitement hydrothermal	70
IV – 2.1. Appareillage pour générer des ultrasons.....	71
IV – 2.2. Fixation de la sonotrode.....	72
IV – 2.3. Réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.....	74

IV – 2.4. Détermination des DTS.....	75
IV – 3. Réacteur électrochimique de traitement hydrothermal...	75
IV – 3.1. Dispositif électrochimique.....	76
IV – 3.2. Réacteur électrochimique.....	76
V – Conclusion.....	78
Chapitre III : Données expérimentales nécessaires au dimensionnement du procédé d'oxydation hydrothermale.....	79
I – Introduction.....	80
II – Cinétiques et mécanismes des réactions d'oxydation hydrothermale.....	80
II – 1. Cinétiques des réactions d'oxydation hydrothermale.....	80
II – 2. Mécanismes des réactions d'oxydation hydrothermale....	84
II – 2.1. Réaction d'hydrolyse en milieu hydrothermal.....	84
II – 2.2. Réaction d'oxydation en milieu hydrothermal.....	85
II – 2.2.1. Oxydation hydrothermale des composés du type CHO..	85
II – 2.2.2. Oxydation hydrothermale des composés du type CHON.....	86
III – Détermination de la chaleur globale de la réaction d'oxydation hydrothermale.....	88
III – 1. Modélisation du réacteur tubulaire isolé.....	89
III – 2. Chaleur globale de la réaction d'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique.....	91
III – 2.1. Profils de température expérimentaux.....	92
III – 2.2. Calcul de ΔH_g pour la réaction d'oxydation de l'acide acétique.....	94
IV – Conclusion.....	95
Chapitre IV : Réacteur sonochimique : activation des réactions d'oxydation hydrothermale par les ultrasons.....	97
I – Introduction.....	98
II – Présentation de la sonochimie.....	99
II – 1. Phénomène de cavitation.....	100
II – 2. Chimie sous ultrasons en solution aqueuse : mécanismes réactionnels.....	102
II – 3. Applications des ultrasons au traitement des déchets.....	103

III – Etude préliminaire.....	104
III – 1. Influence de la température et de la pression sur la fréquence de vibration de la sonotrode.....	104
III – 2. Influence de la pression et de la température sur le phénomène de cavitation.....	106
IV – Point de fonctionnement optimal du réacteur sonochimique d’oxydation hydrothermale.....	107
IV – 1. Définition des paramètres de fonctionnement du réacteur.....	107
IV – 1.1. Temps de passage τ	108
IV – 1.2. Fréquence et amplitude de vibration de la sonotrode.....	108
IV – 1.3. Concentration en oxydant.....	108
IV – 2. Influence de la température et de la pression sur la réaction de sonooxydation.....	109
IV – 2.1. Influence de la température à 25 MPa.....	109
IV – 2.2. Influence de la pression sur le phénomène de cavitation.....	111
IV – 3. Influence des paramètres τ, A et $[H_2O_2]$ sur les performances du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.....	112
IV – 3.1. Influence du temps de passage.....	112
IV – 3.2. Influence de l’amplitude de vibration de la sonotrode.....	115
IV – 3.3. Influence de la concentration en peroxyde d’hydrogène.....	115
IV – 4. Conclusion.....	117
V – Comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique..	119
V – 1. Détermination expérimentale de la DTS.....	119
V – 2. Modélisation du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.....	124
VI – Validation du fonctionnement du réacteur sonochimique sur un déchet aqueux réel.....	127
VII – Conclusion.....	128
<u>Chapitre V : Réacteur électrochimique : génération in situ d’espèces actives.....</u>	<u>130</u>
I – Introduction.....	131
II – Electrochimie en milieu hydrothermal.....	133

III – Caractérisation de la zone d'électrolyse du dispositif de réacteurs réservoir et tubulaire.....	135
III – 1. Paramètres de fonctionnement du réacteur électrochimique.....	135
III – 1.1. Détermination de P, T, τ , [sel].....	135
III – 1.2. Calcul de l'intensité.....	136
III – 2. Comportement des sels et résistance à la corrosion du réacteur électrochimique.....	137
III – 2.1. Comportement de NaCl et Na ₂ SO ₄	137
III – 2.2. Résistance à la corrosion du chemisage titane.....	138
III – 3. Conductivité dans la zone d'électrolyse.....	139
III – 4. Electrooxydation de l'acide acétique.....	141
IV – Conclusion.....	144
Conclusion générale.....	146
Références bibliographiques.....	150
Annexes.....	169
Annexe 1.....	170
Annexe 2.....	171
Annexe 3.....	172
Annexe 4.....	174
Annexe 5.....	176
Annexe 6.....	178
Annexe 7.....	179
Annexe 8.....	180
Annexe 9.....	181
Annexe 10.....	182

Liste des figures

Figure I-1. Localisation des procédés d'oxydation hydrothermale dans le diagramme de phase P-T de l'eau pure.....	21
Figure I-2. Principe de fonctionnement des procédés HOPS.....	23
Figure I-3. Principe de fonctionnement du procédé HOTSsc.....	27
Figure I-4. Evolution des principales propriétés de l'eau à 25 MPa au passage de la température critique (374°C).....	28
Figure I-5. Schéma du procédé HOTSsc.....	30
Figure I-6. Diagrammes des phases, pression – température, pour les deux types de systèmes binaires eau/sel.....	39
Figure I-7. Diagramme température – composition du binaire H ₂ O/NaCl à 25 MPa.....	41
Figure I-8. Diagramme température – composition du binaire H ₂ O/Na ₂ SO ₄ à 25 MPa...	42
Figure I-9. Diagramme température – composition du système H ₂ O/NaCl/Na ₂ SO ₄ à 25 MPa pour une concentration totale en sel de 10% en masse.....	43
Figure I-10. Réacteur coaxial.....	46
Figure I-11. Réacteur tubulaire à multi-injection.....	47
Figure I-12. Réacteur tubulaire Modell.....	47
Figure I-13. Réacteur à paroi poreuse.....	48
Figure I-14. Réacteur Modar.....	49
Figure I-15. Réacteur à double enveloppe.....	50
Figure I-16. Réacteur développé par Organo Corp.....	51
Figure II-1. Pilote de traitement hydrothermal de l'ICMCB.....	63
Figure II-2. Schéma du réacteur tubulaire isolé.....	69
Figure II-3. Evolution de l'amplitude de vibration A le long de la sonotrode.....	73
Figure II-4. Réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.....	74
Figure II-5. Schéma d'une électrode.....	76
Figure II-6. Réacteur électrochimique haute pression – haute température.....	77

Figure III-1. Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation hydrothermale du fénuron.....	87
Figure III-2. Modélisation du réacteur tubulaire isolé.....	90
Figure III-3. Profils de température expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique.....	93
Figure IV-1. Domaines de fréquence des ultrasons.....	99
Figure IV-2. Fluctuations de la pression locale.....	100
Figure IV-3. Phénomène de cavitation à l'échelle du μm et de la μs	101
Figure IV-4. Différentes voies réactionnelles en solution aqueuse.....	102
Figure IV-5. Evolution de la fréquence de vibration de la sonotrode en fonction de la température à 25 MPa et 38,4 μm d'amplitude.....	105
Figure IV-6. Evolution de la fréquence de vibration de la sonotrode en fonction de la pression à 220°C et 38,4 μm d'amplitude.....	106
Figure IV-7. Activation ultrasonore dans le diagramme P-T de l'eau pure.....	107
Figure IV-8. Oxydation et sonooxydation de l'acide acétique à 25 MPa pour différentes températures et différents temps de passage ($[\text{H}_2\text{O}_2]=1/1,3$ et $A=38,4 \mu\text{m}$ ($P_{\text{elec}}=500\text{W}$)).....	110
Figure IV-9. Taux de conversion de l'acide acétique en fonction de la pression pour les essais en oxydation et sonooxydation.....	111
Figure IV-10. Influence du temps de passage sur le taux de conversion de l'acide acétique en oxydation et en sonooxydation.....	113
Figure IV-11. Influence de la concentration en H_2O_2 sur le taux de conversion de l'acide acétique.....	116
Figure IV-12. DTS expérimentales sans et avec les ultrasons ($\tau=5 \text{ min}$ et $\tau=10 \text{ min}$).....	121
Figure IV-13. Modèle à deux paramètres (α et β) du réacteur sonochimique.....	124
Figure IV-14. Fonctions DTS expérimentale et simulée (2,8 MPa, 220°C et $\tau=9,8 \text{ min}$).....	126
Figure V-1. Schéma de principe du dispositif électrochimique de génération in situ d'espèces actives.....	131
Figure V-2a. Oxydation électrochimique directe.....	133
Figure V-2b. Oxydation électrochimique indirecte ($M \equiv$ médiateur).....	133
Figure V-3. Evolution de la conductivité des solutions salines de NaCl et Na_2SO_4 en fonction de la température à 25 MPa.....	140
Figure V-4. Electrolyse hydrothermale de la solution de NaCl.....	141

Figure V-5. Taux de conversion de l'acide acétique en fonction de la température à 25 MPa.....	142
Figure V-6. Fraction volumique d'hydrogène et de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse pour les essais en électrooxydation en fonction de la température à 25 MPa.....	142
Figure V-7. Schéma de l'électrooxydation de l'acide acétique avec NaCl.....	143

Liste des tableaux

Tableau I-1. Procédés HOPS commerciaux non catalytiques.....	24
Tableau I-2. Procédés HOPS commerciaux catalytiques.....	25
Tableau I-3. Exemples de sels de type I et de sels de type II.....	40
Tableau I-4. Efficacité de la destruction de déchets aqueux industriels réels.....	56
Tableau I-5. Promoteurs de la technologie HOTS.....	58
Tableau I-6. Comparaison des coûts d'investissement et d'exploitation de l'incinération avec le procédé HOTS.....	59
Tableau II-1. Amplitudes de vibration accessibles par la sonotrode.....	72
Tableau III-1. Modèle de Li et col. appliqué aux différentes familles de molécules.....	82
Tableau III-2. Potentiels d'oxydation des principaux oxydants utilisés en oxydation hydrothermale.....	83
Tableau III-3. Oxydation hydrothermale de l'acide acétique à 25 MPa.....	92
Tableau III-4. Chaleur globale de réaction pour les essais A1, A2 et A3.....	94
Tableau IV-1. Différence entre la pression de travail et la pression de vapeur saturante de l'eau pure.....	110
Tableau IV-2. Taux de conversion du peroxyde d'hydrogène.....	114
Tableau IV-3. Influence de l'amplitude de vibration de la sonotrode sur le taux de conversion (X) de l'acide acétique.....	115
Tableau IV-4. Comparaison des performances du réacteur sonochimique à celles des principaux réacteurs de traitement hydrothermal.....	118
Tableau IV-5. Comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique.....	123
Tableau IV-6. Paramètres du modèle du réacteur sonochimique.....	125
Tableau IV-7. DCO et concentration en sels du déchet initial en mg.l ⁻¹	127
Tableau V-1. Bilan en ions Cl ⁻ et SO ₄ ²⁻ dans le réacteur en fonction de la température à 25 MPa.....	138
Tableau V-2. Concentration en Ti dans l'effluent de sortie et vitesse de corrosion généralisée du chemisage titane.....	139

Abréviations

CET : Centre d 'Enfouissement Technique
CHO : Carbone/Hydrogène/Oxygène
CHON : Carbone/Hydrogène/Oxygène/Azote
CHOX : Carbone/Hydrogène/Oxygène/
Groupement partant
COT : Carbone Organique Total
COV : Composé Organique Volatil
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse
DCO : Demande Chimique en Oxygène
DIB : Déchets Industriels Banals
DIS : Déchets Industriels Spéciaux
DTS : Distribution des Temps de Séjour
ENH : Electrode Normale à Hydrogène
EWT : Eco Waste Technologies
HOPS : Hydrothermal Oxydation dont l'oxydant
est Partiellement Soluble
HOTS : Hydrothermal Oxydation dont l'oxydant
est Totalement Soluble
HOTSs : HOTS en conditions supercritiques
HOTSs : HOTS à des températures souscritiques
HPIC : Chromatographie Ionique Haute Performance
HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance
ICP : Inductively Coupled Plasma
MES : Matière En Suspension
OVH : Oxydation Voie Humide
PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur
PIHF : Plasma Induit par Haute Fréquence
RDA : Réacteur à Dispersion Axiale
RP : Réacteur Piston
RPA : Réacteur Parfaitement Agité
RTI : Réacteur Tubulaire Isolé
SCWO : Supercritical Water Oxidation
WAO : Wet Air Oxidation

Introduction générale

Introduction générale

L'activité de nos sociétés industrialisées génère chaque année plusieurs millions de tonnes de déchets industriels banals (DIB) et déchets industriels spéciaux (DIS). Parallèlement à l'accroissement du gisement des déchets, les contraintes environnementales imposent des normes de rejet en milieu naturel toujours plus basses. Concernant le stockage des déchets, la loi du 13 juillet 1992 stipule notamment que : *"A compter du 1^{er} juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes"* sachant que *"Est ultime un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux"*. En définitive, à terme, seuls les déchets ultimes inertes pourront être stockés dans des centres spécialement conçus à cet effet, les centres d'enfouissement techniques de classe 1 (CET 1) dans lesquels le coût de stockage est évalué à ce jour entre 1500 et 3000 francs la tonne. Cette réglementation implique une minimisation du volume des déchets par une réduction à la source et par une optimisation des techniques de traitement.

Pour le traitement des déchets aqueux chargés en matières organiques et/ou inorganiques oxydables (toxiques, biodégradables,...), différentes solutions se positionnent sur le marché. Les procédés d'épuration biologique et de traitement physico-chimique sont les plus répandus et équipent de nombreuses collectivités et sites industriels. Par contre, ils produisent une quantité de boues d'environ 1,7 millions de tonnes de matière sèche par an dont les filières de traitement doivent être réorganisées à cause de l'évolution de la réglementation. A ce jour, l'organisation des filières d'élimination des boues est la suivante : 30 % du volume est mis en décharge, 50 % du volume est épandu en agriculture et 20 % du volume est éliminé par incinération. La filière d'épandage agricole est en pleine restructuration et la filière de mise en décharge va être limitée ce qui conduit à une sollicitation accrue d'autres procédés de traitement.

Parmi ceux-ci, les procédés d'oxydation classiques (H_2O_2 , H_2O_2 /ultraviolet, H_2O_2/Fe^{2+} , O_3 , O_3 /ultraviolet, O_3/H_2O_2 , oxydation sous ultrasons, électrooxydation,...) sont peu utilisés pour la gestion des DIS et des boues.

Dans ces conditions, la famille des procédés de traitement thermique est une des principales voies identifiées pour traiter et valoriser les déchets aqueux ainsi que les boues issues des procédés biologiques et physico-chimiques. L'incinération est le procédé de traitement

thermique le plus utilisé. Cependant, ce procédé est pénalisé pour le traitement des déchets aqueux contenant moins de 25% en masse de matière organique ; en effet, le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du déchet est insuffisant pour entretenir la combustion et l'ajout de carburant pour rétablir la balance énergétique devient économiquement limitant. De plus, les équipements de traitement des fumées (élimination des NO_x, des dioxines ou des cendres) nécessitent des investissements de plus en plus coûteux. Aujourd'hui, l'incinération est concurrencée par les procédés de traitement hydrothermal pour les déchets aqueux contenant entre 2 et 20% en masse de matière organique.

L'oxydation hydrothermale peut être réalisée dans des conditions souscritique ou supercritique. Les procédés d'oxydation en conditions souscritiques ($125 \leq T \leq 320^\circ\text{C}$ et $0,5 \leq P \leq 20 \text{ MPa}$), développés depuis les années 1950, permettent une destruction de la charge organique de l'ordre de 80% et nécessitent donc un post-traitement pour les phases gazeuse, liquide et solide. Par contre, les procédés d'oxydation dans l'eau supercritique ($T \geq 374^\circ\text{C}$ et $P \geq 22,1 \text{ MPa}$), apparus au début des années 1980, assurent une destruction totale de la charge organique en produits inertes, pouvant être rejetés dans le milieu naturel.

La maîtrise du procédé de traitement des déchets aqueux dans l'eau supercritique fait l'objet d'un investissement important de L'Electrolyse, société bordelaise spécialisée dans le traitement de surface et disposant de l'un des treize centres nationaux de traitement physico-chimique des DIS. En collaboration avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), unité propre de recherche du CNRS, les premiers essais réalisés en 1991 en réacteur fermé ont conduit au dépôt d'un premier brevet en 1994 sur la destruction de structures chimiques en milieu aqueux supercritique. En 1994, en partenariat avec l'Electrolyse, sous l'impulsion du financement d'une thèse par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et du soutien financier du Conseil Régional d'Aquitaine, l'ICMCB s'est dotée d'une installation pilote continue de traitement hydrothermal des déchets aqueux d'une capacité de $3,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Des études ont été réalisées sur la conversion hydrothermale de composés modèles tels le méthanol, le glucose et la cellulose en milieu oxydant et en milieu réducteur. De plus, une validation industrielle du procédé de traitement hydrothermal a porté sur le traitement de boues de désencrage de vieux journaux, d'effluents aqueux issus de l'industrie mécanique et d'huiles de coupe.

Dans le prolongement de cette action, ce travail de thèse, financé par la société l'Electrolyse et le CNRS (contrat BDI), s'inscrit dans la volonté de promouvoir le

développement du procédé de traitement hydrothermal. Les objectifs ont été définis à deux niveaux :

- la détermination des données nécessaires au dimensionnement d'unités de traitement industrielles, c'est-à-dire, la connaissance des mécanismes et des cinétiques des réactions mises en jeu et la gestion thermique du procédé,
- la recherche de solutions technologiques innovantes, économiquement viables, pour s'affranchir des problèmes de corrosion et de précipitation des sels, facteurs limitant le développement des installations d'oxydation dans l'eau supercritique.

Dans le premier chapitre, nous décrivons le principe, les avantages et les limitations des procédés d'oxydation hydrothermale, plus particulièrement du procédé d'oxydation dans l'eau supercritique. L'étude des limitations actuelles au développement de la technologie (gestion thermique, corrosion et précipitation des sels) est détaillée afin d'identifier des solutions innovantes par rapport aux concepts qui ont déjà été testés. De plus, nous dressons un état du développement du procédé ainsi qu'un tableau du marché potentiel des effluents traitables par oxydation hydrothermale.

Après une description de l'installation pilote de l'ICMCB et des techniques et procédures d'analyses qui lui sont rattachées, le chapitre II présente les trois réacteurs que nous avons conçus et développés dans le cadre de cette étude :

- un réacteur tubulaire isolé pour accéder aux quantités de chaleur dégagées par la réaction d'oxydation de tout type de déchets aqueux,
- un réacteur sonochimique et un réacteur électrochimique pour optimiser le fonctionnement du procédé d'un point de vue technico-économique.

La partie relative aux paramètres nécessaires au développement d'outils de simulation et au dimensionnement de réacteurs industriels fait l'objet du chapitre III. Plus précisément, ce chapitre est consacré à la détermination de deux données-clés du procédé : l'étude des mécanismes de la réaction d'oxydation des composés organiques contenant des atomes d'azote et l'évaluation de la quantité de chaleur libérée par la réaction d'oxydation.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les performances du réacteur sonochimique conçu pour activer les réactions d'oxydation hydrothermale par les ultrasons et ainsi diminuer les conditions de fonctionnement du réacteur pour s'affranchir des problèmes de corrosion et de

précipitation des sels. Nous déterminons, en particulier, les conditions de fonctionnement optimales du réacteur sonochimique et proposons une modélisation de son comportement hydrodynamique à partir de la méthode de distribution des temps de séjour.

De la même façon, le chapitre V est consacré à la présentation du deuxième concept de réacteur que nous avons conçu et développé au cours de ce travail de thèse. Il s'agit d'un dispositif de réacteurs permettant la génération in situ des espèces oxydantes par voie électrochimique. Dans ces conditions, nous proposons une étude prospective du fonctionnement du réacteur.

Chapitre I

L'oxydation hydrothermale : présentation, performances, limites et alternatives.

I - Introduction

L'oxydation hydrothermale est une technique de traitement thermique en milieu aqueux des déchets industriels et urbains connue depuis le début des années 1950. Elle consiste à oxyder en phase aqueuse la matière organique et inorganique oxydable (soluble ou en suspension) sous pression et en température, en présence d'un oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène,...). La figure I-1 présente le diagramme de phase pression – température de l'eau pure qui permet de situer les principaux procédés de traitement hydrothermal en fonction de leur pression et de leur température de fonctionnement.

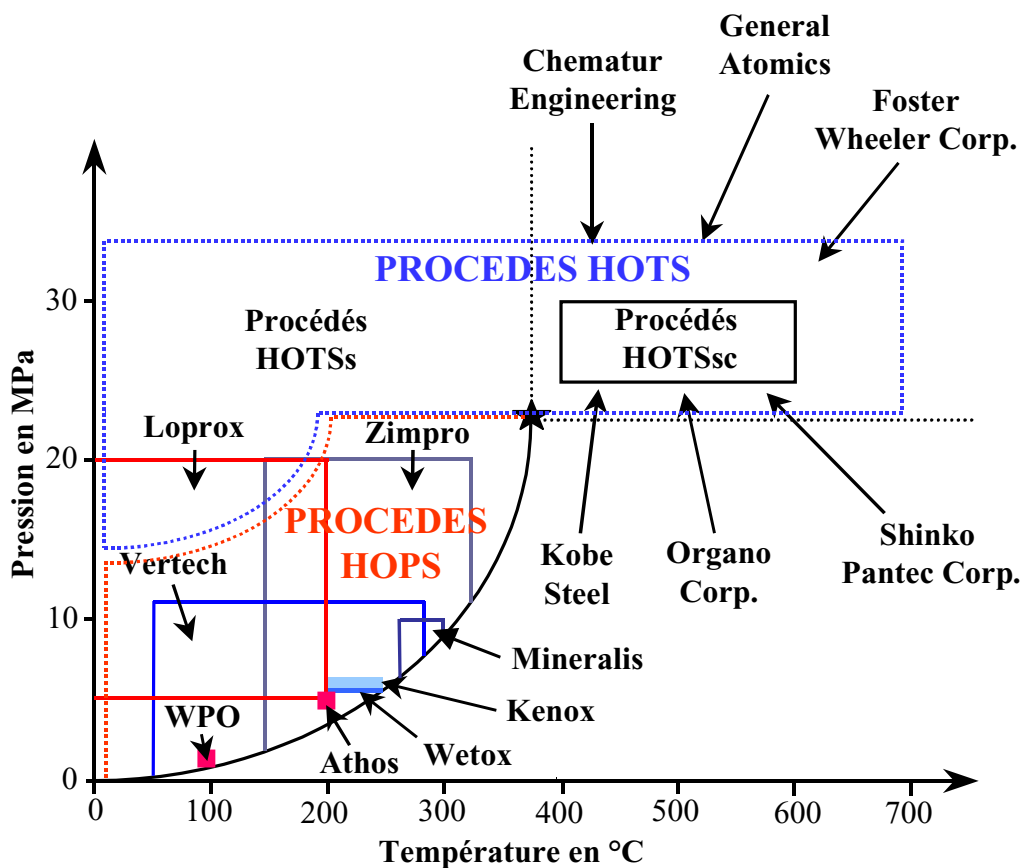


Figure I-1. Localisation des procédés d'oxydation hydrothermale dans le diagramme de phase P-T de l'eau pure

Deux grandes familles de procédés d'oxydation hydrothermale peuvent être définies en fonction de la présence ou non, dans le milieu réactionnel, d'une phase gazeuse (contenant en particulier l'oxydant) en équilibre avec la phase liquide. Cette distinction est importante car la solubilité de l'oxydant dans le milieu réactionnel est un des paramètres-clés de ces procédés d'oxydation.

Les procédés d'oxydation hydrothermale pour lesquels une phase gaz est en équilibre avec le milieu réactionnel liquide sont couramment appelés procédés OVH (oxydation voie humide) ou procédés WAO (wet air oxidation). Dans la suite de ce manuscrit, nous rassemblerons l'ensemble de ces procédés sous la dénomination de procédés **Hydrothermaux d'Oxydation** dont l'oxydant est **Partiellement Soluble** dans la phase liquide (**procédés HOPS**). La figure I-1 présente quelques uns des procédés HOPS qui sont aujourd'hui commercialisés.

L'autre famille concerne les procédés d'oxydation pour lesquels l'oxydant (air, oxygène,...) et les sous-produits de la réaction sont totalement solubles dans la phase liquide. Ces procédés ont généralement des températures et des pressions de fonctionnement supérieures aux coordonnées critiques de l'eau pure et sont couramment appelés procédés d'oxydation dans l'eau supercritique ou procédés SCWO (supercritical water oxidation). Cette dénomination étant trop restrictive puisqu'elle ne concerne que le domaine supercritique, nous appellerons l'ensemble de ces procédés, procédés **Hydrothermaux d'Oxydation** dont l'oxydant est **Totalement Soluble** (**procédés HOTS**). Les principales sociétés commercialisant ces procédés sont citées sur la figure I-1.

II – Procédés HOPS

Ce concept de procédés d'oxydation hydrothermale est connu depuis le début des années 1950 avec les travaux de F.J. Zimmerman [1]. L'oxydation hydrothermale consiste en une oxydation en phase liquide des composés organiques ou inorganiques oxydables en utilisant généralement une source gazeuse d'oxygène dans les domaines de pression et de température suivants :

$$125 \leq T \leq 320^{\circ}\text{C}$$

$$0,5 \leq P \leq 20 \text{ MPa}$$

Deux revues récentes permettent de caractériser en détail les procédés HOPS [2, 3]. Les composés organiques ou inorganiques sont principalement oxydés en sous-produits non toxiques répartis entre une phase liquide et une phase gazeuse (figure I-2).

La répartition des différents produits de la réaction d'oxydation dépend des conditions de pression et de température, du temps de réaction (t_R) et de la pression partielle en oxydant et ainsi de sa concentration dans la phase liquide. L'effluent gazeux est généralement purifié dans un réacteur catalytique et l'effluent liquide, post-traité par voie biologique.

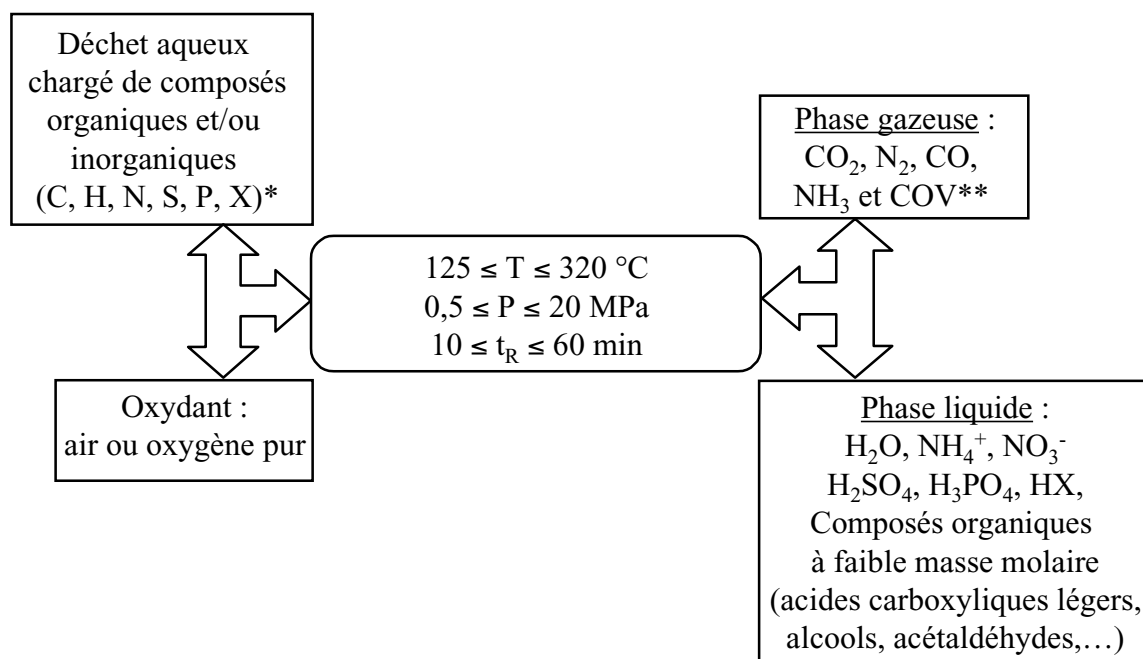


Figure I-2. Principe de fonctionnement des procédés HOPS
 (* atomes constituant les molécules à oxyder et X = F, Cl, Br, I
 **COV = Composés Organiques Volatils)

Le réacteur est un système hétérogène constitué d'une phase liquide, pouvant contenir des matières en suspension, dans laquelle est injecté l'oxydant sous forme gazeuse. Les performances du réacteur sont donc gouvernées par le transfert de l'oxydant de la phase gazeuse vers la phase liquide et par les cinétiques des réactions d'oxydation.

Ainsi, les procédés HOPS sont généralement utilisés en tant que procédés de pré-traitement pour rendre, par exemple, des effluents toxiques biodégradables. Ils s'appliquent pour des déchets aqueux dont la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est comprise entre 20 et 200 g.l⁻¹. Selon les conditions de fonctionnement du réacteur et les caractéristiques du déchet aqueux à traiter, la diminution de la DCO varie entre 5 et 80%. Pour améliorer l'efficacité du traitement et diminuer les conditions opératoires de fonctionnement, des systèmes catalytiques sont introduits dans les réacteurs HOPS [4, 5].

Aujourd'hui, il existe plus de 200 unités industrielles qui fonctionnent dans le monde dont plus de 50% pour le traitement des boues de station d'épuration. Les autres installations sont mises en œuvre pour le traitement des eaux de procédés de l'industrie chimique, des eaux de distillerie d'alcools ou encore pour la régénération de charbons actifs. Différents types de procédés HOPS non catalytiques (Tableau I-1) et catalytiques (Tableau I-2) sont aujourd'hui commercialisés. Ces procédés sont également localisés sur la figure I-1.

Tableau I-1. Procédés HOPS commerciaux non catalytiques

Nom commercial	Conditions de fonctionnement	Caractéristiques du réacteur	Remarques
ZIMPRO	$150 \leq T \leq 325^{\circ}\text{C}$ $2 \leq P \leq 12 \text{ MPa}$ $20 \leq t_R \leq 240 \text{ min}$	Colonne à bulles	1 ^{ère} installation commerciale en 1950
WETOX	$200 \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$ $P \cong 4 \text{ MPa}$ $30 \leq t_R \leq 60 \text{ min}$	Série de réacteurs parfaitement agités	<u>Problème</u> : utilisation d'agitateurs mécaniques
VERTECH	$50 \leq T \leq 280^{\circ}\text{C}$ $8,5 \leq P \leq 11 \text{ MPa}$ $t_R = 60 \text{ min}$	2 tubes concentriques (1200 à 1500 m)	<u>Avantage</u> : utilisation de la gravité pour pressuriser le milieu
KENOX	$200 \leq T \leq 260^{\circ}\text{C}$ $4,1 \leq P \leq 4,7 \text{ MPa}$ $t_R \cong 40 \text{ min}$	Réacteur avec recirculation (mélangeur statique + ultrasons)	Destruction de l'acide acétique possible
MINERALIS	$270 \leq T \leq 300^{\circ}\text{C}$ $7 \leq P \leq 10 \text{ MPa}$ $t_R \cong 30 \text{ min}$	Réacteur cylindrique à axe vertical	Traitement des boues industrielles et urbaines

Cette liste de procédés HOPS commerciaux non catalytiques et catalytiques est non exhaustive. Il est intéressant de souligner, dans le tableau I-2, l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme oxydant dans le procédé WPO. Au début de la réaction, avant qu'il ne se décompose, le peroxyde d'hydrogène est totalement soluble dans le milieu [6]. Le procédé WPO peut être considéré comme un procédé HOTS fonctionnant dans le domaine des conditions de pression et de température des procédés HOPS.

Ces procédés permettent le traitement des effluents aqueux industriels et urbains à des coûts comparables à ceux de l'incinération avec l'avantage de pouvoir traiter des débits relativement faibles ($\sim 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Tableau I-2. Procédés HOPS commerciaux catalytiques

Nom commercial	Conditions de fonctionnement	Caractéristiques du réacteur	Système catalytique	Remarques
BAYER LOPROX	$T \leq 200^{\circ}\text{C}$ $5 \leq P \leq 20 \text{ MPa}$ $1 \leq t_R \leq 3 \text{ h}$	Colonne à bulles multi-étages	$\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} +$ Substances organiques formant des quinones	-
WPO	$T \approx 100^{\circ}\text{C}$ $P \approx 0,5 \text{ MPa}$ $t_R = 60 \text{ min}$	-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$	Elimination des transferts de masse gaz-liquide dans le réacteur
ATHOS	$T = 235^{\circ}\text{C}$ $P = 5 \text{ MPa}$ $30 \leq t_R \leq 60 \text{ min}$	Réacteur à séparation de phases	Cu^{2+} en phase liquide Métaux nobles en phase gazeuse	Elimination de l'ammoniac dans un réacteur catalytique en phase gazeuse

Le coût de fonctionnement est essentiellement lié à la compression du fluide, l'apport de chaleur nécessaire étant fourni par la réaction d'oxydation dès que la DCO du déchet aqueux est supérieure à 20 g.l^{-1} .

L'inconvénient majeur de ces procédés réside dans la nécessité d'un post-traitement des phases gazeuse et/ou liquide et/ou solide en fonction du type de procédé utilisé.

Au début des années 1980, M. Modell [7] a montré qu'en augmentant les conditions de pression et de température au-delà des pression et température critiques de l'eau, une oxydation totale de la matière organique était obtenue. Il s'agit des procédés HOTS en conditions supercritiques communément appelés procédés SCWO.

III – Procédés HOTS

L'oxydation dans l'eau supercritique a été initiée par les travaux de recherche d'Amin [8] en 1975 lorsqu'il rapporta que l'hydrolyse de copeaux de bois dans l'eau supercritique n'engendrait pas la formation de charbon contrairement à l'hydrolyse réalisée dans l'eau souscritique. Puis, M. Modell a réellement initié le développement de cette technologie au début des années 1980. A Bordeaux, des travaux de R&D sont conduits sur cette technologie depuis 1991 par la société l'Electrolyse, en association avec l'ICMCB.

III – 1. Oxydation dans l'eau supercritique

III – 1.1. Principe

Le procédé HOTS en conditions supercritiques, ou procédé **HOTSsc**, consiste en une oxydation des composés organiques et inorganiques oxydables dans des conditions de pression et de température dites supercritiques : $P \geq 22,1$ MPa et $T \geq 374^\circ\text{C}$. Les domaines de pression et température classiquement utilisés sont les suivants :

$$380 \leq T \leq 700^\circ\text{C}$$

$$23 \leq P \leq 35 \text{ MPa}$$

Dans ces conditions, une seule phase fluide existe dans l'enceinte réactionnelle où les limitations rencontrées par les procédés HOPS liées au transfert de l'oxydant de la phase gazeuse vers la phase liquide sont éliminées. De plus, la température élevée assure des cinétiques de la réaction d'oxydation rapides. Ainsi, le procédé HOTSsc permet une oxydation rapide et complète des composés organiques et inorganiques pour des temps de réaction inférieurs à la minute. Les produits d'oxydation sont non toxiques et répartis entre une phase aqueuse et une phase gazeuse (figure I-3).

Pour des températures, des pressions et des temps de séjour appropriés, les composés organiques et inorganiques oxydables sont complètement transformés en CO_2 , H_2O , N_2 et en acides minéraux correspondants sans formation de NO_x et autres produits toxiques issus d'une combustion incomplète.

De plus, la réaction d'oxydation est une réaction exothermique. Dans ces conditions, le fonctionnement du réacteur devient autogène thermiquement lorsque la DCO du déchet à traiter est d'environ 50 g.l^{-1} [9]. Pour des charges organiques supérieures, une récupération d'énergie est envisageable.

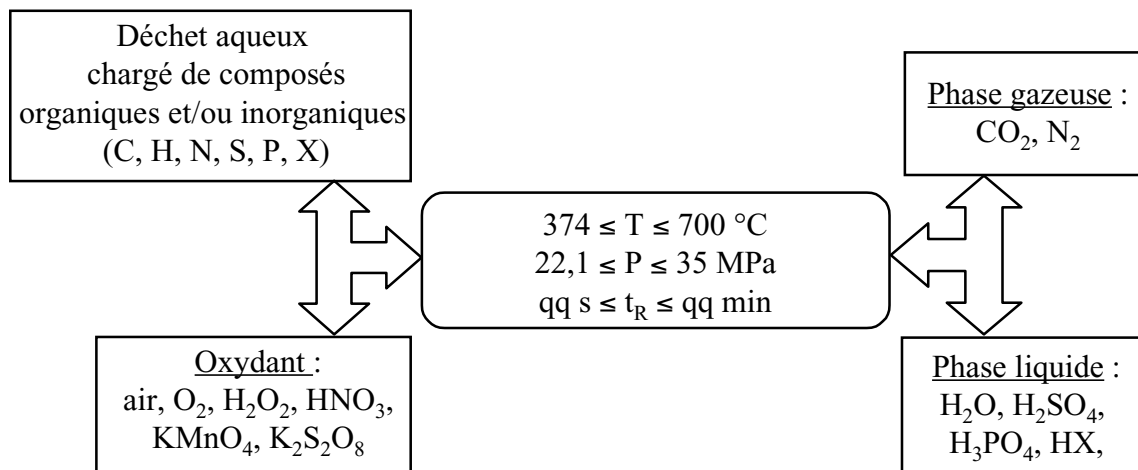


Figure I-3. Principe de fonctionnement du procédé HOTSsc

Les performances du procédé HOTSsc s'expliquent par les propriétés spécifiques de l'eau dans ce domaine de pression et de température.

III – 1.2. Propriétés de l'eau supercritique

L'eau supercritique a des propriétés intermédiaires entre celles de l'eau à l'état liquide et celles de l'eau à l'état gazeux [10]. La figure I-4 montre la variation des principales propriétés de l'eau au passage de la température critique à 25 MPa [8].

La masse volumique de l'eau change rapidement au passage du point critique (figure I-4.1) et prend une valeur intermédiaire entre celle de l'eau à l'état liquide (1 g.cm^{-3}) et celle de l'eau à l'état gazeux ($0,001 \text{ g.cm}^{-3}$). La figure I-4.2 montre que la constante statique diélectrique de l'eau à 25 MPa chute d'une valeur d'environ 80 à température ambiante à une valeur de 2 à 450°C [11, 12, 13]. Le long de la même isobare (figure I-4.3), la constante de dissociation ionique de l'eau diminue de 10^{-14} à température ambiante à $10^{-23} (\text{mol.kg}^{-1})^2$ à 450°C [14]. De plus, des mesures par spectroscopie Raman [15] et par diffraction des neutrons [16] mettent en évidence l'existence d'une quantité résiduelle de liaisons hydrogènes. Ainsi, l'eau supercritique se comporte comme un gaz dense non polaire et ses propriétés de solvation ressemblent à celles d'un solvant organique de faible polarité.

Nous pouvons aussi noter que la viscosité de l'eau supercritique est faible, proche de celle du gaz (figure I-4.4) ce qui induit des coefficients de diffusion importants pour les espèces en solution (inversement proportionnels à la viscosité).

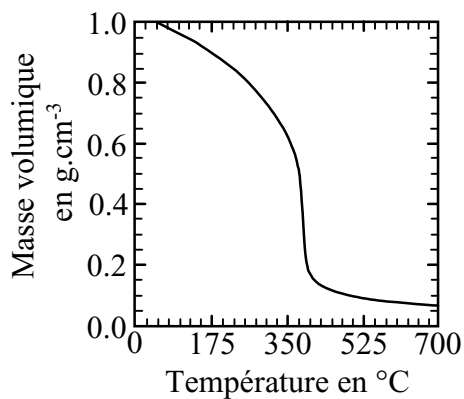


Figure I-4.1.
Masse volumique

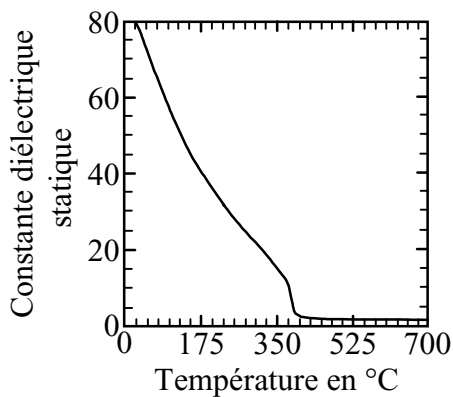


Figure I-4.2.
Constante diélectrique statique

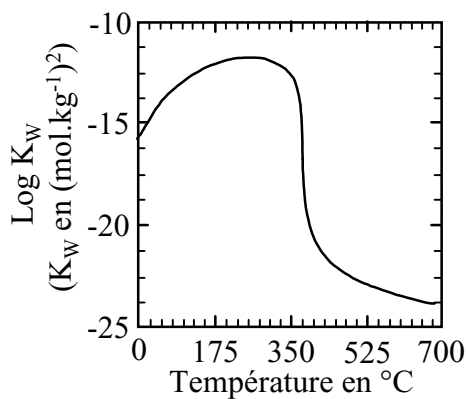


Figure I-4.3.
Produit ionique

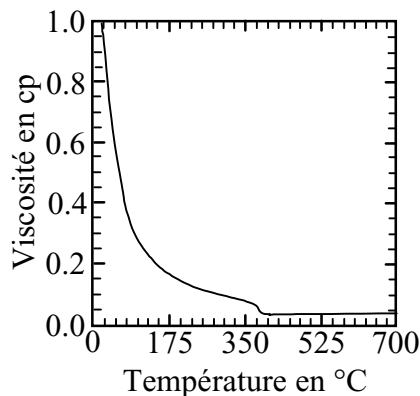


Figure I-4.4.
Viscosité

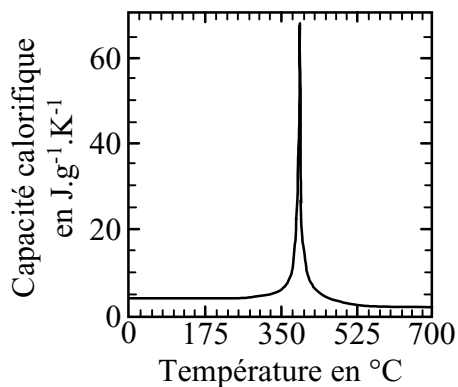


Figure I-4.5.
Capacité calorifique

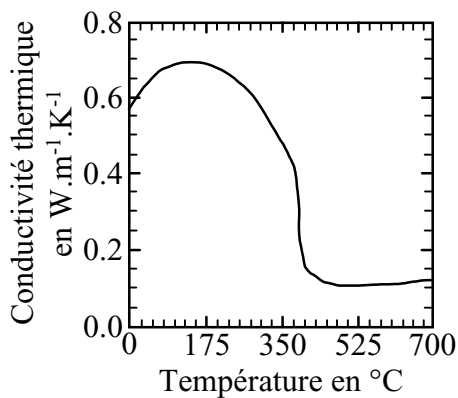


Figure I-4.6.
Conductivité thermique

Figure I-4. Evolution des principales propriétés de l'eau à 25 MPa au passage de la température critique (374°C)

Par conséquent, la solubilité des composés organiques est très élevée dans l'eau supercritique. De nombreux mélanges binaires eau/n-alcane (avec $1 < n < 36$) ont été étudiés [17]. Ces alcanes sont généralement solubles en toute proportion dans l'eau supercritique. De même, le benzène est complètement miscible dans l'eau supercritique [18]. Le comportement d'autres composés aromatiques (1, 3, 5-triméthylbenzène, naphthalène) dans l'eau supercritique a été rapporté [19]. La plupart des composés étudiés à ce jour sont complètement solubles dans l'eau au-dessus de 400°C et 25 MPa.

De même, les gaz comme l'oxygène, l'air, l'azote, l'hélium, l'hydrogène et le dioxyde de carbone sont totalement solubles dans l'eau supercritique [20, 21, 22, 23].

Contrairement à la solubilité élevée des composés organiques, la solubilité des composés inorganiques est très faible dans l'eau supercritique ce qui conduit à leur précipitation. Ceci constitue une limitation majeure au développement du procédé HOTSsc. Nous exposerons plus en détail le phénomène de précipitation des sels dans les installations HOTSsc au paragraphe III-2.2.

En raison de températures élevées, de la grande diffusivité des espèces, de la solubilité des composés organiques et de l'oxygène, l'eau supercritique est un excellent milieu pour réaliser la réaction d'oxydation de la pollution organique. En effet, la matière organique est totalement et rapidement oxydée (taux de destruction supérieurs à 99,99% en quelques secondes de réaction) en produits inertes (gaz sans NO_x et SO_x , non acides et peu chargés en particules). Par rapport aux procédés HOPS, le procédé HOTSsc permet d'atteindre une efficacité de destruction plus grande pour des temps de réaction beaucoup plus courts induisant ainsi des volumes de réacteur plus faibles. Par contre, le développement du procédé nécessite la prise en compte des phénomènes de précipitation des sels (encrassement des échangeurs de chaleur et des réacteurs, risque d'obturation des tubes) et du choix de matériaux et/ou concepts de réacteurs adaptés au déchet aqueux à traiter afin de limiter la corrosion dans certaines parties de l'installation.

Concernant les propriétés thermiques de l'eau, elles varient aussi brutalement au passage du point critique. Au point critique de l'eau, la diffusivité thermique tend vers zéro, la conductivité thermique augmente fortement et la capacité calorifique devient infinie. A 25 MPa, les figures I-4.5 et I-4.6 représentent respectivement l'évolution de la capacité calorifique et de la conductivité thermique de l'eau au passage de la température critique.

Cette évolution des propriétés thermiques de l'eau au voisinage du point critique montre que le milieu est instable thermiquement et mécaniquement et que ces conditions de température et de pression ne peuvent pas être utilisées industriellement.

III – 1.3. Description du procédé HOTSsc

La figure I-5 présente un schéma simplifié du procédé HOTSsc [24].

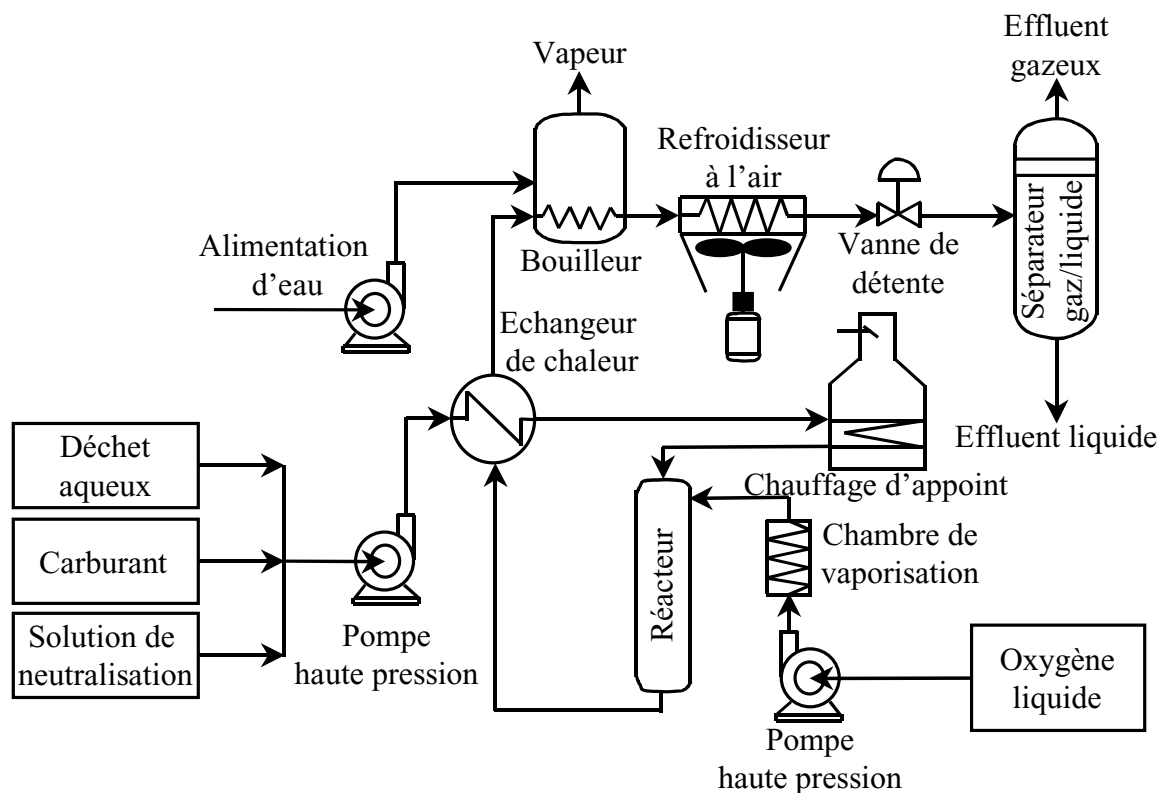


Figure I-5. Schéma du procédé HOTSsc

Bien que certaines composantes et étapes du procédé puissent varier en fonction de la composition du déchet et des objectifs de traitement recherchés, six étapes majeures caractérisent le procédé HOTSsc [25] :

- *Préparation des solutions d'alimentation et pressurisation* : le déchet organique en solution ou en suspension aqueuse est pompé de la pression atmosphérique à la pression de réaction désirée. L'oxygène, oxydant représenté sur la figure I-5, est stocké en phase liquide, pompé à la pression de réaction puis chauffé. Si l'oxydant est l'air, il est comprimé à la pression du système. Dans le cas d'un oxydant liquide (H_2O_2 , HNO_3 , $K_2S_2O_8$ ou encore $KMnO_4$), il peut être alimenté avec le déchet.

L'alimentation est contrôlée par la valeur du pouvoir calorifique du déchet ($DCO \geq 50 \text{ g.l}^{-1}$) dont dépend l'autothermicité du procédé et ainsi sa rentabilité économique. Quand le déchet a un pouvoir calorifique trop faible, un carburant comme le gaz naturel peut être ajouté.

Quand le déchet organique contient des hétéroatomes comme Cl, F, P ou S qui conduisent lors de son oxydation à la formation des acides minéraux correspondants, l'ajout d'une solution de neutralisation peut être envisagé (solution de NaOH par exemple).

- *Préchauffage du flux d'alimentation* : le flux d'alimentation est généralement préchauffé, par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur, par l'effluent à la sortie du réacteur. Puis, un chauffage d'appoint permet d'ajuster si nécessaire la température du flux d'alimentation avant son entrée dans le réacteur.

- *Réaction dans le réacteur HOTSsc* : les flux d'alimentation du déchet et de l'oxydant se mélangent au contenu du réacteur ; la réaction d'oxydation s'initie et son exothermie permet d'élever la température du mélange réactionnel d'environ 100°C (450 à 550°C). Dans ces conditions, la réaction est rapide et complète.

- *Formation et séparation des sels* : dû à leur faible solubilité dans l'eau supercritique, les sels précipitent. Leur mode de gestion et d'élimination du réacteur HOTSsc dépend de la technologie du réacteur utilisée (paragraphe III – 3).

- *Refroidissement et récupération de chaleur et/ou d'énergie* : à la sortie du réacteur, l'effluent traverse un échangeur de chaleur qui, comme explicité ci-dessus, permet de préchauffer le flux d'alimentation. L'excès d'énergie thermique peut conduire à la génération de vapeur (chauffage ou production d'électricité). Un dernier module de refroidissement, à l'air par exemple, refroidit l'effluent à la température ambiante.

- *Détente et séparation des phases* : l'effluent refroidi est amené à pression atmosphérique et se sépare en une phase liquide, une phase gazeuse et une phase solide.

Aujourd'hui, le développement de cette technologie est en partie limité par les problèmes de corrosion et de précipitation des sels. Ces problèmes sont principalement localisés au niveau des échangeurs de chaleur et au niveau du réacteur.

Pour mieux appréhender ces limitations et être en mesure de proposer des solutions innovantes, nous allons décrire en détail les phénomènes de corrosion des matériaux de construction des installations HOTSsc et les phénomènes de précipitation des sels ayant généralement lieu au niveau du réacteur et nous présenterons les solutions technologiques existantes.

III – 2. Corrosion et précipitation des sels dans les installations HOTSsc

III – 2.1. Corrosion

Le matériau de construction d'une installation d'oxydation hydrothermale est exposé à des régimes de température et de pression diversifiés ($150 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$, $P \geq 22,1 \text{ MPa}$) et à une grande variété de solutions acide, alcaline et saline.

Outre la compréhension du phénomène de corrosion, cette étude doit permettre de classer les différents matériaux de construction potentiellement utilisables en fonction des conditions opératoires et de la nature du déchet à traiter.

III – 2.1.1. Rappels

Le phénomène de corrosion en milieux aqueux est caractérisé par une réaction anodique de dissolution du métal et une réaction cathodique d'un (ou plusieurs) constituant(s) réductible(s) présent(s) dans la solution.

Au niveau des matériaux, la corrosion se manifeste sous différentes formes :

- corrosion généralisée : attaque uniforme de la totalité de la surface exposée au milieu agressif,
- corrosion par piqûres : attaque locale liée à l'existence d'hétérogénéités,
- corrosion sous contraintes : fissuration des matériaux selon des trajets intercrystallins ou mixtes sous l'action d'une contrainte de traction.

Des phénomènes de corrosion sélective (attaque du métal le moins noble) et de corrosion intergranulaire (attaque locale liée aux joints de grain) sont aussi rencontrés.

De plus, une autre forme de corrosion, la corrosion galvanique, ne doit pas être négligée lors de la construction d'une installation de traitement hydrothermal. En effet, elle se produit lors du contact entre deux métaux. La mise en contact de métaux ou alliages de même nature au niveau des systèmes d'étanchéité permet de s'affranchir de ce type de corrosion.

Dans le cadre du traitement par oxydation hydrothermale, de nombreuses études ont été réalisées sur le comportement des alliages Fe-Ni-Cr, des métaux nobles (Ti, Pt, Au), des métaux réfractaires (W, Mo, Ta et Nb) et enfin des céramiques (alumine, zircone,...).

III – 2.1.2. Comportement des alliages Fe-Ni-Cr

Les aciers inoxydables et les alliages à haute teneur en nickel peuvent supporter des températures élevées et sont résistants à la corrosion. Leurs comportements sont similaires car ils sont tous les deux passivés par un oxyde ou hydroxyde de chrome ; leur résistance à la corrosion dépend de la résistance de ce film de passivation.

Les aciers inoxydables classiques type inox 316 ont prouvé leurs potentialités pour traiter des mélanges simples, eau/oxygène/hydrocarbures, mais sont inadaptés pour le traitement de solutions acide, basique ou saline. En effet, l'exposition d'un acier 316 SS à une solution d'acide chlorhydrique à $1,8 \text{ g.l}^{-1}$ conduit à une corrosion rapide de l'acier [26]. Elle a été estimée à $0,6 \text{ mm}/150\text{h}$ dans la zone de température de transition souscritique-supercritique.

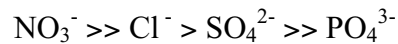
Les alliages à haute teneur en nickel (Inconel, Hastelloy,...) constituent aujourd'hui le matériau de base de la plupart des installations de laboratoire et des unités d'oxydation hydrothermale (teneur en nickel comprise entre 50% et 60% en masse et teneur en chrome entre 15% et 30% en masse). C'est pourquoi de nombreuses données sur le comportement de ce type d'alliage sont citées dans la littérature. Un tableau présenté en Annexe 1 regroupe les compositions de quelques alliages à haute teneur en nickel.

L'ensemble des auteurs a montré que le phénomène de corrosion est intimement lié aux conditions de température et de pression [26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Les environnements agressifs ont souvent été réalisés à partir de mélanges oxygène, acides minéraux (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 ,...) pour simuler le comportement des solutions générées lors du traitement de déchets par oxydation hydrothermale.

En milieu souscritique oxygéné, le phénomène de corrosion est influencé par la température, le pH du milieu et la concentration en anions agressifs, notamment les ions chlorures [27]. A 25 MPa, pour des températures inférieures à 250°C , le matériau est protégé par une couche d'oxyde de chrome en milieu acide et par une couche d'oxyde de nickel en milieu basique. La corrosion observée en milieu H_2SO_4 , HNO_3 et H_3PO_4 est mineure [33]. Par contre, le matériau subit une piqûration en présence d'ions chlorures par dissolution sélective du nickel [27].

En milieu acide, pour des températures comprises entre 250 et 380°C (25 MPa), la couche protectrice d'oxyde de chrome n'est plus stable ; le chrome passe en solution sous la forme d'ions Cr^{6+} . La corrosion devient généralisée dans ce domaine de dissolution transpassive.

Les vitesses relatives de corrosion des alliages à haute teneur en nickel en fonction de la nature du milieu sont les suivantes :

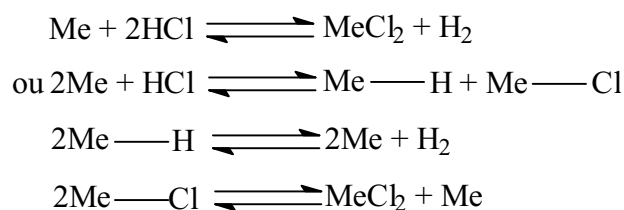


En effet, à température et pression fixées, le phénomène de corrosion est contrôlé par la diffusion ; le taux de corrosion dépend, en première approximation, de la solubilité des principaux produits de corrosion. Les faibles taux de corrosion rencontrés avec des solutions de H_3PO_4 peuvent s'expliquer par la formation de phosphates peu solubles protégeant l'alliage [33]. D'autre part, H_3PO_4 induit une plus faible acidité de la solution que HNO_3 , HCl ou encore H_2SO_4 [34]. Dans ces conditions, le pH de la solution étant proche de la neutralité, une couche protectrice de NiO est thermodynamiquement stable.

La corrosion en milieu aqueux, acide et supercritique devient beaucoup moins importante à l'exception des solutions d'acide phosphorique (concentration en H_3PO_4 supérieure à 19,1% en masse) [34]. En raison de la faible solubilité des composés ioniques, les espèces acides corrosives sont non dissociées et donc moins agressives. De même, les produits de corrosion ioniques ne peuvent pas être dissous dans le milieu et entraînés en solution ce qui inhibe la corrosion [27]. En effet, une augmentation de la solubilité des produits de corrosion dans des conditions supercritiques isothermes (augmentation de la pression) conduit à une augmentation des vitesses de corrosion.

Dans le cas des solutions oxygénées d'acide phosphorique, pour des concentrations en acide phosphorique supérieures à 19,1% en masse et des températures comprises entre 400 et 490°C à 24 MPa, une corrosion sévère de l'alliage à haute teneur en nickel est observée (Inconel 625 noté I-625) sur la partie supérieure du tube haute pression disposé horizontalement. Le tube se perce après quelques heures de fonctionnement. Le mécanisme proposé repose sur l'existence de deux phases dont l'une, enrichie en oxygène et ainsi agressive, est moins dense que l'autre phase aqueuse supercritique [34].

Malgré une inhibition des phénomènes de corrosion de nature électrochimique, dénommée corrosion couplée, un processus de corrosion non couplée peut être initié en présence d'espèces agressives comme HCl dans des conditions supercritiques ($\text{Me} \equiv \text{Métal}$) [29] :



Ce mécanisme, intermédiaire entre la corrosion en phase gazeuse et la corrosion en phase liquide, est un mécanisme radicalaire.

Une étude comparative, réalisée sur différents alliages à haute teneur en nickel (I-625, C-278, C-22,...), a été menée durant 66 h à 600°C en présence d'un milieu constitué par 3 g.l⁻¹ de Cl⁻ et 60 g.l⁻¹ d'oxygène [30]. Tous les matériaux subissent une corrosion dont l'importance diminue avec l'augmentation du pourcentage de chrome présent dans l'alliage, la meilleure résistance étant attribuée à l'alliage dénommé G-30, constitué de 29,5% en chrome.

De même, une étude des mécanismes contrôlant le processus de corrosion sous contrainte de l'Inconel 718 (I-718) en milieu aqueux supercritique a montré que les matériaux les plus adaptés seraient des alliages austénitiques sans durcissement structural présentant un taux de chrome supérieur à 20% (alliage 690 avec 30% de chrome par exemple) [35].

De plus, le comportement de l'alliage vis-à-vis de la corrosion peut être influencé par le dépôt de sels recouvrant sa surface. Par exemple, dans un milieu supercritique contenant HCl et H₂SO₄ (pH ≈ 2), un Inconel 718 est plus résistant à la corrosion qu'un Inconel 625. Cependant l'ajout d'un dépôt alcalin sur la surface de l'alliage inverse la tenue de ces deux alliages face à la corrosion [31].

Pour finir, les résultats, obtenus sur la corrosion des alliages à haute teneur en nickel en milieu aqueux supercritique, doivent être considérés en fonction du temps d'exposition de l'alliage avec la solution agressive. En effet, l'alliage peut subir de faibles vitesses de corrosion pendant les 100 ou 200 premières heures d'exposition puis une accélération de ces vitesses due à un dépeuplement sélectif en chrome [31]. Ainsi, l'alliage présente une résistance acceptable jusqu'à ce que la quantité de chrome diminue en dessous d'un seuil à partir duquel il devient très corrodable.

En définitive, deux zones sont très exposées à la corrosion dans une installation de traitement par oxydation hydrothermale (en alliage à haute teneur en nickel), le préchauffeur et le refroidisseur, au niveau desquels la température se situe dans le domaine où la corrosion est la plus sévère. Dans le cas d'effluents acides, une étape de neutralisation peut atténuer la corrosion dans ces deux zones.

D'une façon générale, les alliages base nickel ne sont pas suffisamment résistants à la corrosion pour de nombreux déchets en oxydation hydrothermale, plus particulièrement pour des déchets contenant une grande variété d'acides, de bases et de sels.

III – 2.1.3. Comportement du titane et de ses alliages

Basée sur l'expérience des procédés HOPS, l'utilisation du titane apparaît comme une alternative aux problèmes de corrosion des matériaux en traitement hydrothermal. Extrêmement oxydable, le titane est caractérisé par la présence d'un film protecteur (TiO_2) qui isole le métal de la solution agressive. Ce film protecteur ou "film de passivation" est stable dans un très large domaine de pH et son existence explique, au moins qualitativement, son excellente résistance en milieu oxydant [36]. Par contre, ce matériau est attaqué en milieu réducteur et en milieu acide fluorhydrique par destruction du film de passivité.

Dans des conditions hydrothermales, le titane semble résister à la corrosion dans des solutions oxygénées contenant HCl à diverses températures [31, 32, 37, 38, 39]. Dans de tels environnements, la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages est nettement supérieure à celle observée avec les autres matériaux [32, 40]. Par contre, des environnements contenant H_2SO_4 et H_3PO_4 peuvent provoquer une corrosion accélérée du titane (jusqu'à 67,4 mm/an) pour des températures supérieures à 450°C [32, 33].

Dans la famille du titane et de ses alliages, le grade 7 montre une meilleure résistance à la corrosion que les autres grades, notamment les grades 2, 12 et l'alliage β -C [39]. Les caractéristiques de ces différents alliages sont présentées en Annexe 1.

En comparaison avec les alliages base nickel, la tenue à la corrosion du titane et de ses alliages est supérieure et peut persister à plus basse température [40, 41]. Ceci positionne le titane comme un matériau de choix pour la réalisation des échangeurs de chaleur. De plus, il présente l'avantage, par rapport aux alliages à haute teneur en nickel, de ne pas polluer l'effluent avec des produits de corrosion toxiques comme Ni^{2+} , Cr^{6+} ,...

Cependant, peu de données sur la résistance mécanique du titane et de ses alliages sont disponibles au-dessus de 315 °C. Il doit donc être mis en œuvre sous forme d'un chemisage à l'intérieur du réacteur ou encore des échangeurs de chaleur. De plus, l'inflammation spontanée du titane reportée dans la littérature pour des conditions sèches ne se produit pas dans des conditions hydrothermales [32, 41].

III – 2.1.4. Comportement d'autres matériaux

D'autres matériaux nobles, plus coûteux que le titane, ont été exposés à des conditions hydrothermales agressives comme par exemple le platine ou encore l'or. Etant coûteux, ils sont plutôt mis en œuvre sous forme d'un dépôt. Ces dépôts offrent une très bonne résistance à la corrosion en milieu supercritique et peuvent se dissoudre à des températures sous-critiques en

fonction de la nature du milieu [26, 31]. Par exemple, ils sont sensibles aux hautes teneurs en ions chlorures [40] et passent en solution sous forme de complexes du type AuCl_4^- ou PtCl_4^{2-} [32].

La résistance à la corrosion de métaux comme le niobium et le tantale a aussi été testée dans des solutions agressives [32, 39, 42]. De faibles taux de corrosion sont observés jusqu'à 350°C. Par contre, à plus haute température, les deux matériaux sont complètement oxydés après seulement quelques heures d'exposition au milieu oxydant. Ceci résulte d'une transformation de la structure amorphe de la couche d'oxyde protectrice en une structure cristalline non protectrice.

Pour lutter contre la corrosion, des revêtements céramiques dans les parties exposées des installations d'oxydation hydrothermale ont été envisagés. A pH basique, des céramiques telles Al_2O_3 , SiC , Si_3N_4 et ZrO_2 se dissolvent. Pour des pH neutres, voir acides, l'alumine et les céramiques à base de silice sont passives [40]. Selon N. Boukis et al [43], la céramique la plus résistante à la corrosion est ZrO_2 (84,3%)/ CeO_2 (15,7%). Ces oxydes de zirconium seraient des matériaux idéaux pour les revêtements dans une installation d'oxydation hydrothermale mais leur fragilité et sensibilité aux chocs thermiques réduisent toutefois cette potentialité.

En plus du choix d'un matériau de construction adéquat, la neutralisation peut être une solution pour diminuer l'agressivité des environnements acides [44]. Cependant, l'étape de neutralisation n'est pas facilement réalisable. En effet, l'efficacité de la neutralisation n'est pas toujours assurée et elle nécessite une mise en œuvre dans des conditions et des systèmes particuliers [45, 46]. De plus, elle induit la formation de sels qui peuvent précipiter en fonction des conditions de fonctionnement du réacteur.

III – 2.2. Précipitation des sels

Il existe principalement deux sources de sels inorganiques dans les procédés HOTS :

- les sels qui sont contenus en tant qu'espèces dissoutes dans les déchets métaboliques et fréquemment dans les déchets aqueux industriels (NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$,...) et qui sont ainsi directement injectés dans le procédé,

- les sels qui peuvent être générés au cours de l'oxydation des molécules organiques contenant des hétéroatomes (CH_2Cl_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$,...). Outre l'eau et le dioxyde de carbone, les produits d'oxydation de telles molécules sont des acides minéraux (HCl , H_2SO_4 ,...), qui, après neutralisation (NaOH par exemple), conduisent à la formation de sels minéraux (NaCl , Na_2SO_4 ,...).

Dans les conditions supercritiques, la solubilité de ces sels minéraux décroît fortement et ils peuvent précipiter dans l'installation au niveau des échangeurs de chaleur ou encore du réacteur. Ils peuvent alors se fixer sur les parois de l'installation induisant une résistance au niveau du transfert de chaleur et former des bouchons. De plus, le phénomène de corrosion sous dépôt peut se produire.

Ainsi, il est nécessaire de connaître les équilibres de phases des principaux systèmes eau/sels minéraux rencontrés ainsi que les mécanismes de nucléation-croissance mis en jeu.

III – 2.2.1. Les solutions salines sous haute pression et haute température

Le comportement des systèmes eau/sel, sous haute pression et haute température, dépend à la fois de la nature du sel et de sa concentration. D'une part, il existe deux principaux mécanismes de solvatation des sels en solution aqueuse en fonction de leur concentration. D'autre part, les sels sont classés en deux types en fonction de leur nature : les sels de type I et les sels de type II.

III – 2.2.1.1. Les mécanismes de solvatation aqueux et non-aqueux

Dans les solutions relativement diluées, où les interactions entre les ions dissous sont négligeables, le mécanisme de solvatation est contrôlé par les interactions eau-eau et eau-ion ; c'est le mécanisme de solvatation dit *aqueux* [47].

Par conséquent, un changement des propriétés de l'eau, en fonction de la pression et de la température, modifie considérablement la solubilité des sels. En particulier, quand l'eau devient supercritique, elle devient un solvant apolaire à faible constante diélectrique entraînant une chute brutale de la solubilité des espèces ionisées.

Dans les solutions concentrées, où les interactions ion-ion ne sont plus négligeables, un autre mécanisme de solvatation dit *non aqueux* apparaît et prédomine. Ce mécanisme est moins sensible aux variations des propriétés de l'eau.

Dans les conditions de l'oxydation hydrothermale, le mécanisme de solvatation aqueux prédomine du fait d'une concentration en sel relativement faible des effluents à traiter.

III – 2.2.1.2. Les sels de type I et les sels de type II

Les diagrammes des phases des systèmes binaires eau/sel, à haute pression et haute température, se répartissent en deux types principaux. Leurs projections, pression-température, sont représentées sur la figure I-6 [46].

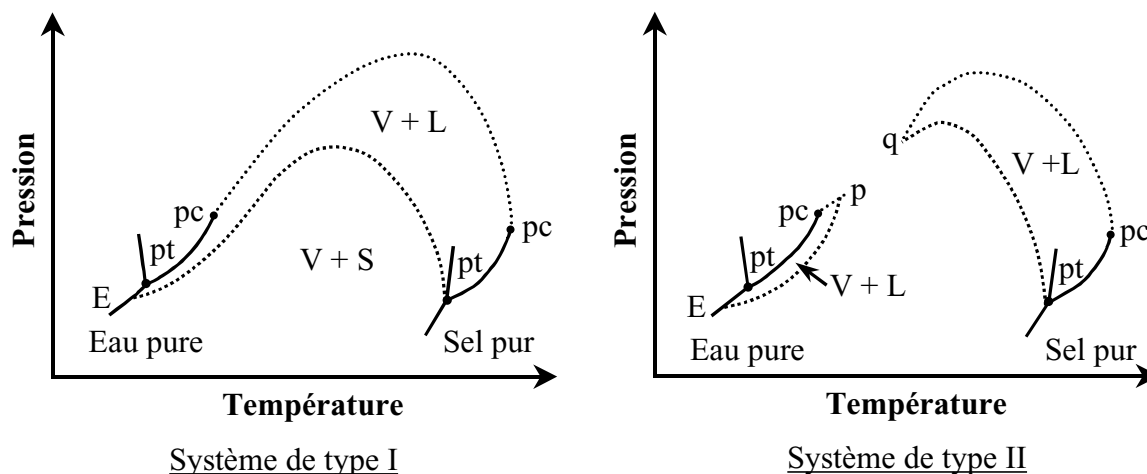


Figure I-6. Diagrammes des phases, pression - température, pour les deux types de systèmes binaires eau/sel

(pc : point critique, pt : point triple, V : phase vapeur, L : phase liquide, S : phase solide, E : point eutectique, p : point critique inférieur, q : point critique supérieur)

Les systèmes de type I sont caractérisés par une courbe critique continue du point critique de l'eau pure jusqu'au point critique du sel pur sans intersection avec la courbe d'équilibre L-V-S (figure I-6). La plupart des sels, dont le point de fusion est faible ($T_{\text{fusion}} \leq 800^{\circ}\text{C}$), sont des sels de type I.

Les systèmes de type II sont caractérisés par une chute de leur solubilité lorsque la température approche la température critique de l'eau pure. Sur le diagramme des phases (figure I-6), les points invariants p et q existent à l'intersection de la courbe d'équilibre L-V-S avec la courbe critique du système ; en ces points, les concentrations en sel, à saturation, deviennent égales dans le liquide et dans le gaz (phénomène critique).

Généralement, les sels de type II possèdent des points de fusion plus élevés que les sels de type I ($T_{\text{fusion}} \geq 800^{\circ}\text{C}$).

Quelques exemples de sels de type I et de type II sont rassemblés dans le tableau I-3 [47].

Tableau I-3. Exemples de sels de type I et de sels de type II

Sels de type I	Sels de type II
KF, RbF, CsF	LiF, NaF
LiCl, LiBr, LiI	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃
NaCl, NaBr, NaI	Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄
K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃	Li ₂ SiO ₃ , Na ₂ SiO ₃
CaCl ₂ , CaBr ₂ , CaI ₂	Na ₃ PO ₄
	CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂

Pour l'étude de la compréhension des équilibres des phases et des mécanismes de précipitation appliquée au dessin des réacteurs, NaCl et Na₂SO₄, respectivement sel de type I et sel de type II, ont été sélectionnés comme composés modèles. En effet, ils sont contenus dans les déchets métaboliques et dans de nombreux déchets aqueux industriels. De plus, ils représentent les produits, après neutralisation, de fin de réaction d'oxydation des molécules contenant les atomes de chlore et de soufre.

III – 2.2.2. Les systèmes binaires H₂O/NaCl et H₂O/Na₂SO₄ et le système ternaire H₂O/NaCl/Na₂SO₄

Une attention particulière a été portée à l'étude du système H₂O/NaCl du fait de son importance fondamentale en électrochimie et en géologie [49, 50, 51]. Par contre, très peu d'études ont été reportées pour le système H₂O/Na₂SO₄ [52].

Depuis le début des années 1990, le comportement des solutions salines sous haute pression et haute température, plus particulièrement avec les systèmes H₂O/NaCl, H₂O/Na₂SO₄ et H₂O/NaCl/Na₂SO₄ est étudié [48, 53, 54, 55, 56].

III – 2.2.2.1. Le système binaire de type I H₂O/NaCl

Une section isobare (à 25 MPa) du diagramme de phase du système H₂O/NaCl est représentée sur la figure I-7 [56].

Sur ce diagramme de phase apparaît l'existence d'un domaine biphasique (liquide - vapeur) au-dessus de 380°C. Puis à 450°C, trois phases sont en équilibre : liquide - vapeur - solide pour des concentrations en NaCl supérieures à 0,03% en masse. Entre 450 et 700°C, la solubilité du NaCl dans la phase fluide supercritique est très faible. Par exemple, à 25 MPa et 500°C, la limite de solubilité de NaCl est de 101 ppm [57].

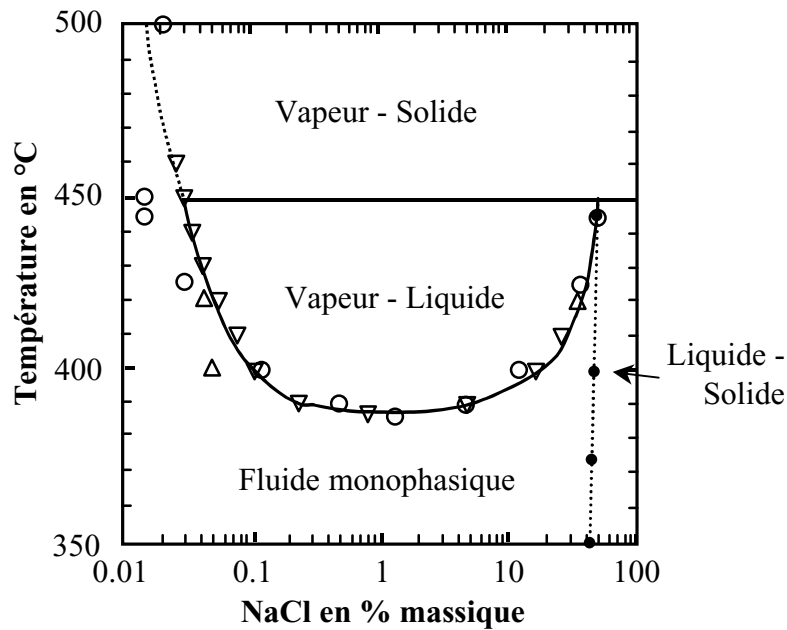


Figure I-7. Diagramme température – composition du binaire H₂O/NaCl à 25 MPa

Au passage de la courbe d'équilibre L-V lorsque la température augmente, il y a formation de gouttelettes de liquide, concentrées en NaCl, au sein de la phase vapeur. Lorsque la température augmente, ces gouttelettes sont de plus en plus concentrées en NaCl et deviennent instables. Au voisinage de 450°C, il y a formation d'un précipité de NaCl (blanc). Les précipités obtenus sont groupés en clusters de particules en forme de noyaux amorphes de longueur caractéristique comprise entre 10 et 100 µm.

III – 2.2.2.2. Le système binaire de type II H₂O/Na₂SO₄

Les mécanismes de précipitation du système de type II, H₂O/Na₂SO₄, sont différents de ceux observés pour le système H₂O/NaCl comme le montre le diagramme de phase (à 25 MPa) du système H₂O/Na₂SO₄ (figure I-8).

Sur ce diagramme, il n'y a pas de domaine L-V observable. La phase liquide est en équilibre avec le précipité. Le précipité est constitué de petites sphères (1-2 µm) agrégées les unes aux autres pour former des particules de longueur comprise entre 5 et 25 µm. La densité du précipité de Na₂SO₄ est estimée à 2680 kg.m⁻³ [58].

L'absence de domaine L-V peut expliquer une nucléation homogène et une croissance rapide de petites particules. La solubilité de Na₂SO₄ chute rapidement quand la température

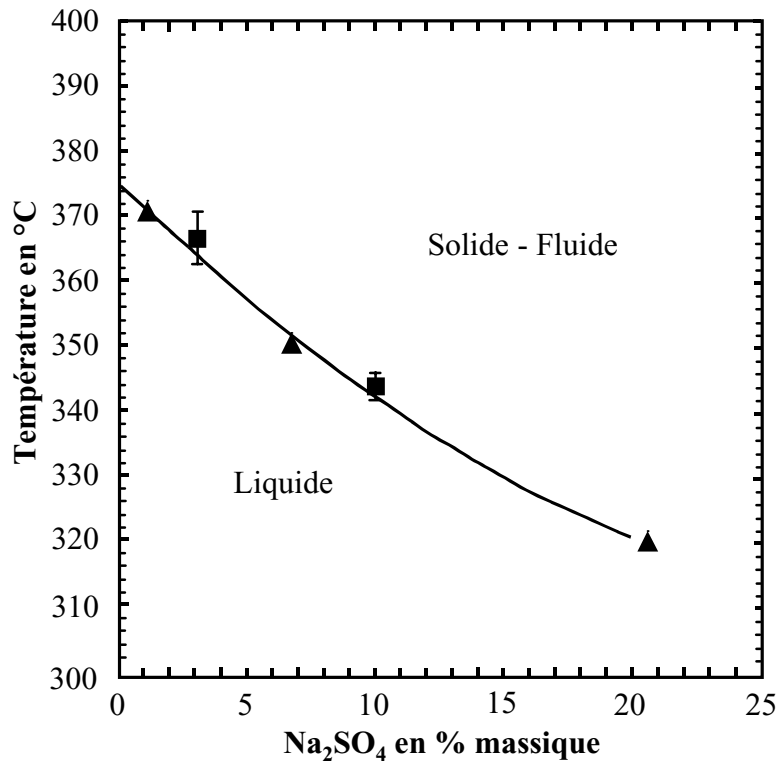


Figure I-8. Diagramme température - composition du binaire H₂O/Na₂SO₄ à 25 MPa

est proche de la température critique de l'eau pure. Puis, au-delà de cette température, la limite de solubilité de Na₂SO₄ est très faible. Par exemple, à 25 MPa et 500°C, la limite de solubilité de Na₂SO₄ est de 1 ppm [57], deux ordres de grandeur en dessous de celle de NaCl.

Connaissant le comportement des systèmes binaires H₂O/NaCl et H₂O/Na₂SO₄, l'étude du mélange ternaire H₂O/NaCl/Na₂SO₄ [54, 56] permet de se rapprocher du comportement réel des solutions traitées dans les procédés d'oxydation hydrothermale.

III – 2.2.2.3. Le système ternaire H₂O/NaCl/Na₂SO₄

Différents diagrammes, température - composition, de coexistence des phases pour le système H₂O/NaCl/Na₂SO₄ à 25 MPa pour des concentrations totales en sel de 5, 10, 15, 20% en masse ont été présentés [56]. La figure I-9 représente le diagramme température – composition à 25 MPa pour une solution à 10% en masse de NaCl + Na₂SO₄.

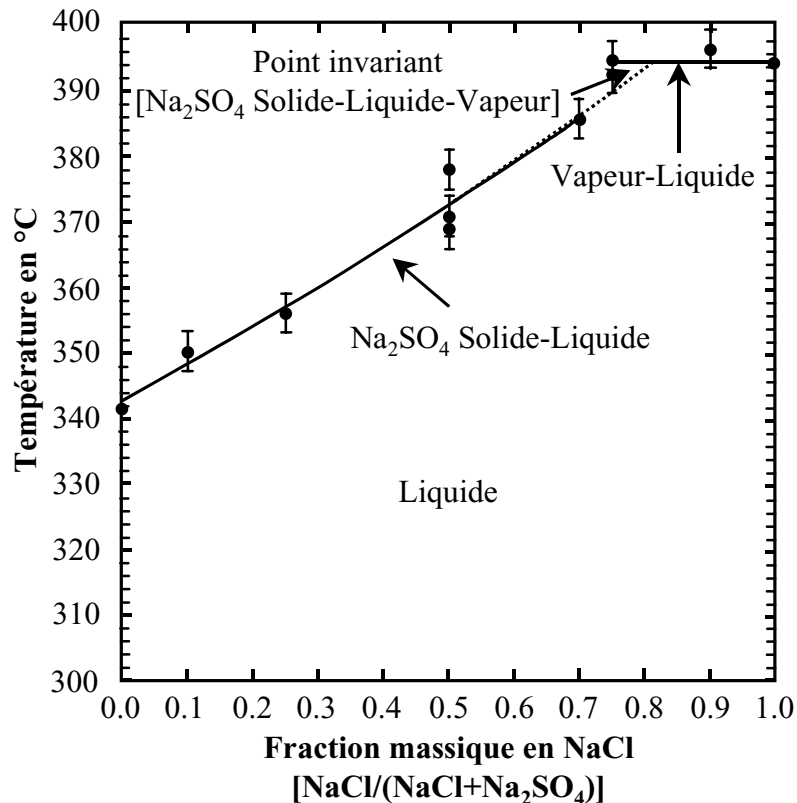


Figure I-9. Diagramme température – composition du système H₂O/NaCl/Na₂SO₄ à 25 MPa pour une concentration totale en sel de 10% en masse

Lorsque la température est inférieure à 340°C, une seule phase liquide existe, dans laquelle les sels sont dissous. Pour des compositions riches en Na₂SO₄, une séparation liquide – solide est observée au-dessus de 340°C ; c’est le domaine de température où la solubilité de Na₂SO₄ diminue quand la température augmente. Par ailleurs, quand la quantité de NaCl augmente, la température à laquelle Na₂SO₄ précipite augmente.

Pour des compositions riches en NaCl, une séparation liquide - vapeur est observée à des températures supérieures à 393°C.

D’autres sels tels que CaSO₄, CaCl₂, Ca(OH)₂,...ont été étudiés et quelques courbes de solubilité sont présentées en Annexe 2 [59].

Outre ces travaux, des modélisations ont été proposées pour simuler le comportement des sels en solution aqueuse. Des simulations à l’échelle moléculaire [60, 61, 62, 63] et à l’échelle du

réacteur abordent la compréhension du phénomène de précipitation des sels d'un point de vue thermodynamique et hydrodynamique des particules à l'intérieur du réacteur [58].

III – 2.2.3. Simulation du phénomène de précipitation des sels

La simulation du phénomène de précipitation des sels est complexe dans la mesure où très peu de données sont disponibles sur les cinétiques de précipitation des différents sels dans l'eau supercritique.

Les modèles décrits dans la littérature [58, 64, 65] reposent sur des équations empiriques et semi-empiriques donnant la limite de solubilité du sel en fonction de la température et/ou de la masse volumique. Ces équations ont été principalement établies pour NaCl et Na₂SO₄.

III – 2.2.3.1. Equations empiriques et semi-empiriques de détermination de la limite de solubilité de NaCl et Na₂SO₄

Pour NaCl, une simple équation a été obtenue par ajustement de résultats expérimentaux et de résultats obtenus à partir du modèle de solvation développé par plusieurs auteurs (Styrikovich, 1969, Martynova, 1964, Galobardes et col, 1981) [57] :

$$\log C_{\text{NaCl}} = 3,866 * \log \rho - 1233,4/T + 7,772 \quad (450 \leq T \leq 550^\circ\text{C} \text{ et } 10 \leq P \leq 30 \text{ MPa}) \quad (1)$$

Avec C_{NaCl} , la concentration en NaCl en ppm,
 ρ , la masse volumique de l'eau en g.cm⁻³,
 T , la température en K.

De la même façon pour Na₂SO₄, Chan et col [58] ont établi une corrélation à partir de données expérimentales obtenues à 25 MPa :

$$\log C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (326,6 - T)/15,55 \quad (350 \leq T \leq 410^\circ\text{C}) \quad (2)$$

Avec $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, la concentration massique en Na₂SO₄,
 T , la température en °C.

Une autre équation empirique de la courbe d'équilibre solide - liquide du mélange binaire H₂O/Na₂SO₄ a aussi été proposée [56] :

$$T_{\text{SL}} (25 \text{ MPa}) = 374,75 - 3,83 y + 0,057 y^2 \quad 0 < y < 20\% \text{ en masse} \quad (3)$$

Avec T_{SL} , la température d'équilibre solide – liquide en °C,
 y la composition massique en Na₂SO₄.

Ces auteurs ont décrit de la même manière la courbe d'équilibre liquide – solide du mélange ternaire $H_2O/NaCl/Na_2SO_4$ pour différentes concentrations totales en sels (5, 10, 15, 20% en masse).

Ces équations permettent, connaissant la température à l'intérieur du réacteur, d'assurer une meilleure gestion des sels.

III – 2.2.3.2. Simulation du phénomène de précipitation des sels

La commercialisation des installations HOTSsc nécessite une prédiction de la totalité du processus de déposition des sels pour permettre un bon dessin de l'installation et la mise en œuvre de techniques de prévention.

Généralement, la modélisation du dépôt des sels dans un réacteur est menée en parallèle avec la modélisation du comportement thermique de ce réacteur.

Quelques études ont été conduites sur la simulation du processus de déposition des sels dans le réacteur tubulaire.

Un modèle prédictif du temps à partir duquel le réacteur se bouche en fonction du profil de température dans ce réacteur et de la courbe de solubilité du sel pour Na_2SO_4 (équation 2) a été proposé [58]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1 - $C_{Na_2SO_4} = f(T)$ à pression constante,
- 2 - Sels non dissous considérés comme des solides anhydres,
- 3 - Dépôt et adhérence aux parois du réacteur au niveau de la formation du précipité.

Ce modèle est validé pour de faibles débits afin de satisfaire l'hypothèse 3. Cette étude permet notamment d'envisager le montage de deux tubes en parallèle et de calculer le temps de commutation des vannes d'un tube à l'autre pour éviter l'obturation.

Une autre étude a été menée pour caractériser le phénomène d'encrassement du réacteur tubulaire à partir d'une solution saline de Na_2SO_4 [65].

En ce qui concerne le réacteur réservoir, type Modar (§ III-3.2), des simulations hydrodynamiques ont été effectuées pour dessiner les réacteurs en minimisant la déposition des sels le long des parois [66]. Cette étude repose sur la répartition des profils de température dans le réacteur et sur l'hydrodynamique des particules dans un fluide en mouvement.

Ces simulations n'ont pas la prétention de reproduire fidèlement le comportement complexe des solutions réelles rencontrées (composés organiques, oxygène, sels de différente nature,...). Par contre, elles permettent de mieux appréhender l'évolution des systèmes sel/eau et ainsi le comportement des systèmes réels plus complexes.

A partir de ces travaux menés sur la corrosion et la précipitation des sels dans les installations d'oxydation hydrothermale, différents types de réacteur ont été développés au cours de ces vingt dernières années.

III – 3. Les réacteurs HOTSsc

Le réacteur HOTSsc constitue le cœur du procédé, siège de la réaction d'oxydation. Depuis plusieurs années, les développements technologiques ont pour objectif de gérer les transferts de chaleur (exothermie de la réaction d'oxydation) et de pallier les problèmes de précipitation des sels et de corrosion dans un souci de faisabilité économique et de sécurité.

Il existe principalement deux concepts de réacteurs HOTSsc : les réacteurs tubulaires et les réacteurs réservoirs.

III – 3.1. Les réacteurs tubulaires

Le réacteur tubulaire se présente sous la forme d'un tube. Outre de bonnes propriétés hydrodynamiques, le réacteur tubulaire est facilement mis en œuvre et très flexible. En effet, la longueur et le diamètre du tube sont variables. De plus, la maintenance est relativement aisée. Ce réacteur est performant pour le traitement des déchets peu corrosifs et n'induisant pas l'accumulation de particules solides (précipités par exemple) [67]. Pour des déchets aqueux corrosifs organochlorés, un réacteur tubulaire chemisé en titane a été testé et a présenté une faible vitesse de corrosion (0,038 mm/an) [68].

Plusieurs concepts de réacteurs tubulaires sont proposés pour gérer l'exothermie de la réaction d'oxydation et ainsi contrôler le profil de température dans le réacteur [69, 70]. Ces réacteurs sont constitués d'une double enveloppe où un ou plusieurs des réactifs sont préchauffés dans la partie annulaire par échange de chaleur avec la partie interne du réacteur, siège de la réaction.

Li et Gloyna ont proposé un réacteur coaxial vertical (figure I-10) avec un filtre à l'entrée de la partie interne du réacteur afin de pouvoir éliminer les particules par la partie inférieure de l'enveloppe [71]. Cependant, la présence d'un filtre dans la zone réactive entraîne des arrêts fréquents pour éviter son colmatage.

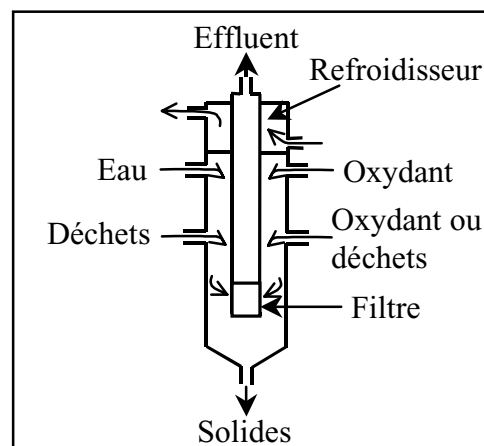


Figure I-10. Réacteur coaxial

D'autres études ont conduit au développement d'un réacteur tubulaire à multi-injection (figure I-11) [72, 73]. La température est contrôlée par l'injection de l'oxydant en plusieurs points du réacteur tubulaire. La première injection a lieu à l'entrée du réacteur en défaut d'oxydant par rapport à la charge organique à traiter. Quand la température atteint un maximum et que l'oxydant a été consommé entre 90 et 100%, une injection d'eau peut être réalisée pour absorber le dégagement de chaleur. Ensuite, une nouvelle injection d'oxydant est effectuée. Cette régulation se poursuit tout au long du réacteur jusqu'à ce que la charge organique soit entièrement détruite. Ce réacteur est commercialisé par la société Chematur Engineering.

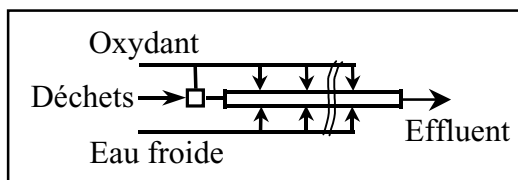


Figure I-11. Réacteur tubulaire à multi-injection

Outre la gestion thermique du réacteur, un réacteur tubulaire a été conçu pour éviter le dépôt des solides sur les parois et pour limiter la corrosion [74, 75, 76]. Ce réacteur (figure I-12) incorpore le préchauffeur (250°C en sortie), l'enceinte réactionnelle et le refroidisseur

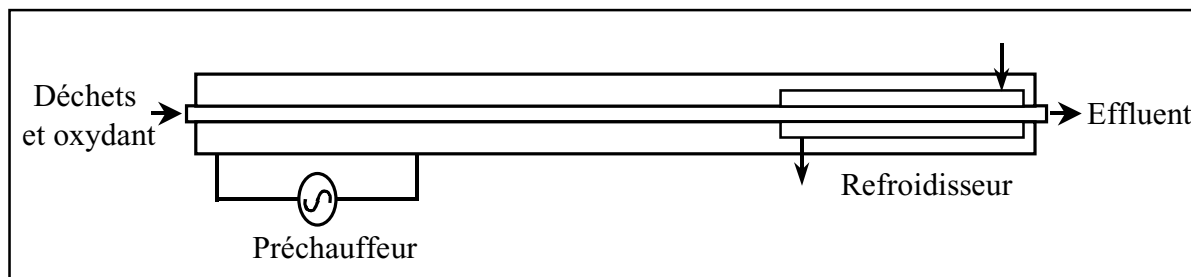


Figure I-12. Réacteur tubulaire Modell

dans un tube linéaire de diamètre interne constant. Les performances du réacteur sont assurées par l'élimination des volumes morts, par des vitesses du fluide calculées de façon à maintenir les solides en suspension et par l'utilisation en ligne de moyens de nettoyage (brosse) pour évacuer le reste des solides en dehors du réacteur. Les vitesses sont de l'ordre du mètre par seconde, ce qui conduit à des longueurs de réacteur importantes. La sortie du réacteur est refroidie pour resolubiliser les sels entraînés. Les développements sur ce concept de réacteur sont arrêtés à ce jour.

Au début des années 1990, le réacteur à paroi poreuse [77], initialement conçu par Aerojet General Corporation aux Etats-Unis pour le refroidissement sous haute pression des moteurs de fusées, a été développé pour apporter une solution aux problèmes de transfert de chaleur, de précipitation des sels et de corrosion des réacteurs HOTSsc. Aujourd'hui, plusieurs sociétés et organismes de recherche travaillent sur ce concept (Aerojet General Corporation, Foster Wheeler aux Etats-Unis, Der Forschungszentrum à Karlsruhe,...) [67, 78, 79]. Le réacteur à paroi poreuse est constitué de deux tubes concentriques (figure I-13). Le déchet et l'oxydant sont injectés à l'intérieur du tube interne à paroi poreuse. De l'eau circule dans l'espace annulaire entre la paroi externe du réacteur et la paroi poreuse à une pression légèrement supérieure à celle de la zone réactionnelle interne. Elle traverse les pores et génère un film protecteur le long de la paroi interne de l'enceinte réactionnelle. Ce film empêche la déposition de particules solides et limite la corrosion par dilution des espèces corrosives.

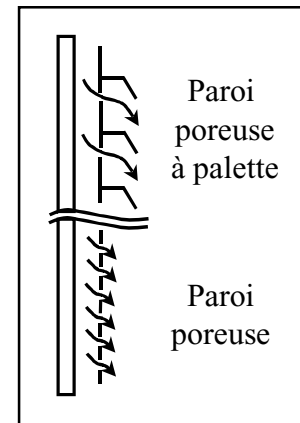


Figure I-13. Réacteur à paroi poreuse

Le corps du réacteur peut ainsi être réalisé en acier inoxydable

bon marché et la paroi poreuse en céramique poreuse ou alliage à haute teneur en nickel.

La deuxième grande famille de réacteurs HOTSsc est la famille des réacteurs réservoirs. De géométrie cylindrique, le rapport diamètre sur longueur est beaucoup plus grand que pour un réacteur tubulaire.

III – 3.2. Les réacteurs réservoirs

La géométrie réservoir permet de gérer le phénomène de précipitation des sels d'une part et de protéger plus facilement les parois du réacteur contre la corrosion (dépôt, chemisage,...) d'autre part. Par contre, la gestion des transferts de chaleur est plus difficile ; en particulier, les surfaces d'échange mises en jeu sont beaucoup plus faibles que dans le cas du réacteur tubulaire.

Ce concept de réacteur (figure I-14) a été proposé par Modar dans les années 1980 [80]. Le réacteur Modar est un réacteur réservoir haute pression divisé en deux zones : une zone supérieure en conditions supercritiques et une zone inférieure en conditions souscritiques. Le déchet à traiter et l'oxydant sont injectés dans la zone supérieure, siège de la réaction d'oxydation. Les sels inorganiques précipitent et tombent par gravité dans la zone inférieure où ils sont resolubilisés et évacués. Le mélange réactionnel quitte le réacteur en partie haute.

Plusieurs variantes ont fait l'objet du dépôt de brevets sur la base de ce concept. Un film d'eau ($T \approx 300^{\circ}\text{C}$) peut ruisseler sur la paroi du réacteur pour la protéger de la corrosion et de l'encrassement (sels collants) [81]. De même, un système de pales mécaniques peut racler la paroi du réacteur [82].

Des équipes de recherche ont travaillé sur la protection de la paroi du réacteur contre la corrosion, en particulier sur la mise en œuvre d'un revêtement céramique sur les parois internes du réacteur par dépôt plasma de zircon stabilisée à l'yttrium [83]. Dans le

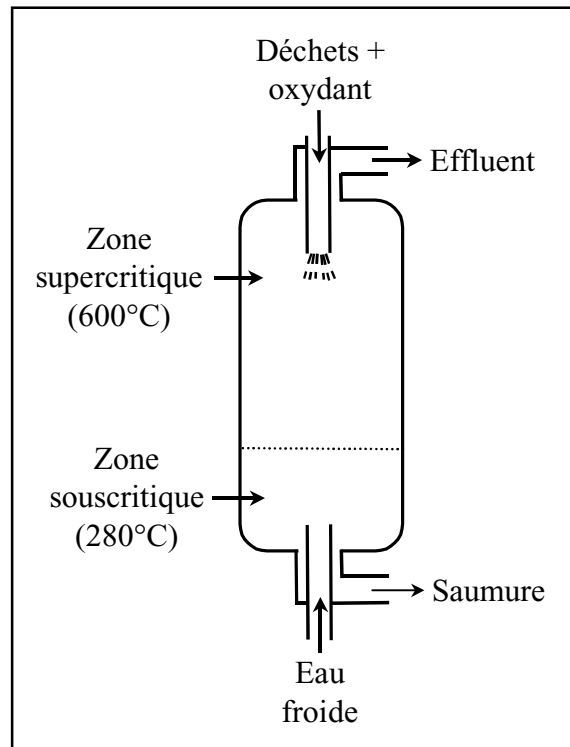


Figure I-14. Réacteur Modar

cadre du développement d'unités de traitement hydrothermal pour le département de la défense aux Etats-Unis, la société General Atomics a proposé sur la base du réacteur Modar, un concept de réacteur réservoir à courant descendant [84] protégé de la corrosion par un chemisage en titane et équipé d'un dispositif d'élimination des sels. Des tests ont été réalisés avec succès sur des solutions contenant des concentrations en sel jusqu'à 20% en masse, des boues de station d'épuration municipales jusqu'à 10,7% en masse de solides et des boues industrielles contenant jusqu'à 27% en masse de solides [85]. La protection contre la corrosion du réacteur par un chemisage titane a été validée à l'ICMCB avec un réacteur réservoir dans des conditions sous et supercritiques [41].

D'autres solutions originales ont aussi été brevetées. Par exemple, la société Abiti-Price a développé un réacteur réservoir avec une seule zone supercritique dans laquelle l'élimination des particules solides est réalisée par adhésion sur une surface mobile [86]. La surface mobile peut être constituée par un lit de particules inertes ou catalytiques qui traversent le réacteur.

En définitive, le réacteur Modar permet une gestion judicieuse de l'exothermie de la réaction et de la précipitation des sels. A l'échelle industrielle, ce concept de réacteur devient une référence à partir des améliorations apportées par General Atomics et notamment la protection du réacteur contre la corrosion par un chemisage en titane. Outre le réacteur Modar, un autre concept de réacteur a été développé à partir de la géométrie réservoir : le réacteur à double enveloppe.

Le réacteur à double enveloppe a été conçu pour découpler les effets de la pression, de la température et des espèces chimiques du mélange réactionnel sur les matériaux et ainsi s'affranchir des problèmes de corrosion des matériaux de construction du réacteur.

La figure I-15 schématise le réacteur à double enveloppe développé à l'université de Valladolid [87]. Ce réacteur permet d'isoler les effets de la pression et de la température tout en étant énergétiquement autogène (pouvoir calorifique du déchet supérieur ou égal à 3500 kJ.kg^{-1}) [88]. Ceci est atteint en maintenant une température d'environ 400°C dans la double enveloppe par circulation du

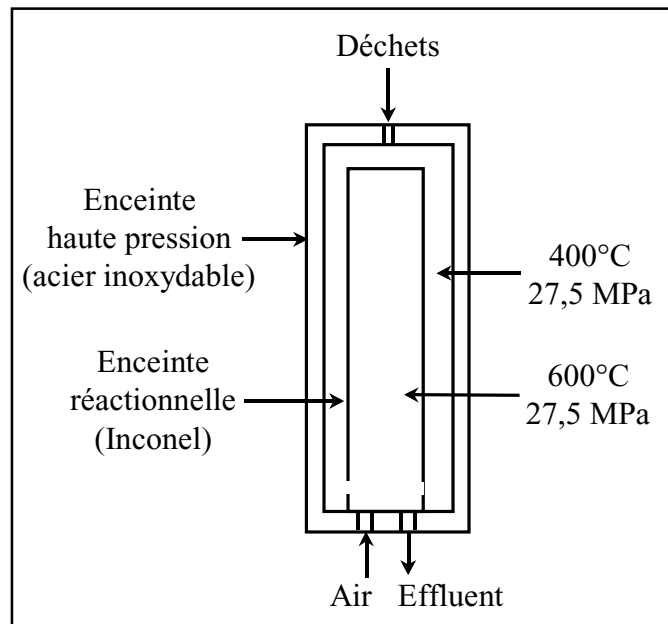


Figure I-15. Réacteur à double enveloppe

flux d'alimentation du déchet à traiter. Puis, les réactifs se mélangent et la réaction s'initie dans l'enceinte réactionnelle où la température atteint 600°C . Cette enceinte réactionnelle est construite en Inconel (faible épaisseur de paroi car en équipression) et peut être garnie par un lit de billes d'alumine pour améliorer les performances du réacteur. Quant à l'enceinte haute pression, elle est réalisée en acier inoxydable.

D'autres réacteurs ont été proposés sur le même principe [89]. Par exemple, le réacteur SUWOX, développé au Forschungszentrum de Karlsruhe, est composé de trois parties fonctionnelles [90] :

- une enceinte haute pression équipée d'une couverture chauffante,
- un flux annulaire inerte servant de milieu coupleur pour la pression et la température entre l'enceinte extérieure haute pression et l'enceinte réactionnelle interne,
- une enceinte réactionnelle résistante à la corrosion (en alumine par exemple) pour confiner les réactifs et les produits de réaction.

Ce concept de réacteur à double enveloppe est performant pour lutter contre la corrosion des matériaux de construction du réacteur. En effet, même dans le cas d'un déchet aqueux extrêmement corrosif, l'enceinte réactionnelle peut être considérée comme du consommable. De

plus, le réacteur à double enveloppe est adapté pour optimiser le fonctionnement thermique du réacteur. Les performances du réacteur à double enveloppe sont complémentaires aux performances du réacteur Modar, conçu à la base, pour gérer le problème de précipitation des sels et de transport des particules solides.

C'est pourquoi les Japonais d'Organo Corporation ont construit une installation pilote de 100 kg.h^{-1} avec un

réacteur hybride à partir des concepts Modar et à double enveloppe (figure I-16) [91]. Il est constitué d'une cartouche consommable en Inconel 625 ou Hastelloy C-276 dans laquelle se produit la réaction selon la configuration du réacteur Modar. Cette cartouche est entourée par une enceinte haute pression comme dans un réacteur à double enveloppe. De même, un

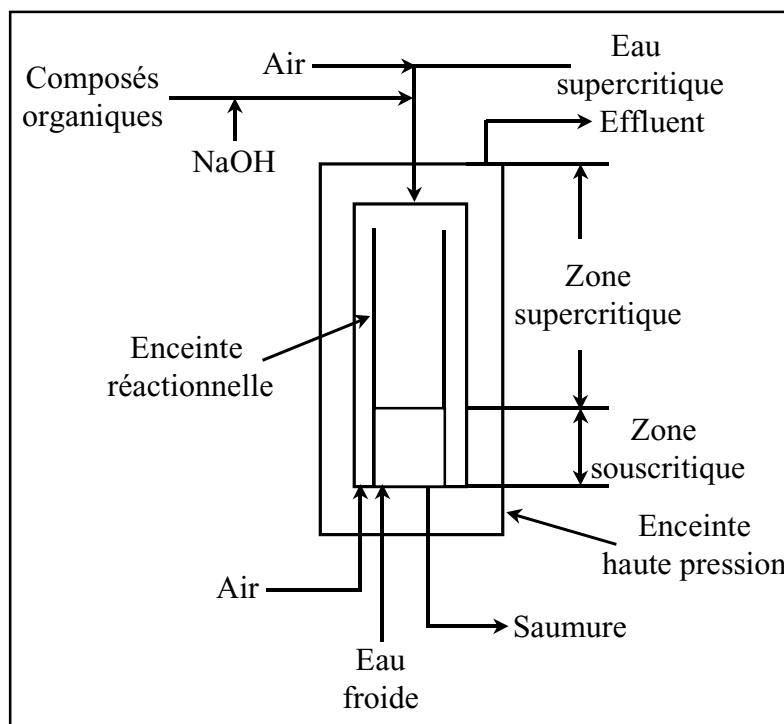


Figure I-16. Réacteur développé par Organo Corp.

brevet américain combine les avantages des réacteurs Modar et à double enveloppe tout en gérant l'exothermie de la réaction par une injection contrôlée de l'oxydant [92].

Depuis l'apparition du procédé HOTSsc au début des années 1980, les développements les plus importants ont été réalisés au niveau du réacteur, les objectifs étant de contrôler l'exothermicité de la réaction d'oxydation et d'assurer un fonctionnement autogène du réacteur d'un point de vue thermique, de lutter contre les problèmes de corrosion des matériaux de construction et de gérer le transport des particules solides, en particulier les sels inorganiques insolubles dans des conditions supercritiques.

Deux grandes familles de réacteurs existent aujourd'hui : les réacteurs tubulaires et les réacteurs réservoirs. Comme nous l'avons explicité, le réacteur tubulaire reste le réacteur le plus performant pour le traitement de déchets aqueux avec une faible charge minérale et une faible concentration en espèces corrosives. Pour le traitement des autres déchets aqueux, un ensemble de réacteurs réservoirs, basés sur les concepts des réacteurs Modar et/ou à double enveloppe,

peut être utilisé. Ces concepts de réacteur, décrits ci-dessus, sont pour la plupart commercialisés (cf paragraphe suivant).

Il existe encore un autre type de réacteur HOTSsc dont la particularité réside dans l'utilisation d'une flamme pour oxyder la matière organique dans l'eau supercritique ; il s'agit du réacteur à brûleur hydrothermal [93]. La flamme est généralement générée à partir d'un mélange oxygène-méthane ; la paroi du réacteur est refroidie par l'injection d'une quantité d'eau importante.

En définitive, il n'existe encore pas de solution universelle au niveau de la technologie des réacteurs HOTSsc. Au travers des différentes études réalisées sur la corrosion des matériaux en milieu hydrothermal (paragraphe III – 2.1), le titane apparaît comme le matériau adéquat pour la construction des échangeurs de chaleur et le chemisage des réacteurs.

L'essentiel des procédés HOTS a été développé pour des conditions de pression-température supercritiques (procédés HOTSsc). Par contre, il existe un autre domaine P-T (figure I-1), pour des températures souscritiques, où la quantité d'oxygène nécessaire pour abattre la charge organique (concentration de 5-10% en masse) est soluble [20]. Ce domaine concerne les procédés **HOTSs** (procédés hydrothermaux d'oxydation dont l'oxydant est totalement soluble pour des températures souscritiques). Les abattements de DCO varient entre 80 et 95% pour des temps de réaction de quelques minutes (1 à 10 min). Un brevet américain revendique ce principe avec un réacteur tubulaire et des temps de séjour inférieurs à 5 min [94]. Par exemple, l'efficacité de la destruction atteint 87,4% pour des eaux résiduaires chargées en composés phénoliques avec 3% de boues solides (300°C, 27,6 MPa et 4 min de temps de réaction). Les sous-produits de réaction sont principalement des molécules réfractaires comme notamment l'acide acétique ou encore l'ammoniaque.

Pour améliorer la réactivité dans ce domaine de pression et de température, un brevet Japonais préconise l'emploi de catalyseurs [95]. La réactivité peut aussi être accrue par l'utilisation d'oxydants plus puissants que l'oxygène. Des études ont été conduites avec le peroxyde d'hydrogène, le permanganate de potassium ou encore le persulfate de potassium [96, 97, 98]. La destruction d'une solution sucrée (glucose) atteint 95% à 320°C, 25 MPa et 45s de temps de réaction avec le peroxyde d'hydrogène en excès de 65% par rapport à la stœchiométrie. Nous avons proposé une solution en couplant le traitement hydrothermal réalisé dans des conditions souscritiques homogènes (HOTSs) au traitement biologique [99]. Ce couplage permet la valorisation de la matière organique résiduelle issue du traitement hydrothermal (principalement de l'acide acétique) par la production d'acides aminés à haute valeur ajoutée telle la lysine (additif alimentaire animal) par des micro-organismes.

Malgré cette limitation au niveau de la réactivité chimique, les procédés HOTSs disposent de grandes potentialités. La diminution de la température par rapport au procédé HOTSsc permet de s'affranchir des limitations précédemment décrites. D'une part, la majorité des sels restent solubles (excepté la formation de calcaire) ce qui facilite le dessin du réacteur. D'autre part, il existe des matériaux, tel le titane, qui peuvent résister à la corrosion en milieu hydrothermal pour des températures inférieures à 300°C. De même, l'abaissement de la température de fonctionnement du réacteur entraîne un abaissement du point de fonctionnement de l'échangeur de chaleur.

Ainsi, le domaine de pression-température relatif aux procédés HOTSs est potentiellement intéressant pour conduire l'oxydation de la matière organique.

Après avoir décrit en détail le procédé HOTSsc (principe, performances et limites) et présenté les potentialités du procédé HOTSs, nous allons terminer ce paragraphe par une présentation des domaines d'application des procédés HOTS.

III – 4. Application et état de développement des procédés HOTS

Positionné sur le marché du traitement thermique des déchets, les procédés HOTS apportent une solution innovante pour l'élimination et/ou la valorisation d'un nombre important de déchets aqueux. Initialement, le procédé HOTS s'est développé pour le traitement de déchets aqueux dont la charge organique est comprise entre 1 et 20% en masse, c'est-à-dire dans une gamme de concentration où le procédé est thermiquement autogène. Cependant, d'une façon générale, le procédé HOTS permet de traiter des déchets dans lesquels la charge organique varie entre 0 et 100%. En effet, à partir du mélange de déchets concentrés avec des solutions plus diluées souvent disponibles sur le même site, il est possible d'ajuster le pouvoir calorifique du déchet.

Pour les déchets aqueux très dilués (concentration en organique inférieure à 1% en masse), les procédés d'adsorption sur charbon actif ou de traitement biologique sont généralement retenus. Les limitations sont liées à la régénération de l'adsorbant dans le cas du procédé d'adsorption sur charbon actif (coûts proportionnels à la charge organique) et à l'intoxication des microorganismes (déchets toxiques et/ou trop concentrés en matière organique (concentration supérieure à 1% en masse)) et à la production de boues dans le cas du traitement biologique.

D'un autre côté, l'incinération est rentable économiquement pour le traitement de déchets aqueux dont la charge organique est supérieure à 25% en masse (combustion auto-entretenu).

Pour des concentrations inférieures, l'apport d'un carburant ou une étape de déshydratation sont nécessaires. A ceci s'ajoute la réglementation qui, aujourd'hui, est de plus en plus draconienne, en particulier en ce qui concerne le traitement des fumées (mise en œuvre d'équipements très coûteux).

Dans ces conditions, le procédé HOTS possède des avantages incontestables d'un point de vue économique et pratique sur les procédés présentés ci-dessus pour le traitement de déchets aqueux avec une concentration en matière organique comprise entre 1 et 20% en masse. Par rapport au procédé HOPS, positionné sur le même créneau, le procédé HOTS offre de meilleures performances en proposant une dégradation complète de la charge polluante en produits inertes ne nécessitant pas de post-traitement.

III – 4.1. Domaines d'application du procédé HOTS

Depuis le début des années 1980, des travaux de recherche et développement sont conduits pour tester l'efficacité de la technologie HOTS pour la destruction de nombreux composés modèles organiques et inorganiques. Ces tests ont été réalisés à l'échelle laboratoire et/ou à l'échelle pilote. Une liste de quelques molécules étudiées est présentée en Annexe 3 [24, 25].

De même, les potentialités du procédé HOTS ont été validées sur de nombreux déchets aqueux réels. Les principaux déchets traités par ces procédés sont les suivants [9] :

- boues municipales et industrielles (industrie chimique et papetière,...),
- déchets aqueux industriels (liquides organiques dilués ou concentrés, déchets toxiques, solides organiques,...),
- déchets militaires et nucléaires mixtes (explosifs, agents chimiques, propergols,...).

III – 4.1.1. Boues urbaines et industrielles

Les boues urbaines résultent du traitement des eaux usées d'origine domestique (stations d'épuration urbaines) ; elles possèdent généralement une teneur en matière volatile élevée (70% du taux de matière sèche) [100].

Liée à l'amélioration de la qualité requise pour l'eau avant le rejet en milieu naturel, la quantité de boues produites ne cesse d'augmenter. Le problème d'élimination des boues urbaines se pose principalement au Japon et en Europe. Aux Etats-Unis, la voie de l'épandage reste privilégiée.

Des essais de traitement des boues urbaines avec le procédé HOTS ont montré que l'efficacité de la destruction est totale (>99,99%) pour les conditions optimales de traitement [24,

85, 101, 102]. La charge azotée est aussi détruite et transformée en azote gazeux. A 460°C et 25 MPa, pour une boue à 4,02% de siccité, un abattement de la DCO de 97% est atteint en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Jusqu'à présent, les essais de destruction des boues urbaines étaient principalement réalisés avec le procédé HOPS. Le marché du traitement des boues constituant un enjeu considérable, les études R&D s'intensifient sur le procédé HOTS. Une première unité de capacité 1,2 m³.h⁻¹ est en construction au Japon pour traiter des boues urbaines. Cette installation est construite par la société Shinko Pantec sous licence de la société Chematur Engineering.

Quant aux boues industrielles, elles résultent du traitement des eaux usées et leurs caractéristiques sont liées à la nature des activités industrielles concernées. Pour plusieurs types de boues (raffinerie, papeterie et chimie), Eco Waste Technologies annonce des abattements de la DCO ou du COT (Carbone Organique Total) supérieurs à 99,9% et un abattement du taux de MES (Matières En Suspension) entre 50 et 70% sachant que la partie restante correspond à la partie minérale [102].

Les boues générées par l'industrie papetière ont été les plus étudiées : boues produites lors de la fabrication de la pâte à papier ou du papier lui-même, boues de désencrage issues du recyclage du papier,... Sur des boues d'une usine de fabrication de la pâte à papier (70% de matière organique et 30% de composés minéraux), un abattement du COT supérieur à 99% (600°C, 25,5 MPa, 100 à 600 s de temps de séjour dans le réacteur) a été obtenu [103]. Des résultats analogues ont été publiés au Forschungszentrum de Karlsruhe et à l'université du Texas [9, 24].

Concernant le traitement des boues de désencrage, les conditions optimales de traitement permettent une destruction complète de la charge organique [104, 105]. Le fonctionnement du procédé a été validé en présence de la charge minérale sur un réacteur de type tubulaire.

En définitive, le procédé HOTS apporte une solution intéressante aux problèmes d'élimination des boues.

III – 4.1.2. Déchets aqueux industriels

Du fait de la diversité et de la dispersion géographique des déchets aqueux industriels, le procédé HOTS, très flexible, peut être implanté sur site et sa capacité ajustée.

La première installation industrielle HOTSsc est opérationnelle depuis 1994 pour le traitement d'un déchet aqueux industriel contenant des alcools à longue chaîne, des glycols et des amines [98]. Cette unité, construite par EWT, est implantée à Austin pour Hunstman Corporation (unité d'une capacité de 1100 kg.h⁻¹, réacteur tubulaire de 200 mètres de longueur). Les abattements du

COT et de l'azote organique sont respectivement supérieurs à 99,988 et 99,929% ($25 \leq P \leq 28$ MPa, $540 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$).

De nombreuses installations pilotes ont été construites pour valider les potentialités du procédé HOTS sur la destruction de déchets industriels.

Le tableau I-4 résume une partie des résultats obtenus sur des déchets aqueux industriels traités par les procédés HOTS [9, 24, 41, 104, 107, 108, 109, 110, 111].

Tableau I-4. Efficacité de la destruction de déchets aqueux industriels réels

Déchets aqueux industriels	Efficacité de la destruction en %
Déchets de brasserie	>99,99
Solutions de nettoyage dans l'industrie électronique	>99,9
Huiles de coupe de l'industrie mécanique	99
Lixiviats	96,5-99,8
Déchets de l'industrie pharmaceutique	<99,997
Déchets de l'industrie chimique*	85-99,99
Polymères	99,95-99,92

*Déchets de l'industrie chimique = 2, 4 – dichlorophénol, pentachlorophénol, acide 2, 4 – dichlorophenoxyacetic, pyridine, acide acétique,...

La littérature concernant les essais réalisés sur des déchets aqueux industriels est abondante. Le procédé HOTS permet de détruire complètement tout type de charge organique dans les conditions optimales de fonctionnement ; la bonne marche du procédé est liée à un choix judicieux du réacteur pour gérer la corrosion et/ou le transport des particules solides en fonction des caractéristiques du déchet initial.

III – 4.1.3. Déchets militaires et nucléaires

Les études concernant la destruction des déchets aqueux militaires sont principalement menées aux Etats-Unis et motivées par les départements de l'énergie et de la défense. Les déchets militaires représentent les matériaux énergétiques et les armes chimiques (gaz sarin par exemple). Comme pour les déchets industriels, les efficacités de traitement sont supérieures à 99,99%.

General Atomics a construit deux installations de 200 kg.h^{-1} et 100 kg.h^{-1} sur la base du concept du réacteur chemisé titane (650°C , 25 MPa) pour détruire des armes chimiques et des propergols solides [112, 113]. De même, ils ont développé pour l'US Navy une unité en plusieurs modules

pour traiter tous types de déchets (ensemble des déchets générés sur un porte avion : déchets métaboliques humains, peinture, solvants dégraissants, adhésifs, huiles, solvants organiques halogénés,...) [85, 114, 115]. De même, Foster Wheeler Development Corporation travaille sur une unité de 350 kg.h^{-1} équipée d'un réacteur tubulaire à paroi poreuse (550°C , 27 MPa) pour détruire des déchets pyrotechniques [115, 116] ; un projet de construction d'une unité similaire de 3500 kg.h^{-1} est en cours.

Pour le traitement des déchets constitués de combustibles radioactifs, des tests sont conduits au laboratoire national de Los Alamos, équipé d'une installation pilote en boîte à gants [117]. La matière organique est complètement détruite (99,9%) et les éléments radioactifs, insolubles pour la majorité, sont séparés par filtration.

Ainsi, les procédé HOTS permettent de traiter avec succès un grand nombre de déchets aqueux, allant des boues de station d'épuration urbaines aux déchets militaires en passant par les déchets industriels spéciaux.

III – 4.2. Etat de développement du procédé HOTS

Une liste non exhaustive des sociétés commercialisant le procédé HOTS et plus particulièrement le procédé HOTSsc est rassemblée dans le tableau I-5. Ces sociétés ont également été présentées sur la figure I-1.

Tableau I-5. Promoteurs de la technologie HOTS

Continent	Constructeurs	Technologie
Europe	Chematur Engineering (Licence Eco Waste Technologies)	Réacteur tubulaire à multi-injection
Etats-Unis	General Atomics (Licences Modar et Modec) Foster Wheeler Corp./ Aerojet General Corp.	Réacteur tubulaire chemisé titane Réacteur réservoir chemisé titane avec dispositif d'élimination des particules solides Réacteur à paroi poreuse (à palettes ou à pores)
Asie (Japon)	Organo Corp. (Licence General Atomics) Hitachi and NGK (Licence General Atomics) Shinko Pantec Corp. (Licence Chematur Engineering) Kobe Steel	Réacteur tubulaire Réacteur Modar à double enveloppe Réacteur tubulaire Réacteur tubulaire Réacteur tubulaire

Pour finir la présentation du procédé HOTS, il est indispensable d'aborder l'aspect économique de la technologie. Il faut distinguer les coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé. Les coûts d'investissement dépendent de plusieurs facteurs : capacité de traitement, abattements désirés, technologie du réacteur, génie civil,... Quant aux coûts de fonctionnement, ils sont principalement relatifs à la main d'œuvre, à l'oxydant et à l'énergie nécessaire pour comprimer les flux d'alimentation (solution à traiter et oxydant). A partir des différentes estimations proposées par Eco Waste Technologies (EWT) [102], Modar INC. [118] pour le procédé HOTS et Zimpro INC. [118], Ciba-Geigy [119], OTV [120] et Degremont [121] pour le procédé HOPS, il est possible de proposer une simulation financière pour le procédé HOTSsc :

Hypothèses :

Capacité de l'installation : $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Déchet aqueux tel que : $50 \leq \text{DCO} \leq 100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

Oxydant : oxygène liquide

Coût d'investissement : $\cong 17 \text{ MF}$ (amortissement sur 10 ans $\rightarrow 240 \text{ F/m}^3$)

Coût de fonctionnement : $\approx 300-500 \text{ F/m}^3$.

Les coûts de traitement du procédé HOTS sont favorablement comparables à ceux de l'incinération pour des déchets de même pouvoir calorifique. Le tableau I-6 résume les résultats d'une étude publiée par EWT sur la comparaison entre les coûts du procédé d'incinération et les coûts du procédé HOTS pour un déchet qui est adapté pour le procédé HOTS [122].

Tableau I-6. Comparaison des coûts d'investissement et d'exploitation de l'incinération avec le procédé HOTS

Procédé	Coût d'investissement en Million d'Euros*	Coût d'exploitation annuel en Million d'Euros
Incineration (Incinerateur existant) (1000 t de MS/an)	1,182 lié aux équipements de lavage des fumées	1,182
HOTSsc (1 m ³ .h ⁻¹)	2,463	0,444
Récupération de la différence d'investissement sur deux ans		
Incineration (nouvel incinerateur) (10000 t de MS/an)	5,911**	3,743
HOTSsc (7,5 m ³ .h ⁻¹)	6,602	2,463
Récupération de la différence d'investissement sur quatre mois		

*1 dollar US = 0,92 euro (taux de change du 27/05/00)

**Système de traitement des fumées à trois étages pour répondre à la législation

La comparaison des coûts d'exploitation des deux procédés fait apparaître une différence importante liée à l'ajout d'une quantité de carburant dans le cas de l'incinération alors que le procédé HOTS est thermiquement autogène. Les mêmes conclusions ont été publiées au cours d'une étude réalisée sur les boues de papeterie [123].

Dans ces conditions, le surcoût d'investissement du procédé HOTS par rapport à l'incinération est rapidement compensé par les gains réalisés en exploitation. Cette période est généralement inférieure à deux ans.

Ainsi, dans la gamme de concentration en matière organique où le procédé HOTS est thermiquement autogène, le traitement par oxydation dans l'eau supercritique apporte une solution économiquement et écologiquement plus avantageuse que l'incinération.

III – 5. Conclusion

Le procédé HOTSsc transforme complètement et rapidement les composés organiques en sous-produits de réaction inertes (H_2O , CO_2 , N_2 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ,...) sans formation de NO_x , SO_x ou autres molécules issues d'une combustion incomplète. Ces performances s'expliquent par des températures élevées et les propriétés spécifiques de l'eau supercritique (solubilité des composés organiques et de l'oxygène, grande diffusivité des espèces). De plus, la réaction d'oxydation étant exothermique, le fonctionnement du réacteur devient thermiquement autogène lorsque la DCO du déchet à traiter est supérieure ou égale à 50 g.l^{-1} .

Par contre, dans ces conditions de pression et de température, certains matériaux de construction se corrodent et la précipitation des sels inorganiques peut générer des problèmes de fonctionnement du réacteur et des échangeurs de chaleur. Par conséquent, nous avons analysé la résistance à la corrosion des matériaux de construction potentiels en fonction des conditions opératoires et de la nature du déchet à traiter. De même, une description détaillée du processus de précipitation des sels inorganiques a été réalisée pour mieux appréhender de nouvelles solutions.

Pour s'affranchir de ces freins technologiques, deux grandes familles de réacteurs ont été développées : les réacteurs tubulaires et les réacteurs réservoirs. Comme nous l'avons explicité, le réacteur tubulaire reste le réacteur le plus performant pour le traitement de déchets aqueux avec une faible charge minérale et une faible concentration en espèces corrosives. Pour le traitement des autres déchets aqueux, un ensemble de réacteurs réservoirs, basé sur les concepts des réacteurs Modar et/ou à double enveloppe, peut être utilisé.

A partir des efforts réalisés en R&D, le procédé HOTS est aujourd'hui présent sur le marché des déchets aqueux dont la concentration en matière organique est comprise entre 1 et 20% en masse. La nature des déchets traités est variable : boues municipales et industrielles, déchets aqueux industriels, militaires, nucléaires mixtes,...

Enfin, dans la gamme de concentration où le procédé HOTS est thermiquement autogène, l'oxydation dans l'eau supercritique apporte une solution économiquement et écologiquement plus avantageuse que l'incinération.

IV - Conclusion

A partir de cet état des lieux des procédés d'oxydation hydrothermale, plus particulièrement des procédés HOTS, nous avons évalué deux principaux axes de recherche :

- un premier, orienté vers la détermination de données concernant les caractéristiques de la réaction d'oxydation hydrothermale pour soutenir le développement d'outils de simulation (dimensionnement et optimisation des conditions de fonctionnement des installations HOTS),

- un second, dirigé vers le développement de nouvelles solutions technologiques, économiquement viables, permettant de pallier les problèmes de corrosion et de précipitation des sels dans les installations HOTSsc. Pour cette deuxième partie, nous nous intéresserons tout particulièrement aux procédés HOTSs dont les potentialités sont importantes.

Chapitre II

Dispositif expérimental.

Techniques et procédures d'analyses.

Présentation des nouveaux concepts

de réacteurs.

I - Introduction

L'un des principaux objectifs de ce travail de thèse a consisté à développer de nouveaux concepts de réacteurs : réacteur de mesure de la chaleur libérée par la réaction d'oxydation hydrothermale et réacteurs mettant en œuvre des solutions technologiques innovantes pour s'affranchir des problèmes de corrosion et de précipitation des sels rencontrés dans les installations HOTSsc.

Le développement de ces réacteurs a été réalisé à partir du pilote continu de traitement hydrothermal de l'ICMCB.

Après avoir décrit le pilote développé à l'ICMCB, nous exposerons les techniques d'analyses et les procédures utilisées pour caractériser les solutions aqueuses, avant et après traitement hydrothermal. Puis, nous présenterons les réacteurs que nous avons développés : le réacteur tubulaire isolé, le réacteur sonochimique et le réacteur électrochimique.

II – Pilote de traitement hydrothermal de l'ICMCB

Le pilote développé à l'ICMCB est une installation continue d'une capacité de traitement de $3,3 \text{ kg.h}^{-1}$ de déchets aqueux jusqu'à des pressions de 50 MPa et des températures de 600°C . La figure II-1 présente un schéma de cette unité pilote.

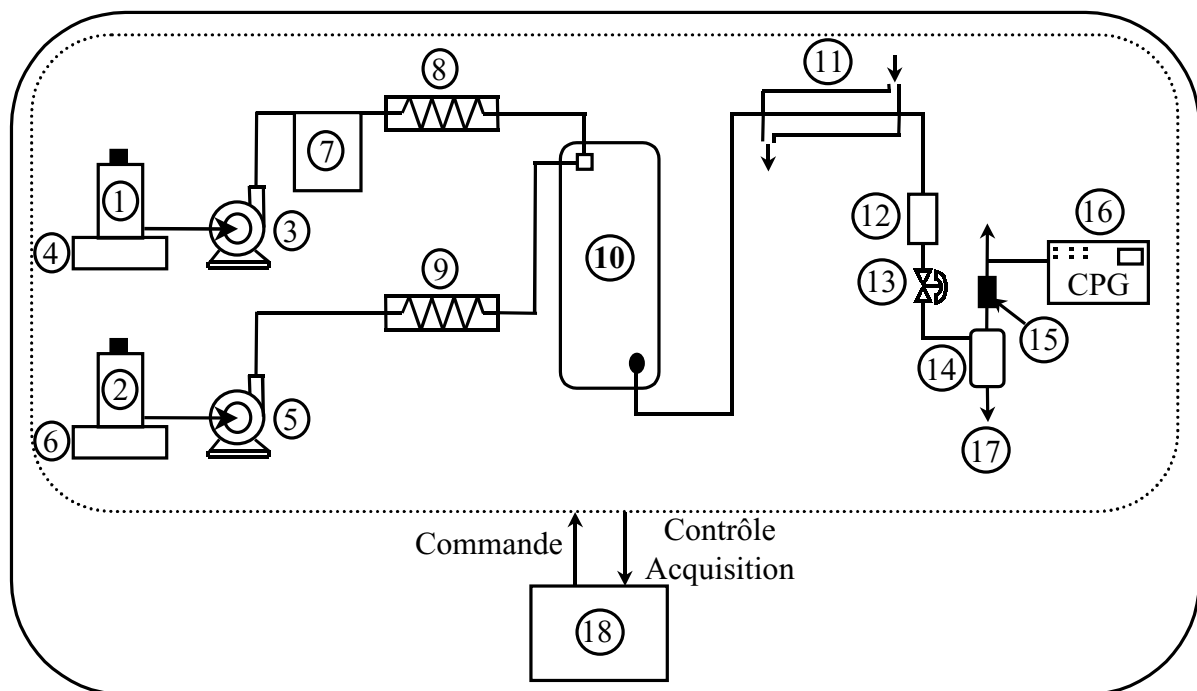


Figure II-1. Pilote de traitement hydrothermal de l'ICMCB

De la même façon que l'unité industrielle HOTS décrite au paragraphe III – 1.3 du chapitre I, notre installation pilote à l'échelle laboratoire est caractérisée par cinq étapes majeures :

- *Alimentation en déchet aqueux et en oxydant* : les solutions sont préparées dans un réservoir de stockage de 10 litres ((1) pour le déchet à traiter et (2) pour la solution oxydante). Le choix d'un oxydant liquide a été effectué pour des raisons de commodité à l'échelle du laboratoire. Nous avons principalement utilisé H_2O_2 en solution aqueuse comme solution oxydante.

Le déchet aqueux est injecté par une pompe doseuse haute pression LEWA (3). Elle est dimensionnée pour un débit de 2,8 litres par heure à une pression de service maximale de 50 MPa. Le servomoteur est électrique ; un variateur de fréquence relié à une sortie analogique permet de réguler la cadence de la pompe et ainsi le débit. Une balance Sartorius IC16000S (4) permet de suivre la masse de déchets injectée. Elle est gérée par le logiciel d'instrumentation du pilote qui affiche le débit massique en temps réel.

De la même manière, la solution oxydante (2) est injectée par une pompe doseuse LEWA (5) de capacité maximale 0,5 litre par heure à 50 MPa. Le débit massique d'oxydant est régulé, comme pour celui du déchet, à partir d'une deuxième balance (6) et du logiciel d'instrumentation.

Le pilote est aussi équipé d'un dispositif d'injection de liquides chargés en particules solides (7). Ce système est décrit en détail dans la thèse de P. Beslin [96].

- *Préchauffage du flux d'alimentation* : le préchauffeur disposé sur la ligne d'alimentation du déchet (8) permet d'amener le fluide à la température désirée à l'entrée du réacteur. Le préchauffeur positionné sur la ligne d'alimentation de la solution oxydante (9) est utilisé uniquement pour décomposer au préalable le peroxyde d'hydrogène en oxygène pour réaliser la réaction d'oxydation avec de l'oxygène.

Ces préchauffeurs sont constitués par l'enroulement d'un tube en acier inoxydable 316 de diamètre intérieur 5,2 mm (50 MPa à température ambiante et 45 MPa à 400°C) sur un bloc cylindrique en aluminium équipé de cartouches chauffantes. Le tube inox est couvert de filaments chauffants et l'ensemble est calorifugé. Les puissances maximales de chauffe sont de l'ordre de 1,5 kW. Les préchauffeurs sont régulés en température à l'aide de thermocouples, d'un circuit de puissance et d'un automate de régulation PID (Proportionnel Intégral Dérivé) piloté par le logiciel d'instrumentation.

- *Réaction au niveau du réacteur* : les lignes d'alimentation du déchet et de la solution oxydante se rejoignent à l'entrée du réacteur (10). Les réacteurs développés sont décrits

ultérieurement. Au niveau de l'installation, l'espace réservé au réacteur est important ; la connexion de différents types de réacteurs est possible.

Remarque : de la sortie des pompes haute pression à l'entrée du réacteur, les tubes (diamètre intérieur 5,2 mm) sont en acier inox 316 et sont dimensionnés pour une pression de service de 50 MPa à température ambiante.

- *Refroidissement de l'effluent traité* : à la sortie du réacteur, l'effluent traverse un refroidisseur (11) du type échangeur de chaleur à contre-courant. Il est constitué d'un tube en titane haute pression T40 de diamètre intérieur 2,4 mm et de longueur 80 cm dans lequel l'effluent circule. Ce tube est à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en cuivre dans laquelle circule à contre-courant de l'eau thermostatée à 15°C en entrée. L'eau réfrigérée est alimentée par l'échangeur secondaire de la centrale à eau réfrigérée du laboratoire qui a une puissance frigorifique de 6 kW. De la sortie du réacteur à la sortie du refroidisseur, les tubes sont en titane T40 de diamètre intérieur 2,4 mm.

Un filtre (12) est placé à la sortie du refroidisseur pour protéger le système de détente d'éventuelles particules solides.

- *Détente et séparation des phases* : après le refroidisseur, l'effluent est détendu rapidement de la pression de travail à la pression atmosphérique par l'intermédiaire d'un déverseur manuel Tescom (13). Ensuite, le fluide entre dans un séparateur gaz-liquide (14). C'est une enceinte en verre de 0,5 l, équipée d'une sortie gaz dans sa partie supérieure et d'une sortie liquide dans sa partie inférieure. La régulation du niveau de liquide est manuelle. Le séparateur gaz-liquide est l'organe d'échantillonnage des phases gazeuse et liquide. A la sortie du séparateur, les gaz formés traversent un débit-mètre massique (15) (Brooks 5850 TR/0-10 Nl.h⁻¹) et balaient la boucle d'injection de la chromatographie (16) en continu avant de sortir à l'évent. Avant toute injection chromatographique, le séparateur est purgé de son air ; les sorties gaz et liquide sont fermées. L'injection est réalisée pour une surpression relative de 1,2 bar en accord avec la procédure d'étalonnage de l'appareil.

Le liquide est évacué du séparateur manuellement (17) et conditionné dans des flacons en verre.

Cette installation pilote, hautement instrumentée, est gérée à partir du logiciel de contrôle-commande de procédé Labview proposé par National Instruments (18). Couplé à des cartes d'entrée/sortie ou des cartes de communication, Labview permet de commander, de contrôler, d'enregistrer et de traiter les principaux paramètres du procédé : débit des flux d'alimentation, pression dans l'installation et température des différents organes (préchauffeurs,

réacteur et refroidisseur). Le poste de pilotage est isolé et permet de superviser l'installation en toute sécurité.

III – Procédures d'analyses des phases gazeuse et liquide

La partie analytique se trouve à la base de toute interprétation scientifique. En fonction de l'expérience réalisée et des objectifs recherchés, nous avons mis en œuvre les techniques analytiques nécessaires. Toutes les techniques utilisées et leurs applications sont brièvement répertoriées dans cette partie et décrites plus en détail en Annexes.

III – 1. Analyse de la phase gazeuse

La phase gazeuse est analysée en ligne à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse (CPG). L'appareil utilisé est de marque Varian (type GC Star 3600 CX). Le gaz issu de la réaction d'oxydation ou des bouteilles d'étalonnage balaie en continu deux boucles d'injection de volume identique (250 μ l). L'injection est réalisée grâce à une vanne pneumatique automatisée à dix voies. L'échantillon gazeux est ainsi simultanément envoyé sur deux systèmes de colonnes et analysé en parallèle sur deux voies d'analyse dotées l'une d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD : sensibilité de 50 ppm) et l'autre d'un détecteur à ionisation de flamme (FID : sensibilité de quelques ppm).

Les procédures développées permettent une analyse quantitative des gaz suivants : H₂, O₂, N₂, CO₂, CO et CH₄. Les hydrocarbures en C₂ et C₃ peuvent également être dosés. La marge d'erreur sur les résultats des gaz analysés en CPG varie de 2 à 5% selon le type de gaz et la gamme mesurée.

L'Annexe 4 présente plus en détail les caractéristiques et le fonctionnement du chromatographe ainsi que les procédures d'analyse disponibles.

Un logiciel permet le contrôle de la CPG, l'acquisition et le traitement des chromatogrammes obtenus après l'analyse du gaz.

III – 2. Analyse de la phase liquide

Les analyses de la phase liquide ont été réalisées pour la plupart au laboratoire de la société l'Electrolyse. Toutes les techniques utilisées et leurs applications sont répertoriées dans ce paragraphe.

III – 2.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO caractérise la teneur en matière organique de la phase liquide et constitue un paramètre de référence pour les normes de rejets liquides en milieu naturel. La mesure de la DCO consiste en une réaction à chaud par un mélange d'acides connu en présence d'un oxydant puissant, le bichromate de potassium. Les composés organiques oxydables réduisent l'ion Cr^{6+} du bichromate en Cr^{3+} . La quantité de bichromate restante ou la quantité de chrome trivalent produite est mesurée par un spectromètre UV-visible DR-2000 (méthode HACH). L'incertitude relative sur la mesure de la DCO est de l'ordre de $\pm 5\%$. La procédure d'analyses est présentée dans l'Annexe 5.

III – 2.2. Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC)

L'HPIC a été utilisée pour mesurer la concentration en acide acétique ainsi que pour réaliser un dosage des anions présents dans certaines solutions (NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). La société l'Electrolyse est dotée d'un appareil Dionex DX 120. La détection est assurée par conductimétrie. La précision de la mesure est évaluée à $\pm 3\%$. La procédure d'analyse suivie est décrite dans l'Annexe 5.

III – 2.3. Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

Les analyses en HPLC ont été réalisées au laboratoire de bioorganique et biotechnologies de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris. Elles ont permis l'identification et la quantification des sous-produits d'oxydation en phase liquide lors de l'étude de l'oxydation hydrothermale du fénuron. La colonne utilisée est une colonne Nova Pack C18 (diamètre intérieur $3,9 \times 150$ mm de longueur, Milford, USA). La détection est assurée par une cellule UV-visible. L'incertitude sur la mesure est évaluée à $\pm 4\%$. La procédure d'analyses est présentée en Annexe 5.

III – 2.4. Spectrométrie à Plasma Induit par Haute Fréquence (PIHF)

La spectrométrie PIHF, généralement appelée ICP (Inductively Coupled Plasma), représente la spectrométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif à plasma. L'Electrolyse dispose d'un appareil Jobin-Yvon JY-24. L'ICP permet d'analyser les éléments métalliques et les cations (Ti, Ca²⁺, Na⁺). Les échantillons sont minéralisés quand la solution à analyser contient un taux élevé de matières en suspension.

En ICP, les éléments analysés sont ionisés vers 6000 à 7000 K ; la relaxation énergétique des différents atomes induit l'émission de photons à des longueurs d'onde caractéristiques. L'aire des pics d'émission est proportionnelle à la concentration en éléments analysés. Les résultats d'analyses sont obtenus à $\pm 2\%$.

III – 2.5. Azote Kjeldahl et azote ammoniacal

Ces analyses permettent de détecter la quantité d'azote organique et minéral contenue dans l'échantillon sans prendre en compte les nitrates et les nitrites.

L'incertitude relative sur les analyses est égale à $\pm 2\%$ pour le dosage de l'azote Kjeldahl et $\pm 5\%$ pour le dosage de l'azote ammoniacal. Les procédures, décrites en Annexe 5, sont relatives à des normes.

IV – Développement de nouveaux réacteurs

Pour atteindre les objectifs scientifiques fixés, nous avons conçu et développé trois nouveaux réacteurs au laboratoire : un réacteur tubulaire isolé, un réacteur sonochimique et un réacteur électrochimique.

IV – 1. Réacteur tubulaire isolé (RTI)

Nous avons développé ce réacteur pour déterminer le pouvoir calorifique de tous types de déchets aqueux. En effet, la connaissance de cette donnée est indispensable pour permettre le dimensionnement et un fonctionnement optimal des installations d'oxydation hydrothermale.

Par conséquent, nous avons conçu un réacteur tubulaire isolé permettant de suivre l'évolution de la température le long du tube. L'interprétation du profil de température permet de calculer la quantité de chaleur libérée au cours de la réaction d'oxydation (chapitre III).

Le réacteur répond au cahier des charges suivant :

- réacteur permettant de suivre la température le long du tube,
- réacteur adaptable au pilote de l'ICMCB ($0,5 \leq D \leq 3,3 \text{ kg.h}^{-1}$, $P \leq 50 \text{ MPa}$, $T \leq 600^\circ\text{C}$),
- réacteur permettant l'étude de composés modèles et de déchets aqueux réels (pouvant contenir des particules solides),
- réacteur ayant des temps de séjour modulables.

Pour répondre à ce cahier des charges, nous avons construit un réacteur tubulaire, équipé de thermocouples et fortement isolé. La figure II-2 présente un schéma de ce réacteur.

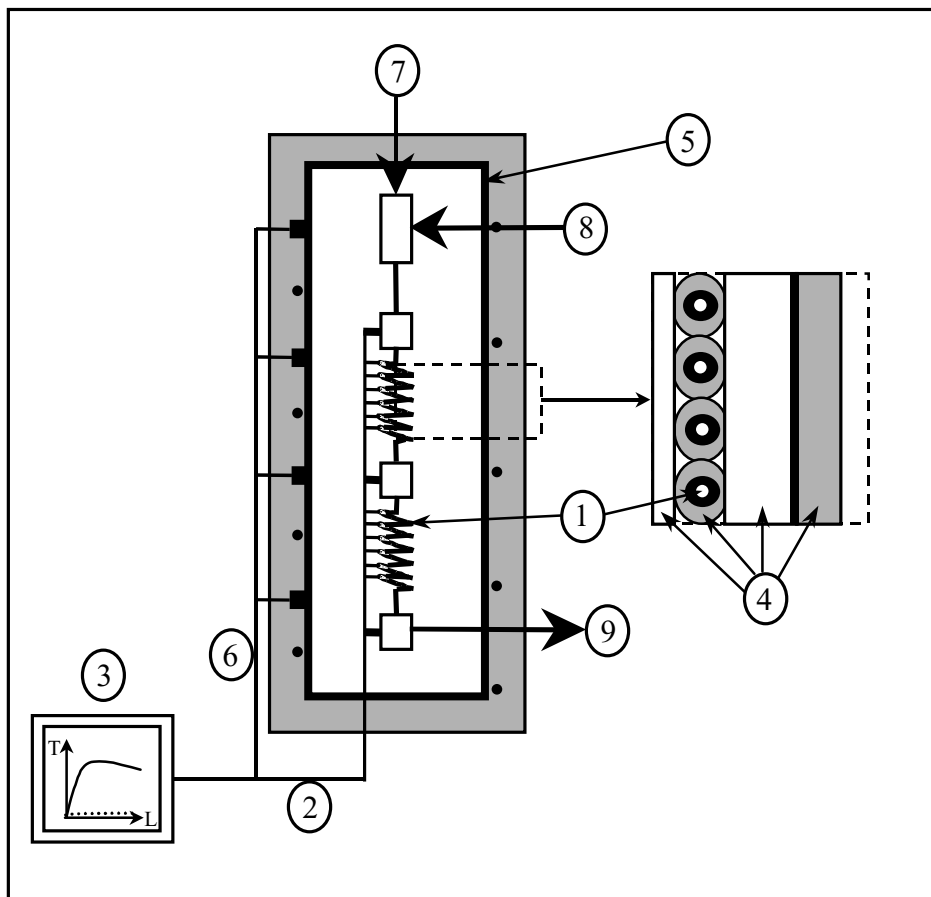


Figure II-2. Schéma du réacteur tubulaire isolé

Le réacteur tubulaire (1) est un tube en inconel 718 de diamètre intérieur 2,4 mm et de longueur 8,4 m. Il est équipé de 28 thermocouples de type K (2) ; 3 thermocouples mesurent la température au cœur du réacteur (traits épais) et les autres sont collés sur la surface externe du tube. Ce dispositif permet de vérifier que la mesure de température à l'extérieur du tube est représentative de la température au cœur du réacteur. La disposition des thermocouples le long du tube est la suivante : 1 tous les 5 cm sur 25 cm, 1 tous les 10 cm sur 40 cm, 1 tous les 20 cm sur 60 cm, 1 tous les 30 cm sur 90 cm, 1 tous les 42 cm sur 210 cm et 1 tous les 52 cm sur 415

cm. Cette répartition a été réalisée pour suivre précisément les phases d'initiation et de démarrage de la réaction qui sont plutôt localisées au début du réacteur.

Les thermocouples sont connectés au système d'acquisition du pilote qui donne accès au profil de température le long du réacteur (3).

Remarques: - les thermocouples de type K ont une résolution en température de l'ordre de 0,3°C. Par contre, la précision de la mesure, de l'ordre de $\pm 2^\circ\text{C}$, dépend de nombreux facteurs telle la qualité de l'isolation et du blindage des lignes de mesure.

- à partir du profil de température, le système de traitement des données du pilote calcule le temps de séjour du mélange réactionnel dans le réacteur (la masse volumique du fluide est assimilée à celle de l'eau pure). En terme de génie chimique, ce réacteur tubulaire peut être assimilé à un réacteur ouvert à écoulement piston (validation au chapitre III) ; c'est pourquoi nous parlons de temps de séjour.

Le tube est isolé avec de la laine céramique (4) ; l'ensemble (tube + isolant) est entouré par un bouclier thermique (5). Ce système est décrit sur la coupe de la figure II-2. Les épaisseurs d'isolant ont été optimisées pour réduire le flux thermique du cœur du réacteur vers l'extérieur [124]. Pour minimiser ce flux, nous avons enveloppé l'ensemble (tube + isolant) dans un bouclier thermique (5), constitué par une feuille de cuivre et des enroulements chauffants. Un dispositif de thermocouples (6) permet de réguler la température du bouclier thermique en fonction des conditions expérimentales.

Le mélange de la solution à étudier (7) et de la solution oxydante (8) a lieu au sommet du réacteur. L'effluent (9) quitte le réacteur en partie basse.

IV – 2. Réacteur sonochimique de traitement hydrothermal

Suite à l'étude bibliographique présentée au chapitre I, nous avons proposé de concevoir un réacteur sonochimique de traitement hydrothermal pour apporter une solution aux problèmes de corrosion et de précipitation des sels rencontrés dans les réacteurs HOTSsc. Le terme "réacteur sonochimique" est relatif à un réacteur dans lequel se trouve un dispositif générant des ultrasons. Ce réacteur a fait l'objet du dépôt d'un brevet par la société l'Electrolyse [125]. Les performances de ce réacteur seront évoquées au chapitre IV.

D'un point de vue technologique, l'adaptation d'un dispositif à ultrasons à un réacteur de traitement hydrothermal n'a jamais été publiée. Dans ces conditions, la phase de construction de

ce réacteur a nécessité un développement important. La principale difficulté a résidé dans la fixation de la sonde à ultrasons sur le corps du réacteur haute pression.

Après avoir présenté l'appareillage pour générer les ultrasons, nous analyserons les problèmes rencontrés pour la fixation de la sonotrode sur le réacteur. Puis, nous décrirons le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal que nous avons développé.

IV – 2.1. Appareillage pour générer des ultrasons

Le dispositif utilisé est commercialisé par la société Branson qui a participé au développement du réacteur par le prêt du matériel.

L'appareillage nécessaire pour générer des ultrasons dans le cadre de notre application est constitué de quatre éléments essentiels :

- le générateur
- le convertisseur
- le booster
- la sonotrode

Le *générateur* permet de convertir l'énergie électrique du réseau (50 kHz) en une énergie de 20 kHz. Il est principalement caractérisé par sa puissance ; sur le marché, il existe une gamme de générateurs allant de quelques Watts jusqu'à 4000 Watts.

Dans le cadre de notre application, il est indispensable d'utiliser un générateur avec un système de mise en fréquence automatique ; le générateur se règle à intervalles de temps réguliers sur la fréquence de vibration de la sonotrode.

A la sortie du générateur se trouve le *convertisseur* qui transforme l'énergie électrique (20 kHz) en énergie mécanique, plus précisément en une vibration de fréquence 20 kHz à l'amplitude désirée. Le convertisseur doit être adapté au générateur.

Le *booster* est une pièce intermédiaire entre le convertisseur et la sonotrode. Sa fonction première est d'amplifier ou de réduire l'amplitude de la vibration fournie par le convertisseur. Dans la gamme des convertisseurs Branson, il existe cinq types de booster (amplitudes accessibles de 0 à 120 μm) : trois sont destinés à accroître l'amplitude et deux à la diminuer.

Le booster permet aussi d'éloigner le convertisseur (pièce sensible contenant l'élément piézo-électrique) de la sonotrode qui peut, en particulier, être située dans une zone chaude. Pour finir, il peut servir de point de fixation de l'ensemble au niveau de son point nodal.

Quant à la *sonotrode*, elle transmet la puissance acoustique au milieu soniqué. Elle est caractérisée par la nature du matériau qui la constitue et par sa forme. Les matériaux les plus

utilisés restent le titane et l'aluminium. La nature et la forme de la sonotrode sont optimisées en fonction de l'application.

A partir de ces considérations, nous avons développé notre réacteur sonochimique avec le dispositif à ultrasons suivant :

- générateur Branson PGB240A (20 kHz, 4000 W) avec système de mise en fréquence automatique et réglage de l'amplitude (0 à 100%),
- convertisseur adapté (amplitude maximale de sortie 20 μm),
- un booster réducteur 1 à 0,6 (coefficient de réduction de l'amplitude) en aluminium (amplitude maximale de sortie 12 μm),
- deux coupleurs : un coupleur classique, un coupleur avec système de fixation spécifique sur lequel nous reviendrons ultérieurement,
- une sonotrode en titane (résistante à la corrosion) avec un facteur d'amplification de l'amplitude de 3,2. Les gammes d'amplitudes accessibles au bout de la sonotrode avec notre dispositif sont rassemblées dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Amplitudes de vibration accessibles par la sonotrode

Type de booster	Amplitudes de vibration de la sonotrode en μm
Booster réducteur 1 à 0,6	0 à 38,4
Coupleurs	0 à 64

Outre l'aspect technologique, les paramètres influençant le choix du dispositif à ultrasons pour activer les réactions d'oxydation hydrothermale sont la fréquence et l'amplitude de vibration de la sonotrode.

IV – 2.2. Fixation de la sonotrode

Dans les montages classiques d'utilisation de dispositifs à ultrasons dans les procédés continus, le dispositif est fixé sur le réacteur au niveau de l'épaule de la sonotrode, situé au point nodal (cf figure II-3).

Dans un premier temps, nous avons fixé rigidement la sonotrode sur le réacteur par deux brides au niveau de l'épaulement, l'étanchéité de cette fixation étant assurée par un joint cuivre du fait de nos conditions opératoires. Cependant, ce montage n'est pas optimal ; en effet, la sonotrode fait vibrer l'ensemble du banc haute pression. Ceci est mis en évidence sur la figure II-3 : le point nodal se situe uniquement sur un disque au milieu de l'épaulement. Sur les extrémités de cet épaulement, il y a une légère vibration qui, dans le cas d'un montage rigide, est transmise au reste du système.

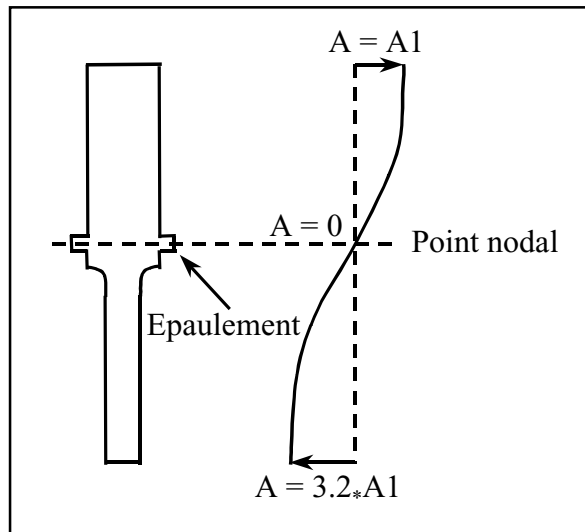


Figure II-3. Evolution de l'amplitude de vibration A le long de la sonotrode

La fixation du dispositif à ultrasons sur un réacteur de traitement hydrothermal passe ainsi par la mise au point d'un système permettant d'une part d'absorber les vibrations résiduelles au niveau de l'épaulement et d'autre part d'assurer une étanchéité résistante à la pression et à la température.

Nous avons choisi une voie permettant de découpler ces deux problèmes. Dans ces conditions, l'étanchéité du système est assurée au niveau de l'épaulement de la sonotrode avec un dispositif de joints adéquats et la fixation mécanique est reportée plus loin, assurée par un coupleur spécifique, dit coupleur rigide. Ce coupleur est conçu pour être fixé rigidement et ainsi absorber les vibrations résiduelles. Une étude RDM (Résistance Des Matériaux) a montré que cette pièce peut résister à des pressions imposées sur la sonotrode supérieures à 25 MPa. Ce système nous a permis de développer le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.

Cependant, la mise en œuvre d'un système industriel permettant de résoudre le couplage, absorption des vibrations – étanchéité, au niveau de l'épaulement de la sonotrode nécessite un développement technologique complémentaire.

IV – 2.3. Réacteur sonochimique de traitement hydrothermal

Le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal est présenté sur la figure II-4. C'est un réacteur réservoir haute pression (1) de 214 cm³ usiné en Pyrad 53 NW et protégé par un chemisage en titane grade 2 (2). Le réacteur est chauffé par un enroulement chauffant

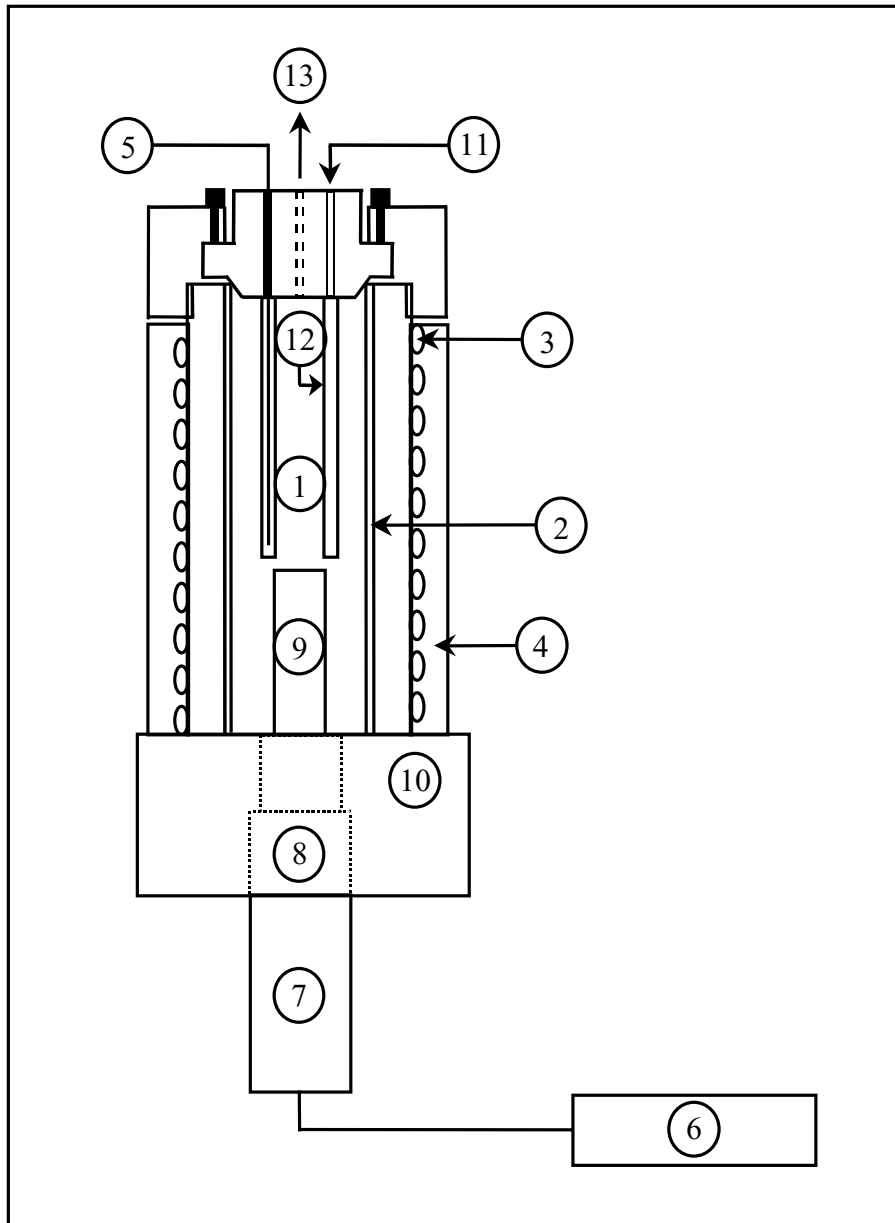


Figure II-4. Réacteur sonochimique de traitement hydrothermal

(3) et isolé par de la laine céramique (4). La régulation thermique est réalisée par l'intermédiaire de trois thermocouples placés à l'intérieur du réacteur (5) et connectés au système de contrôle et d'acquisition du pilote.

Le dispositif à ultrasons est composé du générateur (6), du convertisseur (7), du booster rigide (8) et de la sonotrode en titane (9). Le système de fixation de la sonotrode sur le réacteur, évoqué au paragraphe précédent, est représenté par la pièce (10). Le réacteur a un volume de 185 cm³ après ajustement de la sonotrode.

Le flux d'alimentation (11) (déchet + oxydant) est introduit en partie basse du réacteur par un tube plongeur (12) afin de préchauffer le fluide et d'améliorer l'hydrodynamique. Le mélange réactionnel quitte le réacteur en partie haute (13) en direction du refroidisseur.

Pour caractériser le comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique, nous avons mis en place un système de détermination des Distributions des Temps de Séjour (DTS).

IV – 2.4. Détermination des DTS

Nous avons choisi la méthode qui consiste à injecter une impulsion de traceur à l'entrée du réacteur et à suivre l'évolution de sa concentration en sortie. Nous avons mis en place une boucle d'injection du traceur à l'entrée du réacteur permettant de réaliser une injection de type Dirac.

A la sortie du réacteur, la détection est réalisée par UV-visible. Nous disposons au laboratoire d'une cellule UV haute pression en acier inoxydable 316. Elle est équipée de deux fenêtres en quartz ; le chemin optique résultant est de 1,08 cm avec un volume de solution de 3,5 cm³. La cellule UV est connectée à un spectrophotomètre UV-visible (Varian Cary EN61010-1) par l'intermédiaire de fibres optiques. Ce dispositif permet de suivre l'évolution de la concentration en traceur à la sortie du réacteur.

IV – 3. Réacteur électrochimique de traitement hydrothermal

Le réacteur électrochimique de traitement hydrothermal a été développé pour valider un concept de réacteur proposé au cours de ce travail de thèse. Ce concept a été breveté par la société l'Electrolyse [126] et est présenté au chapitre V.

Le réacteur doit permettre de réaliser des réactions électrochimiques dans un milieu sous pression et en température. Pour ce montage, le développement réside dans la conception des électrodes au niveau desquelles il faut assurer à la fois une étanchéité à la pression et à la température et une étanchéité électrique pour éviter tout court-circuit.

Après avoir décrit le dispositif électrochimique, nous décrivons le réacteur électrochimique que nous avons développé.

IV – 3.1. Dispositif électrochimique

Le dispositif électrochimique est constitué d'un générateur, d'un ampèremètre, d'un voltmètre et d'un système de deux électrodes (anode et cathode). Le générateur utilisé (ISO TECH IPS 1810H) permet une stabilisation en intensité ou en tension dans des gammes respectives de 0-10A et 0-18V. Les mesures de l'intensité et de la tension sont effectuées à l'aide de multimètres classiques. Les électrodes, de géométrie rectangulaire, sont en titane platiné. Leurs caractéristiques sont décrites sur la figure II-5.

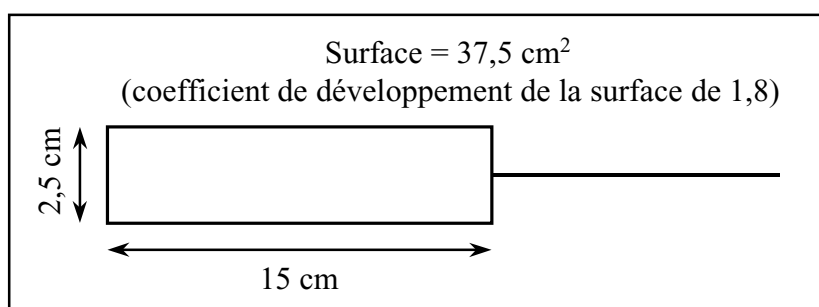


Figure II-5. Schéma d'une électrode

Les électrodes sont alimentées par un fil en titane platiné de diamètre 2 mm. Ce système a été adapté à un réacteur de traitement hydrothermal.

IV – 3.2. Réacteur électrochimique

La cellule électrochimique est décrite sur la figure II-6. Le dispositif électrochimique a été adapté sur le même réacteur réservoir chemisé titane (1) que celui utilisé pour développer le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal. Les systèmes de chauffage (2), d'isolation (3) et de régulation de la température (4) sont identiques.

A l'intérieur de l'enceinte, les électrodes sont maintenues par les rainures de deux pièces en alumine (5) et (5'). La distance entre les deux électrodes est de 6,5 mm. Le passage des fils d'alimentation des électrodes (6) au niveau de l'obturateur supérieur (7) est le plus délicat. L'étanchéité électrique est assurée par un double gainage. Une gaine thermorétractable en téflon PTFE (8) est appliquée sur le fil d'alimentation où la température n'excède pas 250°C. Cet ensemble (fil d'alimentation + gaine PTFE) est confiné dans un barreau d'alumine (9) (du bouchon jusqu'à l'électrode). Ce montage garantit à la fois une étanchéité "mécanique" et électrique. La cellule a un volume de 145 cm³ après ajustement des électrodes.

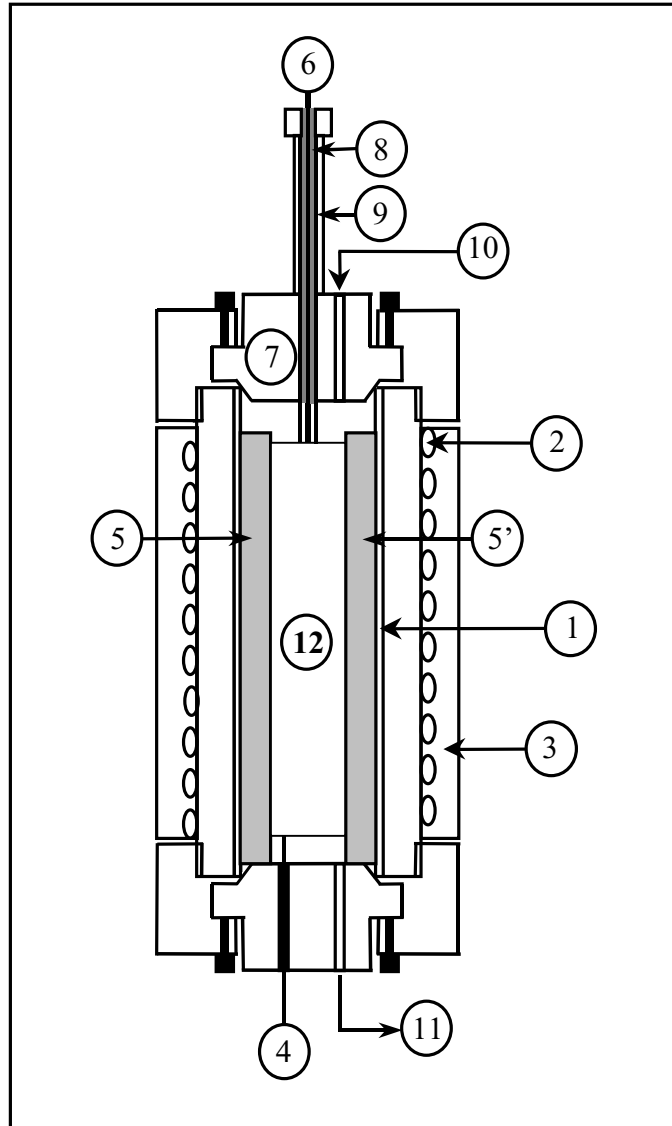


Figure II-6. Réacteur électrochimique haute pression - haute température

Le flux d'alimentation (déchet salin) est introduit par le haut de la cellule (10) et le mélange réactionnel est extrait par la partie inférieure (11).

Les électrodes (12) sont alimentées par un générateur et les caractéristiques intensité – tension du circuit électrique sont mesurées par un ampèremètre disposé en série et un voltmètre en parallèle.

D'un point de vue technologique, cette cellule est conçue pour fonctionner jusqu'à des pressions de 30 MPa et des températures de 500°C .

V – Conclusion

A partir du pilote de traitement hydrothermal de l'ICMCB, fortement instrumenté, nous avons développé trois concepts de réacteurs : un réacteur tubulaire isolé, un réacteur sonochimique et un réacteur électrochimique.

Le réacteur tubulaire isolé a été conçu pour suivre l'évolution de la température le long du réacteur et ainsi déterminer la quantité de chaleur libérée par la réaction d'oxydation. Quant aux réacteurs sonochimique et électrochimique, ils permettent de proposer deux solutions innovantes aux problèmes de corrosion et de précipitation des sels rencontrés dans les réacteurs HOTSsc.

Nous avons assuré le développement de ces réacteurs de la phase d'invention jusqu'à la phase de validation en passant par la phase de conception.

Nous allons exposer dans les parties suivantes les résultats obtenus avec ces trois réacteurs.

Chapitre III

Données expérimentales nécessaires au dimensionnement du procédé d'oxydation hydrothermale.

I – Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination de paramètres nécessaires au dimensionnement et à l'optimisation des conditions de fonctionnement des installations d'oxydation hydrothermale. Plus précisément, nous allons présenter nos travaux réalisés sur deux paramètres-clés du procédé : la connaissance des mécanismes réactionnels et la gestion thermique du procédé, étroitement liée à la quantité de chaleur dégagée par la réaction d'oxydation.

Deux modules nécessitent la réalisation d'études approfondies pour le dimensionnement : l'échangeur de chaleur (préchauffage du flux d'alimentation et refroidissement du mélange réactionnel) et le réacteur [127]. Nous avons porté notre attention sur le dimensionnement du réacteur qui repose essentiellement sur la connaissance des caractéristiques de la réaction d'oxydation hydrothermale. Cette réaction d'oxydation hydrothermale est décrite à partir de son mécanisme réactionnel et de ses paramètres cinétiques et thermochimiques.

Après un rappel sur les cinétiques et les mécanismes réactionnels d'oxydation hydrothermale et la présentation de nos travaux sur le devenir de l'azote en oxydation hydrothermale, nous exposerons l'étude que nous avons conduite sur la détermination de la chaleur globale libérée par la réaction d'oxydation hydrothermale de l'acide acétique.

II – Cinétiques et mécanismes des réactions d'oxydation hydrothermale

Depuis le début des années 1980, une littérature abondante a été publiée sur l'étude des cinétiques et mécanismes des réactions d'oxydation hydrothermale.

Dans la phase de développement du procédé, la détermination des données cinétiques est indispensable pour concevoir des réacteurs de traitement hydrothermal. De même, l'identification des différents produits issus de la réaction d'oxydation est nécessaire pour contrôler les rejets liquides et gazeux dans le milieu naturel et ainsi évaluer l'impact de la technologie sur l'environnement.

II – 1. Cinétiques des réactions d'oxydation hydrothermale

La connaissance des données cinétiques des réactions mises en jeu est indispensable pour dimensionner des installations de traitement hydrothermal des déchets aqueux. En particulier, ces

données se trouvent à la base du développement des outils de simulation. A ce jour, la détermination des paramètres cinétiques ne peut se faire qu'expérimentalement.

La vitesse d'une réaction chimique est une fonction d'état qui s'exprime en fonction de la composition locale et instantanée du mélange réactionnel et des variables d'état physiques (température et pression). En théorie, la détermination des vitesses de réaction passe par la connaissance détaillée du mécanisme de cette réaction. Cependant, il existe un grand nombre de réactions industrielles pour lesquelles le mécanisme moléculaire est inconnu, ou trop complexe pour conduire à des expressions utilisables. C'est le cas pour les réactions d'oxydation hydrothermale de nombreuses molécules ou déchets aqueux complexes. Par exemple, 108 réactions élémentaires ont été proposées pour l'oxydation d'un composé modèle simple de la famille des CHO (carbone/hydrogène/oxygène) [9]. Dans ces conditions, des modèles cinétiques globaux ont été proposés pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'oxydation hydrothermale ; ces modèles reposent sur une réaction simplifiée englobant l'ensemble des réactions élémentaires.

Plusieurs modèles cinétiques globaux ont été développés pour prédire la réactivité de polluants organiques sur la base de paramètres comme la DCO ou encore le COT (Carbone Organique Total). Les modèles globaux décrivant l'abattement de la DCO ou du COT sont pertinents parce qu'ils englobent l'ensemble des réactions d'oxydation des constituants organiques du déchet.

L'expression cinétique de la réaction globale d'oxydation hydrothermale est généralement la suivante :

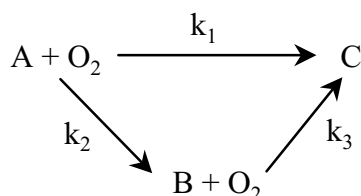
$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [A]^\alpha [Ox]^\beta \quad (1)$$

Avec [A], la concentration en composé organique en mol.l⁻¹ (ou DCO ou COT),
 [Ox], la concentration en oxydant en mol.l⁻¹,
 k₀, le facteur préexponentiel en (mol.l⁻¹)^{1-α-β}.s⁻¹,
 E_a, l'énergie d'activation de la réaction en J.mol⁻¹,
 R, la constante des gaz parfaits : R=8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹,
 α, β, les ordres de réaction respectivement par rapport au composé organique et à l'oxydant.

Remarque : la concentration en eau est incluse dans la vitesse de réaction globale (k₀=k₀'[H₂O]^γ).

Ce terme tient compte des effets de l'eau sur la vitesse de la réaction à travers la solvation, l'oxydation, l'hydrolyse,...

D'autres modèles globaux tendent à mieux représenter la réalité expérimentale. Ils divisent le déchet en différentes familles de composés. Par exemple, Li et col. [128] et Crain et col. [129] ont présenté des modèles cinétiques généralisés pour l'oxydation hydrothermale des déchets. Le modèle de Li et col. est le suivant :



Avec A, la concentration initiale en composés organiques (ou intermédiaires autres que B),
 B, la concentration en produits intermédiaires dont l'oxydation est cinétiquement limitante,
 C, la concentration en produits finaux,
 k_1 , k_2 et k_3 , les constantes cinétiques des différentes réactions.

La nature des composés B et C dépend de la famille de molécules de départ (tableau III-1).

Tableau III-1. Modèle de Li et col. appliqué aux différentes familles de molécules

A	B	C
CHO	CH ₃ COOH	H ₂ O, CO ₂
CHON	NH ₃ (N ₂ O)	H ₂ O, CO ₂ , N ₂
CHOX	CH ₃ X (CH ₃ OH)	H ₂ O, CO ₂ , HX

Les familles de molécules CHO, CHON et CHOX représentent respectivement les molécules constituées d'atomes de carbone/hydrogène/oxygène, d'atomes de carbone/hydrogène/oxygène/azote et d'atomes de carbone/hydrogène/oxygène avec des groupements partants (F, Cl, Br, I, S, P,...).

Dans la plupart des études réalisées, la cinétique de la réaction d'oxydation en milieu hydrothermal admet un ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et un ordre voisin de zéro par rapport à la concentration en oxydant ($0 \leq \beta \leq 0,5$). Le tableau présenté en Annexe 6 résume les différents travaux effectués sur la cinétique de la réaction d'oxydation dans l'eau supercritique de différents composés organiques. La difficulté d'utilisation de ces résultats réside dans les désaccords parfois importants entre les différents auteurs qui ont déterminé les expressions cinétiques globales d'une même réaction.

La constante cinétique de l'expression globale (équation 1) suit une loi de type Arrhénius où la température a une influence importante sur la constante cinétique de la réaction. Par contre, les effets de la pression ne sont pas significatifs dans la plupart des applications d'oxydation hydrothermale.

La nature de l'oxydant influence la cinétique de la réaction d'oxydation. Pour classer les différents oxydants, les potentiels d'oxydation sont utilisés comme référence. Le tableau III-2 présente la liste des principaux oxydants mis en œuvre en oxydation hydrothermale [130].

Tableau III-2. Potentiels d'oxydation des principaux oxydants utilisés en oxydation hydrothermale

Oxydants	Potentiel E (/ENH*) en V
OH°	2,80
O	2,42
S ₂ O ₈ ²⁻	2,00
H ₂ O ₂	1,78
MnO ₄ ⁻	1,67
O ₂	1,23

*ENH = Electrode Normale à Hydrogène.

Plus le potentiel de l'oxydant est élevé, plus la phase d'initiation de la réaction est rapide (cf paragraphe suivant) et plus la vitesse globale de la réaction est rapide. L'oxydant idéal serait le radical OH°. Par contre, il ne peut être généré qu'à l'intérieur de l'enceinte. Il est en particulier produit lors de la décomposition thermique du peroxyde d'hydrogène, ce qui explique, outre la différence de potentiel, la meilleure réactivité avec H₂O₂ par rapport à O₂.

Classiquement, dans les procédés d'oxydation avancée, les oxydants sont activés pour produire in situ le radical OH° (catalyseurs, sonochimie, électrochimie, photochimie,...).

Dans ces conditions, le choix optimal de l'oxydant doit tenir compte du rapport du facteur réactivité sur le facteur coût. Par exemple, nous avons montré au chapitre I que des oxydants puissants comme le persulfate (S₂O₈²⁻) sont utilisés pour diminuer les conditions de fonctionnement du réacteur en température.

Au cours de ce travail de thèse, nous n'avons pas réalisé d'étude cinétique classique concernant l'oxydation hydrothermale de composés ou déchets aqueux, ce type de travaux ayant déjà été réalisé au laboratoire [96]. De plus, nous allons voir au paragraphe III qu'il est possible

de les obtenir simultanément avec les paramètres thermochimiques de la réaction d'oxydation à partir du réacteur tubulaire isolé que nous avons développé.

Outre la détermination des paramètres cinétiques, la réaction d'oxydation hydrothermale est caractérisée par la connaissance des mécanismes réactionnels.

II – 2. Mécanismes des réactions d'oxydation hydrothermale

Les diverses transformations physiques et chimiques, possibles dans l'eau supercritique, permettent la réalisation de réactions d'hydrolyse, de pyrolyse, d'oxydation, de réduction, de condensation,... [9].

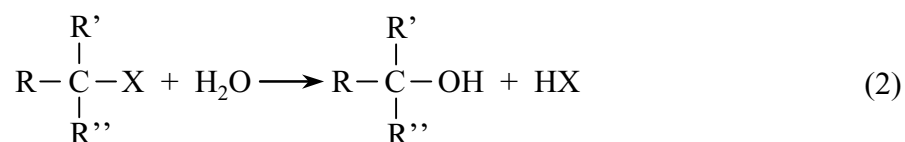
Nous allons décrire plus en détail les principales réactions rencontrées lors d'une oxydation hydrothermale, c'est-à-dire les réactions d'hydrolyse et d'oxydation.

II – 2.1. Réaction d'hydrolyse en milieu hydrothermal

Dans le procédé d'oxydation hydrothermale, la réaction d'hydrolyse intervient principalement au cours de la phase de préchauffage, avant l'introduction de l'oxydant. Cette réaction a été étudiée pour des composés simples traités en oxydation hydrothermale afin d'évaluer l'influence des mécanismes d'hydrolyse lors des processus d'oxydation.

Pour la transformation du charbon, il a été montré que l'hydrolyse se produit uniquement au niveau d'un atome de carbone saturé lié à un groupe partant (un hétéroatome par exemple) [131].

Un mécanisme de la réaction d'hydrolyse peut être présenté de la façon suivante :



X représente un groupe partant et C un atome de carbone saturé.

Les études conduites sur des composés aliphatiques contenant des hétéroatomes montrent que l'hydrolyse a lieu au niveau de la liaison entre le(s) atome(s) de carbone saturé(s) et l'(es) hétéroatome(s). L'hydrolyse de l'urée conduit quant à elle à la formation de CO₂ et NH₃ [132].

Cependant, la réaction d'oxydation reste la réaction principale dans un réacteur d'oxydation hydrothermale [133].

II – 2.2. Réaction d'oxydation en milieu hydrothermal

Nous ne présenterons pas les mécanismes réactionnels mis en jeu dans les réactions catalytiques.

La réaction d'oxydation des composés organiques est généralement gouvernée par des mécanismes radicalaires en phase liquide et en phase gazeuse. Le mécanisme radicalaire est aussi proposé dans l'eau supercritique du fait de la densité, de la constante diélectrique du milieu et du produit ionique de l'eau [134, 135], pour de nombreux composés modèles. En particulier, une étude de l'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique a mis en évidence un mécanisme radicalaire par l'existence d'une période d'induction [136].

Bien que le mécanisme proposé varie avec la nature du composé oxydé et avec la nature de l'oxydant, les étapes principales de la réaction d'oxydation hydrothermale sont les suivantes :

- initiation → formation des radicaux
- propagation
- terminaison → recombinaison des radicaux

II – 2.2.1. Oxydation hydrothermale des composés du type CHO

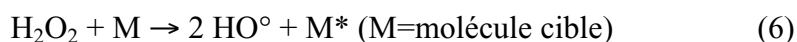
Les CHO représentent les molécules organiques constituées par des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Les oxydants les plus utilisés restent l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène. Lors de l'étape d'initiation, la formation des radicaux libres est liée à une réaction de l'oxygène avec les composés organiques (déshydrogénation) (2) ou l'eau (3) ou à une décomposition thermique dans le cas du peroxyde d'hydrogène.



La réaction globale de décomposition du peroxyde d'hydrogène est la suivante [137] :



Cette réaction peut être décomposée en quatre étapes principales :



Les cinétiques de ces différentes étapes élémentaires dépendent de la solubilité des réactifs, de la température mais aussi de la nature des parois de l'enceinte réactionnelle (décomposition homogène et hétérogène).

Cette étape d'initiation est considérée comme cinétiquement limitante. La réaction de propagation est principalement assurée par les radicaux formés au cours de l'étape d'initiation. Il y a production de radicaux peroxy et hydroperoxy dont la décomposition provoque la formation d'intermédiaires réactionnels avec un nombre d'atomes de carbone plus faible. De même, les radicaux peroxy peuvent attaquer des composés à haut poids moléculaire tels les alcools, les cétones, les aldéhydes ou les acides carboxyliques en position alpha, beta ou gamma, l'attaque en position alpha engendrant la coupure de la liaison C-C [138]. Ces réactions de scission se poursuivent jusqu'à l'obtention de composés plus réfractaires, tel l'acide acétique, qui conduisent, lors de leur oxydation, à la formation de CO₂ et H₂O.

Plusieurs groupes universitaires ont travaillé sur les mécanismes réactionnels de l'oxydation de composés élémentaires. Par exemple, Tester et col. ont publié des études sur l'oxydation hydrothermale du monoxyde de carbone [139], de l'hydrogène [140], du méthanol [141], de l'éthanol [142] et de l'ammoniaque [143], Eckert et col. sur l'oxydation hydrothermale du p-chlorophénol [144], Gloyna et col. sur l'oxydation hydrothermale de l'acide acétique, du 2, 4-dichlorophénol [145] et de la pyridine [146], et Savage et col. sur l'oxydation hydrothermale du phénol [147]. Ainsi, il existe dans la littérature de nombreuses données concernant les mécanismes d'oxydation hydrothermale des molécules CHO.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés, d'un point de vue mécanistique, à l'oxydation hydrothermale de la famille des CHON (molécules contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote) afin de suivre le devenir de l'atome d'azote en oxydation hydrothermale.

II – 2.2.2. Oxydation hydrothermale des composés du type CHON

L'étude d'une telle famille de molécules permet de suivre le devenir de l'atome d'azote en oxydation hydrothermale, en particulier de vérifier qu'il n'y a pas de production de produits toxiques comme les NO_x. De plus, la détermination des potentialités du procédé d'oxydation hydrothermale pour le traitement des composés azotés (herbicides, pesticides, explosifs,...) représente un enjeu économique important.

Le fénuron (C₆H₅-NH-CO-N(CH₃)₂) a été sélectionné comme molécule modèle. L'ensemble de l'étude a fait l'objet d'une publication présentée en Annexe 7 [148]. Une recherche bibliographique décrit les travaux menés sur l'oxydation hydrothermale des CHON et plus particulièrement de l'ammoniaque. En effet, cette molécule, considérée comme réfractaire, a été beaucoup étudiée. De plus, l'utilisation de l'acide nitrique comme oxydant potentiel est

proposée. Dans ce paragraphe, nous présentons uniquement les conclusions de l'étude ainsi que le mécanisme réactionnel que nous avons proposé.

La réaction d'oxydation a été menée entre 200 et 540°C à 25 MPa. L'abattement de la DCO varie entre 73,8% à 200°C et 99,9% à 540°C. Le mécanisme réactionnel proposé est présenté sur la figure III-1.

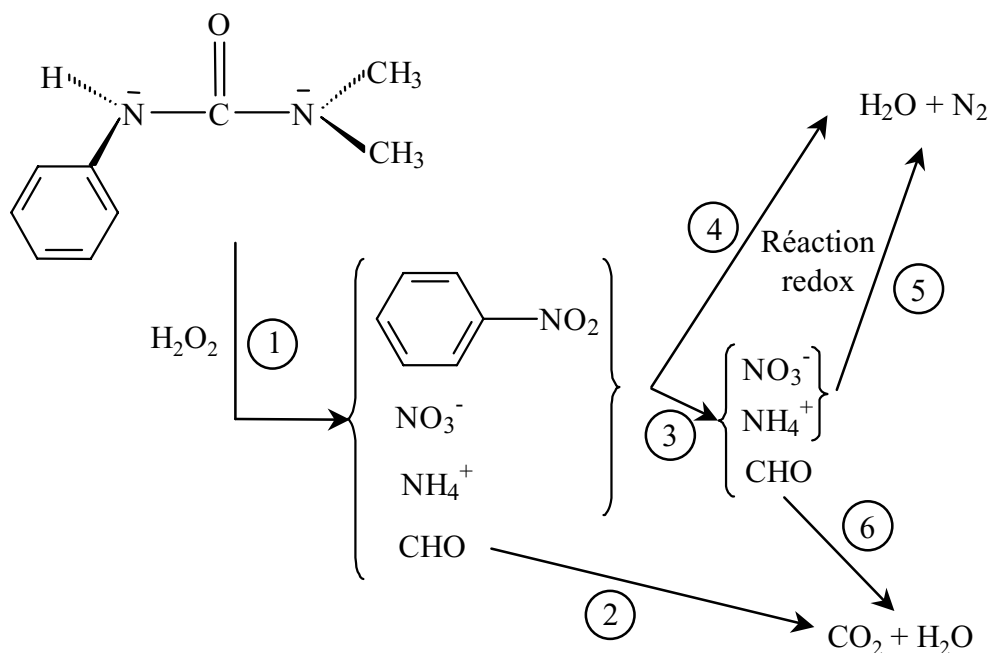
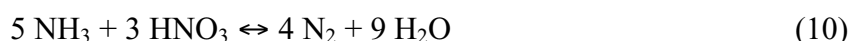


Figure III-1. Mécanisme réactionnel proposé pour l'oxydation hydrothermale du fénuron

La première étape du mécanisme réactionnel (1) consiste en une transformation du fénuron en nitrobenzène, azote ammoniacal, ions nitrates et composés du type CHO. L'aniline pourrait être suggérée comme intermédiaire réactionnel au cours de cette première étape bien que cette molécule ne puisse être détectée du fait de son instabilité dans des conditions d'oxydation hydrothermale. Puis, le nitrobenzène est dégradé en ions nitrates, azote ammoniacal et molécules CHO (3). La transformation de l'ammoniac étant négligeable à 500°C en présence de peroxyde d'hydrogène, nous avons proposé, pour expliquer les résultats obtenus, l'existence d'une réaction redox entre l'azote ammoniacal et les ions nitrates conduisant à la production d'azote gazeux (4, 5) selon l'équation suivante [149] :



Dans la littérature, il a été montré que le système NH_3/MNO_3 (M étant un cation métallique) conduit à la dégradation de NH_3 dans des conditions supercritiques [150].

A 300°C, la réaction d'oxydo-réduction est équilibrée car les deux réactifs (NO_3^- et NH_4^+) sont présents en solution. A 400°C, il n'y a plus d'ions nitrates en solution. Dans ces conditions, la formation de NO_3^- est apparue comme l'étape limitante du processus de transformation de NH_4^+ en N_2 . A 540°C, NO_3^- et NH_4^+ sont probablement générés en proportion stœchiométrique (5/3) par rapport à l'équation (10) si bien que la totalité des atomes d'azote de la molécule de fénuron est transformée en azote gazeux.

Les composés de type CHO sont transformés en CO_2 et H_2O (2) et (6) en accord avec les mécanismes proposés au paragraphe précédent.

Ainsi, nous avons mis en évidence un mécanisme spécifique de transformation de l'atome d'azote de la molécule initiale de fénuron par la génération in situ d'un cosystème oxydant $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_3^-$. Ce système conduit à une conversion complète du fénuron en H_2O , CO_2 et N_2 à 540°C et 25 MPa pour un temps de séjour dans le réacteur tubulaire de 39s.

Ce résultat est corroboré par les travaux de la société Chematur Engineering lors d'essais d'oxydation hydrothermale réalisés en utilisant de l'acide nitrique comme oxydant [107].

Les mécanismes d'hydrolyse et d'oxydation, au travers de l'étude des principales familles de molécules CHO, CHOX et CHON, permettent d'expliquer la nature des produits de fin de réaction obtenus dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale : H_2O , CO_2 , N_2 et HX. Cette étude sur les mécanismes mis en jeu au cours du processus de conversion hydrothermale rend possible une évaluation de l'impact de la technologie sur l'environnement et un contrôle des rejets liquides et gazeux dans le milieu naturel.

Outre la connaissance des cinétiques et des mécanismes de réaction, le développement du réacteur du procédé d'oxydation hydrothermale nécessite la détermination d'une troisième donnée : la chaleur globale de la réaction d'oxydation hydrothermale.

III – Détermination de la chaleur globale de la réaction d'oxydation hydrothermale

La connaissance de la chaleur globale libérée par la réaction d'oxydation hydrothermale est indispensable pour deux raisons principales. Premièrement, elle est liée au pouvoir calorifique du déchet et elle permet ainsi de déterminer la viabilité économique du procédé. Deuxièmement, la connaissance de la chaleur globale de la réaction permet le contrôle du comportement thermique du réacteur : stabilité, tenue des matériaux de construction, contrôle de la cinétique de réaction et gestion de la précipitation des sels inorganiques.

Par contre, peu de travaux publiés concernent la détermination de cette grandeur. Chen et col. [151] ont proposé une chaleur de réaction moyenne de -435 kJ.mol^{-1} pour la plupart des composés organiques et de -870 kJ.mol^{-1} pour l'acide acétique. La méthode de détermination de ces valeurs n'est pas explicitée. D'autres valeurs ont été estimées par le calcul à partir de logiciels de simulation comme Aspen Plus [152] ou encore Prophy Plus [153]. Par exemple, la chaleur de la réaction d'oxydation de l'acide acétique avec l'oxygène a été calculée à -847 kJ.mol^{-1} avec Prophy Plus. Cependant, l'équation d'état utilisée a été établie pour des pressions inférieures à 15 MPa.

C'est pourquoi nous avons développé le réacteur tubulaire isolé présenté au chapitre II. Ce réacteur permet de suivre l'évolution de la température le long du tube au cours de la réaction d'oxydation dans des conditions hydrothermales.

Nous allons décrire la procédure d'analyse développée pour interpréter les profils de température déterminés avec notre réacteur tubulaire isolé. Puis, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction d'oxydation hydrothermale de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène [154].

III – 1. Modélisation du réacteur tubulaire isolé

Le réacteur tubulaire isolé fonctionne en *régime permanent*. Le bilan énergétique d'un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent est le suivant [155] :

$$\begin{pmatrix} \text{puissance} \\ \text{reçue par} \\ \text{le système} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{échauffement} \\ \text{du mélange à la} \\ \text{traversée du réacteur} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \text{chaleur absorbée} \\ \text{par les} \\ \text{réactions chimiques} \end{pmatrix}$$

A partir de ce bilan énergétique, nous allons évaluer **une quantité de chaleur globale libérée par la réaction d'oxydation dans le domaine des conditions opératoires étudiées**. Cette quantité va englober l'enthalpie de la réaction d'oxydation et les enthalpies de mélange des différents constituants du mélange réactionnel. Si l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène, la chaleur globale de la réaction comportera également le terme correspondant à la quantité de chaleur libérée par la réaction de décomposition de H_2O_2 . Dans la suite, cette quantité globale de chaleur libérée par la réaction sera appelée "chaleur globale de réaction" et sera notée ΔH_g .

Par ailleurs, le réacteur tubulaire isolé peut être considéré comme *un réacteur type piston* ; cette hypothèse a été vérifiée par simulation dans nos conditions opératoires [156]. Dans le cas d'un réacteur type réacteur piston, le bilan énergétique, réalisé sur une tranche de mélange réactionnel, s'écrit :

$$\frac{dq}{dV_R} = U \frac{dA}{dV_R} (T_p - T) = F_0 \Gamma_p \frac{dT}{dV_R} + F_A \frac{dX}{dV_R} \Delta H_g \quad (11)$$

Avec dq , la puissance reçue par la tranche de fluide de volume dV_R de l'extérieur,
 U , le coefficient de transfert thermique global,
 T_p et T , les températures respectives du bouclier thermique et du mélange réactionnel,
 F_0 et F_A , les flux molaires respectifs total et du composé à oxyder,
 Γ_p , la capacité calorifique spécifique du mélange réactionnel,
 X , le taux de conversion du composé à oxyder,
 ΔH_g , la chaleur globale de la réaction d'oxydation.

L'équation (11) est illustrée sur la figure III-2.

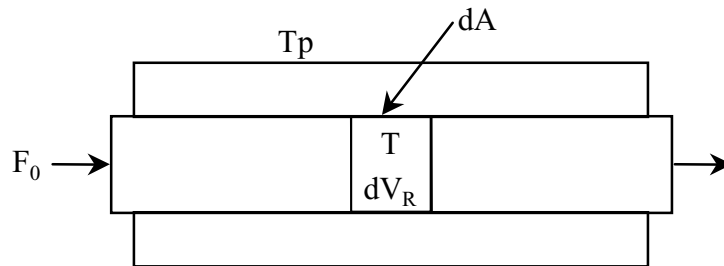


Figure III-2. Modélisation du réacteur tubulaire isolé

Le procédé d'oxydation hydrothermale est autogène pour des concentrations en matière organique de l'ordre de 50 g.l^{-1} , soit 5% en masse. Dans ces conditions, nous supposons que les propriétés thermodynamiques du mélange réactionnel sont assimilables à celles de l'eau pure, en particulier en ce qui concerne la capacité calorifique du milieu ($C_{p_{\text{eau}}}$). Nous disposons d'une base de données dans laquelle se trouvent les variations de la capacité calorifique de l'eau pure avec la température et la pression [157].

D'autre part, seule une moitié de la surface du tube est en échange avec l'extérieur compte tenu de la configuration de notre réacteur tubulaire isolé, soit :

$$\frac{dA}{dV_R} = \frac{\pi R dL}{\pi R^2 dL} = \frac{1}{R} \quad (12)$$

Avec R , le rayon du tube (1,2 mm).
 dL , la longueur de la tranche de fluide étudiée.

A partir de ces hypothèses, le bilan énergétique sur une tranche de mélange réactionnel du réacteur tubulaire isolé devient :

$$\frac{U}{R} (T_p - T) = F_0 C_{p_{\text{eau}}}(T) \frac{dT}{\pi R^2 dL} + F_A \frac{dX}{\pi R^2 dL} \Delta H_g \quad (13)$$

En intégrant l'équation (13) sur la longueur du réacteur tubulaire isolé (L), nous obtenons :

$$U_{IR} \int_0^L (T_p - T) dL = F_0 \int_0^L C_{P_{eau}}(T) \frac{dT}{dL} dL + F_A \Delta H_g \int_0^L \frac{dX}{dL} dL \quad (14)$$

Finalement, la chaleur globale de réaction peut être extraite de l'équation (14) :

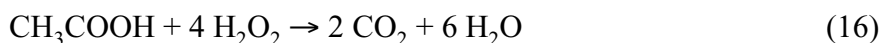
$$\Delta H_g = \frac{U_{IR} \int_0^L (T_p - T) dL - F_0 \int_0^L C_{P_{eau}}(T) \frac{dT}{dL} dL}{F_A X} \quad (15)$$

Nous avons établi un logiciel sous le tableur excel pour calculer ΔH_g à partir des profils de température obtenus avec notre réacteur tubulaire isolé [124].

Ainsi, nous avons développé un appareillage et une procédure de traitement des données expérimentales. Nous avons évalué ce dispositif de détermination des chaleurs globales de réaction à partir de la réaction d'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique avec le peroxyde d'hydrogène.

III – 2. Chaleur globale de la réaction d'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique

La réaction d'oxydation de l'acide acétique par le peroxyde d'hydrogène a été étudiée à 25 MPa. Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans des proportions stœchiométriques selon la réaction suivante :



Les flux d'alimentation de l'acide acétique et du peroxyde d'hydrogène se rejoignent à l'entrée du réacteur tubulaire isolé où la température est proche de 400°C. Cette température représente la température d'injection dans le réacteur.

Le flux d'alimentation en acide acétique a été préchauffé ; nous avons vérifié que l'acide acétique n'est pas dégradé au cours du préchauffage. Quant au flux d'alimentation en peroxyde d'hydrogène, il n'a pas été préchauffé.

La concentration en acide acétique à l'entrée du réacteur, juste après le mélange des flux d'alimentation en acide acétique et en peroxyde d'hydrogène, varie entre 3,35 et 4,90% en masse. L'ensemble des conditions opératoires et des taux de conversion de l'acide acétique est rassemblé dans le tableau III-3. Les taux de conversion de l'acide acétique sont corrélés aux abattements de la DCO ce qui signifie qu'il n'y a quasiment pas de sous-produits d'oxydation en phase liquide (cf § IV – 1.3, chapitre IV) et que l'acide acétique est transformé en H₂O et CO₂.

Tableau III-3. Oxydation hydrothermale de l'acide acétique à 25 MPa

Essai	T _{injection} en °C	t _s en s	A.Ac.initial en % massique	X en %
A1	395	34,2	3,35	30,5
A2	392	26,4	3,92	98,4
A3	403	24,6	4,90	96,9

Avec T_{injection}, la température à l'entrée du réacteur au niveau du mélange des flux d'alimentation en acide acétique et en peroxyde d'hydrogène,
t_s, le temps de séjour dans le réacteur tubulaire isolé,
A.Ac.initial, la fraction massique en acide acétique à l'entrée du réacteur juste après le mélange avec le flux d'alimentation en peroxyde d'hydrogène,
X, le taux de conversion de l'acide acétique.

III – 2.1. Profils de température expérimentaux

Les profils de température expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène dans l'eau supercritique sont présentés sur la figure III-3.

Pour l'essai A1, la température du bouclier thermique a été maintenue constante et égale à 400°C. Par contre, un gradient de température de 100°C a été imposé entre l'entrée et la sortie du réacteur au niveau du bouclier thermique (400°C à l'entrée du réacteur et 500°C à la sortie du réacteur) pour les essais A2 et A3 ; ce réglage de la température du bouclier thermique permet de réduire le gradient entre la température du mélange réactionnel et la température du bouclier thermique.

Deux types de profils de température ont été obtenus pour les réactions d'oxydation de l'acide acétique.

Pour les essais A2 et A3, le profil de température peut être divisé en trois parties. Au cours de la première partie de la courbe (T_{injection} ≤ T ≤ 460°C), la réaction d'oxydation s'initie. L'élévation de température est liée à la décomposition du peroxyde d'hydrogène et au premier pourcentage d'abattement de la charge organique. Dans cet intervalle de température, la capacité calorifique de l'eau est encore relativement élevée, ce qui explique cette montée progressive de la température. A partir de 460°C, la réaction d'oxydation s'emballe. Simultanément, la capacité calorifique de l'eau diminue, la température s'élève plus

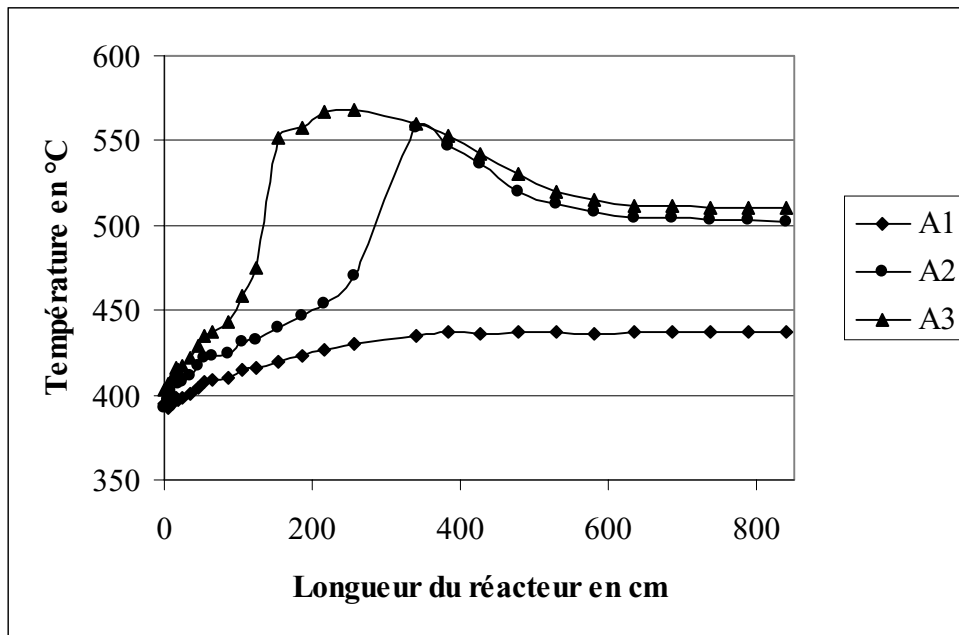


Figure III-3. Profils de température expérimentaux obtenus lors de l'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique

rapidement ainsi que la valeur de la constante cinétique de la réaction elle suit une loi de type Arrhénius (paragraphe II – 1). La température augmente jusqu'à ce que la conversion de l'acide acétique soit quasi-complète ($X \geq 97\%$ pour les essais A2 et A3). Les températures atteignent respectivement 558 et 568°C pour les essais A2 et A3. Puis, dans une troisième phase, la température diminue à cause des pertes thermiques.

Concernant l'essai A1, la température reste inférieure à 450°C. La vitesse de la réaction d'oxydation reste faible et le taux de conversion de l'acide acétique obtenu aussi ($X = 30,5\%$). Ce comportement s'explique par une concentration initiale en acide acétique (3,35%) plus faible que pour les essais A2 (3,92%) et A3 (4,90%).

De plus, les profils de température permettent de localiser le point chaud dans le réacteur (température maximale et distance au point d'injection) en fonction de la concentration initiale en acide acétique.

A partir de la modélisation du réacteur tubulaire isolé et de ces profils de température expérimentaux, nous avons déterminé la chaleur globale de la réaction d'oxydation de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène.

III – 2.2. Calcul de ΔH_g pour la réaction d'oxydation de l'acide acétique

La principale hypothèse sur laquelle repose l'équation (15) est l'assimilation du réacteur tubulaire isolé à un réacteur type piston. Outre la vérification de notre hypothèse par simulation [156] dans nos conditions opératoires, nous avons calculé le nombre de Reynolds pour les différents essais en trois points du réacteur : entrée, point où la température est maximale et sortie. La valeur du nombre de Reynolds est toujours supérieure à 2200. Etant donnée la géométrie de notre tube, nous pouvons avancer que l'écoulement est turbulent dans le réacteur tubulaire ; ainsi, il peut être assimilé à un réacteur type réacteur piston et l'équation (15) peut être appliquée pour traiter les profils de température obtenus.

Le coefficient global de transfert que nous avons supposé constant dans le domaine de notre étude a été déterminé expérimentalement à partir d'une injection d'eau pure à 550°C dans le réacteur isolé (températures du bouclier thermique identiques à celles des essais A2 et A3). Il a été évalué à $26,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. La fonction $C_{p_{\text{eau}}}(T)$ a été obtenue à partir d'une base de données sur les propriétés de l'eau en fonction de la température et de la pression [157].

Dans ces conditions, les valeurs de ΔH_g obtenues pour les trois essais A1, A2 et A3 sont reportées dans le tableau III-4.

Tableau III-4. Chaleur globale de réaction pour les essais A1, A2 et A3

Essai	ΔH_g en kJ.mol^{-1}
A1	-904,5
A2	-936,7
A3	-933,5

La chaleur globale moyenne de la réaction d'oxydation de l'acide acétique ($P = 25 \text{ MPa}$ et $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$) avec le peroxyde d'hydrogène est évaluée à -925 kJ.mol^{-1} à partir du dispositif que nous avons développé au laboratoire.

Dans le calcul de cette valeur, nous avons pris en compte la chaleur libérée par la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène que nous avons évaluée à -15 kJ.mol^{-1} . Cette valeur a été déterminée de la même façon que pour les essais réalisés en oxydation à partir d'une solution de H_2O_2 à 10% en masse.

Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de Génie des Procédés de Pau (LGPP), nous avons pu obtenir les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation de l'acide acétique à partir des profils de température, de la chaleur globale de réaction et d'un outil de

simulation développé au LGPP [158]. La vitesse globale de la réaction d'oxydation de l'acide acétique obtenue (v) est la suivante :

$$v = 85.10^9 \exp\left(\frac{-170000}{RT}\right) \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] \quad (17)$$

Cette expression est proche de celle obtenue par Lee et col. [159]. Ils ont étudié l'oxydation de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène dans un réacteur type réacteur piston et ont trouvé une énergie d'activation de $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un facteur préexponentiel de $3,16 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ($22,5 \leq P \leq 31 \text{ MPa}$ et $415 \leq T \leq 525^\circ\text{C}$).

Nous avons ainsi développé un dispositif pour déterminer les chaleurs globales de la réaction d'oxydation. Ce dispositif est constitué d'un réacteur tubulaire isolé qui permet de suivre l'évolution de la température au cours de la réaction et d'une procédure de traitement des profils de température obtenus avec le réacteur précité.

Nous avons testé ce dispositif sur la réaction d'oxydation de l'acide acétique dans l'eau supercritique. La chaleur globale de la réaction d'oxydation de l'acide acétique (25 MPa et $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$) avec le peroxyde d'hydrogène a été évaluée à $-925 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le fonctionnement du dispositif est opérationnel ; il peut ainsi être utilisé pour déterminer la chaleur globale de la réaction d'oxydation de déchets en milieu aqueux avec tout type d'oxydants (O_2 , H_2O_2 , KMnO_4 ,...).

En définitive, ce dispositif peut permettre de quantifier le pouvoir calorifique de nombreux déchets et de proposer une simulation du comportement thermique du réacteur de traitement hydrothermal.

IV – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principales caractéristiques de la réaction d'oxydation hydrothermale : cinétique, mécanisme et chaleur globale de la réaction d'oxydation.

A partir de modèles cinétiques globaux, il est possible de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation hydrothermale de tout type de déchet. Ces données sont nécessaires pour dimensionner des réacteurs de traitement hydrothermal.

De même, l'étude des mécanismes des réactions d'oxydation des familles de molécules du type CHO, CHO_x et CHON permet d'expliquer la nature des produits de fin de réaction du procédé d'oxydation hydrothermale. En particulier, nous avons mis en évidence les potentialités du procédé pour le traitement des composés azotés. Nous avons validé qu'il n'y a pas production de

produits toxiques comme les NO_x et nous avons proposé un mécanisme réactionnel expliquant la formation de l'azote gazeux.

Outre la connaissance des cinétiques et mécanismes réactionnels, le dimensionnement du réacteur nécessite la détermination de la chaleur globale de la réaction d'oxydation hydrothermale. Nous avons développé pour cela un dispositif constitué de deux éléments :

- un réacteur tubulaire isolé qui permet de suivre l'évolution de la température au cours de la réaction,

- un code de calcul pour déterminer la chaleur globale de réaction à partir des profils de température obtenus.

A partir de ce dispositif, la chaleur globale de la réaction d'oxydation de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène a été évaluée à -925 kJ.mol^{-1} .

Dans ces conditions, nous disposons de l'ensemble des connaissances et appareillages nécessaires pour soutenir le développement des outils de simulation opérationnels à ce jour. L'utilisation de tels outils est indispensable pour dimensionner et optimiser les conditions de fonctionnement des installations de traitement hydrothermal.

Suite à ces premiers travaux génériques sur la caractérisation expérimentale de la réaction d'oxydation hydrothermale, nous allons présenter le deuxième volet de notre étude concernant le développement de nouvelles solutions technologiques pour pallier les problèmes de précipitation des sels et de corrosion dans les installations de traitement hydrothermal.

Chapitre IV

Réacteur sonochimique : activation des réactions d'oxydation hydrothermale par les ultrasons.

I – Introduction

Dans le chapitre I, nous avons présenté les procédés d'oxydation hydrothermale. En particulier, le procédé d'oxydation hydrothermale en conditions supercritiques a été décrit en détail. Ce procédé permet d'obtenir une dégradation complète de la matière organique en sous-produits inertes. Cependant, le développement de cette technologie est en partie limité par des problèmes de corrosion et de précipitation des sels dans les installations. Ainsi, de nombreux travaux ont été consacrés à la réalisation de nouveaux concepts de réacteurs.

Nous avons montré l'existence d'un domaine pression – température potentiellement intéressant pour réaliser l'oxydation de la matière organique. Il s'agit du domaine où l'oxydant est encore totalement soluble en phase aqueuse pour des températures inférieures à la température critique de l'eau pure (procédés HOTSs). D'une part, l'abaissement de la température permet d'éviter que les sels ne précipitent ce qui facilite la conception du réacteur. D'autre part, pour des températures inférieures à 300°C, il existe des matériaux qui peuvent résister à la corrosion en milieu oxydant hydrothermal, notamment le titane qui est un matériau de choix dans ces conditions opératoires (chapitre I, § III – 2.1).

Malgré les potentialités de ce domaine de pression – température, la réactivité chimique se trouve limitée compte tenu de l'abaissement de température et la dégradation de la matière organique n'est plus totale. Nous nous sommes proposés de travailler dans ce domaine de pression – température ($P_{\text{vapeur saturante}} \leq P$ et $100 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$) et d'activer la réaction d'oxydation pour compenser la baisse de réactivité liée à la diminution de la température. Parmi les techniques d'activation (catalyse, photochimie, micro-ondes, ultrasons,...), nous avons choisi d'activer la réaction d'oxydation hydrothermale par les ultrasons. En effet, induisant une rupture homolytique des liaisons entre les atomes, le processus d'activation s'apparente parfaitement aux mécanismes radicalaires mis en jeu dans les processus d'oxydation hydrothermale. Outre l'effet chimique, les ultrasons, par action mécanique, doivent permettre d'éliminer tout dépôt susceptible de se former sur les parois de l'enceinte réactionnelle.

Après avoir présenté le principe de l'activation des réactions par les ultrasons, nous décrirons les applications rencontrées en milieu hydrothermal et dans le domaine du traitement de l'eau. Puis, nous analyserons les résultats obtenus avec notre réacteur sonochimique de traitement hydrothermal, en particulier, l'étude de la détermination de son point de fonctionnement optimal [160]. De même, nous exposerons les travaux effectués sur la

caractérisation de son comportement hydrodynamique. Pour finir, nous validerons les potentialités du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal sur un déchet réel de l'industrie chimique. Ces travaux sur l'activation de la réaction d'oxydation hydrothermale par les ultrasons ont notamment fait l'objet du dépôt d'un brevet par la société l'Electrolyse [125].

II – Présentation de la sonochimie

Le terme sonochimie désigne l'utilisation des ultrasons pour activer les réactions chimiques, l'ultrason étant une onde dont la fréquence est supérieure à 18 kHz (limite de l'audition humaine). La figure IV-1 présente les deux principaux domaines de fréquence où les ultrasons sont utilisés.

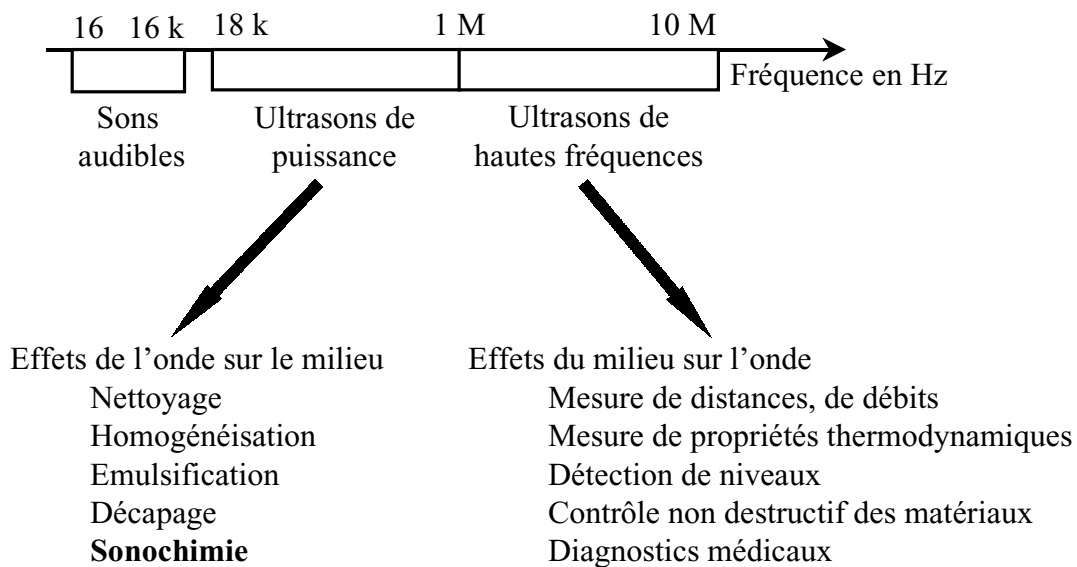


Figure IV-1. Domaines de fréquence des ultrasons

Les ultrasons de "faible puissance" (hautes fréquences, 1 MHz à 10 MHz) sont utilisés pour leurs propriétés de propagation dans les milieux. Ils ne provoquent généralement pas de modification du milieu traversé. C'est pourquoi ils sont à la base d'applications comme le contrôle non destructif de matériaux, la mesure de propriétés thermodynamiques, les diagnostics médicaux,... Par contre, les ultrasons de "puissance" (18 kHz à 1 MHz) provoquent des modifications physico-chimiques importantes du milieu dans lequel ils se propagent. La propagation d'une telle onde acoustique dans les liquides peut donner naissance au phénomène de cavitation, à l'origine

des applications des ultrasons de puissance : nettoyage, décapage, homogénéisation, émulsification, **sonochimie**,...

Afin de mieux comprendre l'action des ultrasons sur la réaction chimique, nous allons présenter le phénomène de cavitation et l'effet d'activation qui en découle.

II – 1. Phénomène de cavitation

Le passage d'une onde ultrasonore, ou onde acoustique, dans un liquide induit des variations de pression locales [161] (figure IV-2).

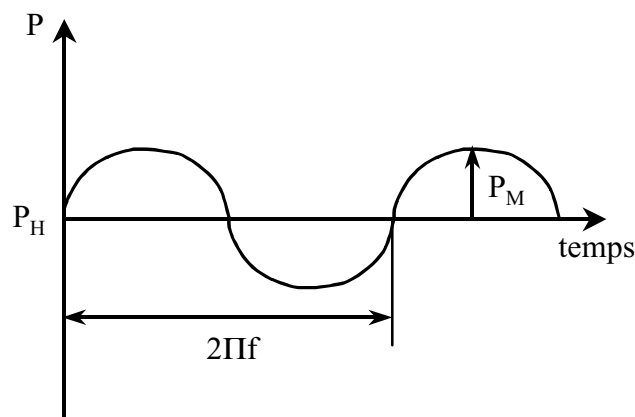


Figure IV-2. Fluctuations de la pression locale

L'expression de la pression locale P dans le milieu est la suivante :

$$P = P_H + P_M \cdot \sin(2\Pi f t) \quad (1)$$

Avec P_H , la pression hydrostatique du milieu en l'absence d'onde,
 P_M , la pression locale maximale,
 f , la fréquence,
 t , le temps.

Lorsque la dépression, induite par le passage de l'onde acoustique, est suffisante pour amener le liquide à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante, les forces de cohésion du liquide se brisent et il se forme alors une bulle de gaz appelée bulle de cavitation ; c'est la phase dite de raréfaction. La rupture du milieu liquide est considérablement facilitée par la présence de germes de cavitation (gaz dissous).

Les bulles ainsi formées sont soumises aux variations de pression imposées par le passage de l'onde acoustique ; elles se dilatent lors des phases de raréfaction et se contractent lors des

phases de compression ($P \geq P_H$) jusqu'à ce qu'elles implosent ; c'est le **phénomène de cavitation**. Il existe principalement deux types de cavitation [162] :

- la cavitation stable : les bulles oscillent dans le champ ultrasonore pendant plusieurs cycles acoustiques et grossissent. Dans les conditions normales de température et de pression, ces cavités stables peuvent coalescer et participer au dégazage de la solution ; ces bulles de cavitation ne sont pas actives chimiquement.

- la cavitation transitoire : les bulles ne perdurent généralement pas plus d'un cycle acoustique. Leur implosion est violente et conduit à leur fragmentation en micro bulles ; ces micro bulles fournissent de nouveaux sites de nucléation pour les cycles suivants.

Le phénomène de cavitation transitoire est à l'origine de l'activation des réactions chimiques car il induit une libération d'énergie considérable lors de l'implosion de la bulle. Plusieurs théories tentent d'expliquer la forme sous laquelle est libérée cette énergie. Du fait de la complexité des mécanismes sonochimiques, deux grands courants, basés respectivement sur des théories thermodynamique et électrique, s'opposent.

La théorie la plus utilisée par les chimistes est la théorie du point chaud ("hot spot") [163, 164]. Lors du phénomène de cavitation, la bulle connaît une expansion isotherme et une implosion adiabatique : le phénomène étant très rapide, il n'y a pas d'échange de chaleur entre le liquide et le mélange gazeux. Ainsi, l'implosion de la bulle provoque des élévations locales de pression et de température importantes, à l'origine de l'activation de la réaction chimique. En complément de cette théorie, le modèle de l'onde de choc de Putterman [165] décrit une onde de choc sphérique et convergente au sein de la bulle qui permettrait de concentrer davantage l'énergie et d'atteindre des températures avoisinant les 10^5 K. Plus récemment, l'existence d'une couche d'eau supercritique à l'interface bulle-solution a été proposée [166]. La figure IV-3 illustre de façon schématique, à partir de ces théories, les zones de réactivité chimique d'une bulle de cavitation [167].

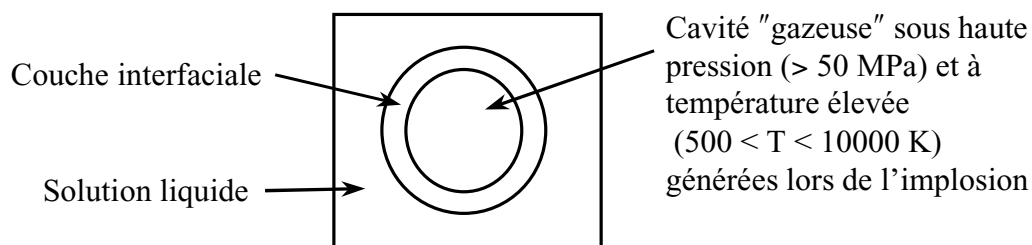


Figure IV-3. Phénomène de cavitation à l'échelle du μm et de la μs

Parallèlement à ces approches thermiques ou thermomécaniques, d'autres théories, initiées à partir de 1930, sont regroupées sous le terme de "théories électriques". Contrairement à l'effondrement brutal de la bulle (théorie du point chaud), la théorie électrique suppose que la bulle, en se fragmentant, soit le siège de champs électriques locaux très intenses [168, 169].

Pour finir, à l'intersection des théories précédentes, Lepoint et col. [170] assimilent les effets des ultrasons à des décharges par effet couronne et supposent l'existence au sein de la bulle d'un micro plasma.

La diversité des approches permet d'apprécier la complexité des phénomènes mis en jeu et témoigne de la méconnaissance du processus de cavitation. Sur la base de ces théories, différentes voies réactionnelles ont été proposées pour expliquer la chimie sous ultrasons en solution aqueuse.

II – 2. Chimie sous ultrasons en solution aqueuse : mécanismes réactionnels

C'est en 1927 que les premiers effets chimiques des ultrasons furent rapportés [171]. Malgré une méconnaissance du milieu cavitant, plusieurs voies peuvent être proposées pour expliquer la réactivité en milieu aqueux soniqué (figure IV-4).

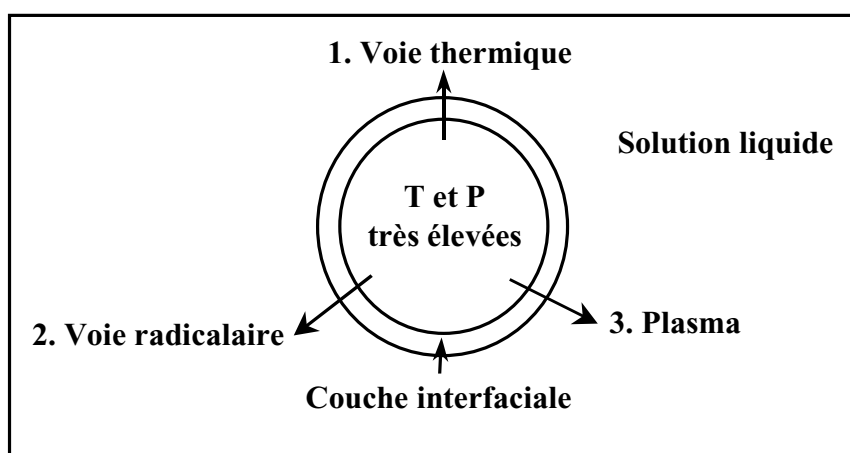


Figure IV-4. Différentes voies réactionnelles en solution aqueuse

La voie thermique est relative à une réaction de pyrolyse au sein de la bulle (températures extrêmement élevées) des composés organiques, principalement des composés hydrophobes et des composés à forte tension de vapeur (CCl_4 , C_6H_6 ,...). La molécule d'eau, présente au sein de la bulle, est également soumise aux températures élevées. Elle subit une décomposition thermique, appelée sonolyse de l'eau. Cette scission homolytique de la molécule d'eau conduit à la formation d'espèces très réactives, tels les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [172]. Ces radicaux

libres peuvent se recombinaer à l'intérieur de la bulle [173] ou migrer vers l'extérieur. Dans ce cas, ils réagissent selon un processus radicalaire en solution.

Ils permettent notamment d'oxyder la matière organique dans le cas du traitement des déchets. La dernière voie réactionnelle envisagée concerne la chimie des plasmas.

Outre les effets chimiques, les ultrasons induisent des effets mécaniques. Ces effets sont également liés au phénomène de cavitation. Au voisinage d'une paroi solide, l'implosion de la bulle de cavitation devient dissymétrique et l'onde de choc résultante produit alors des micro jets de liquide dirigés vers la paroi solide. Cet effet est utilisé dans les applications de décapage, d'émulsification,... Des applications sont aussi à noter dans les procédés d'extraction supercritique [174, 175, 176].

Tous les travaux présentés ont été réalisés dans les conditions normales de température et de pression. Aucune étude théorique n'a été publiée sur le phénomène de cavitation en milieu hydrothermal.

Pour terminer ce paragraphe, nous allons présenter les applications des ultrasons dans le domaine du traitement de l'eau et les quelques exemples d'utilisation des ultrasons en milieu hydrothermal.

II – 3. Applications des ultrasons au traitement des déchets

L'utilisation des ultrasons, dans les conditions normales de température et de pression, pour traiter les eaux polluées s'est développée depuis une dizaine d'années. Des études systématiques ont concerné l'analyse de la réactivité de certains composés organiques tels le phénol, le benzène, les hydrocarbures chlorés aliphatiques,... Dans le domaine industriel, il existe des installations de traitement des eaux par ultrasons qui fonctionnent aux Etats Unis [161].

Concernant le couplage du traitement hydrothermal et de l'activation des réactions par les ultrasons, il existe deux brevets qui revendiquent l'utilisation d'ultrasons dans des réacteurs de traitement hydrothermal [177, 178]. Le premier est relatif au procédé Kenox présenté au chapitre I (§ II). Le dispositif à ultrasons permet d'améliorer la réactivité du procédé Kenox pour les composés réfractaires ($200 \leq T \leq 260^\circ\text{C}$ et $4,1 \leq P \leq 4,7 \text{ MPa}$). Lors de tests effectués sur l'oxydation d'une solution sucrée ($\text{DCO}_{\text{initiale}} = 70 \text{ g.l}^{-1}$), l'utilisation des ultrasons permet d'améliorer l'abattement de la DCO de 5%. Cependant, ces travaux n'ont pas fait l'objet de publication décrivant le fonctionnement de l'installation. Le deuxième brevet concerne l'oxydation hydrothermale de substances toxiques à l'aide de persulfate pour des températures et

des pressions respectivement supérieures à 130°C et à 0,1 MPa. La réaction peut être activée par les ultrasons, par irradiation UV ou encore par les micro-ondes.

L'absence de données tant théoriques qu'expérimentales sur le comportement des ultrasons en milieu hydrothermal nous a conduit à réaliser, à partir de notre réacteur sonochimique, une étude préliminaire sur l'influence de la température et de la pression sur le comportement du dispositif à ultrasons et sur le phénomène de cavitation.

III – Etude préliminaire

Le dispositif à ultrasons adapté au réacteur de traitement hydrothermal, en particulier la sonotrode, se compose de matériel standard disponible chez les équipementiers. Par conséquent, la sonotrode utilisée a été dimensionnée pour fonctionner dans les conditions normales de température et de pression. C'est pourquoi nous avons étudié, dans un premier temps, l'influence de la température et de la pression sur la fréquence de vibration de la sonotrode.

III – 1. Influence de la température et de la pression sur la fréquence de vibration de la sonotrode

Généralement, la fréquence de vibration de la sonotrode diminue lorsque la température augmente. Le générateur, équipé d'un système de mise en fréquence automatique, accorde la fréquence de vibration du convertisseur à celle de la sonotrode dans un domaine de fréquence autorisé. En effet, le transport de l'énergie oscillatoire est optimal lorsque les résonances propres de la sonotrode et du booster sont identiques à la fréquence d'excitation du convertisseur.

Le générateur utilisé (chapitre II) peut faire vibrer la sonotrode dans le domaine de fréquences suivant : $19500 \leq f \leq 20500$ Hz.

La figure IV-5 présente l'évolution de la fréquence de vibration de la sonotrode utilisée en fonction de la température à 25 MPa. Cette fréquence est mesurée au niveau du générateur.

Remarques: nous avons choisi une amplitude de 38,4 μm comme valeur moyenne dans le domaine 0 à 64 μm accessible avec notre matériel et comme valeur maximale obtenue avec le booster réducteur 1 à 0,6. Le terme "amplitude" est employé par les équipementiers. Les acousticiens utilisent plutôt les notions d'intensité et de puissance acoustiques dissipées dans le milieu. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous analyserons les résultats de l'activation de la réaction d'oxydation hydrothermale, sachant que l'amplitude de vibration de la sonotrode n'a pas d'influence sur la fréquence de vibration.

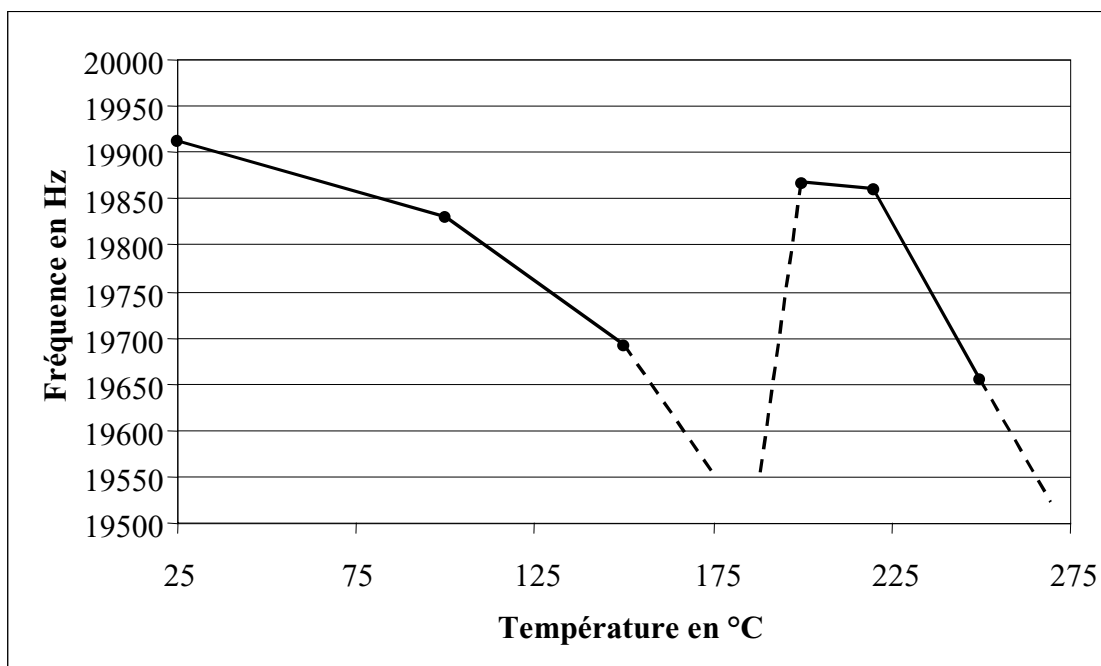


Figure IV-5. Evolution de la fréquence de vibration de la sonotrode en fonction de la température à 25 MPa et 38,4 µm d'amplitude

La figure IV-5 montre que la fréquence de vibration de la sonotrode diminue régulièrement de 25 à 180°C. A 180°C, cette fréquence est inférieure à la fréquence minimale admise par le générateur, soit 19500 Hz ; le générateur disjoncte car il ne peut plus accorder les fréquences de vibration du convertisseur et de la sonotrode. La diminution de la fréquence de vibration avec la température est liée à la dilatation de la sonotrode. A 180°C, la sonotrode est dilatée de 116 µm (coefficient d'expansion thermique du matériau de construction de la sonotrode entre 0-315°C : $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (donnée du fournisseur)). Puis, à 200°C, le générateur accorde le convertisseur et la sonotrode sur une nouvelle fréquence (19860 Hz) qui n'était pas accessible à température ambiante. La fréquence chute à nouveau avec la température et devient inférieure à 19500 Hz à 270°C.

Au-delà de 270°C, le générateur ne peut plus accorder les fréquences de vibration du convertisseur et de la sonotrode.

Ainsi, à 25 MPa, le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal, que nous avons développé, peut fonctionner de 25 à 150°C et de 200 à 250°C. Pour accéder à des températures plus élevées, une nouvelle sonotrode doit être dimensionnée à partir de cette étude.

Par contre, il n'existe pas d'information dans la littérature concernant le comportement de sonotrodes soumises à la pression. Dans ces conditions, nous avons étudié l'influence de la pression sur la fréquence de vibration de la sonotrode (figure IV-6).

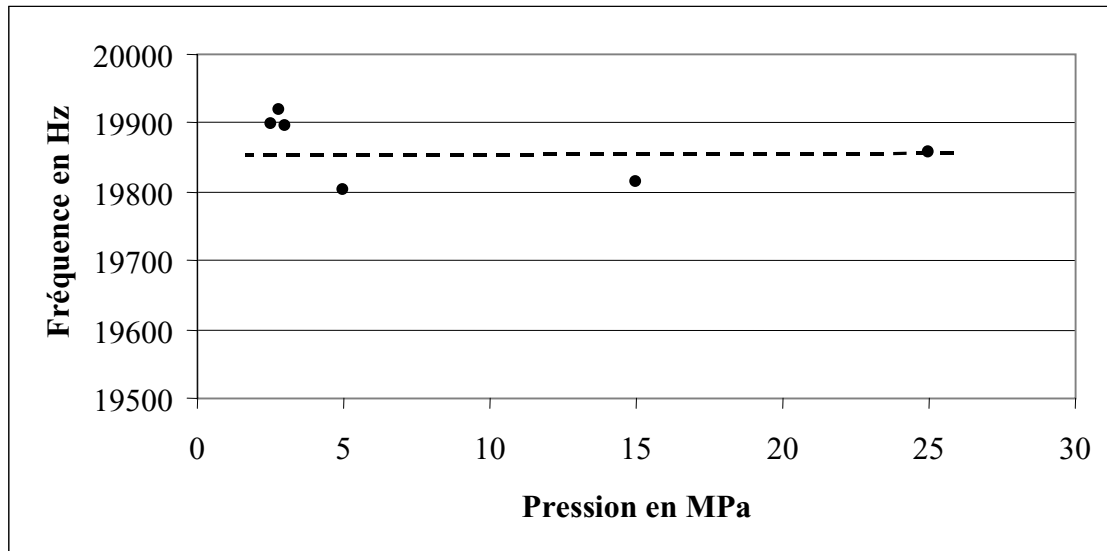


Figure IV-6. Evolution de la fréquence de vibration de la sonotrode en fonction de la pression à 220°C et 38,4 µm d'amplitude

La fréquence de vibration de la sonotrode n'est pas influencée par la pression du fluide à laquelle elle est soumise. D'une part, la masse volumique de l'eau varie peu entre 2,5 et 25 MPa ; elle est respectivement égale à 840,55 et 859,11 kg.m⁻³. D'autre part, la variation de la masse volumique de la sonotrode dans cette gamme de pression peut être considérée comme nulle. Ainsi, la valeur moyenne de la fréquence de vibration est de 19860 Hz entre 2,5 et 25 MPa.

Cette étude préliminaire a permis de définir les domaines pression-température dans lesquels le réacteur sonochimique est susceptible de fonctionner : de 25 à 150°C et de 200 à 250°C pour des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 25 MPa.

Outre une influence sur la fréquence de vibration de la sonotrode, la pression et la température ont également un effet sur le phénomène de cavitation.

III – 2. Influence de la pression et de la température sur le phénomène de cavitation

A partir de la définition de la cavitation proposée précédemment, il est possible de discuter l'influence de la pression et de la température sur ce phénomène. La figure IV-7 représente le diagramme pression-température de l'eau pure.

Dans le domaine supercritique de l'eau pure (A sur la figure IV-7), le phénomène de cavitation n'est pas attendu car le milieu est

monophasique ; la formation d'une bulle de vapeur est impossible pour de faibles variations de pression. En diminuant la température en dessous de la température critique ([B→C]), la cavitation peut être observée si la variation de pression occasionnée par le passage de l'onde acoustique est supérieure à la différence entre la pression hydrostatique du milieu et la pression de vapeur saturante de l'eau à la température donnée. Cette

différence de pression peut être diminuée s'il y a des germes de cavitation dans le milieu, notamment des gaz dissous et/ou non dissous. Si la variation de pression acoustique est trop faible, la pression hydrostatique du milieu doit être réduite jusqu'à l'obtention du phénomène de cavitation [C→D]. La variation de pression locale induite par le passage de l'onde acoustique est liée à l'amplitude de vibration de la sonotrode.

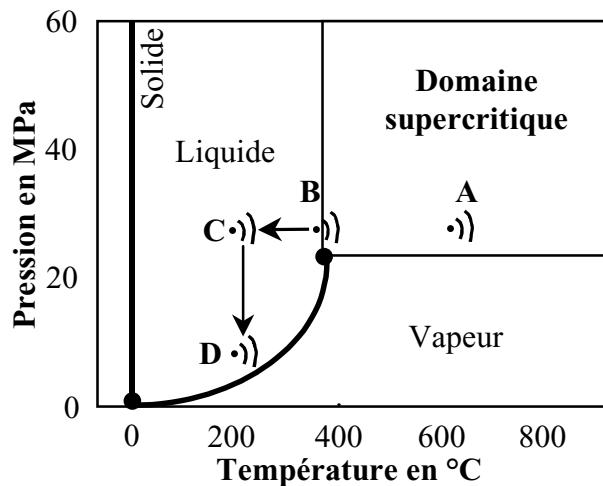


Figure IV-7. Activation ultrasonore dans le diagramme P-T de l'eau pure

Sur la base de cette étude préliminaire, nous avons déterminé le point de fonctionnement optimal du réacteur sonochimique d'oxydation hydrothermale.

IV – Point de fonctionnement optimal du réacteur sonochimique d'oxydation hydrothermale

Le fonctionnement du réacteur sonochimique d'oxydation hydrothermale dépend principalement de six paramètres : pression, température, temps de passage, fréquence et amplitude de vibration de la sonotrode et concentration en oxydant.

IV – 1. Définition des paramètres de fonctionnement du réacteur

Outre la pression et la température, quatre paramètres sont à définir : le temps de passage, la fréquence et l'amplitude de vibration de la sonotrode et la concentration en oxydant.

IV – 1.1. Temps de passage τ

Le temps de passage est un paramètre opératoire qui permet de mesurer la capacité de traitement du réacteur ; il représente le temps nécessaire pour qu'un volume de fluide égal à celui du réacteur traverse ce dernier. Il est défini par :

$$\tau = \frac{\rho \cdot V_R}{Q_m} \quad (2)$$

Avec τ , le temps de passage en s,
 ρ , la masse volumique du fluide en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (calcul à partir des tables [157]),
 V_R , le volume du réacteur en m^3 ($V_R = 185 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$),
 Q_m , le débit massique d'entrée du fluide dans le réacteur en $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le temps de passage est une notion mathématique qui ne représente pas forcément le temps de séjour réel des molécules dans le réacteur. Cette notion est utilisée pour caractériser le fonctionnement d'un réacteur réel.

IV – 1.2. Fréquence et amplitude de vibration de la sonotrode

La fréquence de vibration de la sonotrode est liée au dispositif à ultrasons. Il n'existe pas d'appareillage commercial permettant de modifier la fréquence de vibration. La fréquence de notre dispositif est fixée à 20 kHz.

Nous avons précisé précédemment que le terme "amplitude" est employé par les équipementiers de matériel à ultrasons. Les acousticiens utilisent plutôt les notions d'intensité et de puissance acoustiques dissipées dans le milieu.

Cependant, notre dispositif expérimental nous permet uniquement de régler une amplitude de vibration théorique et de contrôler la puissance électrique consommée.

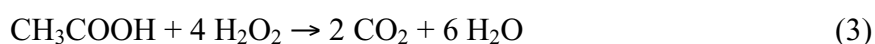
Par conséquent, nous donnerons pour chaque essai l'amplitude théorique de vibration de la sonotrode ainsi que la puissance électrique consommée correspondante.

IV – 1.3. Concentration en oxydant

Tous les essais ont été réalisés avec le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. L'acide acétique a été sélectionné comme molécule modèle pour étudier les effets de l'activation de la réaction d'oxydation hydrothermale par les ultrasons. D'une part, cette molécule a été retenue pour son caractère réfractaire à l'oxydation hydrothermale et d'autre part parce qu'il existe de nombreuses données concernant cette molécule dans la littérature. En effet, l'acide acétique est généralement utilisé pour évaluer les potentialités des nouveaux concepts de réacteurs.

La concentration en acide acétique a été maintenue constante et égale à 1.5 g.l⁻¹ à l'entrée du réacteur pour chaque essai (après mélange avec le flux d'alimentation de la solution oxydante). Une mesure de la DCO et une analyse de la concentration en acide acétique ont été réalisées pour chaque échantillon. Nous présenterons uniquement les résultats obtenus à partir de l'analyse de la concentration en acide acétique car ils sont corrélés à ceux obtenus par la mesure de la DCO. En effet, la formation de sous-produits en phase liquide est inférieure à 1% de la charge initiale en acide acétique [136]. De plus, l'analyse de la concentration de l'acide acétique par HPIC (à ± 3%) est plus précise que la mesure de la DCO (à ± 5%).

La concentration en peroxyde d'hydrogène injectée dans le réacteur est calculée à partir de l'équation suivante :



Nous utiliserons principalement quatre concentrations en peroxyde d'hydrogène :

- 1/0,7 → sousstœchiométrie de 30%
- 1/1 → stœchiométrie
- 1/1,3 → surstœchiométrie de 30%
- 1/2 → surstœchiométrie de 100%.

D'un point de vue terminologie, les essais réalisés sans et avec les ultrasons seront respectivement appelés essais en **oxydation** et essais en **sonooxydation**.

En accord avec l'étude préliminaire de caractérisation du réacteur sonochimique, nous avons étudié dans un premier temps les effets de la température ([B→C] sur la figure IV-7) et de la pression ([C→D] sur la figure IV-7) sur l'activation de la réaction d'oxydation hydrothermale par les ultrasons.

IV – 2. Influence de la température et de la pression sur la réaction de sonooxydation

IV – 2.1. Influence de la température à 25 MPa

Les effets des ultrasons sur la réaction d'oxydation de l'acide acétique ont été testés à 25 MPa. La figure IV-8 présente les taux de conversion de l'acide acétique en oxydation et en sonooxydation à 100, 150 et 220°C pour un temps de passage de 15 min dans le réacteur et à 220°C pour des temps de passage de 5, 10 et 15 min dans le réacteur.

Concernant les essais réalisés en oxydation, les taux de conversion de l'acide acétique sont classiques. En effet, l'abattement de la concentration en acide acétique augmente

régulièrement avec la température pour un temps de passage dans le réacteur de 15 min. Il est intéressant de noter que le taux de conversion de l'acide acétique atteint 80% à 220°C.

De même, à 220°C, l'abattement de la concentration en acide acétique diminue lorsque le temps de passage dans le réacteur diminue.

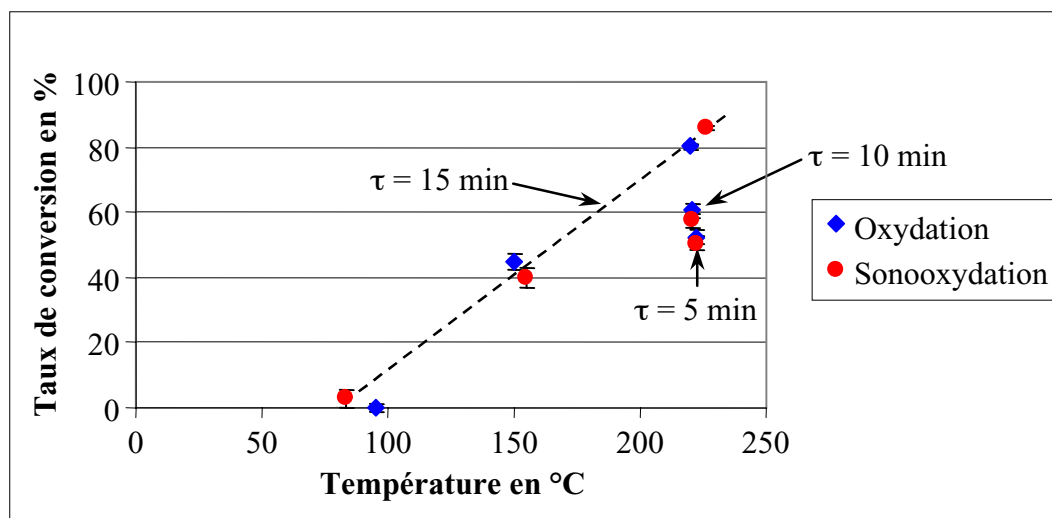


Figure IV-8. Oxydation et sonooxydation de l'acide acétique à 25 MPa pour différentes températures et différents temps de passage ($[H_2O_2]=1/1,3$ et $A=38,4 \mu m$ ($P_{elec}=500W$))

Par contre, les résultats obtenus en sonooxydation sont identiques à ceux obtenus en oxydation. Par conséquent, il n'y a pas d'effet d'activation de la réaction d'oxydation hydrothermale par les ultrasons à 25 MPa. Ceci signifie que la variation de pression locale induite par le passage de l'onde acoustique est inférieure à la variation nécessaire pour donner naissance au phénomène de cavitation. Le tableau IV-1 présente les écarts entre la pression de travail et la pression de vapeur saturante de l'eau pure pour les différentes températures (100, 150 et 220°C).

Tableau IV-1. Différence entre la pression de travail et la pression de vapeur saturante de l'eau pure

T en °C	$P_{vapeur\ saturante}$ en MPa	ΔP en MPa
100	0,10	24,90
150	0,48	24,52
220	2,33	22,67

L'importance des écarts de pression entre la pression hydrostatique du milieu et la pression de vapeur saturante de l'eau explique l'absence de cavitation dans le milieu.

A partir des résultats obtenus en oxydation, nous avons choisi de travailler à 220°C pour un temps de passage de 10 min dans le réacteur. Ces conditions offrent un bon compromis vis-à-vis de la destruction de l'acide acétique. Un temps de passage plus important dans le réacteur ne répond pas aux objectifs fixés. En effet, le temps de passage dans le réacteur sonochimique doit rester relativement faible pour conserver un volume réactionnel proche de celui observé dans les réacteurs HOTSsc.

Le milieu ne cavitant pas à 25 MPa, nous avons diminué progressivement la pression pour se rapprocher de la courbe d'équilibre liquide – vapeur de l'eau pure ([C→D] sur la figure IV-7).

IV – 2.2. Influence de la pression sur le phénomène de cavitation

A 220°C, nous avons diminué progressivement la pression de 25 MPa à 2,7 MPa, la pression de vapeur saturante de l'eau pure étant de 2,32 MPa. Le temps de passage dans le réacteur sonochimique a été fixé à 10 min, la concentration en peroxyde d'hydrogène à 30% en surstœchiométrie (1/1,3) et l'amplitude de vibration de la sonotrode à 38,4 μm ($P_{\text{elec}}=500 \text{ W}$). Les résultats obtenus en oxydation et en sonooxydation sont présentés sur la figure IV-9.

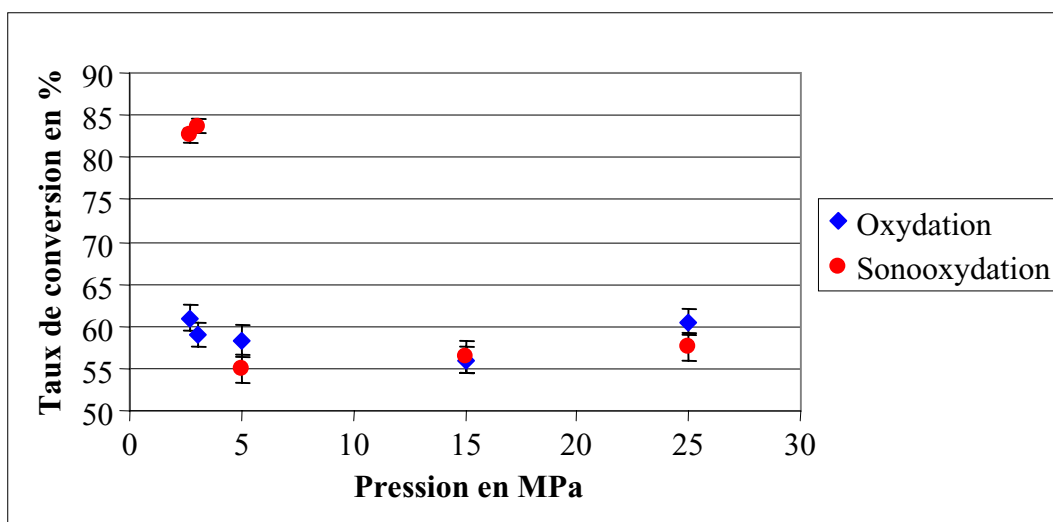


Figure IV-9. Taux de conversion de l'acide acétique en fonction de la pression pour les essais en oxydation et sonooxydation

En oxydation, le taux de conversion de l'acide acétique est constant entre 2,7 et 25 MPa et environ égal à 60%. Dans ces conditions ($2,7 \leq P \leq 25 \text{ MPa}$ et $T = 220^\circ\text{C}$), le volume d'activation de la réaction n'est pas influencé par la pression, ce qui est classiquement observé. De plus, la quantité d'oxydant présente dans le réacteur est totalement soluble dans le milieu pour les différentes pressions étudiées (cf § IV-3.1).

Dans le domaine de pression 5-25 MPa, les résultats obtenus en sonooxydation sont similaires à ceux obtenus en oxydation ; aucun phénomène d'activation n'est observé. Par contre, le phénomène d'activation de la réaction d'oxydation par les ultrasons est observé lorsque la pression hydrostatique du milieu s'approche de la pression de vapeur saturante de l'eau. En effet, pour les essais réalisés en sonooxydation à 2,7 et 3 MPa, l'abattement de la concentration en acide acétique atteint 83%. **Ainsi, le rendement de la réaction d'oxydation hydrothermale de l'acide acétique est amélioré d'approximativement 40% par l'activation ultrasonore.**

Concernant l'analyse de la phase gazeuse, seuls de l'oxygène et du dioxyde de carbone ont été détectés dans des proportions correspondantes à l'excès d'oxydant et au taux d'abattement de la concentration en acide acétique.

Ainsi, le phénomène de cavitation apparaît quelques bars au-dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau ; la pression acoustique induite par le passage de l'onde est de l'ordre du MPa. Pour la suite de l'étude, le fonctionnement en pression du réacteur sonochimique est fixé à 2,8 MPa.

Ce résultat montre que le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal satisfait aux objectifs que nous nous étions fixés. En effet, il permet d'abaisser considérablement les conditions de fonctionnement du réacteur et ainsi de s'affranchir des problèmes de corrosion et de précipitation des sels. De plus, une diminution de la pression et de la température conduit à une diminution des coûts d'investissement (pompes moyenne pression, matériaux de construction du réacteur, des échangeurs de chaleur,...).

Après avoir déterminé la température (220°C) et la pression (2,8 MPa) optimales de fonctionnement du réacteur, nous allons étudier l'influence des trois autres principaux paramètres : le temps de passage dans le réacteur, l'amplitude de vibration de la sonotrode et la concentration en peroxyde d'hydrogène.

IV – 3. Influence des paramètres τ , A et $[H_2O_2]$ sur les performances du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal

IV – 3.1. Influence du temps de passage

A 220°C et 2,8 MPa, nous avons étudié les effets des ultrasons sur la réaction d'oxydation de l'acide acétique pour trois temps de passage dans le réacteur : 3,3, 5 et 10 min. La concentration en peroxyde d'hydrogène est en surstœchiométrie de 30% (1/1,3) et l'amplitude de vibration de la sonotrode est réglée à 38,4 μm ($P_{\text{elec}} = 500 \text{ W}$) pour les essais en sonooxydation. Les évolutions respectives des taux de conversion de l'acide acétique en

oxydation et en sonooxydation en fonction du temps de passage sont représentées sur la figure IV-10.

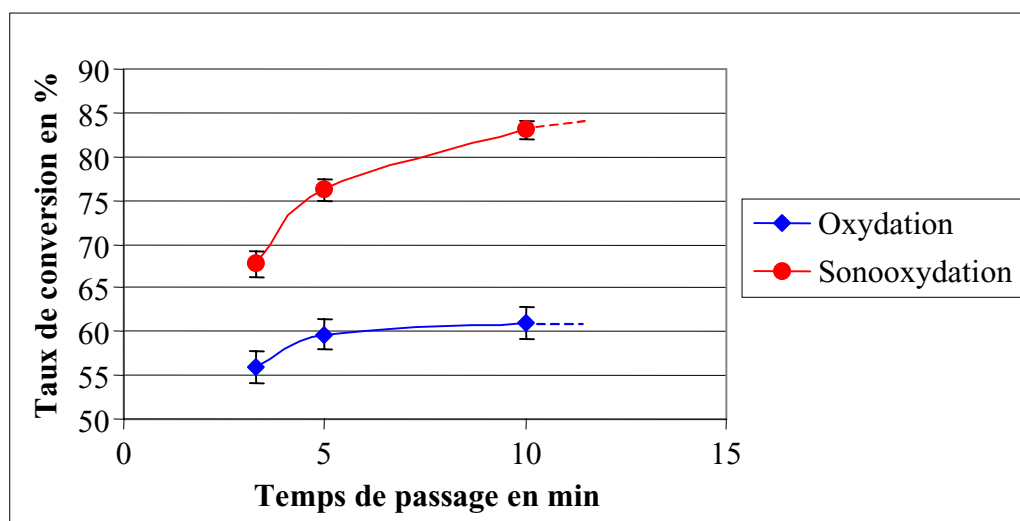


Figure IV-10. Influence du temps de passage sur le taux de conversion de l'acide acétique en oxydation et en sonooxydation

Concernant les essais réalisés en oxydation, le taux de conversion de l'acide acétique augmente jusqu'à un temps de passage de 5 min dans le réacteur et atteint 59,7%. Ensuite, ce taux est quasi constant entre 5 et 10 min de temps de passage dans le réacteur.

L'obtention de ce palier cinétique est certainement liée à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. En effet, en milieu hydrothermal, le peroxyde d'hydrogène se décompose selon l'équation globale suivante [137] :



Une étude cinétique de cette réaction de décomposition a été proposée :

$$k = 10^{3,5 \pm 0,2} \exp\left[\frac{-46000 \pm 2000}{RT}\right] \quad (T < 374^\circ\text{C} \text{ et } P = 5\text{-}34 \text{ MPa}) \quad (5)$$

Avec k , la constante cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2 en s^{-1} ,
 R , la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
 T , la température en K.

L'équation (5) peut être appliquée à nos conditions opératoires ($T = 220^\circ\text{C}$ et $P = 2,8 \text{ MPa}$). En effet, les auteurs ont montré que la pression n'influence pas la constante cinétique dans le domaine 5-34 MPa ; nous pouvons prétendre que cet effet est aussi négligeable entre 2,8 et 5 MPa.

A partir de l'équation (5), nous avons calculé le taux de conversion du peroxyde d'hydrogène (X) pour les différents temps de passage considérés (tableau IV-2). Ce calcul suppose que le

temps de passage est assimilé au temps de séjour des molécules de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur.

Tableau IV-2. Taux de conversion du peroxyde d'hydrogène

τ en min	X en %
3,3	99,97
5	99,99
10	100,0

Au-delà de 5 min de temps de passage dans le réacteur, le peroxyde d'hydrogène est totalement décomposé sous forme d'oxygène dans le milieu. En accord avec la quantité de peroxyde d'hydrogène injectée dans le réacteur et le taux de conversion de l'acide acétique observé à 5 min de temps de passage, la concentration en oxygène restante dans le réacteur ($\tau = 5$ min) est approximativement égale à 1 g.l^{-1} . A 2,8 MPa et 220°C , le coefficient de solubilité de l'oxygène est égal à 1,71 ce qui signifie que la limite de solubilité de l'oxygène est voisine de 2 g.l^{-1} [179]. Par conséquent, au-delà de 5 min de temps de passage dans le réacteur, la quantité d'oxygène restante dans le réacteur est soluble sur le domaine de pression étudié (2,8 – 25 MPa). Ceci permet d'expliquer l'abattement constant de la concentration en acide acétique entre 2,8 et 25 MPa pour les essais en oxydation (figure IV-9).

Ainsi, le palier cinétique, observé à partir de 5 min de temps de passage lors des essais effectués en oxydation (figure IV-10), peut s'expliquer par une cinétique d'oxydation de l'acide acétique avec l'oxygène lente dans ces conditions de pression et de température [2].

Par contre, l'activation de la réaction d'oxydation par les ultrasons permet d'obtenir une augmentation régulière du taux de conversion de l'acide acétique avec le temps de passage. En effet, l'abattement de la concentration en acide acétique passe de 67,8% pour un temps de passage de 3,3 min à 83,1% pour un temps de passage de 10 min.

D'après l'étude bibliographique (§ II), il est possible que le phénomène de cavitation soit favorisé par la présence de l'oxygène dissous dans le milieu (germes de cavitation).

Ainsi, sur la base d'un compromis entre le volume du réacteur et le taux de conversion de l'acide acétique, le temps de passage optimal est voisin de 10 min. Après avoir évalué l'influence du temps de passage sur l'abattement de la concentration en acide acétique, nous avons quantifié l'importance du paramètre amplitude.

IV – 3.2. Influence de l'amplitude de vibration de la sonotrode

A 2,8 MPa, 220°C et pour un temps de passage de 10 min dans le réacteur, nous avons comparé les résultats obtenus pour deux amplitudes de vibration théoriques de la sonotrode : 38,4 et 64 μm . La concentration en peroxyde d'hydrogène est en surstœchiométrie de 30% (1/1,3). Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3. Influence de l'amplitude de vibration de la sonotrode sur le taux de conversion (X) de l'acide acétique

A en μm	P _{élec} en W	X en %
0	-	61,0 \pm 1,5
38,4	500	83,1 \pm 0,8
64	1380	85,9 \pm 0,6

Les taux de conversion de l'acide acétique sont proches pour les deux amplitudes de vibration étudiées. Par contre, la puissance électrique consommée est logiquement plus importante pour une amplitude de 64 μm que celle consommée pour une amplitude de 38,4 μm .

Par contre, l'amplitude de vibration doit avoir une influence sur la pression acoustique et ainsi sur la distance du point de fonctionnement en pression du réacteur à la pression de vapeur saturante de l'eau pour une température donnée.

En définitive, l'amplitude de vibration de la sonotrode de 38,4 μm , soit une puissance électrique consommée de 500 W, offre un bon compromis entre l'efficacité de l'activation de la réaction et le coût de fonctionnement du dispositif à ultrasons par rapport à une amplitude supérieure. Lors de la phase de développement du réacteur sonochimique, l'amplitude minimale permettant d'obtenir le taux de conversion désiré sera optimale.

A ce stade de l'étude, il nous reste à étudier l'influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène sur l'abattement de la concentration en acide acétique.

IV – 3.3. Influence de la concentration en peroxyde d'hydrogène

Sur la base des études précédentes, les essais ont été effectués à 2,8 MPa, 220°C, 10 min de temps de passage et 38,4 μm d'amplitude pour les essais de sonooxydation. Cinq concentrations en peroxyde d'hydrogène ont été utilisées : pas d'oxydant, sousstœchiométrie de 30% (1/0,7), stœchiométrie (1/1), surstœchiométrie de 30% (1/1,3) et surstœchiométrie de 100% (1/2).

L'essai sans peroxyde d'hydrogène a pour objectif de quantifier la quantité d'oxydant générée in situ dans le réacteur par la réaction de sonolyse de l'eau. Dans les conditions de fonctionnement du réacteur sonochimique, aucun abattement de la concentration en acide acétique n'a été observé. Comparé aux résultats présentés dans la littérature (§ II – 3), nous nous trouvons dans des facteurs d'échelles différents au regard de la concentration initiale en composé organique et du temps d'exposition de la solution étudiée aux ultrasons. Les rendements de la réaction de sonolyse de l'eau ne sont pas assez importants pour notre application ; l'ajout d'un oxydant dans le réacteur sonochimique est nécessaire.

La figure IV-11 présente l'évolution des taux de conversion de l'acide acétique (oxydation et sonooxydation) en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène.

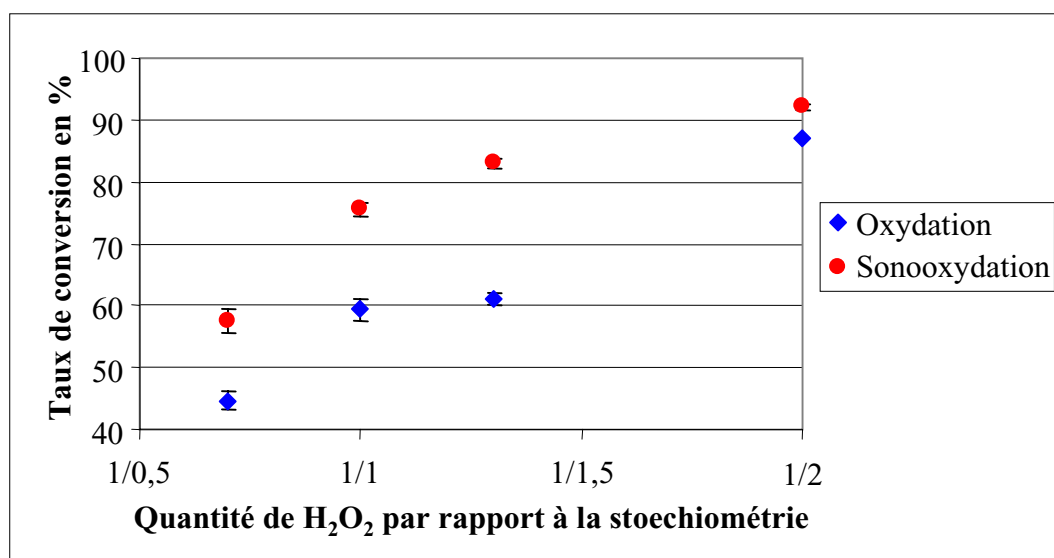


Figure IV-11. Influence de la concentration en H₂O₂ sur le taux de conversion de l'acide acétique

En oxydation, le taux de conversion de l'acide acétique augmente avec la concentration en peroxyde d'hydrogène. Il atteint 87,1% pour une quantité en peroxyde d'hydrogène égale au double de la quantité stœchiométrique.

Pour les essais réalisés en sonooxydation, le taux de conversion de l'acide acétique augmente régulièrement de 57,5% à 92,1% pour des quantités respectives en H₂O₂ de 1/0,7 et 1/2. L'effet de l'activation par les ultrasons le plus important est obtenu pour une concentration en H₂O₂ en surstœchiométrie de 30% (1/1,3).

Il serait intéressant d'étudier l'influence de la nature de l'oxydant sur le processus d'activation par les ultrasons, en particulier en injectant de l'oxygène dans le réacteur.

IV – 4. Conclusion

Les conditions optimales de fonctionnement du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal, déterminées au cours de cette étude, sont les suivantes :

T = 220°C

P = 2,8 MPa

τ = 10 min

A = 38,4 μ m (f = 20 kHz)

[H₂O₂] = 1/1,3

Dans ces conditions, le rendement de la réaction d'oxydation hydrothermale de l'acide acétique est amélioré d'approximativement 40% par l'activation ultrasonore. Afin de mettre en évidence les performances du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal, nous avons comparé les résultats obtenus sur la destruction de l'acide acétique avec les procédés classiques d'oxydation hydrothermale (tableau IV-4).

D'un point de vue général, les performances du réacteur sonochimique sont meilleures que celles des autres réacteurs fonctionnant dans des conditions hydrothermales standards. En effet, seuls le réacteur d'oxydation dans l'eau supercritique (HOTSc) à 500°C avec H₂O₂ et 600°C avec O₂ et le procédé HOPS catalytique permettent d'obtenir une destruction complète de l'acide acétique. Il est intéressant de noter que le réacteur sonochimique à 2,8 MPa et 220°C est plus efficace que le réacteur hydrothermal fonctionnant à 29 MPa et 400°C avec KMnO₄ pour le même temps de passage.

Tableau IV-4. Comparaison des performances du réacteur sonochimique à celles des principaux réacteurs de traitement hydrothermal

Procédés	Conditions de fonctionnement	Conversion	
Oxydation hydrothermale sonochimique	P=2,8 MPa ; T=220°C ; C ₀ =1,5 g.l ⁻¹ H ₂ O ₂ (1/1,3) ; τ=10 min ; A=38,4 μm	83%	Cette étude
Oxydation hydrothermale	P=2,8 MPa ; T=220°C ; C ₀ =1,5 g.l ⁻¹ H ₂ O ₂ (1/1,3) ; τ=10 min	60%	Cette étude
HOPS	T=247°C ; C ₀ =12,5 g.l ⁻¹ P _{O₂} =1 MPa ; τ=60 min	42%	2
HOPS catalytique	T=248°C ; C ₀ =12,5 g.l ⁻¹ P _{O₂} =1 MPa ; τ=60 min Co:Bi (5:1) at 20 mM	99,9%	2
HOTSsc	P=27,6 MPa ; T=400°C ; C ₀ =2,5 g.l ⁻¹ H ₂ O ₂ (1/1) ; τ=3,7 min	58%	180
	P=25 MPa ; T=505°C ; C ₀ =1,5 g.l ⁻¹ H ₂ O ₂ (1/1,3) ; τ=20 s	99,2%	Cette Etude
	P=24,6 MPa ; T=437°C C ₀ =58,8 mg.l ⁻¹ ; O ₂ (1/2) ; τ=7,8 s	8%	136
	P=24,6 MPa ; T=600°C C ₀ =58,8 mg.l ⁻¹ ; O ₂ (1/2) ; τ=8,5 s	99,9%	136
	P=29 MPa ; T=400°C C ₀ =2,5 g.l ⁻¹ ; KMnO ₄ (1/1) τ=10 min	76%	97

Avec C₀, la concentration initiale en acide acétique, KMnO₄ / H₂O₂ / O₂ (1/a) où a représente l'excès d'oxydant par rapport à la stœchiométrie, τ, le temps de passage dans le réacteur.

Après avoir mis en évidence les conditions de fonctionnement optimales du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal du point de vue de la réactivité chimique, nous allons caractériser son comportement hydrodynamique.

V – Comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique

La connaissance du comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique est nécessaire pour étudier l'influence des ultrasons sur les écoulements à l'intérieur du réacteur.

Il existe principalement deux façons de caractériser l'hydrodynamique d'un réacteur réel : la modélisation numérique et la modélisation à partir de la Distribution des Temps de Séjour (DTS). Nous avons choisi de caractériser le comportement hydrodynamique du réacteur à partir de la DTS, méthode expérimentale, simple à mettre en œuvre et permettant de répondre à nos besoins.

La DTS consiste à marquer les molécules entrant dans le réacteur et à les dénombrer dans le courant de sortie en fonction du temps [155]. La réponse en sortie permet de déduire des renseignements sur les écoulements internes du fluide et de proposer une modélisation du comportement hydrodynamique du réacteur à partir de modèles représentatifs basés sur des associations de modules élémentaires. Les modules élémentaires généralement utilisés pour modéliser des réacteurs réels sont le réacteur piston (RP), le réacteur parfaitement agité (RPA), le réacteur à dispersion axiale (RDA), le RPA avec un courant de recyclage, le RPA avec un court-circuit, le RPA avec un courant d'échange (zone morte),... Une illustration de ces modules élémentaires est donnée en Annexe 8 [181].

Nous présenterons dans un premier temps la détermination expérimentale de la DTS pour le réacteur fonctionnant sans ultrason et avec ultrasons dans les conditions définies au paragraphe précédent. Suite à une interprétation des courbes expérimentales obtenues, nous proposerons une modélisation hydrodynamique du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.

V – 1. Détermination expérimentale de la DTS

L'injection du traceur à l'entrée du réacteur a été optimisée pour obtenir une injection-impulsion de type Dirac, c'est-à-dire qu'une quantité donnée de traceur est injectée dans le réacteur pendant un temps très court devant le temps de passage. A la sortie du réacteur, la réponse est analysée par le dispositif UV-visible présenté au chapitre II (§ IV – 2.4).

L'acide acétique a été sélectionné comme molécule traceur. D'une part, il est inerte chimiquement dans les conditions de fonctionnement du réacteur étudiées (avec et sans US, § IV-3.3). D'autre part, il offre une bonne réponse en détection UV-visible. La longueur d'onde d'analyse a été fixée à 220 nm. Nous avons vérifié que l'injection pouvait être assimilée à une injection – impulsion de type Dirac.

L'étude de l'hydrodynamique du réacteur sonochimique a été réalisée lors d'essais sans ultrason et avec ultrasons pour les conditions de fonctionnement du réacteur suivantes :

- ➔ P = 2,8 MPa
- ➔ T = 220°C
- ➔ $\tau = 5$ min et $\tau = 10$ min
- ➔ A = 38,4 μ m (f = 20 kHz)

La fonction DTS, E(t), est définie par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (6)$$

Avec C(t), la concentration en traceur à la sortie du réacteur en fonction du temps.

L'absorbance, A(t), étant une fonction linéaire de la concentration en acide acétique dans le domaine de notre étude, nous avons appliqué la loi de Beer Lambert :

$$A(t) = \epsilon.l.C(t)$$

Avec ϵ , le coefficient d'extinction molaire,
l, le trajet optique.

Ainsi, E(t) a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$E(t) = \frac{A(t)}{\int_0^{\infty} A(t)dt} \quad (7)$$

La valeur de la fonction DTS au temps t_i est alors :

$$E(t_i) = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \Delta t} \quad (8)$$

Avec $y_i = A(t_i)$ et $\Delta t = t_{i+1} - t_i$.

Les quatre fonctions DTS, E(t), obtenues pour les différents essais sont présentées sur la figure IV-12.

Les fonctions DTS sont caractéristiques du comportement d'un réacteur réel intermédiaire entre les comportements du RP et du RPA. La différence entre les profils obtenus lors des essais sans ultrason et avec ultrasons est peu importante.

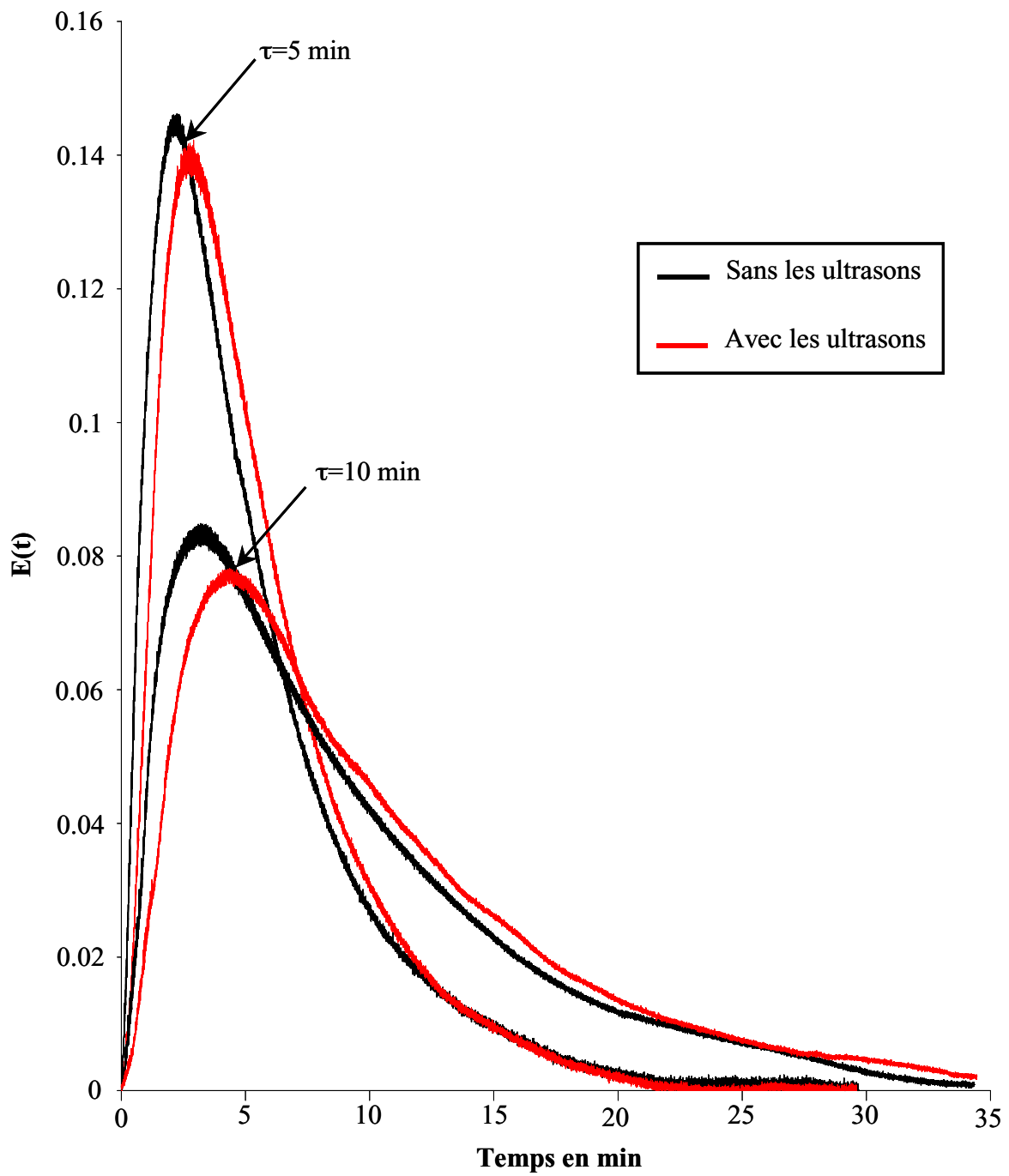


Figure 12 : DTS expérimentales sans et avec les ultrasons ($\tau=5$ min et $\tau=10$ min)

A partir de ces fonctions, divers paramètres peuvent être calculés pour mieux appréhender le comportement hydrodynamique du réacteur. Comme pour toute loi statistique, des moments statistiques peuvent être calculés à partir de la fonction $E(t)$:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n \cdot E(t) \cdot dt \quad (9)$$

Avec μ_n , le moment d'ordre n .

Le calcul des moments du premier et du deuxième ordre est particulièrement intéressant. En effet, le moment du premier ordre représente la moyenne statistique des temps de séjour des molécules dans le réacteur ; il s'agit donc du temps de séjour moyen t_{sm} :

$$t_{sm} = \sum_{i=1}^n t_i \cdot E(t_i) \cdot \Delta t = \frac{\sum_{i=1}^n t_i \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \quad (10)$$

($t_{sm} = \tau$ pour les réacteurs piston et parfaitement agité).

La variance de la distribution est obtenue à partir du moment d'ordre 2 :

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} - t_{sm}^2 \quad (11)$$

($\sigma^2 \rightarrow 0$ pour un réacteur piston et $\sigma^2 \rightarrow \tau^2$ pour un réacteur parfaitement agité).

A partir de la variance σ , il est possible de caractériser le type de mélange du réacteur réel en calculant l'écart relatif au mélange parfait Δ_{mp} :

$$\Delta_{mp} = \frac{\tau - \sigma}{\tau} \quad (12)$$

Les valeurs de τ , t_{sm} , σ et Δ_{mp} sont présentées dans le tableau IV-5.

Les temps de séjour moyens sont proches des temps de passage. Pour un temps de passage de 5 min dans le réacteur, les temps de séjour moyens des molécules pour les essais sans et avec ultrasons sont supérieurs au temps de passage. Cette observation met généralement en évidence la présence d'un court-circuit dans le réacteur ce qui n'a pas été observé expérimentalement (figure IV-12). Par contre, pour 10 min de temps de passage, le temps de séjour moyen est inférieur au temps de passage pour les essais sans et avec les ultrasons. Ceci indique l'existence de volumes morts dans le réacteur (V_m) [182] :

$$V_m = V_R \cdot \left(1 - \frac{t_{sm}}{\tau}\right) \quad (13)$$

Tableau IV-5. Comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique

$\tau_{\text{théorique}}$ en min		$\tau_{\text{réel}}$ en min	t_{sm} en min	σ	Δ_{mp} en %	$V_{\text{m}}/V_{\text{R}}$
5	sans	4,925	5,300	4,253	13,6	-
	avec	4,912	5,693	3,983	18,9	-
10	sans	9,825	8,991	6,663	32,2	8,5
	avec	9,859	9,783	6,910	29,9	0,8

Les valeurs relatives des volumes morts pour les essais à 10 min sont reportées dans le tableau IV-5. Le volume mort est de l'ordre de 10% du volume du réacteur sans ultrason et devient quasiment nul en présence d'ultrasons.

La différence entre les temps de séjour moyens pour les essais réalisés avec et sans les ultrasons est faible pour 5 min de temps de passage. Cette différence est légèrement plus importante pour 10 min de temps de passage liée à la différence des volumes morts dans le réacteur.

L'écart relatif au mélange parfait du réacteur est davantage influencé par le débit d'alimentation (temps de passage) que par la présence ou non d'ultrasons. En effet, les ultrasons n'ont pas d'effet sur le mélange global dans le réacteur. Par contre, lors de l'augmentation du temps de passage de 5 à 10 min, le mélange dans le réacteur s'écarte du mélange parfait. Ce comportement peut s'expliquer par le passage progressif d'un régime d'écoulement par convection forcée à un régime d'écoulement par convection naturelle en diminuant le débit d'alimentation du réacteur.

En définitive, le réacteur sonochimique a un comportement hydrodynamique plus proche du réacteur parfaitement agité que du réacteur piston. L'agitation semble être assurée par des phénomènes de convection forcée et de convection naturelle.

De plus, le comportement hydrodynamique global du réacteur sonochimique ne semble pas être influencé par l'action des ultrasons. Dans ces conditions, les performances du réacteur sonochimique d'un point de vue réactivité chimique sont réellement liées à une activation de la

réaction chimique plutôt qu'à une activation liée à une modification de l'hydrodynamique du réacteur.

Ces courbes de DTS expérimentales nous permettent de proposer un modèle hydrodynamique pour le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal.

V – 2. Modélisation du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal

Cette étape de modélisation est nécessaire pour déterminer l'équation de fonctionnement du réacteur sonochimique et permettre ainsi son développement à une échelle plus grande.

Sur la base des investigations expérimentales précédentes et de la géométrie du réacteur, nous avons proposé un modèle empirique constitué par une batterie de trois réacteurs parfaitement agités de volumes différents. Ce modèle est représenté sur la figure IV-13.

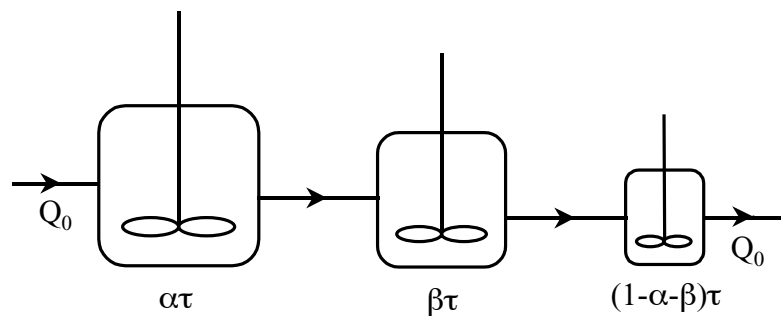


Figure IV-13. Modèle à deux paramètres (α et β) du réacteur sonochimique

Le formalisme mathématique est basé sur le calcul de la fonction de transfert du modèle, $G(s)$, définie par [155] :

$$G(s) = \frac{\text{Transformée de Laplace du signal de sortie}}{\text{Transformée de Laplace du signal d'entrée}} \quad (14)$$

Pour le modèle proposé, la fonction de transfert est égale au produit des fonctions de transfert des trois RPA (système linéaire). La fonction de transfert d'un RPA est la suivante [155] :

$$G(s) = \frac{1}{1 + \tau s} \quad (15)$$

La fonction de transfert du modèle est donc :

$$G(s) = \frac{1}{(1 + \alpha\tau s)(1 + \beta\tau s)(1 + (1 - \alpha - \beta)\tau s)} \quad (16)$$

A partir d'une table d'opérations de Laplace, la fonction $G(s)$ est transformée en une fonction $F(t)$ de l'espace réel de la forme suivante :

$$F(t) = (-a.b.c) \left(- \frac{(b-c)e^{at} + (c-a)e^{bt} + (a-b)e^{ct}}{(a-b)(b-c)(c-a)} \right) \quad (17)$$

Avec $a = -\frac{1}{\alpha\tau}$, $b = -\frac{1}{\beta\tau}$ and $c = -\frac{1}{(1-\alpha-\beta)\tau}$.

La fonction DTS simulée ($E_{\text{simulation}}(t)$) est obtenue en normant la fonction $F(t)$:

$$E_{\text{simulation}}(t) = \frac{F(t)}{\int_0^{\infty} F(t)dt} \quad (18)$$

Le modèle est composé de deux paramètres α et β permettant d'ajuster la fonction DTS simulée à la fonction DTS expérimentale. Les résultats de la simulation sont présentés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6. Paramètres du modèle du réacteur sonochimique

τ en min	Ultrasons	α	β	$1-\alpha-\beta$
5	sans	0,250	0,020	0,730
	avec	0,425	0,080	0,495
10	sans	0,120	0,040	0,840
	avec	0,200	0,050	0,750

Les fonctions DTS expérimentales et simulées pour les essais réalisés (sans et avec les ultrasons) avec un temps de passage de 10 min dans le réacteur sont rapportées sur la figure IV-14. Celles relatives aux essais effectués avec un temps de passage de 5 min sont présentées en Annexe 9.

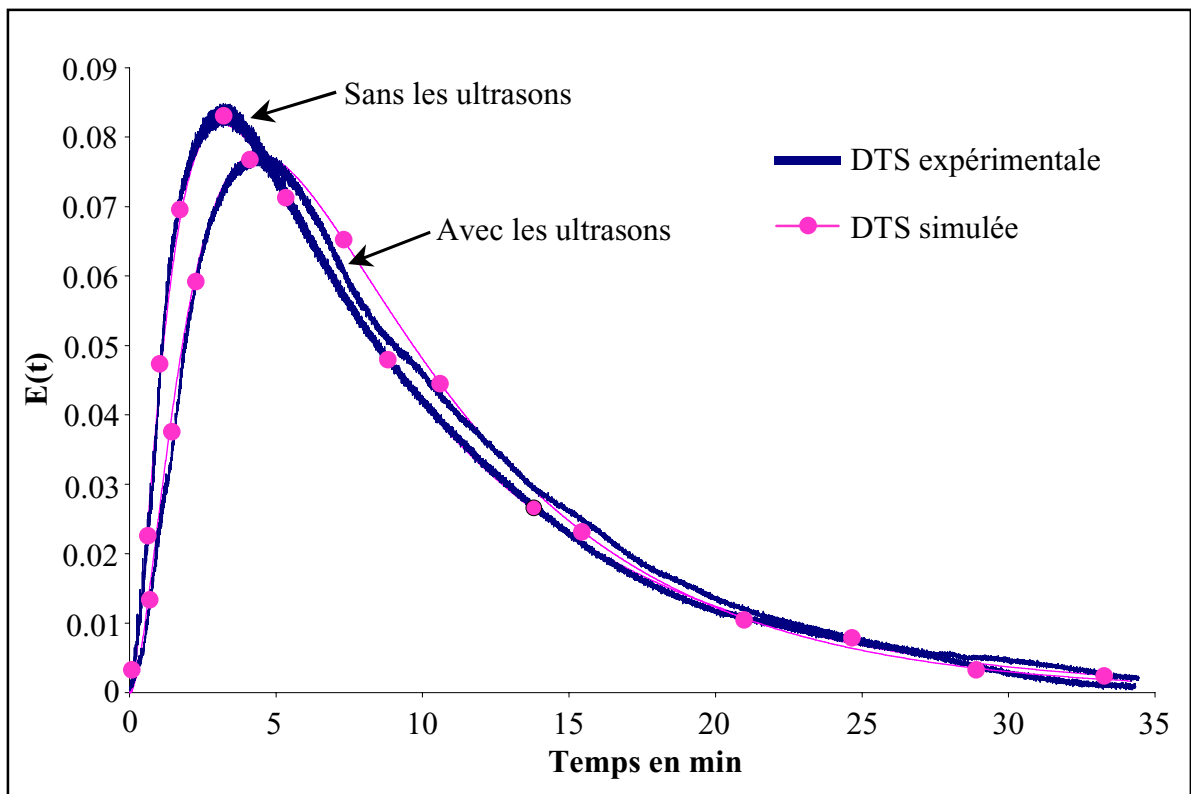


Figure IV-14. Fonctions DTS expérimentale et simulée (2,8 MPa, 220°C et $\tau = 9,8$ min)

Les fonctions DTS simulées sont très proches des fonctions DTS établies expérimentalement. Le deuxième paramètre, β , n'a pas de réelle signification physique. Il permet uniquement l'ajustement de la fonction DTS simulée sur la fonction DTS expérimentale.

Le modèle proposé met en évidence l'existence de deux zones dans le réacteur : une zone en partie basse (αV_R) et une zone en partie haute ($(1-\alpha)V_R$). L'existence de la zone en partie basse est certainement liée au dispositif de fixation de la sonotrode et à la sonotrode elle-même. Sans les ultrasons, la différence entre les essais à 5 et 10 min de temps de passage s'explique par le passage progressif d'un régime d'écoulement par convection forcée à un régime d'écoulement par convection naturelle en diminuant le débit d'alimentation du réacteur.

De plus, pour 5 et 10 min de temps de passage, le volume de la partie basse du réacteur est quasiment doublé lorsque le dispositif à ultrasons fonctionne. Ce phénomène est compréhensible car la sonotrode induit un mouvement de convection forcée au fond du réacteur qui s'oppose à celui provoqué par le flux d'alimentation.

Outre la caractérisation du fonctionnement du réacteur sonochimique, le modèle doit permettre de simuler le comportement du réacteur et de dimensionner un réacteur de taille plus importante dans la phase de développement du procédé.

Ainsi, nous avons déterminé expérimentalement les fonctions de distribution des temps de séjour pour caractériser le fonctionnement hydrodynamique du réacteur sonochimique. Il apparaît que les performances chimiques du réacteur sonochimique sont réellement liées à une activation de la réaction chimique plutôt qu'à une modification de l'hydrodynamique du réacteur.

De plus, nous avons modélisé le comportement du réacteur sonochimique avec une batterie de trois RPA associés en série. Ce modèle à deux paramètres peut être utilisé pour travailler sur le développement du réacteur sonochimique.

Finalement, l'efficacité du réacteur sonochimique a été validée sur le traitement d'un déchet aqueux réel de l'industrie chimique.

VI – Validation du fonctionnement du réacteur sonochimique sur un déchet aqueux réel

L'efficacité du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal a été testée sur un déchet aqueux industriel dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7. DCO et concentration en sels du déchet initial en mg.l^{-1}

	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-	NH_4^+	DCO
Déchet	145	195	300	108	120	96	3000

En accord avec le paragraphe précédent, les tests en oxydation et en sonooxydation ont été réalisés à 2,8 MPa et 220°C pour un temps de passage dans le réacteur de 10 min. La concentration en peroxyde d'hydrogène a été fixée à 30% en surstœchiométrie et l'amplitude de vibration de la sonotrode à 38,4 μm ($P_{\text{élec}}=500 \text{ W}$) pour les essais en sonooxydation.

Concernant les essais en oxydation, une partie des sels s'est déposée sur les parois du réacteur ; il s'agit essentiellement des ions PO_4^{3-} , SO_4^{2-} et Ca^{2+} . De plus, une partie de la matière organique (fibres) s'est aussi déposée sur les parois du réacteur et a perturbé le calcul de l'abattement de DCO pour les essais en oxydation. C'est pourquoi les résultats ne sont pas reportés.

Par contre, lors des essais en sonooxydation, l'abattement de la DCO du déchet aqueux atteint 86% ; le dioxyde de carbone est l'unique gaz détecté en phase gazeuse. De plus, les ultrasons améliorent le transport des sels car il n'y a pas de dépôt sur les parois du réacteur à l'issue des essais en sonooxydation contrairement aux essais en oxydation. Pour finir, il n'y a pas de traces

de corrosion observées sur le chemisage en titane. De la même manière, il n'y a pas de titane détecté en solution à la sortie du réacteur sonochimique.

Ainsi, le réacteur sonochimique, protégé par un chemisage en titane, est performant et permet d'atteindre des abattements importants de la charge organique (86%) dans des conditions relativement douces de température et de pression tout en permettant de s'affranchir des problèmes de corrosion et de précipitation des sels.

VII – Conclusion

Un concept de réacteur sonochimique a été développé pour activer la réaction d'oxydation en milieu hydrothermal et ainsi abaisser les conditions de fonctionnement du réacteur en pression et en température.

Ce réacteur conçu à partir d'un dispositif à ultrasons commercial peut fonctionner de la température ambiante à 150°C et de 200 à 250°C pour des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 25 MPa.

Les conditions de fonctionnement du réacteur sonochimique sont optimales pour une pression de 2,8 MPa, une température de 220°C, un temps de passage de 10 min, une concentration en peroxyde d'hydrogène en surstœchiométrie de 30% et une amplitude de vibration de la sonotrode de 38,4 μm ($f = 20 \text{ kHz}$). Dans ces conditions, le rendement de la réaction d'oxydation de l'acide acétique est amélioré de 40% par l'activation ultrasonore ; le taux de conversion de l'acide acétique atteint 83%. Sur la base de ces résultats, les performances du réacteur sonochimique sont supérieures à celles des autres réacteurs fonctionnant dans des conditions hydrothermales classiques.

A partir de la détermination expérimentale de la DTS, nous avons caractérisé le comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique et proposé un modèle reposant sur une batterie de trois RPA associés en série.

Pour finir, les potentialités du réacteur sonochimique ont été validées par le traitement d'un déchet aqueux réel de l'industrie chimique chargé en sels et contenant des ions chlorures. A 2,8 MPa, 220°C et 10 min de temps de passage, l'abattement de la DCO atteint 86%, les sels sont évacués de l'enceinte réactionnelle par l'action des ultrasons et la chemise en titane n'est pas corrodée.

Ainsi, les résultats obtenus avec le réacteur sonochimique de traitement hydrothermal sont extrêmement prometteurs, tant au niveau de l'activation des réactions que celui de la gestion des sels et de la corrosion. Le développement du réacteur sonochimique passe par le

dimensionnement d'une nouvelle sonotrode pouvant fonctionner dans une gamme plus large de température. De même, l'étude des performances du réacteur sonochimique avec l'oxygène comme oxydant est nécessaire.

Parallèlement au développement du réacteur sonochimique de traitement hydrothermal, nous avons travaillé sur un autre concept de réacteur pour pallier les problèmes de précipitation des sels et de corrosion : un réacteur électrochimique de traitement hydrothermal.

Chapitre V

Réacteur électrochimique : génération in situ d'espèces actives.

I – Introduction

En parallèle au développement du réacteur sonochimique, nous avons travaillé sur un concept de réacteur électrochimique permettant en partie de s'affranchir des problèmes de corrosion rencontrés dans les réacteurs classiques d'oxydation hydrothermale en conditions supercritiques et de gérer la précipitation des sels.

Ce concept a fait l'objet du dépôt d'un brevet par la société l'Electrolyse [126]. Ce réacteur est conçu pour les déchets aqueux salins et consiste, en particulier, à utiliser les sels présents dans le déchet pour générer des espèces actives à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle par électrolyse.

La figure V-1 présente le schéma de ce réacteur électrochimique de traitement hydrothermal.

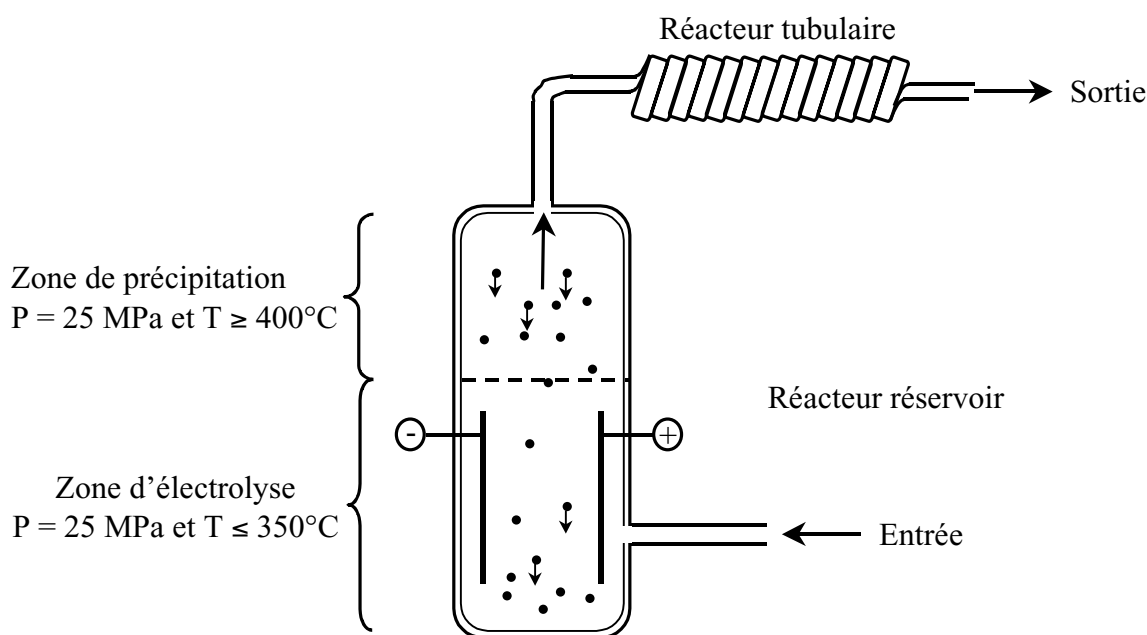


Figure V-1. Schéma de principe du dispositif électrochimique de génération in situ d'espèces actives

Le dispositif est constitué de deux réacteurs associés en série : un réacteur réservoir orienté verticalement et un réacteur tubulaire.

Le réacteur réservoir est divisé en deux zones comme le réacteur type Modar (chapitre I, § III – 3.2) : une zone inférieure dite zone d'électrolyse et une zone supérieure appelée zone de précipitation. La zone d'électrolyse, équipée d'un système d'électrodes, est maintenue à une

température définie (inférieure à la température critique de l'eau pure) de telle sorte que la conductivité du milieu soit optimale. Quant à la zone de précipitation, elle est réglée à des températures permettant aux sels de précipiter.

Le déchet aqueux salin à traiter entre dans le réacteur vertical en partie basse et traverse la zone d'électrolyse. L'électrolyse de cette solution conduit à la génération d'espèces actives, en particulier d'espèces oxydantes. Dans ces conditions, la réaction d'oxydation hydrothermale s'initie et, par l'exothermie de la réaction, la température du mélange réactionnel augmente pour atteindre des températures supercritiques dans la partie supérieure du réacteur réservoir (ou zone de précipitation). A ces températures, les sels précipitent et décantent selon un processus gravitationnel. Les sels se resolubilisent dans la zone d'électrolyse jusqu'à ce que la concentration de saturation soit atteinte. Ensuite, ils sont recueillis au fond du réacteur. Ce système induit une conductivité optimale de la solution dans la zone d'électrolyse.

Ainsi, à la sortie du réacteur réservoir et à l'entrée du réacteur tubulaire, la concentration en sels dans la solution est très faible (chapitre I, § III – 2.2). Le réacteur tubulaire est dimensionné de façon à atteindre le taux d'avancement désiré.

En définitive, le rôle de chacune des parties du système est le suivant :

- zone d'électrolyse : génération des espèces actives,
- zone de précipitation : séparation des sels du mélange réactionnel,
- réacteur tubulaire : apport du temps de séjour nécessaire pour atteindre l'avancement de la réaction désirée.

Ainsi, ce dispositif de réacteur permet de gérer le problème de précipitation des sels en les utilisant pour générer les espèces oxydantes actives à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle. L'injection de la solution oxydante peut ainsi être supprimée.

Du point de vue de la corrosion, le réacteur réservoir est la seule partie de l'installation exposée à un fluide corrosif. En accord avec l'étude bibliographique (chapitre I, § III – 2.1), le réacteur réservoir peut être protégé de la corrosion par une chemise en titane. L'ensemble des sels précipitant dans le réacteur réservoir, le réacteur tubulaire peut être réalisé en un matériau de type inconel. De plus, le réacteur tubulaire permet d'optimiser la répartition des volumes d'un point de vue économique.

Parmi les trois zones du dispositif présenté, nous avons principalement étudié la zone d'électrolyse à partir du réacteur électrochimique que nous avons développé (chapitre II, § IV – 3). L'objectif de cette étude consiste en une analyse prospective des phénomènes se produisant dans la zone d'électrolyse (influence de la température, influence de la nature du sel, réactivité des espèces actives générées,...).

Concernant la zone de précipitation, les éléments nécessaires à la caractérisation du phénomène de précipitation des sels sont présents dans la bibliographie. Le dimensionnement de cette zone repose essentiellement sur une étude hydrodynamique permettant aux sels de décanter dans la zone d'électrolyse.

Quant au réacteur tubulaire, il ne nécessite pas d'étude préalable ; son dimensionnement sera fonction de la nature des espèces générées par électrolyse.

Après avoir présenté une partie des travaux d'électrochimie réalisés en milieu hydrothermal, nous présenterons les caractéristiques de notre réacteur électrochimique en définissant ses principaux paramètres de fonctionnement, en étudiant l'influence de la nature du sel et de la température sur la conductivité de la solution et en quantifiant la réactivité des espèces oxydantes actives générées par électrolyse.

II – Electrochimie en milieu hydrothermal

Aujourd'hui, l'oxydation anodique des polluants organiques, réalisée dans les conditions normales de température et de pression, offre une alternative aux procédés traditionnels de traitement des eaux usées [183].

La transformation électrochimique de substances organiques est associée à une étape de transfert d'électrons selon la réaction suivante :



Certains processus électrochimiques de dégradation de la pollution organique mettent en jeu une réaction directe des espèces à la surface des électrodes alors que d'autres induisent la production d'espèces actives aux électrodes qui réagissent en solution avec les molécules-cibles. Le terme "électrolyse directe" peut être utilisé pour caractériser le processus dans lequel la réaction de transfert d'électrons se produit directement entre la surface de

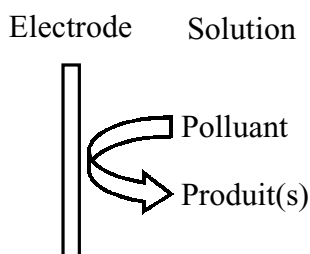


Figure V-2a. Oxydation électrochimique directe

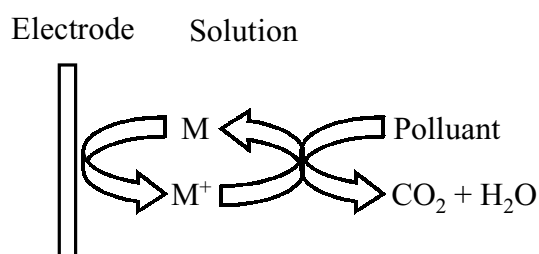


Figure V-2b. Oxydation électrochimique indirecte (M ≡ médiateur)

l'électrode et la molécule organique (figure V-2a). Par contre, le terme "électrolyse indirecte" se réfère aux processus dans lesquels un couple redox est utilisé comme transporteur d'électrons pour l'oxydation ou la réduction d'autres espèces en solution (figure V-2b). Cet intermédiaire, régénéré électrochimiquement, est souvent appelé médiateur.

Les principaux facteurs qui déterminent le comportement électrochimique du système sont la nature du groupe électroactif de la molécule organique, la nature du solvant et de l'électrolyte, le matériau d'électrode, le potentiel appliqué et la température.

L'une des premières applications de l'électrochimie en milieu hydrothermal remonte à 1984 [184]. Une cellule électrochimique a été conçue pour fonctionner dans des conditions de pression et de température proches des conditions critiques afin de favoriser les processus aux électrodes. Trois intérêts majeurs sont mis en avant :

- faible viscosité du milieu et haute diffusivité des espèces permettant une amélioration du transfert des espèces en direction et en provenance des électrodes,
- augmentation de la solubilité de certains composés,
- amélioration de la thermodynamique et de la cinétique des réactions.

Puis, l'électrochimie en milieu hydrothermal a été mise au service de l'environnement pour la dégradation de composés organiques. En particulier, un dispositif a été mis en œuvre pour générer, à partir de l'électrolyse d'une solution de potasse, des espèces oxydantes actives permettant l'oxydation de la matière organique [185, 186]. L'espèce active générée est plus active que l'oxygène.

Une autre application combine une étape d'extraction par le dioxyde de carbone supercritique et une étape d'électrooxydation indirecte (utilisation d'un médiateur métallique) de la pollution extraite [187]. Les déchets organiques, extraits par le dioxyde de carbone supercritique, traversent une colonne d'eau contenant le dispositif électrochimique. L'agent médiateur utilisé est le couple redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$.

Parallèlement au développement de notre réacteur électrochimique, une équipe japonaise a travaillé sur l'oxydation de déchets aqueux par électrolyse en milieu hydrothermal [188]. Les conditions de pression et température restent fixées à 250°C et 7 MPa ; l'électrolyte utilisé est le chlorure de sodium. Des résultats ont été publiés concernant l'oxydation de trois molécules modèles [189] : le 2-aminoéthanol, l'ammoniaque et l'acide acétique.

Ainsi, l'oxydation électrolytique en milieu hydrothermal se développe, en particulier pour remplacer les systèmes d'injection d'oxydant.

Nous allons présenter l'étude prospective que nous avons réalisée sur le comportement de notre réacteur électrochimique en fonction de la température et de la nature du sel.

III – Caractérisation de la zone d'électrolyse du dispositif de réacteurs réservoir et tubulaire

Le réacteur électrochimique, présenté au chapitre II, a été développé pour caractériser la zone d'électrolyse du dispositif décrit ci-dessus (figure V-1). Après une présentation des différents paramètres de fonctionnement du réacteur, nous étudierons l'influence de la nature du sel et de la température sur la résistance à la corrosion du matériau de construction du réacteur et sur la conductivité du milieu. Puis, nous présenterons les résultats obtenus sur l'électrooxydation de l'acide acétique.

III – 1. Paramètres de fonctionnement du réacteur électrochimique

Le fonctionnement du réacteur électrochimique est principalement gouverné par cinq paramètres : la pression (P), la température (T), le temps de passage (τ), la concentration en sel ([sel]) et l'intensité (I) qui circule dans le circuit.

Parmi ces paramètres, le temps de passage dans le réacteur et l'intensité sont étroitement liés et dépendent de la concentration en matière organique injectée dans le réacteur.

III – 1.1. Détermination de P, T, τ , [sel]

La pression de travail a été fixée à 25 MPa qui sera la pression de fonctionnement du dispositif de réacteurs. Quatre températures ont été retenues pour caractériser le comportement de la zone d'électrolyse : 200, 300, 350 et 400°C.

En corrélation avec le chapitre I, nous avons sélectionné le chlorure de sodium et le sulfate de sodium comme électrolytes. En effet, ce sont les deux types de sel les plus fréquemment rencontrés dans les déchets aqueux. Par la suite, il serait intéressant d'étudier le comportement d'autres sels comme les nitrates, les phosphates, les carbonates,... Les concentrations en chlorure et sulfate de sodium ont été respectivement fixées à $5,8 \cdot 10^{-3}$ gNaCl/gH₂O et $14,2 \cdot 10^{-3}$ gNa₂SO₄/gH₂O, ce qui correspond à des concentrations de 0,1 mol.l⁻¹.

Pour finir, le temps de passage dans le réacteur a été fixé à 10 min afin de pouvoir établir une comparaison avec les résultats obtenus avec le réacteur sonochimique.

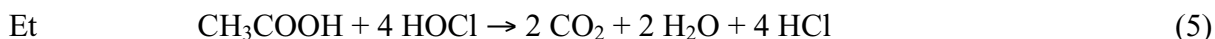
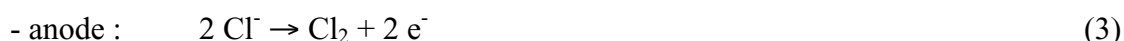
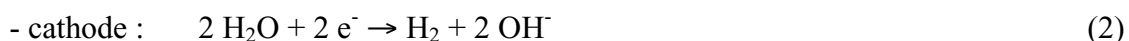
III – 1.2. Calcul de l'intensité

Pour une charge de matière organique donnée, le calcul de l'intensité repose sur la quantité d'électricité nécessaire pour réaliser la réaction d'oxydation.

Nous avons choisi comme molécule modèle la molécule d'acide acétique pour les mêmes raisons que celles évoquées au chapitre IV. Le débit massique en acide acétique à l'entrée du réacteur a été fixé à $1,14 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les différentes températures étudiées (compromis à partir du matériel disponible : surfaces d'électrodes et générateur).

En référence à l'étude bibliographique (§ II), le processus électrochimique semble plutôt conduire à une électrooxydation indirecte de la matière organique à partir d'espèces oxydantes actives générées aux électrodes. L'intensité sera calculée de telle sorte que la quantité d'espèces oxydantes soit générée en quantité stœchiométrique. Le calcul de l'intensité nécessite la connaissance des équations électrochimiques mises en jeu.

Concernant l'étude avec le chlorure de sodium, nous avons utilisé les équations suivantes, établies dans des conditions d'oxydation hydrothermale [189] :



Pour dégrader une mole d'acide acétique, il faut ainsi huit moles d'électrons, soit une quantité d'électricité de 772000 C (1 mole d' e^- = 96500 C).

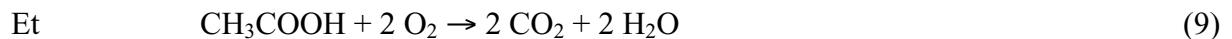
Par conséquent,

$$I = \frac{F \times \tau \times 772000}{\tau} = F \times 772000 = \frac{1,14 \times 772000}{3600 \times 60} = 4,07 \text{ A} \quad (6)$$

Avec F , le flux molaire en acide acétique en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ainsi, la dégradation du flux massique d'acide acétique de $1,14 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ par électrolyse de la solution de chlorure de sodium pour un temps de passage de 10 min dans le réacteur nécessite le passage d'une intensité de 4,07 A, intensité théorique pour que l'espèce oxydante active (HOCl) soit générée en quantité stœchiométrique. De plus, ce calcul suppose une efficacité en courant de 100%.

Pour l'électrolyse d'une solution de sulfate de sodium en milieu hydrothermal, il n'y a pas de donnée dans la littérature. Dans ces conditions, nous avons basé notre calcul théorique sur les équations électrochimiques dans les conditions normales conduisant à la décomposition de l'eau :



Comme avec la solution de chlorure de sodium, il faut huit moles d'électrons pour dégrader une mole d'acide acétique, soit une quantité d'électricité de 772000 C. Une intensité théorique de 4,07 A (en supposant une efficacité en courant de 100%) est nécessaire pour dégrader le flux d'acide acétique de 1,14 g.h⁻¹.

En définitive, les paramètres de fonctionnement du réacteur électrochimique, retenus pour caractériser la zone d'électrolyse du dispositif (figure V-1), sont les suivants :

➔ **P = 25 MPa**

➔ **T = 200, 300, 350 et 400°C**

➔ **τ = 10 min**

➔ **D_{CH₃COOH} = 1,14 g.h⁻¹**

➔ **[NaCl] = 5,8.10⁻³ gNaCl/gH₂O et [Na₂SO₄] = 14,2.10⁻³ gNa₂SO₄/gH₂O**

➔ **I = 4,07 A**

Dans ces conditions, nous avons étudié l'influence de la nature du sel et de la température sur la conductivité du milieu et le processus d'électrooxydation de l'acide acétique. Par ailleurs, nous avons étudié la résistance à la corrosion du réacteur chemisé titane.

III – 2. Comportement des sels et résistance à la corrosion du réacteur électrochimique

III – 2.1 Comportement de NaCl et Na₂SO₄

Pour chaque essai réalisé avec NaCl et Na₂SO₄, la concentration en sel a été mesurée avant et après passage de la solution dans le réacteur. Le dosage a été réalisé sur chacun des ions (Na⁺ par ICP, Cl⁻ et SO₄²⁻ par HPIC). Les résultats d'analyse entre les anions et les cations étant corrélés, nous présentons uniquement dans le tableau V-1 les résultats du dosage des anions (Cl⁻ et SO₄²⁻).

Tableau V-1. Bilan en ions Cl^- et SO_4^{2-} dans le réacteur en fonction de la température à 25 MPa

T en °C	ρ^* en kg.m^{-3}	ion	Concentration en entrée en g.l^{-1}	Concentration en sortie en g.l^{-1}	Fraction précipitée en %
200	881,6	Cl^-	3,567	3,410	4,4
		SO_4^{2-}	10,228	9,739	4,8
300	743,3	Cl^-	3,511	3,462	1,4
		SO_4^{2-}	9,713	9,877	0
350	625,0	Cl^-	3,468	3,472	0
		SO_4^{2-}	9,769	9,357	4,2
400	166,3	Cl^-	3,346	0,658	80,3
		SO_4^{2-}	9,359	0,14	98,5

*masse volumique

Les concentrations théoriques en NaCl et Na_2SO_4 en entrée du réacteur sont respectivement $5,84 \text{ g.l}^{-1}$ et $14,20 \text{ g.l}^{-1}$. Les résultats obtenus sont en accord avec les deux diagrammes binaires eau/sel présentés au chapitre I. Jusqu'à 350°C , les deux sels sont solubles ; ils ne précipitent pas dans le réacteur. A 400°C et 25 MPa, le sulfate de sodium n'est plus soluble ; il précipite et reste dans le réacteur. Quant au chlorure de sodium, 80% de la quantité entrante précipite et reste dans le réacteur.

Ainsi, nous avons validé que NaCl et Na_2SO_4 sont solubles dans le milieu pour des températures inférieures à 350°C et qu'à 400°C , ils précipitent et restent dans le réacteur.

III – 2.2. Résistance à la corrosion du chemisage titane

Outre l'étude du comportement des sels, nous avons vérifié la résistance à la corrosion du chemisage en titane aux solutions salines étudiées. La concentration en titane a été dosée dans l'effluent de sortie du réacteur. En supposant que le chemisage titane subit un phénomène de corrosion généralisée, il est possible de calculer la vitesse de corrosion à partir de la concentration en titane détectée dans l'effluent de sortie [190] :

$$V_{\text{cor}} = \frac{13,56 \times Q \times [\text{Ti}]}{A \times \rho} \quad (10)$$

Avec V_{cor} , la vitesse de corrosion en mm.an^{-1} ,
 Q , le débit volumique de l'effluent en l.h^{-1} ,
 $[\text{Ti}]$, la concentration en titane dans l'effluent de sortie en mg.l^{-1} ,
 A , la surface exposée à la solution en inch^2 ,
 ρ , la masse volumique du titane en g.cm^{-3} ($\rho_{\text{Ti}}=4,5 \text{ g.cm}^{-3}$).

Les résultats des analyses de l'effluent de sortie et du calcul des vitesses de corrosion sont rassemblés dans le tableau V-2.

Tableau V-2. Concentration en Ti dans l'effluent de sortie et vitesse de corrosion généralisée du chemisage titane

T en °C		200	300	350	400
[Ti] en $\mu\text{g.l}^{-1}$	NaCl	19	16	5	40
	Na ₂ SO ₄	19	14	10	34
V _{cor} en mm.an ⁻¹	NaCl	$1,17.10^{-3}$	$8,25.10^{-4}$	$2,17.10^{-4}$	$4,91.10^{-4}$
	Na ₂ SO ₄	$1,17.10^{-3}$	$7,22.10^{-4}$	$4,34.10^{-4}$	$4,17.10^{-4}$

Pour les concentrations en sel étudiées, la vitesse de corrosion du chemisage en titane est très faible ; elle est de l'ordre du $\mu\text{m.an}^{-1}$.

Cette étude qualitative montre que la protection des parois du réacteur par une chemise en titane est une solution potentielle pour lutter contre la corrosion du réacteur en présence d'halogènes (figure V-1).

Cette étude préliminaire nous a permis de vérifier les résultats présentés dans le chapitre I concernant le comportement du chlorure de sodium et du sulfate de sodium en milieu hydrothermal, ainsi que la résistance du chemisage en titane à la corrosion.

III – 3. Conductivité dans la zone d'électrolyse

La conductivité de la solution est une grandeur intensive caractéristique du système chimique constituant le conducteur. Pour une solution donnée, elle est fonction de la pression, de la température et des concentrations en électrolyte.

A 25 MPa, nous avons étudié l'influence de la nature du sel (NaCl et Na₂SO₄) et de la température (200, 300, 350 et 400°C) sur la conductivité de la solution.

La conductivité d'une solution est donnée par la formule suivante :

$$\gamma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \quad (11)$$

Avec γ , la conductivité en S.m^{-1} ,

R, la résistance du conducteur en Ω ,

l, la distance entre les deux électrodes planes en m ($l=6,5.10^{-3}$ m),

S, la surface des électrodes en m^2 ($S=37,5.10^{-4}$ m^2).

La figure V-3 présente les évolutions de la conductivité des solutions salines de NaCl et Na₂SO₄ en fonction de la température à 25 MPa.

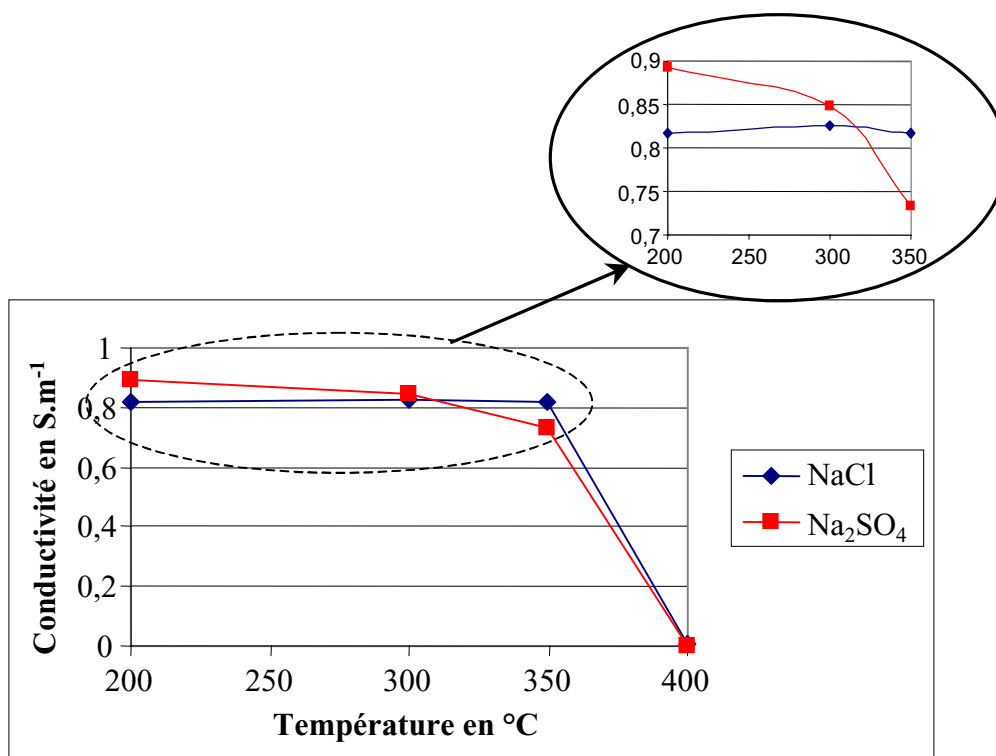


Figure V-3. Evolution de la conductivité des solutions salines de NaCl et Na₂SO₄ en fonction de la température à 25 MPa

En corrélation avec l'étude sur le comportement des sels, la conductivité des deux solutions est quasiment nulle à 400°C. Entre 200 et 350°C, l'évolution de la conductivité des solutions dépend principalement d'un compromis entre l'augmentation de la mobilité des ions et de leur constante d'association avec la température [191].

Dans ces conditions, les conductivités optimales sont atteintes pour les solutions de NaCl et Na₂SO₄ respectivement à 300 et 200°C. Cependant, la variation de la conductivité est très faible pour NaCl dans le domaine de température 200-350°C. Pour la solution de Na₂SO₄, la variation de la conductivité est plus importante.

Pour des températures inférieures à 350°C, la conductivité des solutions de NaCl et Na₂SO₄ est suffisante pour permettre l'étude de la réaction d'électrooxydation de l'acide acétique.

La détermination de la température optimale de la zone d'électrolyse nécessite des essais supplémentaires, en particulier l'étude de l'influence de la concentration en sel afin d'augmenter au maximum la conductivité du milieu pour diminuer la puissance électrique consommée.

III – 4. Electrooxydation de l'acide acétique

Les essais d'électrooxydation ont été réalisés à 200, 300 et 350°C. En étude préliminaire, nous avons effectué une électrolyse des solutions de NaCl et Na₂SO₄ à ces températures en l'absence d'acide acétique.

Nous n'avons pas détecté de formation de gaz au cours de l'électrolyse de ces deux solutions. L'espèce oxydante générée à l'anode est probablement réduite à la cathode dans les deux cas.

Pour l'électrolyse hydrothermale de la solution de chlorure de sodium, les équations (3) et (4) présentées au paragraphe III – 1.2 permettent d'expliquer cette observation (figure V-4).

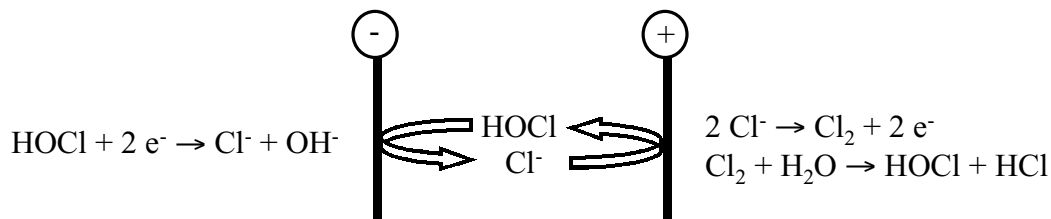


Figure V-4. Electrolyse hydrothermale de la solution de NaCl

Pour l'électrolyse de la solution de Na₂SO₄, il est difficile de proposer un mécanisme car les ions sulfates peuvent être mis en jeu dans divers processus électrochimiques.

L'électrooxydation de l'acide acétique a été réalisée aux conditions de fonctionnement du réacteur électrochimique définies précédemment. A chaque température, trois essais ont été effectués : un essai de référence en oxydation avec le peroxyde d'hydrogène (en proportion stœchiométrique), un essai en électrooxydation avec NaCl et un essai en électrooxydation avec Na₂SO₄.

La figure V-5 représente l'évolution du taux de conversion de l'acide acétique pour les différents essais.

L'abattement de la concentration en acide acétique en oxydation avec le peroxyde d'hydrogène augmente classiquement de 51,6% à 200°C à 82,2% à 350°C. Pour les essais réalisés en électrooxydation avec NaCl, le taux de conversion de l'acide acétique diminue lorsque la température augmente. En électrooxydation avec Na₂SO₄, le taux de conversion de l'acide acétique est quasiment nul à 200°C et augmente avec la température pour atteindre 17% à 350°C.

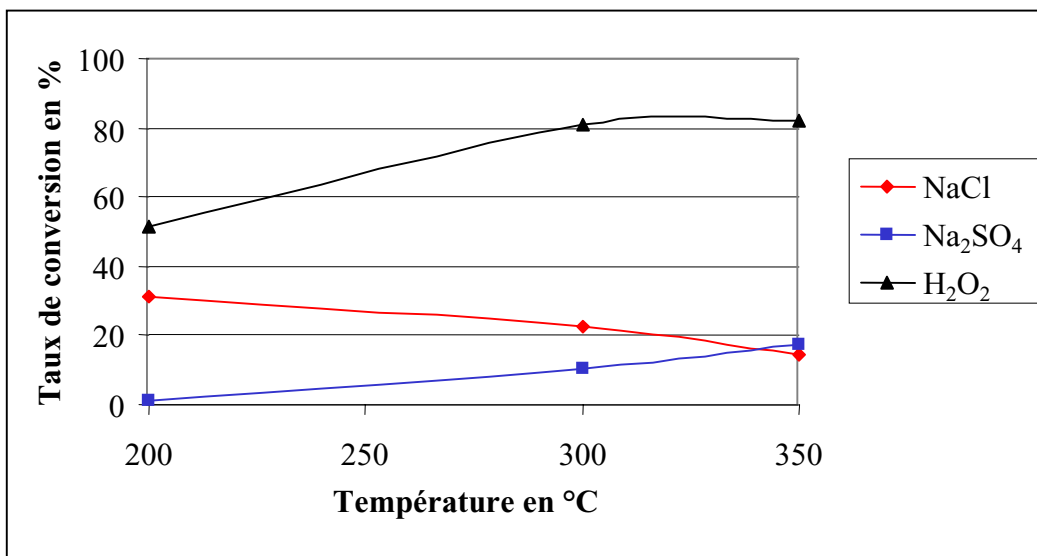


Figure V-5. Taux de conversion de l'acide acétique en fonction de la température à 25 MPa

Au niveau de la phase gazeuse, de l'oxygène et du dioxyde de carbone ont été détectés pour les essais réalisés en oxydation avec le peroxyde d'hydrogène ; les proportions de ces deux gaz sont en corrélation avec l'abattement de la concentration en acide acétique obtenu. De l'hydrogène et du dioxyde de carbone ont été produits au cours des essais effectués en électrooxydation. La figure V-6 présente la fraction volumique d'hydrogène et de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse pour ces essais.

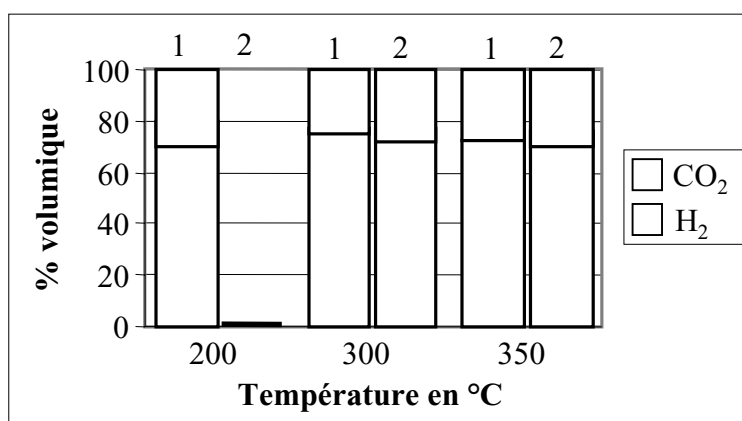


Figure V-6. Fraction volumique d'hydrogène et de dioxyde de carbone dans la phase gazeuse pour les essais en électrooxydation en fonction de la température à 25 MPa (1 = NaCl et 2 = Na₂SO₄)

La composition de la phase gazeuse est pratiquement la même pour tous les essais réalisés en électrooxydation. Elle est approximativement composée à 70% d'hydrogène et 30% de dioxyde de carbone.

La génération d'hydrogène sera à prendre en compte lors de la phase de développement du procédé pour des raisons de sécurité. Cependant, nous n'avons pas détecté de traces d'oxygène dans la phase gazeuse ce qui limite les risques d'explosion.

A partir des compositions des phases liquide et gazeuse, il est possible d'expliquer en partie les résultats obtenus.

Concernant les essais réalisés en électrooxydation avec le chlorure de sodium, la formation d'acide hypochloreux peut permettre d'expliquer les abattements de la concentration en acide acétique et les compositions de la phase gazeuse. La figure V-7 illustre les réactions susceptibles de se produire aux électrodes.

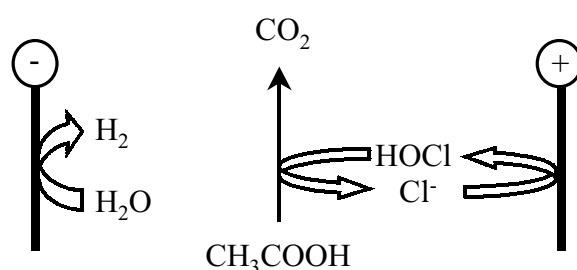


Figure V-7. Schéma de l'électrooxydation de l'acide acétique avec NaCl

La figure V-7 met en jeu les équations (2), (3), (4) et (5) présentées au paragraphe III – 1.2. La diminution de l'abattement de la concentration en acide acétique avec la température est probablement liée à une augmentation de la valeur de la constante d'association de HOCl et ainsi à une diminution de son pouvoir oxydant. Les équations électrochimiques précitées montrent que la production d'une mole de dioxyde de carbone nécessite la formation de deux moles d'hydrogène ce qui correspond aux compositions de la phase gazeuse observées (1/3 CO₂ et 2/3 H₂). Pour finir, à 200°C, la position relative des abattements de la concentration en acide acétique pour les essais en oxydation avec le peroxyde d'hydrogène et en électrooxydation avec le chlorure de sodium est en accord avec les différences de potentiel d'oxydation de H₂O₂ (1,78) et de HOCl (1,49).

En définitive, l'électrooxydation de l'acide acétique dans une solution saline de NaCl est probablement indirecte et l'ensemble des résultats tend à montrer que le médiateur généré est l'espèce oxydante HOCl.

Concernant le mécanisme d'électrooxydation de l'acide acétique avec une solution de sulfate de sodium en milieu hydrothermal, il n'y a pas d'information disponible dans la littérature. Les taux de conversion de l'acide acétique sont proches de ceux couramment rencontrés avec l'oxygène en tant qu'oxydant dans les mêmes conditions. Il est ainsi probable que l'oxydant généré soit de l'oxygène résultant de la décomposition de l'eau (équations (7), (8) et (9)).

L'évolution des courbes d'abattement de la concentration en acide acétique montre que l'espèce générée lors de l'électrolyse de la solution de NaCl est plus active à 200°C alors que la réactivité augmente avec la température pour l'électrooxydation de l'acide acétique dans la solution de Na₂SO₄. Dans ces conditions, la présence des deux sels dans le déchet aqueux serait nécessaire ; la réaction d'électrooxydation serait initiée dans la zone d'électrolyse par l'acide hypochloreux et se poursuivrait dans la zone de précipitation et dans le réacteur tubulaire avec l'espèce générée par l'électrolyse de la solution de Na₂SO₄ aux effets de synergie près.

IV – Conclusion

Un nouveau concept de réacteur a été proposé pour le traitement des déchets aqueux salins. Il a été conçu pour gérer les problèmes de précipitation des sels et de corrosion rencontrés dans les réacteurs fonctionnant dans des conditions supercritiques tout en permettant le remplacement des systèmes conventionnels d'injection d'oxydant.

Dans ce chapitre, nous nous sommes principalement intéressés à la zone d'électrolyse qui permet de générer in situ des espèces oxydantes par voie électrochimique.

A partir de deux solutions salines modèles de NaCl et Na₂SO₄, nous avons réalisé une étude prospective des phénomènes se produisant dans la zone d'électrolyse. Afin de conserver une conductivité du milieu suffisante, la température de la zone d'électrolyse doit être maintenue dans le domaine de température compris entre 200 et 350°C en accord avec la solubilité des sels en milieu hydrothermal.

De plus, l'électrooxydation de l'acide acétique a montré que les espèces générées dépendent de la nature du sel présent dans l'effluent. En effet, une solution de NaCl induit plutôt la formation d'un oxydant dont l'efficacité est maximale vers 200°C alors que l'électrolyse de la solution de Na₂SO₄ génère une espèce dont la réactivité est proche de celle de l'oxygène et nécessitant donc des températures plus élevées. Une combinaison de plusieurs sels est ainsi envisageable pour assurer le bon fonctionnement du dispositif de réacteurs proposé. Cette situation est généralement rencontrée dans la plupart des déchets aqueux salins réels.

La protection du réacteur par une chemise en titane a été validée ; les vitesses de corrosion rencontrées sont de l'ordre du $\mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$.

En définitive, cette étude prospective a montré l'intérêt de développer ce concept de réacteur reposant sur l'utilisation des sels pour générer des espèces oxydantes par électrochimie. Cependant, elle a mis en évidence la nécessité de poursuivre des essais concernant, par exemple, l'analyse de l'influence de la concentration en sel dans la zone d'électrolyse, l'étude du comportement d'autres sels et du mélange de solutions salines, la détermination du rendement en courant pour permettre le dimensionnement des électrodes et la caractérisation plus précise des espèces oxydantes générées.

Conclusion générale

Conclusion générale

Aujourd'hui, les procédés de traitement hydrothermal sont considérés comme une alternative aux procédés conventionnels. Ils sont viables sur le plan technico-économique et permettent de répondre aux besoins du marché du traitement des déchets aqueux. Le marché potentiel des effluents aqueux traitables par cette technologie est important : les eaux de procédés de l'industrie chimique, pharmaceutique, mécanique, électronique,..., les boues urbaines et industrielles, les déchets militaires,...

Les objectifs de ce travail ont consisté à promouvoir le développement du procédé de conversion hydrothermale par la détermination de données nécessaires à son dimensionnement et par la recherche de nouvelles solutions technologiques.

Dans le procédé, deux modules nécessitent la réalisation d'études approfondies pour le dimensionnement : les échangeurs de chaleur et le réacteur. Au cours de ce travail, nous avons porté notre attention sur le dimensionnement du réacteur qui repose sur la connaissance des caractéristiques de la réaction d'oxydation hydrothermale (mécanismes, paramètres cinétiques et thermochimiques). Nous n'avons pas réalisé d'études cinétiques car de nombreuses données sont disponibles à ce jour. Nous avons en revanche mené une étude mécanistique sur le devenir de l'azote en milieu hydrothermal à partir d'une molécule modèle, la molécule de fénuron ($C_6H_5-NH-CO-N(CH_3)_2$). Outre la vérification qu'il n'y a pas production de produits toxiques comme les NO_x , nous avons mis en évidence un mécanisme spécifique de transformation de l'azote par la génération in situ d'un cosystème oxydant H_2O_2/NO_3^- . Ce système conduit à une conversion complète de la molécule de fénuron en H_2O , CO_2 et N_2 à $540^\circ C$ et 25 MPa pour un temps de séjour dans le réacteur tubulaire inférieur à la minute.

Parallèlement, nous avons développé un réacteur permettant de déterminer la chaleur globale de la réaction d'oxydation hydrothermale. Nous avons mis au point un dispositif constitué d'un réacteur tubulaire isolé permettant de suivre l'évolution de la température au cours de la réaction et d'une procédure de traitement des profils de température ainsi obtenus. Le système a été testé sur la réaction d'oxydation de l'acide acétique avec H_2O_2 dans l'eau supercritique. La chaleur globale de la réaction d'oxydation hydrothermale de l'acide acétique a été évaluée à -925 kJ.mol^{-1} . Ce dispositif nous donne ainsi la possibilité de déterminer la chaleur globale de la réaction d'oxydation de tout type de déchets en milieu aqueux avec tout type d'oxydants, d'exploiter les

logiciels de simulation opérationnels à ce jour et de dimensionner des réacteurs d'oxydation hydrothermale tout en déterminant les conditions de fonctionnement optimales.

En complément à la conception d'outils de simulation, nous avons conçu et développé deux nouveaux réacteurs pour optimiser la rentabilité technico-économique du procédé.

Le premier réacteur, le réacteur sonochimique, a été proposé pour activer la réaction d'oxydation hydrothermale et ainsi s'affranchir des problèmes de précipitation des sels et de corrosion tout en diminuant les coûts d'investissement et de fonctionnement de l'installation. Aux conditions de fonctionnement optimales du système utilisé (2,8 MPa, 220°C et 10 min de temps de passage), le taux de conversion de l'acide acétique atteint 83% soit une amélioration du rendement de la réaction de 40% par rapport aux résultats obtenus en oxydation classique dans les mêmes conditions. Par ailleurs, nous avons réalisé une étude du comportement hydrodynamique du réacteur sonochimique. Les potentialités de ce réacteur ont été validées lors du traitement d'un déchet aqueux réel de l'industrie chimique chargé en sels et contenant des ions chlorures. Dans les conditions de fonctionnement optimales précitées, l'abattement de la demande chimique en oxygène atteint 86%. Les sels sont évacués de l'enceinte réactionnelle du fait de la température relativement basse et de l'action des ultrasons. Par ailleurs, aucun phénomène de corrosion n'a été détecté. Des études complémentaires sont nécessaires pour quantifier les coûts de fonctionnement du réacteur sonochimique.

Le second concept de réacteur développé dans ce travail de thèse a été conçu pour le traitement des déchets aqueux salins. L'originalité réside dans la gestion et l'utilisation simultanée des sels présents dans le déchet pour générer les espèces oxydantes au coeur de l'enceinte réactionnelle par voie électrochimique. Nous avons réalisé une étude prospective à partir de deux solutions salines modèles de NaCl et Na₂SO₄. L'électrooxydation de l'acide acétique a mis en évidence l'existence d'un processus électrochimique indirect et l'influence de la nature du sel présent dans l'effluent sur la réactivité des espèces oxydantes générées. L'électrolyse de la solution de NaCl semble conduire à la formation de l'acide hypochloreux alors que l'électrolyse de la solution de Na₂SO₄ induit la formation d'une espèce oxydante, non identifiée, dont la réactivité est proche de celle de l'oxygène. Dans ces conditions, une solution de NaCl induit plutôt la formation d'un oxydant dont l'efficacité est maximale vers 200°C alors que l'électrolyse de la solution de Na₂SO₄ conduit à la génération d'une espèce nécessitant des

températures plus élevées. Une combinaison de plusieurs sels semble ainsi optimale pour assurer le bon fonctionnement du réacteur développé.

Par ailleurs, ce travail de thèse a permis le développement d'un logiciel de simulation, "Aquilyse", dans le cadre d'une collaboration Electrolyse-MASTER/ENSCP*-ICMCB. Ce logiciel permet la simulation de l'hydrodynamique des réacteurs (réservoir ou tubulaire) et de la réaction d'oxydation hydrothermale. Il est aussi doté d'un module pour simuler le comportement du réacteur sonochimique et en particulier cartographier la répartition des ondes acoustiques dans le réacteur.

Le développement industriel des réacteurs sonochimique et électrochimique, qui ont fait l'objet du dépôt de deux brevets, nécessite la poursuite d'études fondamentales et technologiques pour optimiser leurs fonctionnements.

D'un point de vue technologique, l'industrialisation du réacteur sonochimique passe par la conception d'un nouveau système de fixation de la sonotrode sur le corps du réacteur. Un réacteur pilote d'une capacité supérieure serait nécessaire pour la validation sur des effluents industriels.

D'un point de vue fondamental, des études acoustiques sont nécessaires pour dimensionner de nouvelles sonotrodes vibrant dans d'autres domaines de température et pour identifier les zones de cavitation dans le cas de réacteurs industriels. La réaction de sonooxydation doit être caractérisée d'un point de vue cinétique et mécanistique.

Quant au développement du réacteur électrochimique, une phase de recherche en laboratoire est indispensable pour identifier la nature et la réactivité des espèces oxydantes générées par voie électrochimique en fonction des sels présents dans l'effluent aqueux à traiter.

Finalement, il serait intéressant de valider l'association des ultrasons et de l'électrochimie dans un réacteur sono-électrochimique.

(*MASTER/ENSCP : Laboratoire de Modélisation Avancée des Systèmes Thermiques et Ecoulements Réels de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Physique de Bordeaux).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] ZIMMERMANN F.J.
Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater.
US Patent 2,666,249, 1950.
- [2] MISHRA V.S., MAHAJANI V.V., JOSHI J.B.
Wet air oxidation.
Ind. Eng. Chem. Res., 1995, **34**, 2-48.
- [3] KOLACZKOWSKI S.T., PLUCINSKI P., BELTRAN F.J., RIVAS F.J.,
McLURGH D.B.
Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design.
Chem. Eng. J., 1999, **73**, 143-160.
- [4] DEIBER G., FOUSSARD J.N., DEBELLEFONTAINE H.
Removal of nitrogenous compounds by catalytic wet air oxidation. Kinetic study.
Environ. Pollution, 1997, **96** (3), 311-319.
- [5] LUCK F.
Wet air oxidation: past, present and future.
Catalysis Today, 1999, **53**, 81-91.
- [6] STRIOLO P.
Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température.
Procédé WPO.
Thèse N°178, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 1992.
- [7] MODELL M.
Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water.
US Patent 4,338,199, 1982.
- [8] SMITH K.A., HARRIS J.G., HOWARD J.B., TESTER J.W., GRIFFITH P., HERZOG
H.J., PETERS W.A., LATANISION R.
Supercritical water oxidation: principles and prospects.
Off. Proc. Int. Water Conf. 56th, 1995, 468-478.
- [9] GLOYNA E.F., LI L.
Progress in supercritical water oxidation: research.
Chem. Oxid., 1995, **5**, 1-12.
- [10] CANSELL F., REY S., BESLIN P.

Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing: applications to polymers and wastes treatment.

Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1998, **53** (1), 71-98.

[11] HEGER K., UEMATSU M., FRANCK E.U.

The static dielectric constant of water at high pressures and temperatures to 500 MPa and 550°C.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, **84**, 758-762.

[12] UEMATSU M., FRANCK E.U.

Static dielectric constant of water and steam.

J. Phys. Chem. Ref. Data, 1980, **9**, 1291-1306.

[13] FRANCK E.U., ROSENZWEIG S., CHRISTOFORAKOS M.

Calculation of the dielectric constant of water to 1000°C and very high pressures.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1990, **94**, 199-203.

[14] MARSHALL W.L., FRANCK E.U.

Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10000 bars – New international formulation and its background.

J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, **10** (2), 295-303.

[15] KOHL W., LINDNER H.A., FRANCK E.U.

Raman spectra of water to 400°C and 3000 bars.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1991, **95** (12), 1586-1593.

[16] GORBATY Y.E., KALINICHEV A.G.

Hydrogen bonding in supercritical water. 1. Experimental results.

J. Phys. Chem., 1995, **99**, 5336-5340.

[17] BRUNNER E.

Fluids mixtures at high pressures, IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) mixtures.

J. Chem. Thermodynamics, 1990, **22**, 335-353.

[18] CONNOLLY J.F.

Solubility of hydrocarbons in water near the critical solution temperatures.

J. Chem. Eng. Data, 1966, **11** (1), 13-16.

[19] ALWANI Z., SCHNEIDER G.

Phasengleichgewichte, kritische erscheinungen und PVT-Daten in binären mischung von wasser mit aromatischen kohlenwasserstoffen bis 420°C und 2200 bar.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, **73** (3), 294-302.

[20] JAPAS M.L., FRANCK E.U.

High pressure phase equilibria and PVT-Data of the water-oxygène system including water-air to 673 K and 250 MPa.

Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1985, **89**, 1268-1275.

[21] SEMINARIO J.M., CONCHA M.C., MURRAY J.S., POLITZER P.

Theoretical analyses of O₂/H₂O systems under normal and supercritical conditions.

Chemical Physics Letters, 1994, **222**, 25-32.

[22] PRAY H.A., SCHWEICKERT C.E., MINNICH B.H.
Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water at elevated temperatures.
Ind. Eng. Chem., 1952, **44** (5), 1146-1151.

[23] MATHER A.E., FRANCK E.U.
Phase equilibria in the system carbon dioxide-water at elevated pressures.
J. Phys. Chem., 1992, **96** (1), 6-8.

[24] SCHMIEDER H., ABELN J.
SCWO: facts and hopes.
Wiss. Ber.-Forschungszent. Karlsruhe, 1999, **6271**, 83-88.

[25] TESTER J.W., HOLGATE H.R., ARMELLINI F.J., WEBLEY P.A., KILLILEA W.R.,
HONG G.T., BARNER H.E.
Supercritical water oxidation technology: process development and fundamental research.
Emerging technologies in hazardous waste management III, ed Tedder D.W. and POHLAND
F.G., 1993, ACS Symp. Ser., **518**, 35-76.

[26] BOUKIS N., LANDVATTER R., HABICHT W., FRANZ G., LEISTIKOW S.,
KRAFT R., JACOBI O.
First experimental SCWO corrosion results of Ni-base alloys fabricated as pressure tubes and
exposed to oxygen containing diluted hydrochloric acid at $T \leq 450^\circ\text{C}$, $P = 24$ MPa.
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville,
Florida, February 6-9, 1995, Session VIII.

[27] KRITZER P., BOUKIS N., DINJUS E.
Change of corrosion phenomena in sub- and supercritical water.
Proceedings of Eurocorr'97, Norway (Trondheim), September 22-25, 1997, Vol **2**, 229-234.

[28] BOUKIS N., FRANZ G., FRIEDRICH C., HABICHT W., EBERT K.
Corrosion screening tests with Ni-base alloys in supercritical water containing hydrochloric acid
and oxygen.
Proceedings of the ASME Heat Transfer Division, 1996, Vol **4**, 159-167.

[29] KRIKSUNOV L.B. AND MACDONALD D.D.
Phenomenological analysis of corrosion, phenomena in supercritical water oxidation systems.
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville,
Florida, February 6-9, 1995, Session XII.

[30] LATANISION R.M., MITTON D.B., ZHANG S.H., CLINE J.A., CAPUTY N.,
ARIAS T.A., RIGOS A.
The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Japan (Sendai), May 11-14, 1997, Vol
C, 865-868.

[31] HONG G.T., ORDWAY D.W., ZILBERSTEIN V. A.

Materials testing in supercritical water oxidation systems.
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville, Florida, February 6-9, 1995, Session VIII.

[32] KRITZER P., BOUKIS N., DINJUS E.
Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes.
J. Supercrit. Fluids, 1999, **15**, 205-227.

[33] KRITZER P., BOUKIS N., DINJUS E.
Investigations of the corrosion of reactor materials during the process of Supercritical Water Oxidation (SCWO).
The 6th Meeting on Supercritical Fluids : Chemistry and Materials, England (Nottingham), April 10-13, 1999, 433-442.

[34] KRITZER P., BOUKIS N., DINJUS E.
The corrosion of alloy 625 (NiCr22Mo9Nb ; 2.4856) in high-temperature, high-pressure aqueous solutions of phosphoric acid and oxygen. Corrosion at sub- and supercritical temperatures.
Materials and Corrosion, 1998, **49**, 831-839.

[35] FOURNIER L.
Interactions corrosion-déformation dans l'alliage 718 : application à la corrosion sous contrainte en milieu aqueux supercritique et recherche d'une solution matériau pour le procédé d'oxydation hydrothermale.
Thèse N°228 TD, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et Institut National Polytechnique de Grenoble, 2000.

[36] TRICOT R.
Résistance à la corrosion des alliages de titane, de zirconium ou de tantale dans les milieux chlorés ou chlorurants.
Matériaux et Techniques, Juillet-Août, 1987, 297-307.

[37] HAZLEBECK D.A., DOWNEY K.W., ELLIOT J.P., SPRITZER M.H.
Design of corrosion resistant HTO systems for DoD hazardous wastes.
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville, Florida, February 6-9, 1995, Session VI.

[38] BOUKIS N., FRIEDRICH C., DINJUS E.
Corrosion of titanium under SCWO-conditions. Recent results.
Wiss. Ber.-Forschungzent. Karlsruhe, 1999, **6271**, 101-102.

[39] FRIEDRICH C.
Corrosion behavior of titanium and titanium alloys during oxidation in supercritical water.
Wiss. Ber. – Forschungszent. Karlsruhe, 1999, **6297**, 1-90.

[40] RUSSELL D.K.
Pick the right materials for wet oxidation.
Chemical Engineering Progress, march 1999, 51-58.

[41] BESLIN P., GAROUX B., DE GUILLEBON B. AND CANSELL F.

Hydrothermal treatment of wastes: industrial validation.

Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Spain (San Sebastian), September 5-9, 1999, Vol **II**, 1549-1558.

[42] KRITZER P., BOUKIS N., FRANZ G., DINJUS E.
The corrosion of niobium in oxidizing sub- and supercritical aqueous solutions of HCl and H₂SO₄.
Journal of Materials Science Letters, 1999, **18**, 25-27.

[43] SCHACHT M., BOUKIS N., CLAUSSEN N., DINJUS E., EBERT K., JANSSEN R., MESCHKE F.
Reactor for investigations of the corrosion of ceramics in HCl containing SCWO environments and first experimental results.
The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Japan (Sendai), May 11-14, 1997, Vol **A**, 147-150.

[44] MUTHUKUMARAN P., GUPTA R.B.
Sodium carbonate assisted supercritical water oxidation of chlorinated waste.
The 5th International Symposium on supercritical Fluids, United States (Atlanta), April 8-12, 2000.

[45] HONG G.T., KILLILEA W.R., BOURHIS A.L., COMPAGNY MODAR INC
Method for treating halogenated hydrocarbons prior to hydrothermal oxidation.
US Patent 5,492,634, 1996.

[46] Ross D.S.
Method for hot and supercritical water oxidation of material using specific reactants.
WO 97/34660, 1997.

[47] VALYASHKO V.M.
Phase equilibria in water-salt systems: some problems of solubility at elevated temperature and pressure.
High temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions, ed Staehle R.W., Jones D. de G., Slater J.E., 1973, Tome **I**, 153-157.

[48] ARMELLINI F.J., TESTER J.W.
Experimental methods for studying salt nucleation and growth from supercritical water.
J. Supercrit. Fluids, 1991, **4**, 254-264.

[49] BISCHOFF J.L., PITZER K.S.
Liquid-vapor relations for the system NaCl-H₂O: summary of the P-T-x surface from 300 to 500°C.
Am. J. Sci., 1989, **289**, 217-248.

[50] SOURIRAJAN S., KENNEDY G.C.
The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures.
Amer. J. Sci., 1962, **260**, 115-141.

[51] Ölander A., LIANDER H.

The phase diagram of sodium chloride and steam above the critical point.
Acta Chim. Scanda., 1950, **4**, 1437-1445.

[52] RAVICH M.I., BOROVAYA F.E.
Phase equilibria in the sodium sulfate-water system at high temperatures and pressures.
Russ. J. Inorg. Chem., 1964, **9** (4), 520-532.

[53] ARMELLINI F.J., TESTER J.W.
Precipitation of sodium chloride and sodium sulfate in water from sub- to supercritical conditions: 150 to 550°C, 100 to 300 bar.
J. Supercrit. Fluids, 1994, **7**, 147-158.

[54] HONG G.T., ARMELLINI F.J., TESTER J.W.
The NaCl-Na₂SO₄-H₂O system in supercritical water oxidation.
Phys. Chem. Aqueous Syst., Proceedings of Int. Conf. Prop. Water Steam, 12th, Ed White J.H., 1995, 565-572.

[55] TESTER J.W., MARRONE P.A., DIPIPPA M.M., SAKO K., REAGAN M.T., ARIAS T., PETERS W.A.
Chemical reactions and phase equilibria of model halocarbons and salts in sub- and supercritical water (200-300 bar, 100-600°C).
J. Supercrit. Fluids, 1998, **13**, 225-240.

[56] DIPIPPA M.M., SAKO K., TESTER J.W.
Ternary phase equilibria for the sodium chloride-sodium sulfate-water system at 200 and 250 bar up to 400°C.
Fluid Phase Equilibria, 1999, **157**, 229-255.

[57] ARMELLINI F.J., TESTER J.W.
Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapor from 450-550°C and 100-250 bar.
Fluid Phase Equilibria, 1993, **84**, 123-142.

[58] CHAN J.P.C., LAJEUNESSE C.A., RICE S.F.
Experimental techniques to determine salt formation and deposition in supercritical water oxidation reactors.
Am. Soc. Mech. Eng., 1994, **296**, 171-176.

[59] MARTYNOVA O.I.
Solubility of inorganic compounds in subcritical and supercritical water.
High temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions, ed Staehle R.W., Jones D. de G., Slater J.E., 1973, Tome **I**, 131-138.

[60] CUI S.T., HARRIS J.G.
Solubility of sodium chloride in supercritical water predicted by molecular simulations.
Phys. Chem. Aqueous Syst., Proceedings of Int. Conf. Prop. Water Steam 12th, ed White J.H., 1995, 237-244.

[61] BALBUENA P.B., JOHNSTON K.P., ROSSKY P.J.

Molecular dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water. 1. Ion solvation.

J. Phys. Chem., 1996, **100**, 2706-2715.

[62] BALBUENA P.B., KEITH P.J., ROSSKY P.J.

Molecular dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water. 2. Relative acidity of HCl.

J. Phys. Chem., 1996, **100**, 2716-2722.

[63] PITZER K.S.

Thermodynamics of natural and industrial waters.

J. Chem. Thermodynamics, 1993, **25**, 7-26.

[64] HODES M.S., SMITH K.A., HURST W.S., BOWERS W.J., GRIFFITH P.

Measurements and modeling of deposition rates from a near supercritical aqueous sodium sulfate solution to a heated cylinder.

Am. Soc. Mech. Eng., 1997, **12**, 107-119.

[65] TESHIMA P., ROGAK S., FRASER D.

Fouling of supercritical water oxidation reactors.

Proceedings of the Air & Waste Management, Eds Gairns H.S. and Lota J., 1997, 1-7.

[66] OH C.H., KOCHAN R.J., BELLER J.M.

Numerical analysis and data comparison of a supercritical water oxidation reactor.

AIChE J., 1997, **43** (6), 1627-1636.

[67] SCHIEDER H., DAHMEN N., SCHÖN J., WIEGAND G.

Industrial and environmental applications of supercritical fluids.

Chemistry under extreme or non-classical conditions, ed Eldik R.V. and Hubbard C.D.

New York : Wiley, 1997, 273-316.

[68] FOY B.R., WALDTHAUSEN K., SEDILLO M.A., BUELOW S.J.

Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor.

Environ. Sci. Technol., 1996, **30**, 2790-2799.

[69] WELCH J.F., SLEGWARTH J.D.

Method for the processing of organic compounds.

US Patent 4,861,497, 1989.

[70] DICKINSON N.L.

Pollution-free low temperature slurry combustion process utilizing the supercritical state.

US Patent 4,380,960, 1983.

[71] Li L., GLOYNA E.F.

High temperature wet oxidation using sintered separators.

PCT/US92/06459, 1993.

[72] RPC WASTE MANAGEMENT SERVICES, INC.

Method and apparatus for treating waste water streams.

WO 95/26929, 1995.

- [73] RPC WASTE MANAGEMENT SERVICES, INC.
Supercritical oxidation apparatus for treating water with side injection ports.
US Patent 5,582,715, 1996.
- [74] MODELL M.
Supercritical water oxidation process of organics with inorganics.
US Patent 5,252,224, 1993.
- [75] MODELL M.
Supercritical water oxidation process of organics with inorganics.
US Patent 5,252,224, 1993.
- [76] MODELL M., MAYR S., KEMNA A.
Supercritical water oxidation of aqueous wastes.
Off. Proc.- Int. Water Conf. 56th, 1995, 479-488.
- [77] AEROJET GENERAL CORPORATION.
Supercritical water oxidation reactor with wall conduits for boundary flow control.
US Patent 5,387,398, 1995.
- [78] FOSTER WHEELER DEVELOPMENT CORPORATION.
Internal platelet heat source and method of use in a supercritical water oxidation reactor.
US Patent 5,571,424, 1996.
- [79] SCHOENMAN L., YOUNG M., AHLUWALIA K.S.
Use of transpiring-wall platelet reactor in hydrothermal oxidation of organic materials.
Proceedings of Int. Conf. Incineration Therm. Treat. Technol., Univ. California, 1998, 321-325.
- [80] MODAR INC.
Method for solids separation in a wet oxidation type process.
US Patent 4,822,497, 1989.
- [81] ABB LUMMUS CREST INC.
Method for supercritical water oxidation.
WO 92/21621, 1992.
- [82] ABB LUMMUS CREST INC.
Apparatus and method for supercritical water oxidation.
US Patent 5,100,560, 1992.
- [83] HONG G.T., KILLILEA W.R., ORDWAY D.W.
Zirconium oxide ceramics for surfaces exposed to high temperature water oxidation environments.
US Patent 5,358,645, 1994.
- [84] GENERAL ATOMICS.
Downflow hydrothermal treatment.
EP 0 905 090 A2, 1999.

- [85] HAZLEBECK D.A., DOWNEY K.W., ORDWAY D.W., ROBERTS A.J., ELLIOTT J.P., SPRITZER M.H.
Design and operation data for large-scale HTO systems.
Proceedings of Int. Conf. Incineration Therm. Treat. Technol., Univ. California, 1998, 763-767.
- [86] ABITIBI-PRICE INC.
Supercritical water oxidation of organics using a mobile surface.
US Patent 5,543,057, 1996.
- [87] COCERO M.J., SORIA J.L., GANADO O., GONZALEZ R., FDEZ-POLANCO F.
Behaviour of a cooled wall reactor for supercritical water oxidation.
High pressure chemical engineering, ed Rudolf von Rohr Ph. and Trepp Ch., Elsevier, 1996.
- [88] COCERO M.J., ALONSO E., TORIO R., VALLELADO D., FDZ-POLANCO F.
Operation with an energetically self-sufficient reactor for supercritical water oxidation.
Récents progrès en Génie des Procédés, 1999, **8** (71), 199-206.
- [89] RPC WASTE MANAGEMENT SERVICES INC.
Reactor for supercritical water oxidation of waste.
US Patent 5,591,415, 1997.
- [90] CASAL V., SCHMIDT H.
SUWOX-a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons.
J. Supercrit. Fluids, 1998, **13**, 269-276.
- [91] SUZUKI A., OE T., ANJO N., SUZUGAKI H., NAKAMURA T.
Commercialization of supercritical water oxidation. Destruction of trichloroethylene, dimethyl sulfoxide and isopropyl alcohol with pilot-scale process.
Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids, AIPFS Publishing Nancy, 1997, Vol. **C**, 895-900.
- [92] McGUINNESS T.G.
Supercritical oxidation reactor apparatus and method.
WO 94/18128, 1994.
- [93] LAROCHE H.L., WEBER M., TREPP Ch.
Rationale for the filmcooled coaxial hydrothermal burner (FCHB) for supercritical water oxidation (SCWO).
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville, Florida, February 6-9, 1995, Session VI.
- [94] AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.
Wet oxidation of aqueous streams.
US Patent 921190, 1992.
- [95] NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO.
Method for treating waste water.
JP 195501/86, 1986.

- [96] BESLIN P.
Conversion hydrothermale des déchets – Etude de la réactivité chimique de composés modèles et application à la destruction de boues et d'effluents industriels.
Thèse N°1837, Université Bordeaux I, 1997.
- [97] CHANG K.C., LI L., GLOYNA E.F.
Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate.
J. Hazard. Mater., 1993, **33** (1), 51-62.
- [98] KRONHOLM J., RIEKKOLA M.L.
Potassium persulfate as oxidant in pressurized hot water.
Environ. Sci. Technol., 1999, **33**, 2095-2099.
- [99] Rapport interne Lathuillière T.
Intérêt technique et économique du couplage traitement hydrothermal – traitement biologique des solvants organiques.
Mastère Spécialisé en Environnement et Risques Industriels, Bordeaux, 1998.
- [100] Association Pôle Environnement Sud Aquitain (A.P.E.S.A, Pau).
Les boues. Quels enjeux ? Quelles solutions ?
Résumé du colloque, Pau, 23-24 Février 2000.
- [101] CANSELL F.
La conversion hydrothermale : une nouvelle technologie pour le traitement des boues.
Colloque : Les boues. Quels enjeux ? Quelles solutions ?, Atelier valorisation thermique, Pau, 23-24 Février 2000.
- [102] ECO WASTE TECHNOLOGIES.
Supercritical water oxidation.
Information package, EWT, AUSTIN, TEXAS 78758.
- [103] MODELL M., LARSON J., SOBCZYNSKI S.F.
Supercritical water oxidation of pulp mill sludges.
Tappi Journal, June 1992, 195-202.
- [104] CANSELL F., BESLIN P., BERDEU B.
Hydrothermal oxidation of model molecules and industrial wastes.
Environ. Progress, 1998, **17** (4), 240-245.
- [105] Association Pôle Environnement Sud Aquitain (A.P.E.S.A, Pau).
Boues de désencrage.
Fiche technique N°2, 1998.
- [106] McBRAYER R., GRIFFITH J.
Operation of the first supercritical water oxidation industrial waste facility.
Off. Proc.-Int. Water Conf. 56th, 1995, 499-506.
- [107] GIDNER A., STENMARK L., ABRAHAMSSON J., CARLSSON K.
The Chematur Engineering SCWO pilot plant treatability studies.

The 6th Meeting on Supercritical Fluids: Chemistry and Materials, England (Nottingham), April 10-13, 1999, 427-432.

[108] LI L., GLOYNA E.F., SAWICKI J

Treatability of DNT process wastewater by supercritical water oxidation.
Water Environment Research, 1993, **65** (3), 250-257.

[109] Association Pôle Environnement Sud Aquitaine (A.P.E.S.A, Pau).
Fluides de coupe usagés.
Fiche technique N°3, 1998.

[110] Association Pôle Environnement Sud Aquitaine (A.P.E.S.A, Pau).
Effluents aqueux contenant des organiques et des chlorures.
Fiche technique N°4, 1999.

[111] Association Pôle Environnement Sud Aquitaine (A.P.E.S.A, Pau).
Eaux de lavage de l'industrie mécanique.
Fiche technique N°5, 1999.

[112] HAZLEBECK D.A., DOWNEY K.W., ELLIOT J.P., SPRITZER M.H.
First design of corrosion resistant HTO system for DoD hazardous wastes.
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville, Florida, February 1995.

[113] HAZLEBECK D.A., DOWNEY K.W., JENSEN D.D., SPRITZER M.H.
Supercritical water oxidation of chemical agents, solid properllants and other DoD hazardous wastes.
Phys. Chem. Aqueous Syst., Proceedings Int. Conf. Prop. Water Steam 12th, ed White J.H., Florida, September, 1994.

[114] Gloyna E.F., LI L.
Supercritical water oxidation: an engineering update.
Waste Management, 1993, **13**, 379-394.

[115] MOORE S., SAMDANI S., ONDREY G., PARKINSON G.
Chem. Engineering, 1994, **3**, 32-39.

[116] AHLUWALIA K.S., YOUNG M.F., HAROLDSEN B.L., MILLS B.E., STODDARD M.C., ROBINSON C.D.
Testing and first application of a transpiring wall platelet reactor for supercritical water oxidation of hazardous waste.
First International Workshop on Supercritical Water Oxidation, WCM Forums, Jacksonville, Florida, February 1995.

[117] WORL L.A., BUELOW S.J., HARRADINE D.M., LANNING R.
Hydrothermal oxidation of radioactive combustible waste.
The 5th International Symposium on supercritical Fluids, United States (Atlanta), April 8-12, 2000.

[118] ANTONINI G., GISLAIS P.
Procédé d'oxydation humide en conditions subcritiques.

Traitements thermiques des déchets industriels, ed Lavoisier, 1995, 41-57.

[119] KLÄY H.R.

Installations d'oxydation en phase liquide pour l'épuration d'eaux usées.
La technique moderne, 1989, 56-58.

[120] CRETENOT D.

La valorisation thermique des boues.

Colloque : Les boues. Quels enjeux ? Quelles solutions ?, Atelier valorisation thermique, Pau, 23-24 Février 2000.

[121] COCONIER P.

La minéralisation par OVH.

Colloque : Les boues. Quels enjeux ? Quelles solutions ?, Atelier valorisation thermique, Pau, 23-24 Février 2000.

[122] LYON D., ULLRICH R.

An economic evaluation of supercritical water oxidation as an alternative to incineration.

Int. Conf. Incineration Therm. Treat. Technol., 1998, 743-745.

[123] MODELL M.

Treatment of pulp mill sludges by supercritical water oxidation.

Final Report for US Department of Energy, DOE/CE/40914-T1 (DE91002626), July 1990.

[124] GRATIAS A.

Mise en place d'un système de mesure des enthalpies de réaction sur le pilote de traitement hydrothermal des déchets de l'ICMCB.

Rapport de stage DEA, Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles (PAU) & Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 1998.

[125] AYMONIER C., BERDEU B., CANSELL F., SENTAGNES D.

Procédé de transformation de structures chimiques dans un fluide sous l'action des ultrasons et dispositif pour sa mise en œuvre.

Brevet Français 98.08924, 1998, déposé par la société l'Electrolyse.

[126] BERDEU B., AYMONIER C., CANSELL F., SENTAGNES D.

Procédé de transformation de structures chimiques dans un fluide sous pression et en température et dispositif pour sa mise en œuvre.

Brevet Français 98.08923, 1998, déposé par la société l'Electrolyse.

[127] AYMONIER C., MERCADIER J., BERDEU B., CANSELL F.

Data for scaling-up hydrothermal waste water treatment process.

High Pressure Research, 2000, in press.

[128] LI L., CHEN P., GLOYNA E.F.

Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds.

AIChE J., 1991, 37 (11), 1687-1697.

[129] CRAIN N., LI L., GLOYNA E.F.

A kinetic lumping approach-SCWO analyses of propellant type materials.
Advanced oxidation technologies for water and air remediation, Canada (Ontario), June 25-30, 1994.

[130] CAMPO P., COCOLIOS P., NICOLAS J.F., PETRIGNANI J.F.
Procédés d'oxydation d'effluents aqueux : un diagnostic pour l'utilisation optimum des oxydants propres.
Récents Progrès en Génie des Procédés, 1995, **9** (43), 125-132.

[131] TOWNSEND S.H., ABRAHAM M.A., HUPPERT G.L., KLEIN M.T., PASPEK S.C.
Solvent effects during reactions in supercritical water.
Ind. Eng. Chem. Res., 1988, **27**, 143-149.

[132] TIMBERLAKE S.H., HONG G.T., SIMSON M., MODELL M.
Supercritical water oxidation for wastewater treatment: preliminary study of urea destruction.
SAE Technical Paper No 820872, 1982.

[133] FROMONTEIL C., BARDELLE Ph, CANSELL F.
Hydrolysis and oxidation of an epoxy resin in sub- and supercritical water.
Ind. Eng. Chem. Res., 2000, **39**, 922-925.

[134] HELLING R.K., TESTER J.W.
Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: carbon monoxide, ammonia and ethanol.
Env. Sci. Tech., 1988, **22** (11), 1319-1324.

[135] ANTAL M.J., BRITTAIN, A., DEALMEIDA C., RAMAYYA S., ROY J.C.
Heterolysis and homolysis in supercritical water.
ACS Symp. Ser., 1987, **329**, 77-86.

[136] MEYER J.C., MARRONE P.A., TESTER J.W.
Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water.
AIChE J., 1995, **41** (9), 2108-2121.

[137] CROISET E., RICE S.T., HANUSH R.G.
Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water.
AIChE J., 1997, **43** (9), 2343-2351.

[138] EMMANUEL N.M., DENISOV E.T., MAIZUS Z.K.
Liquid phase oxidation of hydrocarbons, 1967, New York: Plenum Press.

[139] HOLGATE H.R., WEBLEY P.A., TESTER J.W., HELLING R.K.
Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and the water-gas shift reaction on observed kinetics.
Energy&Fuels, 1992, **6**, 586-597.

[140] HOLGATE H.R., TESTER J.W.
Fundamental kinetics and mechanisms of hydrogen oxidation in supercritical water.

Combust. Sci. Tech., 1993, **88**, 369-397.

[141] TESTER J.W., WEBLEY P.A., HOLGATE H.R.
Revised global kinetics measurements of methanol oxidation in supercritical water.
Ind. Eng. Chem. Res., 1993, **32**, 236-239.

[142] HELLING R.K., TESTER J.W.
Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: carbon monoxide, ammonia and ethanol.
Environ. Sci. Technol., 1988, **22** (11), 1319-1324.

[143] WEBLEY P.A., TESTER J.W., HOLGATE H.R.
Oxidation kinetics of ammonia and ammonia-methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530-700°C at 246 bar.
Ind. Eng. Chem. Res., 1991, **30** (8), 1745-1754.

[144] YANG H.H., ECKERT C.A.
Homogeneous catalysis in the oxidation of p-chlorophenol in supercritical water.
Ind. Eng. Chem. Res., 1988, **27**, 2009-2014.

[145] LI L., CHEN P., GLOYNA E.F.
Kinetic model for wet oxidation of organic compounds in subcritical and supercritical water.
Supercrit. Fluid Eng. Sci., 1993, ACS Symp., Ser 406, 305-313.

[146] CRAIN N., TEBBAL S., LIXIONG L., GLOYNA E.F.
Kinetics and reaction pathways of pyridine oxidation in supercritical water.
Ind. Eng. Chem. Res., 1993, **32**, 2259-2268.

[147] GOPALAN S., SAVAGE P.E.
A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water.
AIChE J., 1995, **41** (8), 1864-1873.

[148] AYMONIER C., BESLIN P., JOLIVALT C., CANSSELL F.
Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound: the fenuron.
J. Supercrit. Fluids, 2000, **17**, 45-54.

[149] LUAN L., PROESMANS P.I., BUELOW S.J.
Hydrothermal oxidation of ammonia/organic waste mixtures.
The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Japan (Sendai), May 11-14, 1997, Vol C, 869-874.

[150] DELL'ORCO P.C., GLOYNA E.F., BUELOW S.J.
Reactions of nitrate salts with ammonia in supercritical water.
Ind. Eng. Chem. Res., 1997, **36**, 2547-2557.

[151] CHEN P., LI L., GLOYNA E.F.
Simulation of a concentric-tube reactor for supercritical water oxidation.
ACS Sump. Ser., 1995, **608**, 348-363.

[152] OH C.H., KOCHAN R.J., BELLER J.M.

Numerical analysis and data comparison of supercritical water oxidation reactor.
AIChE J., 1997, **43** (6), 1627-1636.

[153] PROSIM S.A.
Prosim user's guide.

[154] AYMONIER C., GRATIAS A., MERCADIER J., CANSELL F.
Global reaction heat of acetic acid oxidation in supercritical water.
J. Supercrit. Fluids, 2000, submitted.

[155] VILLERMAUX J.
Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs.
2^e Edition, Lavoisier TEC&DOC : Londres, Paris, New York.

[156] DUTOURNIE P., MERCADIER J., CEZAC P.
Simulation of a tubular reactor for supercritical water oxidation.
Récents Progrès en Génie des Procédés, 1999, **8** (70), 407-417.

[157] SCHMIDT E
Properties of water and steam in SI-Units.
Spinger-Verlag, 1982, New-York.

[158] DUTOURNIE P, AYMONIER C., GRATIAS A., MERCADIER J., CANSELL F.
Determination of hydrothermal oxidation reaction heats by experimental and simulation investigations.
Ind. Eng. Chem. Res., 2000, in press.

[159] LEE D.S., GIOYNA E.F. and LI L.
Efficiency of H₂O₂ and O₂ in supercritical water oxidation of 2,4-dichlorophenol and acetic acid.
J. Supercrit. Fluids, 1990, **3** (4), 249-255.

[160] AYMONIER C., BOTTREAU M., BERDEU B., CANSELL F.
Ultrasound for hydrothermal treatments of aqueous wastes: solution for overcoming salt precipitation and corrosion.
Ind. Eng. Chem. Res., 2000, in press.

[161] GONZE E., RENAUDIN V.
Extreme conditions generated by ultrasounds: their use in industrial processes.
Récents progrès en génie des procédés, 1998, **12**, 143-154.

[162] LABORDE J.L.
Modélisation des phénomènes physiques induits par la propagation d'ultrasons de puissance au sein d'un fluide.
Thèse N°1926, Université Bordeaux I, 1998.

[163] NOLTINGK B.E., NEPPIRAS E.A.
Cavitation produced by ultrasonics.
Proc. Phys. Soc. B, 1950, **63**, 674-685.

- [164] NOLTINGK B.E., NEPPIRAS E.A.
Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset of cavitation.
Proc. Phys. Soc. B, 1951, **64**, 1032-1038.
- [165] PUTTERMANN S.J.
La sonoluminescence : le son transformé en lumière.
Pour la science, 1995, **210**, 46-49.
- [166] HUA I., HÖCHEMER R.H., HOFFMANN M.R.
Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water.
J. Phys. Chem., 1995, **99** (8), 2335-2342.
- [167] SUSLICK K.S., HAMMERTON D.A., CLINE R.E.
The chemical hot spot.
J. Am. Soc., 1986, **108**, 5641-5642.
- [168] MARGULIS M.A.
Sonoluminescence and ultrasonic chemical reactions.
Soviet Phys. Acous., 1969, **15**, 135-151.
- [169] MARGULIS M.A.
Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields: a review.
Ultrasonics, 1985, **23**, 157-169.
- [170] LEPOINT T., MULLIE F.
What exactly is cavitation chemistry ?
Ultrasonics Sonochemistry, 1994, **1**, S13-S22.
- [171] RICHARDS W.T., LOOMIS A.L.
The chemical effects of high frequency sound waves. I. A preliminary survey.
J. Am. Chem. Soc., 1927, **49**, 3086-3100.
- [172] BREMNER D.
Historical introduction to sonochemistry.
Advances in sonochemistry, ed by Mason T.J., JAI Press LTD : Greenwich, London, 1990, **1**.
- [173] WU J.M., HUANG H.S., LIVENGOOD C.D.
Ultrasonic destruction of chlorinated compounds in aqueous solution.
Environ. Prog., 1992, **11** (3), 195-201.
- [174] KANNERT G.
Vorrichtung und verfahren zur extraktion von feststoffen mit verdichteten gasen.
D Patent 4 416 785 A1, 1995.
- [175] CHEN J., YANG K., CHEN S., TADAFUMI A., KUNIO A.
Effects of ultrasound on mass transfer in supercritical extraction.
The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan, 1997.

[176] KABYEMELA B.M., KANNO A., KANNO M., KAIHATSU S.R., SMITH R.L., INOMATA H., ARAI K.
Industrial cleaning with near critical and supercritical CO₂.
The 5th International Symposium on supercritical Fluids, United States (Atlanta), April 8-12, 2000.

[177] Kenox Corp.
Wet oxidation system.
US Patent 4, 793, 919, 1988.

[178] Peroxid-Chemie GmbH
Verfahren zum abbau von schadstoffen.
E Patent 0 832 852 A2, 1998.

[179] PACAULT A.
Oxygène.
Nouveau traité de chimie minérale, publié sous la direction de P ; Pascal, ed Masson and C^{ie}, 1960, **Tome XIII**, 61-242.

[180] LI L., GLOYNA E.F.
Supercritical water oxidation of volatile acids.
AIChE J., 1989.

[181] MERCADIER J.
Distribution des temps de séjour/Dynamique des systèmes.
Cours 2^{ème} année Ecole Nationale Supérieure en génie des Technologies Industrielles.

[182] TECHNIQUES DE L'INGENIEUR.
Génie des procédés, J3, J4011-11-J4011-21.

[183] COMNINELLIS C., PLATTNER E.
Electrochemical waste water treatment.
Chimia, 1988, **42**, 250-252.

[184] CHAO M.S., VARJAN R.D., HOYER G.G.
Electrochemical cell operating near the critical point of water.
US Patent 4, 581, 105, 1984.

[185] BRUNNER G.
Oxidation of substances in water with electrolytically in situ produced oxygen.
EP Patent 0 535 320, 1993.

[186] FIRUS A., BRUNNER G.
Oxidation von kohlenwasserstoffkontaminierten böden in überkritischem wasser und in-line sauerstofferzeugung durch elektrolyse.
Hamb. Ber., 1996, **10**, 3-13.

[187] LEFFRANG U., GALLA U., SCHMIEDER H.
Integration of indirect electrochemistry and separation by supercritical fluids.

High Pressure Chemical Engineering, 1996, Ed Rudolf von Rohr Ph. And Trepp Ch., Elsevier, 31- 36.

[188] EBARA CORP.

SERIKAWA R., SU Q., WATANABE A.

Method and apparatus for hydrothermal electrolysis of wastewater.

WO 9907641, 1999.

[189] SERIKAWA R., ISAKA M., SU Q., USUI T.

Hydrothermal electrolytic oxidation of wastewater.

High Pressure Research, 2000, in press.

[190] PERRY R.H.

PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK.

6^e édition.

[191] FRANTZ J.D., MARSHALL W.L.

Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars.

Am. J. Sci., 1982, **282**, 1666-1693.

Annexes

Annexe 1

Composition en % massique de quelques alliages à haute teneur en nickel et de deux aciers inoxydables

	I-718	I-625	I-686	C276	G-30	690	C22	Ferrallium	316-L
C	0,033	0,1	0,01	0,01	0,03	0,023	0,015	0,04	0,03
Nb	5,270	4,0			0,8				
Cr	17,950	21,5	20,4	15,5	29,5	28,640	22	24-27	16-18
Fe	Bal.	5 max	1,3	5,5	15,0	10,230	3 max		
Mo	2,980	9,0	16,42	16,0	5,5		13,0	2-4	2-3
Ni	53,670	62,0	57,42	57,0	43,0	Bal.	56,0	4,5-6,5	10-14
Si	0,070	0,5	0,02	0,08	1,0	0,256	0,08	1,0	1,0
W			4,06	4,0	2,5		3,0		
P	0,006		0,006			0,020		0,04	0,045
Mn	0,040		0,23			0,300		1,5	2,0
S	0,002		0,001			0,005		0,03	0,03
Cu	0,100		0,01					1,5-2,5	
N								0,1-0,25	
B	0,005								
Co	0,040								
Al	0,520					1,270			
Ti	0,920					0,261			

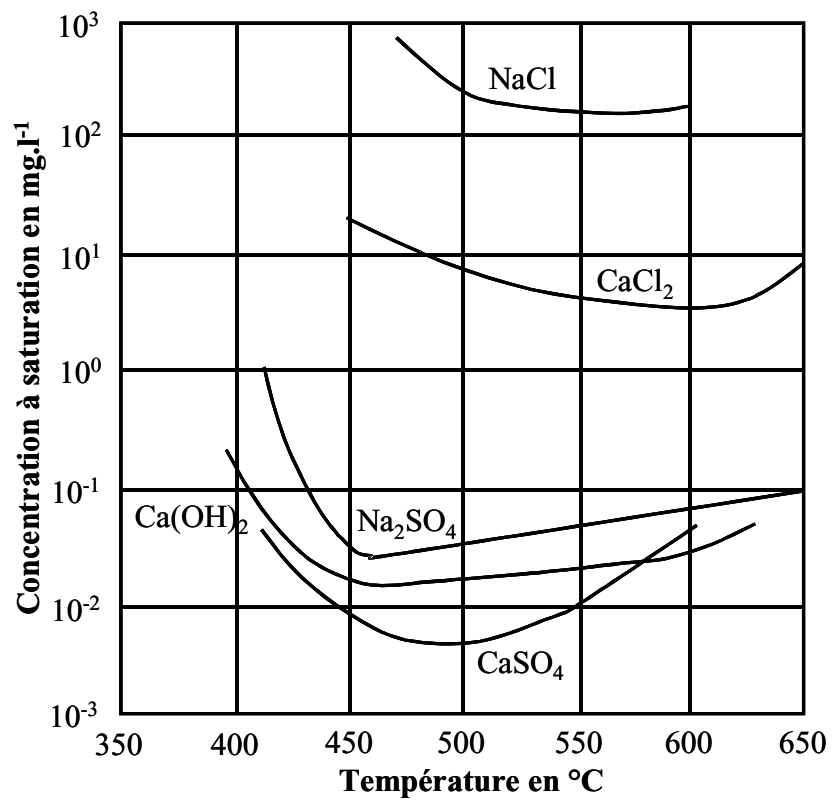
Composition en % massique de quelques alliages titane

Nom	Ti	Ni	Mo	Al	V	Cr	Zr	C	N	O	H	Fe	Reste
Grade 1	bal.							0,1	0,03	0,18	0,015	0,2	
Grade 2	bal.			0,03				0,01	0,01	0,15	0,015	0,07	0,01 Si
Grade 3	bal.							0,1	0,05	0,35	0,015	0,3	
Grade 4	bal.							0,06	0,05	0,35	0,013	0,3	
Grade 5	bal.			6	4			0,1	0,05	0,2	0,015	0,3	
Grade 7	bal.							0,01	0,01	0,14	0,001	0,04	0,16 Pd
Grade 9	bal.			3	2,5								
Grade 11	bal.							0,1	0,03	0,18	0,01	0,2	0,2 Pd
Grade 12	bal.	0,8	0,3					0,08	0,03	0,25	0,02	0,3	
β-C	bal.		4	3	8	6	4	0,05	0,03	0,14		0,03	

bal. : balance.

Annexe 2

Courbes de solubilité pour différents sels à 30 MPa



Annexe 3

Liste de quelques composés modèles organiques traités par HOTSsc et efficacité typique de la destruction obtenue

Composés organiques	Efficacité de la destruction en %
Acide acétique	<99,9
Aspirine	-
Ammoniaque	20,3-99,99
Polychloro-biphenyl (PCB)	>99,995
Benzène	-
Toluène	97-99,999
Biphenyl	99,97
Butanol	-
Ethanol	99,03-99,997
Aniline	19,9
Cyanure	86,1
Dichlorométhane	97,6-100
Acide formique	92,8-93,3
Hexachlorocyclohexane	99
Hydrogène	22,8-99,9
Méthane	-
Phénol	85-99,993
PVC	100
Pyridine	4-99,99
Thiophène	44,9
Trichloroéthylène	99,99-99,999
1, 1, 1 – Trichloroéthane	10-99,4
2, 4 – Dichlorobenzène	99,7
2, 4, 6 - Trichlorophénol	99,995
3 - Chlorobiphenyl	99,99
2 - Chlorophénol	99,0
4 - Chlorophénol	99,99
PCB	99-99,999
Pentachlorophénol	99,99
Dioxines	99,99999
Cellulose	-
Chloroforme	98,83
Cyclohexane	99,97
Nitrobenzène	99,998
2, 4 - Dinitrotoluène	99,9998
Ethylène glycol	99,9998
Fluorescéine	99,9992
Hexachlorocyclohexane	>99,9993
Mercaptans	-
O - Xylène	99,93

**Validation du fonctionnement du procédé HOTSsc
en présence de quelques composés inorganiques**

Alumine	Phosphate de magnésium
Chlorure d'ammonium	Sulfate de magnésium
Sulfate d'ammonium	Chlorure de mercure
Acide borique	Bicarbonate de potassium
Bromures	Carbonate de potassium
Carbonate de calcium	Chlorure de potassium
Chlorure de calcium	Sulfate de potassium
Oxyde de calcium	Silice
Phosphate de calcium	Carbonate de sodium
Sulfate de calcium	Chlorure de sodium
Fluorures	Soude
Oxydes de métaux lourds	Nitrate de sodium
Acide chlorydrique	Nitrite de sodium
Fer	Sulfate de sodium
Oxyde de fer	Sol
Sulfate de lithium	Soufre
Oxyde de magnésium	Dioxyde de titane

Annexe 4

Colonnes disponibles

Nous disposons de quatre colonnes différentes pour répondre à nos besoins :

- une colonne capillaire peu polaire de type DB-WAX ($20 < T < 230^{\circ}\text{C}$) pour la séparation des composés polaires comme par exemple les alcools.
- une colonne capillaire assez fortement polaire de type DB1 ($-60 < T < 260^{\circ}\text{C}$) afin de séparer les composés de type apolaire comme par exemple les hydrocarbures légers.
- une colonne remplie en inox 1/8'' (1/8 de pouce de diamètre externe) de type Porapaq Q ($20 < T < 230^{\circ}\text{C}$) pour séparer CO_2 des autres gaz permanents.
- une colonne remplie en inox 1/8'' de type tamis moléculaire 13 X pour séparer parmi les gaz permanents H_2 , O_2 , N_2 , CO et CH_4 .

Séparation des composés gazeux

Les deux colonnes remplies C2 (Porapaq Q pour séparer CO_2 des autres constituants gazeux) et C3 (tamis moléculaire pour séparer des autres gaz permanents qui sont CO , O_2 , N_2 , H_2 et CH_4) sont aiguillées par une vanne automatique qui permet de court-circuiter le tamis moléculaire sensible aux produits lourds, et un système "back-flush" géré par une autre vanne automatique permet d'accélérer les prélèvements en injectant un flux de gaz vecteur inverse afin de régénérer la colonne C2 en produits lourds et notamment en eau.

Cette combinaison sépare les différents gaz permanents de la manière suivante : H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , CO (dans l'ordre croissant des temps de rétention). La séparation est réalisée en conditions isothermes à 40°C sur les colonnes Porapaq Q et tamis moléculaires placées en série. La détection est réalisée grâce au catharomètre. La particularité de cette méthode réside dans le fait que le CO_2 est aiguillé en sortie de la Porapaq Q vers la vanne de perte de charge reliée au TCD, ceci afin de protéger le tamis moléculaire. En effet, le CO_2 est retenu irréversiblement à 40°C dans cette colonne ce qui a pour effet de la dégrader.

Cette méthode assure une bonne reproductibilité des analyses concernant l'injection des gaz de réaction.

Sa principale limite concerne le dosage de l'hydrogène. En effet, la faible différence de conductibilité thermique entre le gaz vecteur (He) et l'hydrogène induit une faible sensibilité de détection de ce composé. La réponse du catharomètre pour des concentrations en hydrogène supérieures à 10% en volume n'est plus linéaire. Ce problème pourrait être résolu en changeant la nature du gaz vecteur (par exemple N₂). Cependant, cette solution n'est pas envisageable car le gain en détection de H₂ se ferait au détriment de la sensibilité des autres composés.

Une autre méthode existe pour la détection des hydrocarbures et peut être menée en parallèle de l'analyse des gaz permanents. Les divers paramètres de cette méthode sont donnés sous le nom de méthode FID-TCD. C'est cette méthode que nous avons utilisée au cours de ce travail.

Méthode FID-TCD

Injecteurs : TCD 150°C
FID 170°C

Colonnes : 40°C

Temps de stabilisation thermique : 1 min

Détecteurs	TCD	180°C	atténuation : 8	gamme : 0,05	filament : 220°C
	FID	200°C	atténuation : 8	gamme : 11	

Annexe 5

Principales procédures d'analyses de la phase liquide

Demande chimique en oxygène (DCO)

- Utilisation de deux gammes de dosage (kits achetés) :
 - ➔ gamme de 0 à 150 mg O₂.l⁻¹ caractérisée par un écart-type de ± 2,7 mg.l⁻¹
 - ➔ gamme de 0 à 1500 mg O₂.l⁻¹ caractérisée par un écart-type de ± 18 mg.l⁻¹
- Longueurs d'onde d'analyse :
 - ➔ 420 nm pour la gamme 0 à 150
 - ➔ 620 nm pour la gamme 0 à 1500
- Volume d'échantillon : 2 ml
- Temps de chauffage : les échantillons sont chauffés à environ 200°C pendant deux heures et sont ramenés à température ambiante avant réalisation de la mesure spectrophotométrique.

Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC)

- Volume de la boucle d'injection : 25 µl
- Colonne : ION Pac AS12A 4mm + ION Pac AG12 4mm
- Eluant : 2,7 mM Na₂CO₃/0,3 mM NaHCO₃
- Débit d'éluant : 1,0 ml.min⁻¹
- Suppression de la conductivité : ASRS 4mm
- Conductivité de la ligne de base : 14-16 µS

Remarque : l'acide acétique est dosé sous forme d'ion acétate

Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

- Elution : 100% d'eau pendant 3 min, augmentation linéaire jusqu'à 100% d'acetonitrile pendant 30 min, 100% d'acetonitrile pendant 10 min puis équilibrage avec 100% d'eau pendant 15 min.
- Débit d'éluant : 1 ml.min⁻¹
- Longueur d'onde d'analyse : 244 nm

Azote kjeldahl
Norme ISO 5663-1984 (F)

- Transformation des composés de l'azote dosables en sulfate d'ammonium par minéralisation de l'échantillon avec de l'acide sulfurique contenant une concentration élevée de sulfate de potassium destiné à élever le point d'ébullition du mélange en présence de sélénium comme catalyseur.

- Libération de l'ammoniaque du sulfate d'ammonium par ajout d'une base, puis distillation dans une solution d'acide borique indicateur.

- Dosage de l'ion ammonium du distillat par titrimétrie avec de l'acide titré.

Remarque : la limite de détection est de l'ordre de 1 mg N.l^{-1} pour une prise d'essai de 100 ml.

Azote ammoniacal
Norme NFT 90-015

- Entraînement à la vapeur en milieu alcalin de l'ammoniaque libre ou salifiée. Dosage acidimétrique, de l'ammoniaque recueillie, par une solution d'acide sulfurique titrée à 0,1 N ou 0,02 N.

- Utilisation de l'indicateur de Tashiro (rouge de méthyle + bleu de méthylène).

Remarque : la méthode de dosage est perturbée par la présence de composés acides ou basiques volatils, tels les amines et les produits hydrolysables en ammoniaque (urée,...).

Annexe 6

**Expression cinétique globale pour l'oxydation de composés organiques
dans l'eau supercritique [96]
(l'oxydant utilisé étant l'oxygène)**

Composés	T en °C	Paramètres cinétiques			
		k_0	E_a	α	β
CO	420-570	$10^{8,5 \pm 3,3}$	$134,0 \pm 32,0$	0,96	0,34
CH ₄	560-650	$10^{11,4 \pm 1,1}$	$179,1 \pm 18,0$	0,99	0,66
	560-650	$2,04 \cdot 10^7$	141,7	1	0
CH ₃ OH	450-550	$2,51 \cdot 10^{24}$	395,0	1	0
	450-550	$10^{26,2 \pm 5,8}$	$408,8 \pm 85,4$	1	0
CH ₃ CH ₂ OH	480-540	$10^{21,8 \pm 2,7}$	$340,0 \pm 41,0$	1	0
H ₂	495-600	$10^{22,8 \pm 2,2}$	$372,0 \pm 34,0$	1	0
NH ₃	650-700	$10^{6,5 \pm 3,6}$	$156,9 \pm 64,8$	1	0
CH ₃ COOH	425-600	$10^{9,9 \pm 1,7}$	168 ± 21	0,72	0,27
PhOH	370-430	$1,2 \cdot 10^4$	56	0,97	0,37
	380-450	$4,9 \cdot 10^8$	124,7	1,04	0,38
2-4-Cl ₂ PhOH	400-500	$9 \cdot 10^1$	28,5	1	0



ELSEVIER

Journal of Supercritical Fluids 17 (2000) 45–54

THE JOURNAL OF
**Supercritical
Fluids**

www.elsevier.com/locate/supflu

Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound: the fenuron

Cyril Aymonier ^a, Patrick Beslin ^b, Claude Jolivalt ^c, François Cansell ^{a,*}^a *Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B), CNRS, Université Bordeaux I,
Château Brivazac, 33608 Pessac Cedex, France*^b *Association Pôle Environnement Sud Aquitain (A.P.E.S.A), Hélioparc, 2 Avenue du président Angot, 64053 Pau Cedex 9, France*^c *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (E.N.S.C.P), Laboratoire de bioorganique et biotechnologies,
11 Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France*

Received 3 May 1999; received in revised form 13 August 1999; accepted 7 September 1999

Abstract

Fenuron [$C_6H_5-NH-CO-NH(CH_3)_2$] oxidation in hydrothermal conditions was examined in the temperature range between 200 and 540°C at 25 MPa with residence times of 20–410 s. Under these conditions, the chemical oxygen demand reduction ranged between 70% (at 200°C) and 99.92% (at 540°C). Nitrogen atoms of the fenuron molecule were first transformed into ammoniacal nitrogen, nitrate ions and nitro groups of nitrobenzene. Then, they were converted into molecular nitrogen by a redox process between ammoniacal nitrogen and oxidized forms of nitrogen (NO_3^- , $-NO_2$). At 540°C and 25 MPa for a residence time of 39 s, fenuron was totally degraded into water, carbon dioxide and gas nitrogen, which are acceptable end products for the environment. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrothermal oxidation; Nitrogen conversion; Nitrogenous compound; Reactive pathway; Wastewater treatment

1. Introduction

Industrial societies generate increasing quantities of organic waste materials, which require disposal or destruction. Disposal has usually been achieved in landfills, but this practice will rapidly become quite expensive and very restricting. Thus, important research work has been undertaken to develop new technologies in order to achieve these major aims: (1) valorization, (2) decomposition in environmentally acceptable end products, and (3) final volume reduction of wastes.

Among the alternative practices, hydrothermal oxidation is being investigated as a method for destroying liquid wastes and sludges. End products resulting from hydrothermal conversion are essentially water and mineral acids (HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 ,...) in liquid phase and carbon dioxide, molecular nitrogen in gas phase. Hydrothermal oxidation presents three different fields according to pressure and temperature.

The first field corresponds to an oxidation in a pressure range from 2 to 20 MPa and a temperature range from 150 to 325°C. This oxidation process, generally called wet air oxidation (WAO), has been developed since 1958 as the Zimpro process. The main limiting step is the oxygen diffusion in liquid phase (diphasic system), which

* Corresponding author. Tel.: +33-5-56-84-26-73;

fax: +33-5-56-84-27-61.

E-mail address: cansell@icmcb.u-bordeaux.fr (F. Cansell)

induces a residence time (t_r) of 1 h for a chemical oxygen demand (COD) reduction of 80–90%.

The other two fields are defined from the critical point of water ($p_c=22.1$ MPa and $T_c=374^\circ\text{C}$). The second field is characterized by pressures higher than 22.1 MPa, a temperature range from 100 to 374°C , a residence time of a few minutes and a COD reduction between 80 and 95%. These conditions of pressure and temperature have been less studied. The main interest of this field, called hereafter ‘homogeneous subcritical field’, is related to oxygen solubility in the fluid. Indeed, the oxygen quantity, which is necessary for oxidizing organic matter, is soluble.

The third field ($p\geq 22.1$ MPa and $374^\circ\text{C}\leq T\leq 700^\circ\text{C}$) was introduced by Modell in the early 1980s as supercritical water oxidation (SCWO) [1]. Under these conditions, both organic liquids and oxidant (air, oxygen or hydrogen peroxide) are completely miscible with water, which suppresses interfacial transport phenomena like those found in WAO. Thus, high destruction rates of wastes can be obtained in relatively short reaction times (a few seconds). Many model molecules have been treated by SCWO with a COD reduction greater than 99.9% (methanol, ethanol, acetic acid, *p*-chlorophenol, and so on). Moreover, good results have been obtained on several hazardous materials such as biological, biopharmaceutical, military wastes, and so on [2].

In this study, experiments were performed in the second and third fields, which correspond to a complete miscibility of oxidant (quantity necessary for oxidising organic matter) and water. Above the critical pressure of pure water, studies in the temperature range from 200 to 550°C (residence times between 10 s and 10 min) allow a continuous evolution of organic matter degradation to be obtained, which corresponds to a COD reduction of 70–100% [3].

Although organic matter (as C, H, O atoms containing compounds) destruction has been rigorously studied in SCWO, little emphasis has been placed on reactions of other elements common to waste streams. The nitrogen atom, in particular, is present in many wastes such as human wastes or energetic materials.

The first studies on SCWO of nitrogenous

organic compounds have concerned urine and faeces treatment [4]. Urea destruction led to ammonia formation below 550°C and was completely oxidized into N_2 at 670°C [5]. Treatment of human wastes has been studied in order to reduce the resupply requirements of a space station, for example, by substantial recycling of materials [6]. A temperature of around 700°C was necessary to obtain a complete conversion to N_2 .

Furthermore, many studies have been performed on the SCWO application to a variety of energetic materials like explosives, rocket fuel, chemical warfare agents and other hazardous wastes of the army [7]. Several energetic nitrogen-containing molecules like ammonium perchlorate and 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) have also been studied [8]. The best conditions for destruction efficiency of TNT, without organic by-products and with minimal NO_2^- and NO_3^- formation, were 600°C ($p=37.5$ MPa) at a stoichiometric ratio of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TNT}$. At 400°C and 32 MPa, the SCWO of TNT has led to the following nitrogen distribution: NH_4^+ (7%), N_2 (83%), N_2O (10%) and NO_x (<0.01%) [9]. The hydrothermal reaction of 1-nitrobutane has been studied as a mimicker of several key features of aliphatic explosives [10]. Incomplete oxidation of nitrogenous organic compounds in supercritical water generally leads to the formation of ammonia, whose degradation is the limiting step in the overall oxidation to N_2 [11].

Literature examples on the destruction of ammonia with or without organics have indicated that very high temperatures (690°C) and long reaction times were required for complete destruction of ammonia using oxygen as an oxidant. Indeed, less than 10% of ammonia conversion has been obtained in a tubular reactor with oxygen between 640 and 700°C at 24.6 MPa for a residence time of 10 s [12]. Ammonia removal was very small (5%) with H_2O_2 as oxidant at 500°C for a residence time of 20 s [13].

Catalytic oxidation in supercritical water has been explored as a way to reduce temperature of ammonia conversion. With a $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ catalyst, the ammonia conversion reached 96% at 450°C ($p=27.6$ MPa) with a residence time of 0.55 s and a O_2/NH_3 ratio of 18 [14].

In parallel with this, several studies have shown

that enhanced ammonia conversion was observed when nitrate salts were used as oxidant [15,16]. More than 70% of $\text{NH}_3/\text{NO}_3^-$ conversion has been achieved above 500°C ($p=30$ MPa) with a residence time of 7 s. NO_3^- was considered as the most desirable oxidant agent for ammoniacal nitrogen. Thus, the coupling $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ has led to good results at 400°C with 86% of ammonia removal ($p=37$ MPa, $t_r=33$ s). Furthermore, nitrate ions have also been shown to oxidize organic matter [13].

In this work, fenuron has been studied as model molecule of C, H, O, N family compounds. This model molecule allows the fate of nitrogen in a nitrogenous organic compound to be followed by hydrothermal oxidation. This research was conducted in order to determine the potential of hydrothermal oxidation as waste treatment process for pesticides and weedkillers, for example, in environmentally acceptable end products.

2. Experimental

2.1. Pilot plant facility

Fig. 1 shows a schematic flowsheet of the pilot plant developed in our laboratory. This pilot facil-

ity (with a high degree of instrumentation) is able to treat 3 l/h of aqueous wastes in a pressure range from 10 to 50 MPa at temperatures up to 600°C .

Fenuron feed solution (3 g/l of *N,N'*-dimethyl-*N*-phenylurea, 98%, purchased from Aldrich) and H_2O_2 oxidant feed solution were pumped with a high-pressure pump (LEWA). Fenuron solution was preheated through electrical preheater tubing and then mixed at the reactor inlet with hydrogen peroxide solution. Hydrogen peroxide (H_2O_2 at 35% in water from Fluka) was used as oxidant. H_2O_2 solution was diluted in water in order to obtain the desired stoichiometric reaction conditions. The tubular reactor made of Inconel 718 tubing of 4.3 m length and 5.16 mm inside diameter was equipped with 15 thermocouples on its surface and placed into a fluidized sand bath (Techne SBL-2D) for temperature control. Reactor residence times were determined knowing the total flow rate, reactor volume and water density for each reaction conditions.

On leaving the reactor, the effluent was quenched in a water-cooled heat exchanger and the pressure reduced to atmospheric pressure through a backpressure-regulating valve (Tescom Corporation, 10 000 psi). The resulting liquid and vapour phases were separated in a gas/liquid separa-

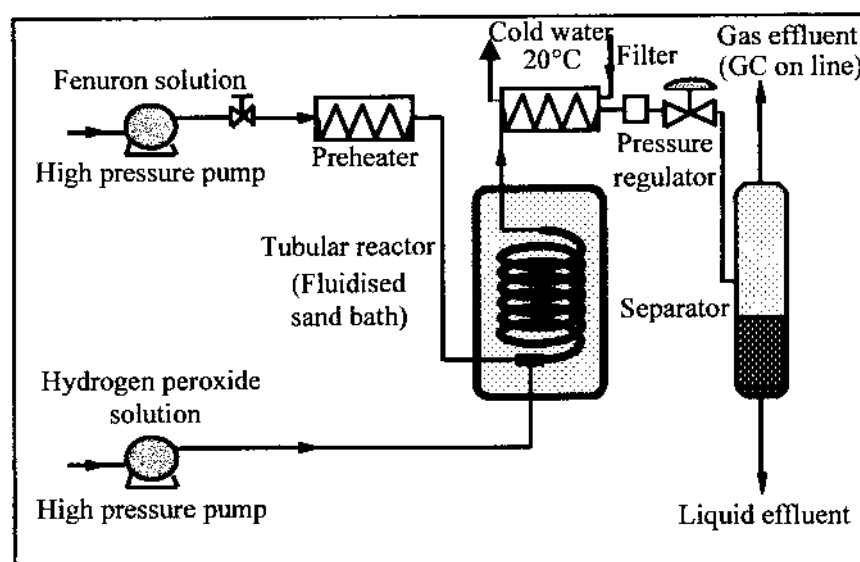


Fig. 1. ICMCB pilot facility for hydrothermal fenuron treatment.

rator. Both liquid and gas flow rates were measured. The composition of gas effluent was analysed on line by gas chromatography (GC) (Varian star 3600CX). Helium was used as carrier gas (He flow=30 ml/min). The apparatus was equipped with a thermal conductivity detector. The temperatures of injector, column and detector are, respectively, 150, 40 and 180°C. The liquid phase analysis is detailed in Section 2.2.

2.2. Analytical materials and methods

Organic matter concentrations in both feed and effluent liquid phases were determined by COD measurement according to a colorimetric method. The analysed sample was heated 2 h with the powerful oxidant, potassium dichromate. Oxidable organic matter reduced Cr^{6+} ions into Cr^{3+} ions. The quantity of produced Cr^{3+} ions was measured by colorimetry to determine COD.

Liquid phase was also analysed by reverse-phase high-performance liquid chromatography (HPLC) on a Nova Pack C18 column (3.9 id \times 150 mm, Waters Associated, Milford, USA). Elution was performed at a flow rate of 1 ml/min using the following mobile phase gradient program: 100% water for 3 min, linear increase to 100% acetonitrile in the next 30 min, kept constant to 100% acetonitrile for 10 min, then equilibration with 100% water for 15 min. Under these conditions, the retention time of fenuron was 14.5 min. The absorbance was monitored at 244 nm.

Liquid–liquid extraction was performed in order to recover the fenuron main oxidation products in water. One hundred millilitres of aqueous solution were saturated with NaCl and extracted with 3 \times 50 ml of methylene chloride. The remaining organic phase was then dried over sodium sulphate and evaporated under reduced pressure.

Identification of the reaction products was first performed by GC-MS of the crude extract (after extraction in methylene chloride). Nitrobenzene was the main oxidation product. 2-Nitrophenol was also detected as a minor product (at most 6%). NMR and IR analysis of the crude extract were performed. Only nitrophenol was detected. ^1H chemical shifts [8.28 (d), 7.77 (m) and 7.6 (m)]

matched the spectrum obtained with standard nitrophenol. An IR analysis confirmed this result.

Commercial nitrobenzene was then used as a standard in HPLC to quantitatively determine the nitrobenzene concentration in the oxidized samples.

The spectroscopic methods were as follows:

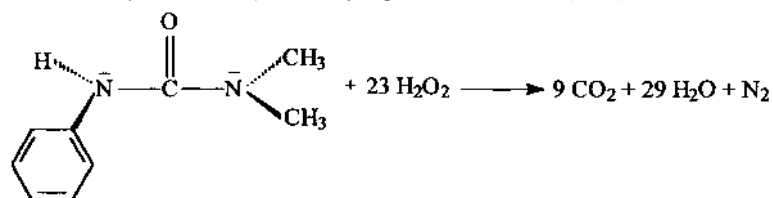
- Mass spectrometry (MS) — The mass spectra of the oxidation products were obtained by electron impact mass spectrometry analysis (70 eV) using a BIBERMAG R10-10C quadrupole mass spectrophotometer coupled with a HP5989A gas chromatograph fitted with a RTX 5MS (5% diphenyl, 95% polysilane) column (0.25 mm \times 30 m, 0.5 μm depth film, Restek). The injector temperature was 260°C and the oven was ramped from 80 to 300°C at 5°C/min. 0.7 μl of the sample was injected.
- Nuclear Magnetic Resonance (NMR) — Proton ^1H and ^{13}C NMR spectra in CDCl_3 were obtained using a Brücker AC200 NMR spectrometer at 200 MHz. The chemical shifts are relative to internal tetramethylsilane.
- Infra-red spectroscopy (FTIR) — FTIR spectra were obtained on a Nicolet 210 spectrometer.

Nitrogen atoms were analysed in different forms in liquid phase: Kjeldhal nitrogen, nitrate ion, nitrite ion and ammonia or ammonium ions concentrations.

Kjeldahl nitrogen and ammoniacal nitrogen were determined from the norms ISO 5663-1984 (F) and NFT 90-015, respectively. Nitrate and nitrite ion concentrations were measured by high-performance ionic chromatography (HPIC) on a Dionex AS 12 column using a classical analytical procedure.

3. Results and discussion

We studied the transformation of fenuron (3 g/l) by oxidation with hydrogen peroxide in hydrothermal conditions at 25 MPa. The quantity of H_2O_2 brought into the reactor was calculated in excess of 30% relative to the stoichiometry, as calculated from the following equation:



(1)

Eight oxidation runs were performed at different temperatures varying from 200 to 540°C and at two different total flow rates (flow rate of fenuron feed solution plus the flow rate of hydrogen peroxide feed solution), 0.65 and 1.30 l/h. At a constant flow rate, the fluid density decreased with increasing temperature, resulting in a fluid velocity increasing. Consequently, the residence times varied from 20 to 410 s for temperatures ranging from 208 to 540°C. The experimental conditions are summarized in Table 1.

The initial COD of the feed solution was 5 g/l. The changes in COD reduction as a function of temperature and residence time are presented in Fig. 2. The COD reduction was calculated as follows:

$$\text{COD reduction} = \frac{D_{\text{in}} \times \text{COD}_{\text{in}} - D_{\text{t}} \times \text{COD}_{\text{f}}}{D_{\text{in}} \times \text{COD}_{\text{in}}}$$

where D_{in} = flow rate of fenuron feed solution (l/h); D_{t} = flow rate of fenuron feed solution + flow rate of H_2O_2 solution (l/h); COD_{in} = COD of fenuron feed solution (g/l); COD_{f} = COD of liquid effluent (g/l); COD reduction (%). Under the

working experimental conditions, the COD reduction ranged from 73.8 to 99.9% when the temperature rose from 208 to 540°C. When increasing the temperature, two opposite effects are expected. First, the temperature increase induces an exponential increase in the kinetic constant of the reaction, following the Arrhenius law. Second, the residence time reduction is expected to have a negative effect on the reaction advancement. Since a continuous decrease of COD was observed on increasing the temperature, it can be concluded that the effect on the kinetic constant was predominant, as confirmed by the slight influence of the flow rate shown in Fig. 2. In fact, the equilibrium of fenuron transformation into CO_2 and H_2O was probably reached in a shorter time than the lowest residence time for each temperature of this study.

The HPLC analysis of the aqueous effluent corroborates the COD results. Indeed, the total fenuron amount was transformed during the oxidation runs, even at the lowest temperature. At 200°C, no fenuron (retention time, $t_{\text{retention}} = 14.5$ min) could be detected in solution. Only one significant compound, nitrobenzene, appeared at a longer retention time ($t_{\text{retention}} = 17.7$ min). When

Table 1
Operating conditions of hydrothermal oxidation of fenuron at 25 MPa^a

T (°C)	D_{in} (l/h)	D_{a} (l/h)	D_{t} (l/h)	D_{g} (NI/h)	t_{r} (s)
208	0.50	0.15	0.65	3.80	410 ± 20
210	0.99	0.29	1.28	–	210 ± 10
302	1.02	0.31	1.33	6	170 ± 10
312	0.47	0.14	0.61	3.70	410 ± 30
403	1.04	0.28	1.32	3.97	52 ± 8
415	0.50	0.15	0.65	2.31	70 ± 10
514	1.02	0.30	1.32	4.15	20 ± 2
540	0.51	0.15	0.66	2.31	39 ± 3

^a D_{in} = flow rate of initial fenuron feed solution, D_{a} = hydrogen peroxide solution flow rate (D_{in} and D_{a} are given at 0.1 MPa and 25°C), $D_{\text{t}} = D_{\text{in}} + D_{\text{a}}$, D_{g} = gas flow rate at 0.1 MPa and 25°C and t_{r} = residence time.

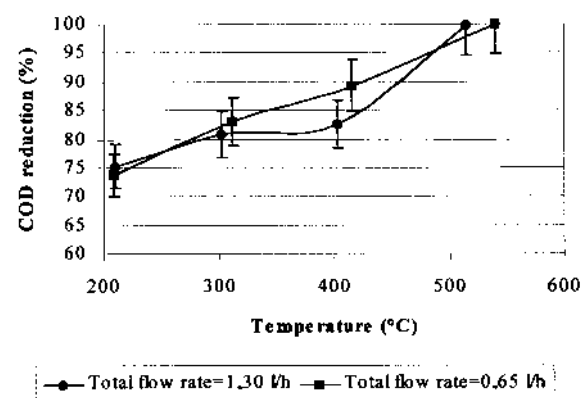


Fig. 2. Evolution of COD reduction as a function of temperature and residence time.

the temperature increased up to 300 or 400°C, the same compound was present. Moreover, the mass spectrometry analysis exhibited traces of a second compound, which was 2-nitrophenol.

Authentic nitrobenzene standards were used to quantify the nitrobenzene concentration in the liquid effluents. The concentrations of nitrobenzene for the different runs are presented in Table 2. For temperatures up to 200°C, the nitrobenzene concentration in liquid effluent remained close to 100–110 mg/l. This concentration was independent of the residence time, in the range of our study. The nitrobenzene equilibrium concentration was probably reached in a shorter time than the lowest residence time for each temperature up to 200°C. When the temperature reached 300–400°C, the nitrobenzene concentration was influenced by residence time. An increasing of residence time led to a decreasing of nitrobenzene concentration in

Table 2
Nitrobenzene concentrations in final liquid effluent at 0.1 MPa and 25°C

T (°C)	t_r (s)	[Nitrobenzene] (mg/l)
210	210	100 ± 4
208	412	110 ± 4
302	170	118 ± 5
312	411	104 ± 4
403	52	144 ± 6
415	71	101 ± 4
514	20	5 ± 0
540	39	2 ± 0

liquid effluent. This result indicated that there was a competitive reactive pathway between nitrobenzene formation and nitrobenzene conversion, the nitrobenzene conversion rate increasing with residence time. At 500 and 540°C, the nitrobenzene concentration was reduced to less than 5 mg/l, as a result of a temperature increase.

To summarize, under the chosen experimental conditions, fenuron was completely removed from the aqueous phase. Nitrobenzene was detected as a by-product of fenuron hydrothermal oxidation. Additional nitrogen species were detected in the liquid effluent, as reported in Table 3. Taking into account the experimental measure error, ammoniacal nitrogen concentration can be considered equal to Kjeldhal nitrogen concentration, which means that there was no fenuron left.

Nitrate ions were also found in liquid phase, in particular at temperatures below 300°C, probably resulting from the hydrolysis of nitrobenzene. No nitrite was detected in our experimental conditions, although it could be expected as a result of both nitrobenzene hydrolysis or catalysed nitrate decomposition on the reactor wall, as shown by Luan et al. [13].

GC analysis showed that hydrothermal oxidation of fenuron mostly produced carbon dioxide, oxygen and, to a smaller extent, molecular nitrogen and carbon monoxide as gaseous effluents (Fig. 3). The ratio of carbon dioxide to oxygen increased with temperature. At 540°C, the measured oxygen concentration corresponded to the 30% oxidant excess (relative to the stoichiometry).

Carbon monoxide — 5 mol% of total gas — was only detected at 400°C, probably due to the drastic decrease in residence time. Hydrogen and methane were generated as traces (molar fraction in gas phase inferior to 0.8% at 400°C, data not shown).

Gas nitrogen was found in small amounts. An increase in the produced nitrogen quantity was observed on increasing the temperature: at 540°C, no nitrogen-containing species were found in the liquid phase, and the gas phase contained about 10 mol% of gas nitrogen. Under these conditions, the nitrogen mass balance was almost 3%.

Nitrous oxide (N_2O) was not detected by our analysis procedure. If present, it should be in very

Table 3
Kjeldhal nitrogen (NTK), nitrate, nitrite ions and ammoniacal nitrogen concentrations in final liquid effluent at 0.1 MPa and 25°C

T (°C)	NT_K (mg/l)	$[NO_3^-]$ (mg/l)	$[NO_2^-]$ (mg/l)	$[NH_4^+]$ (mg/l)
Initial solution	438 ± 9	–	–	–
302	165 ± 3	34 ± 2	a	205 ± 10
403	129 ± 3	a	a	166 ± 8
514	28 ± 1	a	a	32 ± 2
540	a	a	a	a

^a Below the detection limit equal to 2.

small amounts since it was shown that N_2O , resulting from an ammonia oxidation, was formed only between 560 and 670°C [11]. Moreover, a thermodynamic approach predicted the formation of N_2 rather than N_2O [5]. As expected, no NO_x was detected by our analysis procedure since NO_x s are not formed at temperatures lower than 700°C [5,17].

Liquid- and gas-phase analysis of nitrogenous species allowed the fate of nitrogen atoms during the fenuron hydrothermal oxidation process to be discussed as a function of temperature (Fig. 4). Nitrogen atoms from fenuron molecules were mostly transformed into gas nitrogen and ammoniacal nitrogen. The ratio of gas nitrogen to ammoniacal nitrogen increased with temperature. At the highest tested temperature ($p=25$ MPa, $T=540$ °C), nitrogen atoms of fenuron molecules were completely transformed into nitrogen gas.

A reactive pathway for fenuron hydrothermal oxidation (Fig. 5) can be proposed from the obtained data. The initial oxidant was H_2O_2 and was decomposed into O_2 , OH^\cdot ,...; all these species

(noted as H_2O_2 in Fig. 5) formed the oxidation agent pool. Before being mixed with the fenuron feed stream, H_2O_2 went through the oxidant line of our pilot plant at 25°C and 25 MPa (Fig. 1). We suppose that H_2O_2 conversion began at the mixing point with the fenuron solution. After the mixing point with the fenuron feed solution, the H_2O_2 decomposition occurred very quickly. At 210°C ($p=25$ MPa) and a residence time of 210 s (run 2 in Table 1), the H_2O_2 decomposition reached 98% [18]. Furthermore, we consider that H_2O_2 decomposition occurred principally according to a homogeneous decomposition mechanism rather than a heterogeneous mechanism. Indeed, the influence of surface reactions is small in liquid phase and in the supercritical domain, where the density is high [18].

In the proposed reactive pathway, we have not considered hydrolysis phenomena since the aim of this work was to follow the fate of nitrogen atom in hydrothermal oxidation. Moreover, the oxidation pathway was predominant according to COD reduction, as reported in Table 4.

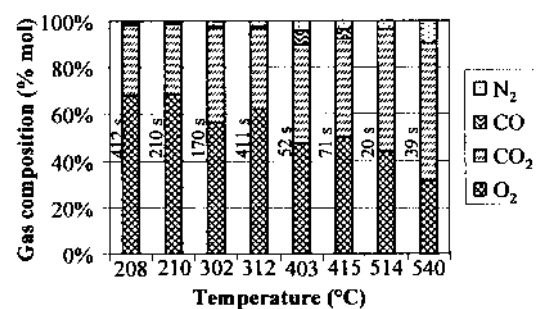


Fig. 3. Gas products during hydrothermal oxidation of fenuron as a function of temperature and residence time.

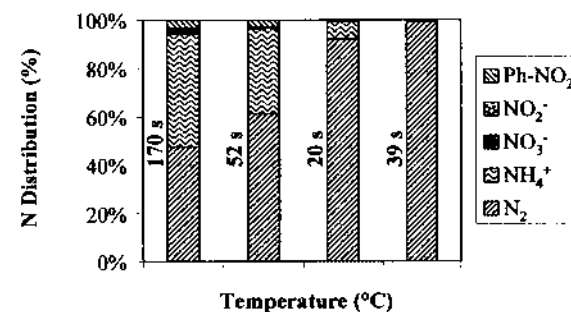


Fig. 4. N distribution after hydrothermal oxidation of fenuron as a function of temperature and residence time.

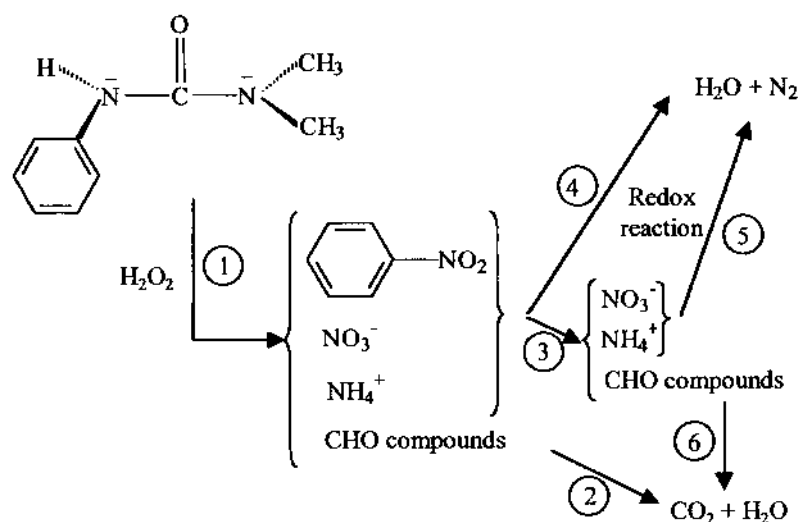
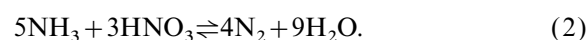


Fig. 5. Reactive pathway of fenuron hydrothermal oxidation.

The first step of this mechanism proposition was obtained from the knowledge of fenuron oxidation by-products. Thus, fenuron hydrothermal oxidation involved the fenuron transformation into nitrobenzene, ammoniacal nitrogen, nitrate ions and unidentified organic molecules ('1' in Fig. 5). These latter corresponded to CHO compounds, and their concentration evolution was measured by COD (Fig. 2). Aniline could be suggested as a by-product in step 1, although it could not be detected in liquid phase due to its instability in hydrothermal conditions [19]. According to the identified by-products, nitrobenzene was likely oxidized into nitrate ions, ammoniacal nitrogen and CHO by-products ('3' in Fig. 5). As ammonia transformation is negligible at temperature near 500°C in the presence of hydrogen peroxide [13], it can be suggested that a redox reaction between ammoniacal nitrogen and nitrate ions occurred

and primarily yielded to gas nitrogen ('4' and '5' in Fig. 5) following the equation [13]:



Indeed, it has already been shown that the system NH_3/MNO_3 (M is a cationic metal) led to ammonia degradation in SCWO [16].

At 300°C, the oxidoreduction reaction between NH_4^+ and NO_3^- was equilibrated since both reactants were found in solution (Table 3). At 400°C, there were no nitrate ions left in solution, and the equilibrium was shifted towards a complete oxidation of ammonia by nitrate. Under these conditions, NO_3^- formation appeared to be a limiting step of NH_4^+ transformation into N_2 . Starting from the data reported in Table 3, fenuron oxidation led to the formation of more ammonium ions than nitrate ions. At 540°C, NO_3^- and NH_4^+ were probably formed in stoichiometric proportion

Table 4
Fenuron COD reduction with and without H_2O_2 at 25 MPa^a

T (°C)		205 ± 5	306 ± 6	408 ± 8	514	540
Hydrolysis	t_r (s)	488.0	412.0	92.0	nd	nd
	ΔCOD (%)	8.6	30.6	31.1		
Oxidation	t_r (s)	412.0	411.0	71.0	20.0	39.0
	ΔCOD (%)	73.8	83.0	89.3	99.6	99.9

^a nd: not determined.

(5/3) so that the totality of nitrogen of fenuron was transformed into N_2 . In conclusion, NO_3^- formation has been shown to be the limiting step in nitrogen of fenuron hydrothermal oxidation. The ratio NH_4^+/NO_3^- was decreased by a temperature increase, which improved the efficiency of reaction (2). Furthermore, oxidant species of nitrogen could react with organic matter. However, ammonium ions reacted much faster with nitrate ions than did organic matter as methanol and acetic acid [13].

The CHO compounds were transformed into CO_2 and water ('2' and '6' in Fig. 5) in operating conditions as previously mentioned [2].

Consequently, a global reactive pathway for fenuron hydrothermal oxidation has been proposed; it can be suggested that the hydrothermal oxidation of fenuron can be accurately described by the presence in situ of the oxidant cosystem H_2O_2/NO_3^- . This system led to a complete conversion of fenuron into CO_2 , H_2O and N_2 at $540^\circ C$ and 25 MPa.

4. Conclusions

Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound, fenuron, has been studied in the temperature range of $200\text{--}540^\circ C$ at 25 MPa. Carbon and hydrogen atoms of fenuron molecule were converted into CO_2 and H_2O , according to classical results obtained in hydrothermal oxidation. COD reduction between 73.8% at $200^\circ C$ and 99.9% at $540^\circ C$ was obtained.

Nitrogen atoms of fenuron molecule followed a specific reactive pathway. First, nitrogen atoms of fenuron molecule were transformed into ammoniacal nitrogen, nitrate ions and nitrobenzene. Then, a redox reaction between ammoniacal nitrogen and nitrate ions led to the formation of gas nitrogen. Therefore, a powerful oxidant system (H_2O_2/NO_3^-) was generated in situ during hydrothermal oxidation of fenuron. As a whole, nitrogen atoms of fenuron molecule were completely transformed into N_2 at $540^\circ C$.

In conclusion, fenuron was fully degraded into CO_2 , H_2O and N_2 at $540^\circ C$, 25 MPa and 39 s of residence time. This study showed the potential of hydrothermal oxidation as a waste treatment process for CHON compounds in environmentally acceptable end products.

Acknowledgement

The authors thank the society L'Electrolyse for their financial support.

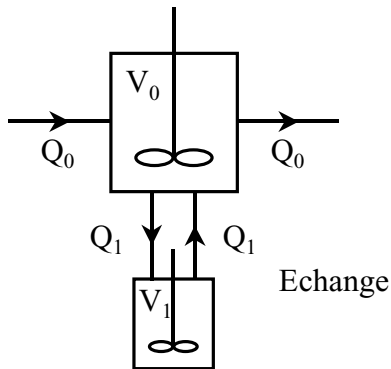
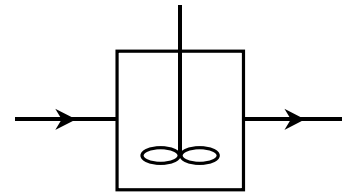
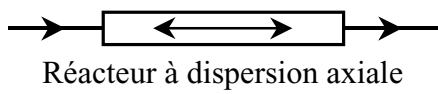
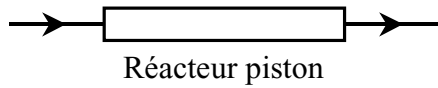
References

- [1] M. Modell, Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water, US Patent, 4, 338, 199, 1982.
- [2] F. Cansell, S. Rey, P. Beslin, Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing : applications to polymers and wastes treatment, *Revue IFP* 53 (1) (1998) 71–98.
- [3] F. Cansell, P. Beslin, B. Berdeu, Hydrothermal oxidation of model molecules and industrial wastes, *Env. Progress* 17 (4) (1998) 240–245.
- [4] C.M. Price, Wet oxidation of human waste M.S. thesis, MIT Department of Chemical Engineering, Cambridge, MA, 1981.
- [5] S.H. Timberlake, G.T. Hong, M. Simson, M. Modell, SCWO for wastewater treatment: preliminary study of urea destruction, SAE Technical Paper, 820872, July 1982.
- [6] T.H. Glen, P.K. Fowler, W.R. Killilea, K.C. Swallow, Supercritical water oxidation: treatment of human waste and system configuration tradeoff study, SAE Technical Paper, 871444, July 1987.
- [7] D.A. Hazlebeck, K.W. Downey, D.D. Jensen, M.H. Spritzer, Supercritical water oxidation of chemical agents, solid propellants, and other DoD hazardous wastes, *General Atomics* (1993) March.
- [8] D.M. Harradine, S.J. Buelow, P.C. Dell'orco, R.B. Dyer, B.R. Foy, J.M. Robinson, Oxidation chemistry of energetic materials in supercritical water, *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10 (2) (1993) 233–246.
- [9] T.H. Hirth, G. Bunte, N. Eisenreich, H. Krause, Entsorgung von Altlasten durch überkritische Fluide, *ITVA-Forum Altlasten*, 8–11 March, (1994)
- [10] D.I. Sadasivan, R.N. Gordon, T.K. Michael, Hydrothermal reactions of 1-nitrobutane in high temperature water, *J. Supercrit. Fluids* 9 (1996) 26–32.
- [11] L. Li, P. Chen, E.F. Gloyna, Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds in Subcritical and Supercritical Water, *AICHE*, 17–22 November, (1991)

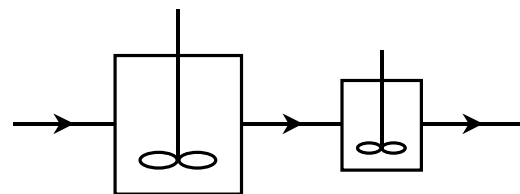
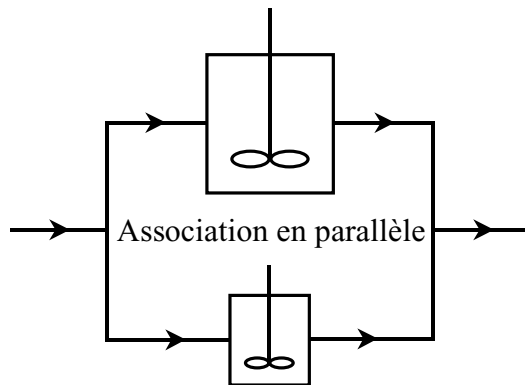
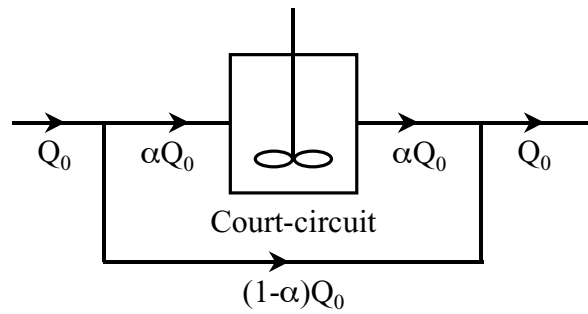
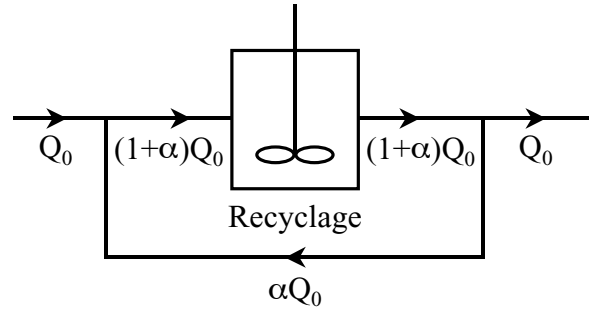
- [12] P.A. Webley, J.W. Tester, H.R. Holgate, Oxidation kinetics of ammonia and ammonia–methanol mixtures in supercritical water in the temperature range 530–700°C at 246 bar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1745–1754.
- [13] L. Luan, P.I. Proesmans, S.J. Buelow, Hydrothermal Oxidation of Ammonia/organic Waste Mixtures, 4th Int. Symp. Supercritical Fluids, Sendai, Japan (1997).
- [14] Z.Y. Ding, L. Li, D. Wade, E.F. Gloyna, Supercritical water oxidation of NH₃ over a MnO₂/CeO₂ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1707–1716.
- [15] L.E. Bowman, J.L. Fulton, Hydrothermal oxidation of ammonium by nitrate: a Raman spectroscopic study, 12th Int. Conf. Properties of Water and Steam, 11–16 September, Orlando, FL (1994).
- [16] P.C. Dell'orco, E.F. Gloyna, S.J. Buelow, Reactions of nitrate salts with ammonia in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2547–2557.
- [17] W.R. Killilea, K.C. Swallow, G.T. Hong, The fate of nitrogen in supercritical water oxidation, *J. Supercrit. Fluids* 5 (1992) 72–78.
- [18] E. Croiset, S.F. Rice, R.G. Hanush, Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water, *AIChE J.* 43 (9) (1997) 2343–2352.
- [19] S.L. Dong, S.P. Kye, W.N. Young, K. Yeong-Cheol, H.L. Choul, Hydrothermal decomposition and oxidation of *p*-nitroaniline in supercritical water, *J. Hazard. Mater.* 56 (1997) 247–256.

Annexe 8

Modules élémentaires utilisés pour la modélisation des réacteurs réels

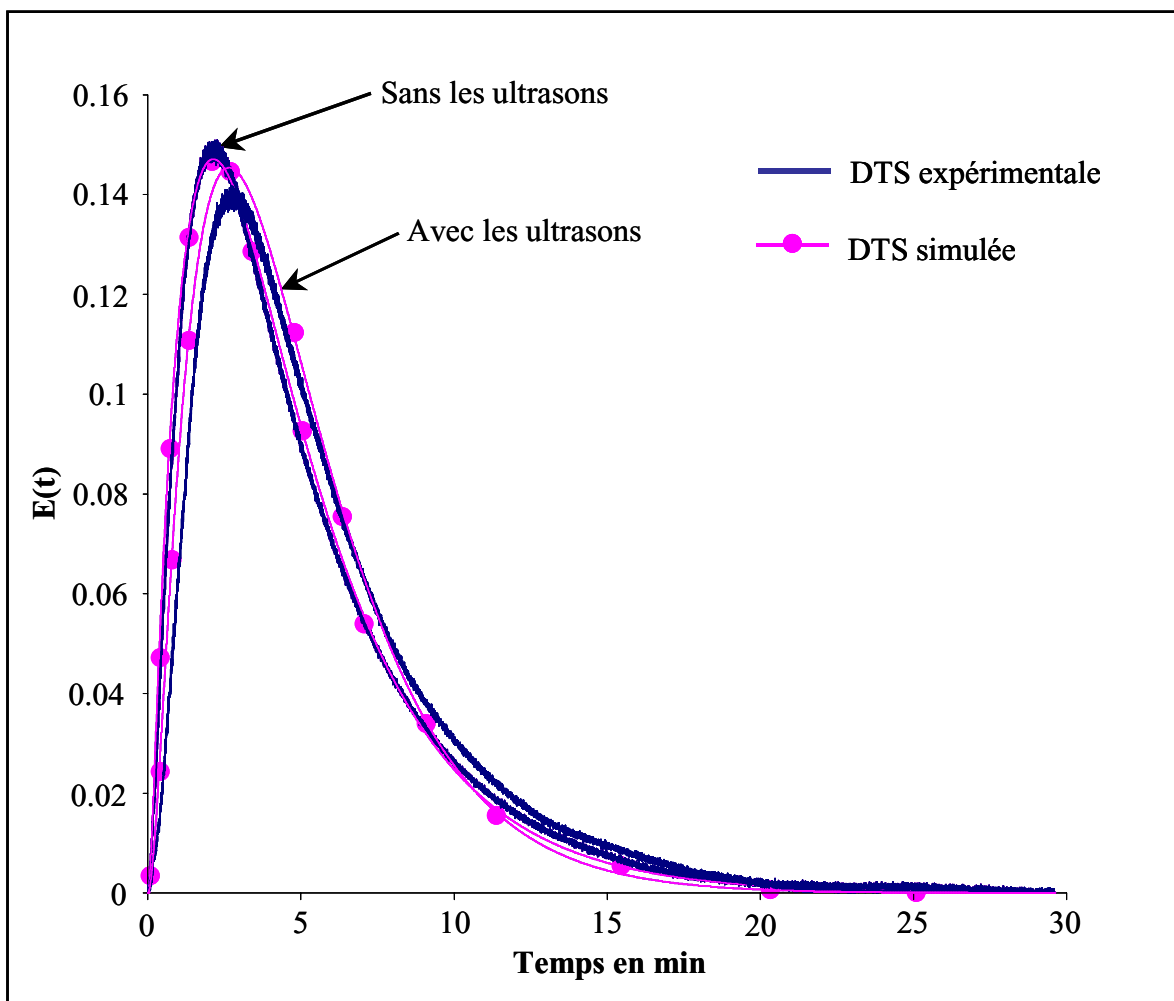


Si $Q_1 \ll Q_0$, V_1 est alors une zone morte



Annexe 9

DTS expérimentale et simulée à 2.8 MPa, 220°C et 5 min sans et avec les ultrasons



Annexe 10

Activité scientifique

- Brevets :

Berdeu B., Aymonier C., Cansell F. and Sentagnes D., "Procédé de transformation de structures chimiques dans un fluide sous pression et en température et dispositif pour sa mise en œuvre", brevet français 98.08923, Juillet 1998.

Aymonier C., Berdeu B., Cansell F. and Sentagnes D., "Procédé de transformation de structures chimiques dans un fluide sous l'action des ultrasons et dispositif pour sa mise en oeuvre", brevet français 98.08924, Juillet 1998.

- Publications :

Aymonier C., Beslin P., Jolival C. and Cansell F., "Hydrothermal oxidation of a nitrogen containing compound: the fenuron", Journal of Supercritical Fluids, 2000, 17, 45-54.

Aymonier C., Mercadier J., Berdeu B. and Cansell F., "Data for scaling-up hydrothermal wastewater treatment process", High Pressure Research, 2000, in press.

Dutournié P., Aymonier C., Gratias A., Mercadier J. and Cansell F., "Determination of hydrothermal oxidation reaction heats by experimental and simulation investigations", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, in press.

Aymonier C., Gratias A., Mercadier J. and Cansell F., "Global reaction heat of acetic acid oxidation in supercritical water", Journal of Supercritical Fluids, 2000, submitted.

Aymonier C., Bottreau M., Berdeu B. and Cansell F., "Ultrasound for hydrothermal treatment of aqueous wastes: solution for overcoming salt precipitation and corrosion", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, in press.

- Communications orales :

Aymonier C., Mercadier J., Berdeu B. and Cansell F., "Data for scaling-up hydrothermal wastewater treatment process", ICSTR-3, Bordeaux (France), July 19-23, 1999.

Aymonier C., Mercadier J. and Cansell F., "Hydrothermal treatment of wastes: an environmental and energetic acceptable process", Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian (Spain), September 5-9, 1999.

Aymonier C., Mercadier J. and Cansell F., "Hydrothermal oxidation of wastes: an environmental acceptable process", 2nd European Congress of Chemical Engineering, Montpellier (France), October 5-7, 1999.

Aymonier C., Bottreau M., Berdeu B. and Cansell F., "Ultrasound for hydrothermal treatment of aqueous wastes: solution for overcoming salt precipitation and corrosion", The 5th International Symposium on Supercritical Fluids, Atlanta (United States), April 8-12, 2000.

