

PROCÉDÉ D'OXYDATION CATALYTIQUE EN VOIE HUMIDE DE LA POLLUTION ORGANIQUE AQUEUSE TRAITEMENT DE COMPOSÉS ORGANO-AZOTÉS

Géraldine Deiber, Jean-Noël Foussard et Hubert Debellefontaine

Laboratoire d'ingénierie des procédés de l'environnement (Lipe), Département de génie des procédés industriels, Insa de Toulouse

Le procédé d'oxydation en voie humide (OVH) à l'oxygène moléculaire catalysé par l'oxyde composite de manganèse/cérium (rapport molaire 7/3) constitue une solution efficace au traitement d'effluents aqueux contenant des composés organo-azotés. Il permet d'obtenir la formation d'azote moléculaire ($N-N_2$), totalement inoffensif pour l'environnement.

L'étude de l'oxydation de l'ammoniaque montre que la température et la concentration en catalyseur sont les facteurs prépondérants de ce procédé. Des nitrites ($N-NO_2$) et des nitrates ($N-NO_3$) sont obtenus, mais seulement en très faibles quantités. L'azote moléculaire est le produit principal de la réaction et aucun relargage de métaux en solution n'a été observé. L'oxyde composite de Mn/Ce favorise la conversion de l'azote organique (N-Org) en azote moléculaire, ainsi que l'oxydation du carbone organique (COT) en dioxyde de carbone. Ce phénomène a été vérifié lors du traitement de composés aliphatiques (β -alanine et urée) et aromatiques (aniline et aminophénol) azotés. L'étape intermédiaire de minéralisation de l'azote organique en azote ammoniacal ($N-NH_3$) est essentielle pour la conversion finale en azote moléculaire. Un schéma réactionnel en deux étapes successives rend compte du processus d'oxydation et l'étude cinétique menée a permis de déterminer les différentes constantes cinétiques, qui pourront être utilisées ultérieurement lors du calcul de réacteurs industriels d'oxydation.

INTRODUCTION

La diversité des dérivés azotés présents dans les eaux (ammoniaque, nitrates, amines, acides aminés, protéines, acides humiques, pesticides, intermédiaires de synthèses...) ainsi que la complexité des possibilités d'évolution de ces produits rendent difficiles les contrôles et la protection de la qualité des eaux. Leur accumulation dans le milieu naturel et leur toxicité potentielle impliquent que soit étudié le devenir de ces polluants. De nombreuses collectivités et industries ont déjà inclus une étape de traitement de l'azo-

The wet air oxidation process (WAO) is an efficient method for treating wastewaters containing nitrogenous organic compounds, providing that a composite manganese/cerium oxide (7/3 molar ratio) is used as catalyst. This allows to obtain molecular nitrogen, absolutely harmless to the environment.

During preliminary tests, it was established that the temperature (about 260 °C) and the catalyst concentration are the most important factors to transform ammonia into molecular nitrogen ($N-N_2$), which is the main product while only very limited amounts of nitrites ($N-NO_2$) and nitrates ($N-NO_3$) appear. In addition, neither manganese nor cerium were leached off in the solution, under the experimental conditions. This composite oxide catalyst is adapted for the direct conversion of organic nitrogen (N-Org) to molecular nitrogen ($N-N_2$), as well as for the conversion of organic carbon (TOC) to carbon dioxide. This was clearly established during the treatment of aliphatic nitrogenous compounds (β -alanine, urea) and aromatic ones (aniline, aminophénol). Ammonia nitrogen ($N-NH_3$) is always the main intermediate product and the rate of elimination of organic nitrogen is always rapid with regard to the second reaction step (transformation of $N-NH_3$ to $N-N_2$), which is the limiting one in this process. To account for the results obtained, it was possible to propose a general simple scheme with two main steps for the nitrogen transformation pathway and to determine the kinetic constants. This kinetic data is to be used in a next study about industrial reactors computation.

te organique (N-Org) et minéral (NNH_4^+ , NNO_3 , NNO_2) de leurs effluents avant déversement au milieu naturel. Néanmoins, un très petit nombre des procédés mis en œuvre est capable d'éliminer les formes organiques et minérales de l'azote et surtout de les convertir en un composé totalement inoffensif pour l'environnement : l'azote moléculaire.

Parmi les techniques de dépollution, les procédés d'oxydation sont peu développés mais présentent des potentialités

certaines ; c'est le cas du procédé d'oxydation en voie humide (OVH) qui apparaît comme une alternative attrayante pour le traitement de ces effluents toxiques et/ou non biodégradables. L'oxydation est conduite en phase liquide en présence d'oxygène dissous, pour des températures comprises entre 200 et 350 °C et donc en réacteur pressurisé à des pressions de 50 à 150 bars. Le domaine d'application peut s'étendre aux solutions dont les charges organiques sont faibles ; toutefois, les meilleurs résultats sont obtenus pour des DCO initiales comprises entre 5 et 50 g/l. Ce procédé a l'avantage d'utiliser un oxydant propre et bon marché. De plus, lorsque la charge organique initiale est supérieure à 15 ou 20 g/l en DCO, il devient énergétiquement excédentaire. L'oxydation en voie humide a fait ses preuves pour le traitement de nombreux effluents industriels (rejets d'industries du textile, Lin et Ho, 1996 ; liqueurs noires de papeteries, Prasad et Joshi, 1987), ainsi que pour le traitement de boues biologiques (Seiler, 1987). Plusieurs unités utilisant le procédé OVH fonctionnent à l'heure actuelle, notamment Outre-Atlantique (Copa, 1991). En Europe, en Allemagne (Daun, 1996) et aux Pays-Bas, ce type de traitement tend à se développer. L'élimination du carbone organique par cette technique a fait l'objet de plusieurs études et conduit généralement au dioxyde de carbone (Foussard et coll., 1989). La sévérité des conditions de fonctionnement peut être nettement diminuée par l'adjonction, au sein du milieu réactionnel, de systèmes catalytiques homogènes ou hétérogènes. Imamura et coll. (1982) rapportent l'effet remarquable des sels de cuivre, sous forme $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, qui permettent d'obtenir un abattement de l'acide acétique proche de 85 % à 240 °C. Par ailleurs, l'emploi de ruthénium supporté sur charbon actif permet l'élimination totale de ce composé à 200 °C (Duprez et coll., 1996).

Lors du traitement d'effluents organo-azotés, l'oxydation s'accompagne généralement d'une accumulation des formes minérales de l'azote (NNH_4^+ , NNO_2 , NNO_3). Ceci a été constaté par Chakchouk (1993) lors du traitement de l'aniline, du nitrobenzène et de l'acrylonitrile en présence du couple catalytique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Une minéralisation systématique de l'azote organique en ammoniacque est généralement observée. Néanmoins, dans certains cas, des intermédiaires organiques azotés ou même le composé de départ subsistent en fin de réaction. Selon Kunishige et coll. (1992), l'oxydation du nitrophénol en présence de platine supporté sur oxyde de titane, pour des températures comprises entre 150 et 200 °C, conduit à la formation de composés légers parmi lesquels se trouvent les acides acétique et formique. L'azobenzène et le 44 diméthylazobenzène se révèlent être les principaux produits d'oxydation lors du traitement de l'aniline en présence de dioxyde de manganèse (Laha et coll., 1990). La dégradation de composés aromatiques ou aliphatiques azotés conduit rarement à la formation d'azote moléculaire qui ne peut apparaître en absence de catalyseur. Inoue et coll. (1986) rapportent l'efficacité de l'oxyde de cobalt pour cette transformation et mettent en évidence l'ammoniacque comme principal intermédiaire réactionnel. Son

oxydation a fait l'objet de différents essais en présence d'oxydes mixtes à base de cérium (Imamura et coll., 1986) : à 260 °C, le couple manganèse/cérium (7/3) présente une bonne efficacité pour la transformation de l'azote ammoniacal en azote moléculaire.

Le travail présenté dans cet article a trait, dans une première partie, à la dégradation de l'ammoniacque en azote moléculaire par le procédé OVH, en présence d'un oxyde composite de Mn/Ce et présente les principales caractéristiques de ce catalyseur. Dans une deuxième partie, nous envisageons la possibilité de l'oxydation catalytique de l'azote organique en azote moléculaire, l'ammoniacque étant le principal intermédiaire réactionnel. L'étude de l'oxydation en phase aqueuse a concerné des composés modèles tels que l'aniline, l'aminophénol, la β -alanine et l'urée. Nous avons enfin été conduits à proposer un schéma réactionnel global qui a permis la détermination des différentes constantes cinétiques.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Préparation et caractérisation de l'oxyde composite de manganèse/cérium (7/3)

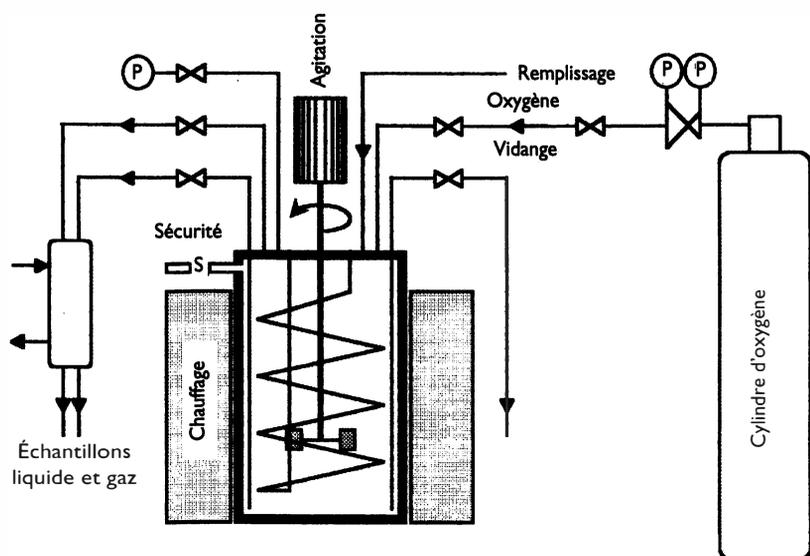
Le catalyseur est préparé à partir d'un mélange composé de 70 % en moles de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de 30 % en moles de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est dissous dans très peu d'eau. La solution est coprécipitée goutte-à-goutte dans une solution de soude (pH = 12,5) vigoureusement agitée. Le précipité obtenu est un hydroxyde composite de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée pour enlever les impuretés, il est séché 24 h à 100 °C puis calciné à 350 °C, sous air, pendant 4 h. Il se présente sous la forme d'une poudre noire dont les principales caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I. Des essais préliminaires (Deiber, 1996) ont établi que l'oxydation devait être conduite à pH supérieur à 9 ; dans le cas contraire, l'oxyde composite pourrait se redissoudre.

Tableau I : Principales caractéristiques du catalyseur Mn/Ce (7/3)

Masse volumique (g/cm^3)	5,06
Granulométrie (mm)	25-50
Surface spécifique (m^2/g)	0,2
Principales phases cristallines	CeO_2 ; MnO_2 ; Mn_2O_3 ; Mn_3O_4

Appareillage et mode opératoire

Les essais ont été réalisés dans un réacteur fermé de volume 0,9 l (figure 1), infiniment mélangé, fonctionnant en mode discontinu, pour une température de l'ordre de 260 °C et une pression totale de l'ordre de 100 bars. Toutes les pièces en contact avec la solution sont en Hastelloy C276 afin d'éviter la corrosion. La température de l'autoclave, du four, ainsi que la vitesse d'agitation sont contrôlées par l'intermédiaire d'un régulateur. Les prélèvements des phases liquide et vapeur sont effectués au moyen de deux vannes



- dosage des nitrates par la méthode au réactif sulphophénique (norme Afnor NFT 90012),
- dosage de l'aniline à l'aide d'une chaîne HPLC Spectraphysics SP 8800 équipée d'une colonne Interchrom RPB (phase Lichrosor ; 25 cm ; éluant acétonitrile et tampon phosphate à pH 4) et d'un détecteur UV SP 200 ;
- dosage de l'azote moléculaire par CPG au moyen d'un analyseur Chrompack CP 9000 (gaz vecteur : hélium), équipé de deux colonnes « wide bore » en série (Poraplot Q et Tamis moléculaire 13 X). Détection par catharomètre.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Figure 1 : Réacteur expérimental (autoclave discontinu) et accessoires

munies de réfrigérants. Le protocole opératoire pour l'oxydation des composés organo-azotés est le suivant :

- introduction du catalyseur solide, (3,33 ou 4 g/l),
- introduction de la solution d'effluent à traiter, à pH 10 ou 11, dans le réacteur (0,5 l),
- dégazage par mise sous vide du réacteur à l'aide d'une pompe,
- chauffage jusqu'à obtention de la température voulue,
- introduction de l'oxygène gazeux pur et remise en route de l'agitation. Cette étape marque le début de la réaction d'oxydation.

Équilibres entre phases pour l'ammoniac

Dans les conditions de température et de pression, les constituants présents dans le réacteur sont susceptibles de se vaporiser. Deiber (1996), en écrivant la loi de Henry pour l'ammoniac, a calculé la fraction vaporisée. Dans le cas le plus défavorable (pH basique, équilibre $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ déplacé vers la forme volatile NH_3) cette fraction vaporisée est inférieure à 5 %. Ce résultat est conforme au fait que la fraction molaire de l'ammoniac en solution (4 g/l) est faible et montre que dans les conditions des essais, à pH basique, l'ammoniac (NH_3) reste en solution.

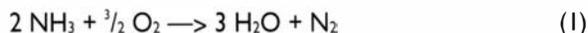
Techniques analytiques

L'avancement de la réaction est suivi par le biais de prélèvements de la phase liquide et éventuellement de la phase gaz sur lesquels les analyses suivantes sont effectuées :

- demande chimique en oxygène (DCO), mesurée selon la norme Afnor NFT 90101,
- carbone organique total (COT), dosé au moyen d'un analyseur Bioritech modèle 700,
- dosage de l'azote ammoniacal par titrimétrie, après distillation,
- dosage des nitrites par la méthode au réactif de Zambelli (norme Afnor NFT 90013),

Oxydation de l'ammoniaque

L'azote ammoniacal (N-NH_3) constitue une espèce intermédiaire entre les formes organiques initiales de l'azote et le produit ultime de la transformation : l'azote moléculaire (N-N_2). L'étude de son oxydation, selon la réaction 1, est donc particulièrement intéressante. Elle a été entreprise en utilisant des solutions aqueuses d'ammoniaque (NH_3) à 4 g/l. Le pH ainsi obtenu et proche de 10,6.



On constate, figure 2, que l'utilisation de l'oxyde composite de Mn/Ce, catalyseur du procédé d'oxydation en voie humide par l'oxygène moléculaire, permet d'aboutir à la formation d'azote moléculaire, à 260 °C. Seules de très faibles quantités de nitrites et nitrates sont obtenues (concentrations de l'ordre du ppm). Ceci dénote la très bonne sélectivité du couple Mn/Ce. De plus, aucune lixiviation de manganèse ou de cérium n'a été observée. Deux paramètres

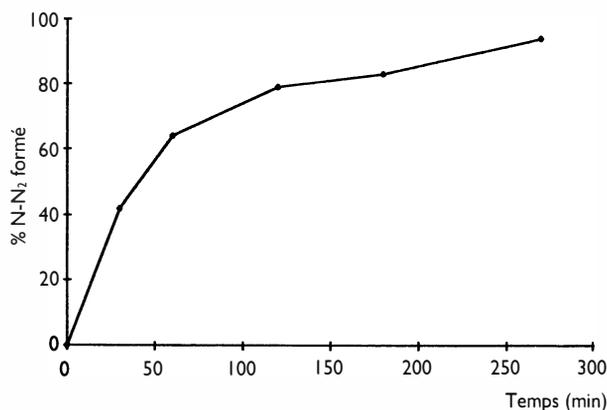


Figure 2 : Oxydation de l'ammoniaque. Apparition d'azote moléculaire au cours du temps ($[\text{N-NH}_3]$ initial = 4 g/l ; $[\text{Mn/Ce}] = 3,33$ g/l ; température = 260 °C ; pH initial = 10,6, PO_2 introduit = 40 bars)

se sont révélés essentiels pour le traitement de l'ammoniac : la température et la concentration en catalyseur. Une élévation de la température favorise l'activité et la sélectivité de l'oxyde composite et la vitesse de conversion de l'azote ammoniacal en azote moléculaire augmente avec la concentration en catalyseur (Deiber, 1996).

Oxydation de composés organo-azotés

Ces résultats encourageants pour le traitement de l'ammoniac nous ont amenés à étudier le procédé d'oxydation en voie humide, catalysée par le couple Mn/Ce, pour l'oxydation directe de la pollution organique en azote moléculaire. Quatre substrats organo-azotés (deux composés aliphatiques et deux aromatiques) ont été choisis. L'intérêt industriel, la solubilité et la volatilité ont été pris en compte. Les conditions de traitement déjà employées pour l'élimination de l'ammoniac sont conservées.

Composés aliphatiques

La β -alanine ($\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-COOH}$) et l'urée ($\text{O=C-(NH}_2)_2$) suivent les mêmes étapes d'oxydation en présence ou non de catalyseur. Sans ce dernier, il se produit une minéralisation, incomplète, du composé de départ en azote ammoniacal (N-NH₃). L'adjonction, au sein du milieu réactionnel, de l'oxyde composite de Mn/Ce permet non seulement une meilleure minéralisation de l'azote organique, mais surtout sa transformation en azote moléculaire. Les courbes présentées sur la figure 3, relatives à l'oxydation de la β -alanine, montrent l'évolution des différentes formes azotées au cours du temps ainsi que l'intérêt du catalyseur. Lors du traitement de l'urée, les résultats obtenus sont très similaires. Dans ce cas, la formation de nitrates a pu être mise en évidence en quantités significatives (voir tableau 2). Elle n'est effective que si la forme nitrite est apparue au cours de l'oxydation. Dans tous les cas, l'ammoniac est le principal intermédiaire réactionnel. Le tableau 2 montre également l'action évidente du catalyseur pour l'élimination de la pollution carbonée, devenue totale après une heure de traitement.

Composés aromatiques

L'aniline et l'aminophénol se comportent de manière très similaire lors de leur traitement par le procédé OVH, tout comme les substrats organo-azotés aliphatiques. L'examen de la figure 4 montre qu'en absence de catalyseur, l'aniline est intégralement transformée en ammoniac : les courbes d'évolution de l'azote sont symétriques par rapport à un axe horizontal d'ordonnée 0,5. A l'inverse, en présence de l'oxyde composite Mn/Ce, il apparaît un fond réfractaire composé d'intermédiaires organo-azotés difficiles à oxyder, probablement des polymères, dû à l'activité du catalyseur (voir tableau 3). Ce fond réfractaire disparaît lorsque la température augmente (Deiber, 1996). Ces observations expérimentales sont également vraies pour l'oxydation de l'aminophénol. L'intérêt du catalyseur est clair puisqu'il permet la transformation de l'azote organique en azote moléculaire, le principal intermédiaire étant l'ammoniac (voir tableau 3). Ce catalyseur est aussi très efficace pour l'abat-

Tableau 2 : Conditions opératoires et résultats. Oxydation de la β -alanine et de l'urée à 260 °C

Composé	β -alanine		Urée	
Concentration (g/l)	6,56		4,28	
pH initial	10		12	
[O ₂ dissous] (g/l)	3,05		1,02	
Catalyseur Mn/Ce (g/l)	0	4	0	4
Numéro d'essai	1	2	3	4
N-Org (%)	20	0	12	0
N-NH ₃ (%)	78	27	86	43
N-NO ₂ (%)	0	1	1	1
N-NO ₃ (%)	0	12	0	5
N-N ₂ (%)	0	60	0	52
Abatement du COT (%)	36	99	95	100

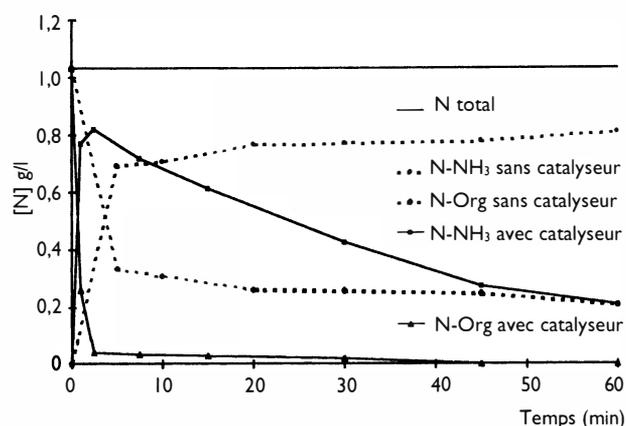


Figure 3 : Oxydation avec ou sans catalyseur de la β -alanine. Évolution de l'azote organique et de l'ammoniac (conditions opératoires du tableau 2)

tement du COT ; il peut donc faciliter la conversion de la quasi-totalité des composés intermédiaires (aldéhydes, acides...) susceptibles de se former durant le traitement de la pollution carbonée.

Étude cinétique

Le procédé d'oxydation humide de composés organiques est régi par un mécanisme radicalaire en chaîne. Empiriquement,

Tableau 3 : Conditions opératoires et résultats. Oxydation de l'aniline et du para-aminophénol à 260 °C

Composé	aniline		4-aminophénol	
Concentration (g/l)	6,56		7,78	
pH initial	10		10,5	
[O ₂ dissous] (g/l)	3,05		3,39	
Catalyseur Mn/Ce (g/l)	0	4	0	4
Numéro d'essai	1	2	3	4
N-Org (%)	0	11	0	6
N-NH ₃ (%)	100	27	100	40
N-NO ₂ (%)	0	1	0	3
N-NO ₃ (%)	0	0	0	11
N-N ₂ (%)	0	54	0	40
Abatement du COT (%)	83	96	83	96

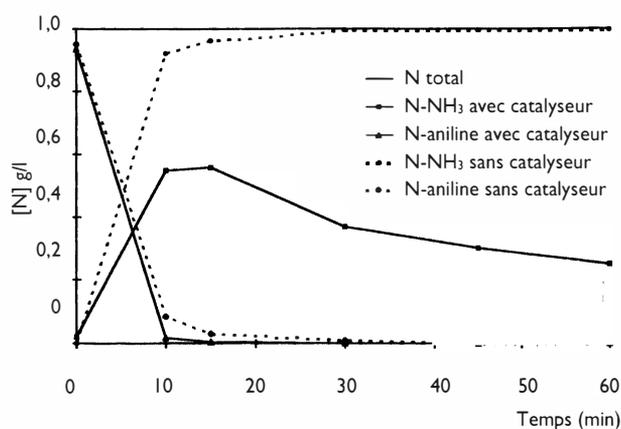


Figure 4 : Oxydation avec ou sans catalyseur de l'aniline. Évolution de l'azote organique et de l'ammoniaque (conditions opératoires du tableau 3)

la vitesse globale de la réaction est modélisée par l'équation 1. La plupart des auteurs s'accordent à dire qu'un ordre 1 est généralement observé pour le substrat (Li et coll., 1991). L'ordre partiel par rapport à l'oxygène est, d'ordinaire, inférieur ou égal à 1 et souvent proche de 0,3 (Li et coll., 1993 ; Joglekar et coll., 1991).

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) * [C]^\alpha * [O_2 \text{ dissous}]^\beta \quad (1)$$



Les observations effectuées pour les quatre composés organo-azotés testés nous ont conduit à proposer un schéma global réactionnel (réaction 2) constitué de deux réactions successives. Dans chacune des étapes proposées, l'ordre partiel pour le réactif est pris égal à 1. Ceci a été démontré pour l'ammoniaque (Deiber, 1996). Pour l'azote organique, l'adéquation entre l'observation expérimentale et le modèle proposé permettra de confirmer l'hypothèse, le cas échéant. Les expressions des vitesses pour N-Org et N-NH₃ sont données par les équations 2 et 3. Leur intégration conduit aux équations 4 et 5 avec les conditions suivantes :

- la concentration en oxygène dissous ne change pas (présent en excès),
- initialement, tout l'azote est sous forme organique et il n'y a pas d'azote ammoniacal.

$$-\frac{d[N\text{-Org}]}{dt} = k_1 * [N\text{-Org}] \quad (2)$$

$$-\frac{d[N\text{-NH}_3]}{dt} = k_2 * [N\text{-NH}_3] - k_1 * [N\text{-Org}] \quad (3)$$

$$[N\text{-Org}] = [N\text{-Org}]_0 * \exp(-k_1 * t) \quad (4)$$

$$[N\text{-NH}_3] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} * [N\text{-Org}]_0 * \left(\exp(-k_1 * t) - \exp(-k_2 * t) \right) \quad (5)$$

La minimisation des écarts quadratiques entre les valeurs expérimentales des concentrations en azote organique et ammoniacal d'une part, et les valeurs données par les équations 4 et 5 d'autre part, permet de déterminer k_1 et k_2 qui sont fonction de la concentration en oxygène dissous et de la concentration en catalyseur. En faisant varier ces paramètres d'un essai à l'autre, on accède aux ordres partiels correspondants. Les modèles d'évolution de l'azote organique et de l'ammoniaque, pour un essai donné et pour chaque composé testé, sont présentés sur les figures 5 à 8. Les valeurs de l'ensemble des paramètres cinétiques sont reportées dans le tableau 4. Le bon accord entre les points expérimentaux et les modèles confirme l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport à l'azote organique et le schéma réactionnel global. Les constantes cinétiques apparentes k du tableau 4 sont comparables ; elles sont ramenées à la concentration en oxygène dissous de 4,5 g/l et à une concentration en catalyseur de 4 g/l. Ces constantes ont des valeurs assez proches et sont toujours grandes pour la minéralisation de l'azote organique. L'étape limitante du procédé est donc la disparition de l'azote ammoniacal ; la constante de vitesse est environ 5 à 100 fois plus petite, selon les composés. La formation d'intermédiaires organo-azotés, lors de l'oxydation des composés aromatiques, dont certains constituent un fond réfractaire, est directement liée à l'activité catalytique et à des phénomènes d'adsorption et de désorption ; mais l'ammoniaque reste le principal intermédiaire réactionnel. L'ordre partiel β pour l'oxygène est toujours compris entre 0 et 1 et apparaît peu influent pour l'élimination de l'azote organique. L'influence de la quantité de catalyseur, traduite par un pseudo-ordre γ lorsqu'elle est mise en évidence, est marquée pour la dégradation de l'ammoniaque en azote moléculaire (étape 2). Ceci révèle un mécanisme complexe d'interaction du catalyseur avec les substrats et peut-être d'inactivation par la cuve du réacteur, dès la phase de chauffage. Sans formation d'azote ammoniacal, il est impossible d'obtenir l'azote moléculaire ; l'oxyde de Mn/Ce (7/3) contrô-

Tableau 4 : Constantes cinétiques apparentes et ordres partiels pour l'oxydation en voie humide catalysée de divers composés organo-azotés à 260 °C

Composé	Étape	k' (min ⁻¹)	Ordre partiel pour l'oxygène β	Pseudo-ordre partiel pour le catalyseur γ
β-alanine	1	1,407	0	-
	2	0,0328	0,47	-
Urée	1	0,9201	0,18	-
	2	0,0172	0,12	-
Aniline	1	0,124	0,18	0,69
	2	0,0281	1	1,24
Aminophénol	1	0,191	0	-
	2	0,0242	0	-

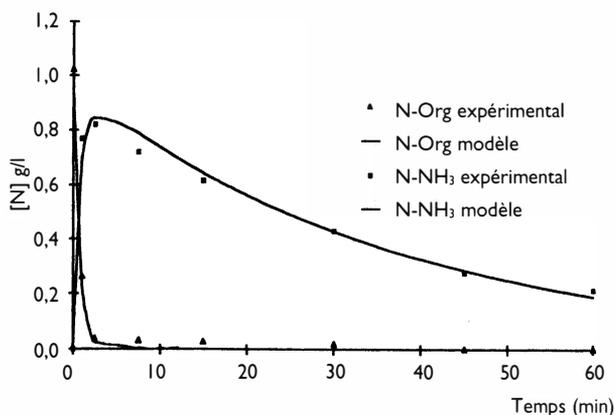


Figure 5 : Oxydation de la β -alanine. Modèle d'évolution pour l'azote organique et l'ammoniaque (essai 2, tableau 2)

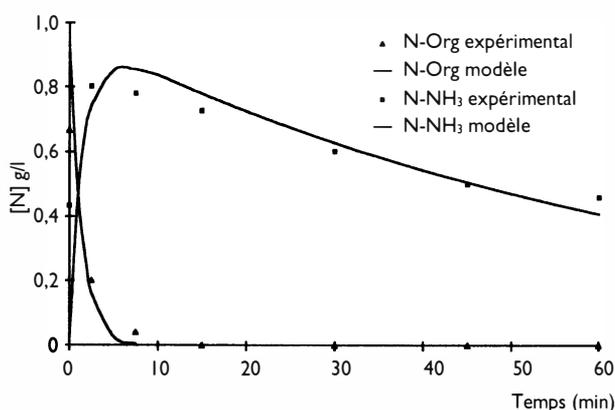


Figure 6 : Oxydation de l'urée. Modèle d'évolution pour l'azote organique et l'ammoniaque (essai 4, tableau 2)

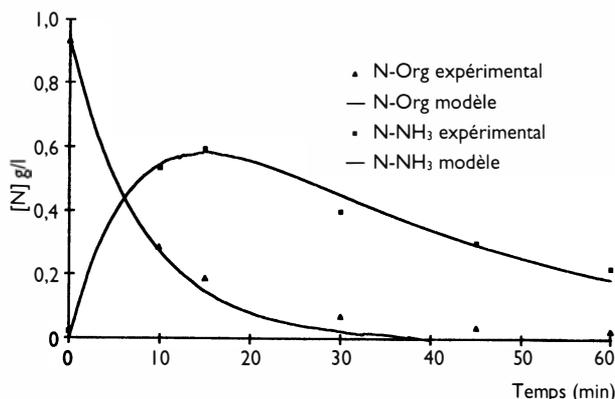


Figure 7 : Oxydation de l'aniline. Modèle d'évolution pour l'azote organique et l'ammoniaque (essai 2, tableau 3)

le clairement la transformation.

Mais ce modèle ne rend pas compte de la persistance d'un fond réfractaire organo-azoté. Sur la base des observations effectuées lors du traitement de l'aniline (disparition du substrat initial plus rapide que celle de l'azote organique total), nous proposons un schéma réactionnel (réaction 3) faisant apparaître que la rupture de la liaison C-N, sur le compo-

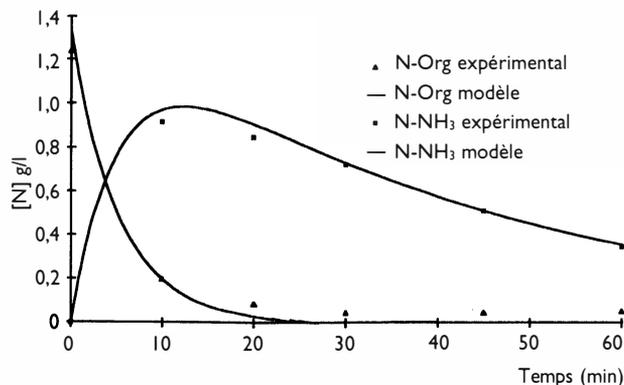
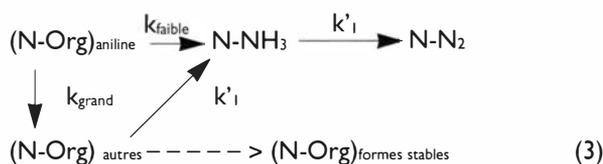


Figure 8 : Oxydation du 4-aminophénol. Modèle d'évolution pour l'azote organique et l'ammoniaque (essai 4, tableau 3)

sé de départ, conduisant à la formation d'azote ammoniacal, est peu probable (k_{faible}). Ceci explique l'apparition de formes organiques azotées (k_{grand}) intermédiaires, autres que le substrat initial, donnant naissance à l'ammoniaque (k'_1). Probablement, certaines espèces, très stables, subsistent et correspondent au petit fond réfractaire observé à 260 °C.



CONCLUSION

Le procédé d'oxydation en voie humide, OVH, à l'oxygène moléculaire à haute température (260 °C) et pression (100 bars) s'est révélé capable de résoudre les problèmes posés par l'épuration d'effluents aqueux contenant des polluants organo-azotés. Cette technique met en œuvre un oxydant propre et emploie un catalyseur hétérogène qui n'engendre pas de pollution secondaire. Le rôle du catalyseur oxyde composite de Mn/Ce (7/3) est double : il permet la formation d'azote moléculaire (inoffensif pour l'environnement), qui n'est pas observée sans catalyseur, et facilite l'oxydation des formes organiques du carbone, permettant ainsi des conditions de travail moins contraignantes. Le catalyseur s'est révélé efficace pour la transformation de l'azote ammoniacal quasi-exclusivement en azote moléculaire, à raison de 65 % (à 260 °C) après une heure de réaction. Nous avons mis en évidence ses potentialités pour l'oxydation directe de l'azote organique en azote moléculaire. Le principal intermédiaire réactionnel observé est l'azote ammoniacal, sa conversion est l'étape limitante du procédé.

L'étude cinétique entreprise permet de proposer un schéma réactionnel global, en deux réactions successives qui rend correctement compte des phénomènes observés. Un ordre partiel de 1 par rapport aux différents substrats a été mis en évidence. La concentration en oxygène dissous influe peu lors de la minéralisation du composé de départ, mais

devient plus importante lors de la transformation de l'azote ammoniacal en azote moléculaire. L'effet du catalyseur apparaît clairement surtout lors de cette deuxième étape de formation de l'azote moléculaire.

Les données cinétiques obtenues vont être utilisées pour la simulation du fonctionnement de réacteurs industriels d'OVH, afin de préciser comment ce mode de traitement pourrait s'insérer dans une chaîne d'épuration d'effluents aqueux spécifiques. Dans la plupart des cas, une telle chaîne comporte un procédé biologique avant rejet au milieu naturel, dont le fonctionnement est perturbé par la présence de composés réfractaires ou toxiques et pour lequel l'étape d'élimination de l'azote ammoniacal (nitrification/dénitrification) est limitante. Le traitement par OVH, nettement plus coûteux, est rendu nécessaire quand, par le caractère réfractaire du flux à traiter, il est nécessaire de réaliser un prétraitement destiné à accroître la biodégradabilité et à réduire la charge en azote ammoniacal.

Géraldine Deiber, Jean-Noël Foussard et Hubert Debellefontaine

Laboratoire d'ingénierie des procédés de l'environnement (Lipe) - Département de génie des procédés industriels - Institut national des sciences appliquées (Insa) - Complexe scientifique de Rangueil - 31077 Toulouse cedex 4

Bibliographie

- Chakchouk M. (1993). *Oxydation de la pollution organique aqueuse par l'oxygène moléculaire à haute température : effet promoteur de H₂O₂*. Thèse de doctorat, n° 245, Insa Toulouse.
- Copa W.M., Gitchel W.B. (1991). *Wet Oxidation. In Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal, Section 8.6*, Mc Graw Hill Book Company, New York : 8.778.90.
- Daun M., (1996). *Vertech aqueous phase oxidation of sewage sludge. Progresses and experiences. Oxidation technologies for water and wastewater treatment* : International conference IAWQ, Goslar (Germany).
- Deiber G. (1996). *Oxydation catalytique en voie humide par l'oxygène moléculaire. Traitement de l'ammoniaque et des composés organo-azotés*. Thèse de doctorat, n° 401, Insa Toulouse.
- Duprez D., Delanoé F., Barbier J., Isnard P., Blanchard G. (1996). *Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media*. *Catalysis Today*, 29 : 317322.
- Foussard J.N., Debellefontaine H., Besombes-Vailhe J. (1989). *Efficient elimination of organic liquid wastes : Wet Air Oxidation*. *Journal of Environmental Engineering*, 115 (2) : 367385.
- Imamura S., Sakai T., Ikuyama T. (1982). *Wet oxidation of acetic acid catalyzed by copper salts*. *J. Japan Petrol. Inst.*, 25 (2) : 7480.
- Imamura S., Nakamura M., Kawabata N., Yoshida J.I. (1986). *Wet oxidation of poly (ethylene glycol) catalyzed by manganese-cerium composite oxide*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25 (1) : 3437.
- Inoue H., Komiyama M., Tanaka H., Tamura N., Matsuo M., Morishita T., Miyazawa J. (1986). *Treatment of pollutants in waste water by catalytic wet oxidation*. *World Congress III of Chemical Engineering*, Tokyo, 13b153 : 596599.
- Joglekar H.S., Samant S.D., Joshi J.B. (1991). *Kinetics of wet air oxidation of phenol and substituted phenols*. *Wat. Res.*, 25 (2) : 135145.
- Kunishige H., Kawahara A., Murakami Y., Wakida S., Yamane M., Takeda S. (1992). *Decomposition of nitrophenol by wet oxidation in the presence of noble metal catalysts*. *Kankyo Gijutsu*, 21 (11) : 689694.
- Laha S., Luthy R.G. (1990). *Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide*. *Environ. Sci. Technol.*, 24 : 363373.
- Li L., Chen P., Gloyna E.F. (1991). *Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds*. *Aiche Journal*, 37 (11) : 16871697.
- Li L., Chen P., Gloyna E.F. (1993). *Kinetic model for wet oxidation of organic compounds in subcritical and supercritical water*. *Supercritical Fluid Engineering Science*, 24 : 305313.
- Lin S.H., Ho S.J. (1996). *Treatment of desizing wastewater by wet air oxidation*. *J. Environ. Sci. Health*, A31 (2) : 355366.
- Prasad C.V.S., Joshi J.B. (1987). *The kinetics of wet air oxidation of black liquor*. *Indian Chemical Engineer*, 29 (4) : 4651.
- Seiler G.S. (1987). *Twenty five years of sludge management by wet air oxidation*. *Sludge Management Series*, 17 : 100105.