

Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés

Elimination of phenolic aqueous wastes using new chemical oxidation processes

H. Debellefontaine, P. Striolo, M. Chakchouk, J. N. Foussard and J. Besombes-Vailhe

Volume 5, Number 4, 1992

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705147ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705147ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Debellefontaine, H., Striolo, P., Chakchouk, M., Foussard, J. N. & Besombes-Vailhe, J. (1992). Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 5(4), 555–572. <https://doi.org/10.7202/705147ar>

Article abstract

Despite of a growing concern about the problems of wastes elimination during the previous years, there is still a lack of processes in order to treat industrial aqueous wastes. Organic aqueous wastes and specially phenolic wastes, that can be either nonbiodegradable or toxic, give rise to one of the main problems. Landfilling disposal and related methods are a priori rejected as they appear to leaving the legacy of a problem we have not been able to solve rather than to considering our environment as being borrowed from the future mankind. Various oxidation techniques are suited for the elimination of this class of wastes. But, because of the environmental and economical drawbacks of incineration, it seems that liquid phase oxidation techniques should be preferred.

The paper reviews : two liquid phase purification techniques using the chemical oxidation route; phenol being used as a test compound. The first technique is adapted from the wet air oxidation (WAO) process and uses molecular oxygen as the oxidizing agent. In the meantime, hydrogen peroxide is added at a low dosage and promotes the radicle reactions. Thus, the reaction temperature and pressure can be set at lower values (typically 160 °C, 25 bar) than usually. In this way, the conventional WAO process, which is very capital intensive because of temperature and pressure constraints is turned into a more affordable process. The second technique uses hydrogen peroxide as the oxidizer; it is associated to a ferrous salt as in the Fenton's reagent but it is run out under temperature (about 120 °C) so that a very important total organic carbon (TOC) removal efficiency can be obtained. This technique was named wet peroxide oxidation (WPO) process. As opposed to WAO, WPO needs only limited capital but generates higher running costs. Yet, both techniques can be regarded as efficient and economically satisfying in order to treat organic aqueous wastes containing fair amounts of phenol or phenolic compounds. The test compound was selected considering the frequent occurrence of phenol within the wastewaters of refineries, steel works and chemical industries. Their biological treatment is still very difficult for high concentrations despite of an important research activity. Treatment times and efficiencies of physicochemical methods are not but seldom satisfactory. Then, liquid phase oxidation methods have their whole interest. As it was reported that phenolic compounds (methylphenols, chloro-phenols) oxidation proceeds in a similar way than for phenol, the last molecule was considered for assessing the efficiency of both oxidation methods.

The first method (WAO) was tested using a completely mixed batch reactor (stirred autoclave): The cold reactor was loaded with a phenol (2100 mg, l⁻¹) and ferrous sulfate (10 mg, l⁻¹) solution at the convenient pH value (3.5). After heating at the rated temperature, the run was started by injecting instantaneously a large amount of oxygen (10 times the amount necessary). At the same time, a dosing pump was started and fed continuously hydrogen peroxide within the reactor all along the run (90 minutes). The total amount injected was usually 10 % of the amount necessary for a stoichiometric oxidation. The promoting effect of hydrogen peroxide on molecular oxygen is evidenced on figure 2 where the initiating period is shortened and on figure 3 where the oxidation efficiency actually obtained (curve 3) is greater than expected by adding the efficiencies of molecular oxygen and hydrogen peroxide oxidations if separated (curve 2). WAO promoted with hydrogen peroxide gave after 90 minutes better oxidation efficiencies at 160 °C than conventional WAO at 220 °C, then turning into a medium pressure process a high pressure one. The promoting effect of the peroxide is more marked at 160 °C than above 200 °C where a rapid decomposition occurs; dosages greater 15 % do not significantly increase the efficiency and dosages as small as 0.2 % have already a significant affect (see figure 5). Various compounds have been identified and the oxidation sequence is as follows : phenol -> dihydroxy-benzenes -> maleic acid -> oxalic, formic, acetic acids. Most of the remaining chemical oxygen demand (COD) of the oxidized solutions is acetic acid. Only more drastic experimental conditions allow its total removal.

The WPO runs (second oxidation method) were conducted into a similar reactor. It was batch loaded with the phenol (2300 mg, l⁻¹) and ferrous sulfate (30 mg, l⁻¹) solution at pH 3.5. After heating at 120 °C, the run was started and hydrogen peroxide was continuously fed using a dosing pump. The total amount injected all along the run (60 minutes) was the amount necessary for a stoichiometric oxidation. A similar oxidation sequence than reported hereon was observed; pyrocatechol, hydroquinone and oxalic acid were evidenced (figure 9) but, in this case, only very limited amounts of formic and acetic acids were detected. For the two processes, tables 2 and 3 summarize the material balances of the various products as a function of the oxidation time. A 90 % COD removal efficiency and a 70 % total organic carbon (TOC) removal efficiency is reported on figure 10. This result has to be compared with the TOC removal efficiencies (< 25 %) reported for the usual Fenton's reagent at room temperature. The changes of the pH value and of the COD/TOC ratio (figure 11) during the run are easily explained by considering that oxalic acid is quite the sole product remaining after oxidation contrarily to promoted WAO where acetic acid is the major remaining product. Besides the production of radicles that bring on the oxidation process, a side-reaction decomposes hydrogen peroxide into molecular oxygen which is net active at such a low temperature. The competition between the two reactions makes optimum operating conditions to exist and to lead to a maximum efficiency of the process.

Both processes bring on new methods in order to treat fairly concentrated phenolic solutions with a typical 90 % COD removal efficiency. The products remaining after oxidation (mainly acetic acid or oxalic acid) should not be regarded as a drawback of these processes. In actual fact, such compounds can be easily treated by adding a biological post-treatment unit to the chemical oxidation.

Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour l'élimination des rejets aqueux phénolés

Elimination of phenolic aqueous wastes using new chemical oxidation processes

H. DEBELLEFONTAINE¹, Ph. STRIOLO², M. CHAKCHOUK¹, J.-N. FOUSSARD^{1*}
J. BESOMBES-VAILHE¹

Reçu le 8 juillet 1991, accepté pour publication le 3 juillet 1992*.

SUMMARY

Despite of a growing concern about the problems of wastes elimination during the previous years, there is still a lack of processes in order to treat industrial aqueous wastes. Organic aqueous wastes and specially phenolic wastes, that can be either nonbiodegradable or toxic, give rise to one of the main problems. Landfilling disposal and related methods are a priori rejected as they appear to leaving the legacy of a problem we have not been able to solve rather than to considering our environment as being borrowed from the future mankind. Various oxidation techniques are suited for the elimination of this class of wastes. But, because of the environmental and economical drawbacks of incineration, it seems that liquid phase oxidation techniques should be preferred.

The paper reviews two liquid phase purification techniques using the chemical oxidation route ; phenol being used as a test compound. The first technique is adapted from the wet air oxidation (WAO) process and uses molecular oxygen as the oxidizing agent. In the meantime, hydrogen peroxide is added at a low dosage and promotes the radicle reactions. Thus, the reaction temperature and pressure can be set at lower values (typically 160 °C, 25 bar) than usually. In this way, the conventional WAO process, which is very capital intensive because of temperature and pressure constraints is turned into a more affordable process. The second technique uses hydrogen peroxide as the oxidizer. It is associated to a ferrous salt as in the Fenton's reagent but it is run out under temperature (about 120 °C) so that a very important total organic carbon (TOC) removal efficiency can be obtained. This technique was named wet peroxide oxidation (WPO) process. As opposed to WAO, WPO needs only limited capital but generates higher running costs. Yet, both techniques can be regarded as efficient and economically satisfying in order to treat organic aqueous wastes containing fair amounts of phenol or phenolic compounds.

1. Département de Génie des Procédés Industriels, Institut National des Sciences Appliquées, Complexe Scientifique de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex.
2. IDE Environnement SA, Avenue G. Latécoère, BP 4204, 31031 Toulouse Cedex.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 septembre 1993.

The test compound was selected considering the frequent occurrence of phenol within the wastewaters of refineries, steel works and chemical industries. Their biological treatment is still very difficult for high concentrations despite of an important research activity. Treatment times and efficiencies of physico-chemical methods are not but seldom satisfactory. Then, liquid phase oxidation methods have their whole interest. As it was reported that phenolic compounds (methylphenols, chloro-phenols) oxidation proceeds in a similar way than for phenol, the last molecule was considered for assessing the efficiency of both oxidation methods.

The first method (WAO) was tested using a completely mixed batch reactor (stirred autoclave). The cold reactor was loaded with a phenol (2100 mg. l^{-1}) and ferrous sulfate (10 mg. l^{-1}) solution at the convenient pH value (3.5). After heating at the rated temperature, the run was started by injecting instantaneously a large amount of oxygen (10 times the amount necessary). At the same time, a dosing pump was started and fed continuously hydrogen peroxide within the reactor all along the run (90 minutes). The total amount injected was usually 10 % of the amount necessary for a stoichiometric oxidation. The promoting effect of hydrogen peroxide on molecular oxygen is evidenced on figure 2 where the initiating period is shortened and on figure 3 where the oxidation efficiency actually obtained (curve 3) is greater than expected by adding the efficiencies of molecular oxygen and hydrogen peroxide oxidations if separated (curve 2). WAO promoted with hydrogen peroxide gave after 90 minutes better oxidation efficiencies at 160°C than conventional WAO at 220°C , then turning into a medium pressure process a high pressure one. The promoting effect of the peroxide is more marked at 160°C than above 200°C where a rapid decomposition occurs; dosages greater 15 % do not significantly increase the efficiency and dosages as small as 0,2 % have already a significant effect (see figure 5). Various compounds have been identified and the oxidation sequence is as follows: phenol \rightarrow dihydroxy-benzenes \rightarrow maleic acid \rightarrow oxalic, formic, acetic acids. Most of the remaining chemical oxygen demand (COD) of the oxidized solutions is acetic acid. Only more drastic experimental conditions allow its total removal.

The WPO runs (second oxidation method) were conducted into a similar reactor. It was batch loaded with the phenol (2300 mg. l^{-1}) and ferrous sulfate (30 mg. l^{-1}) solution at pH 3.5. After heating at 120°C , the run was started and hydrogen peroxide was continuously fed using a dosing pump. The total amount injected all along the run (60 minutes) was the amount necessary for a stoichiometric oxidation. A similar oxidation sequence than reported hereon was observed; pyrocatechol, hydroquinone and oxalic acid were evidenced (figure 9) but, in this case, only very limited amounts of formic and acetic acids were detected. For the two processes, tables 2 and 3 summarize the material balances of the various products as a function of the oxidation time. A 90 % COD removal efficiency and a 70 % total organic carbon (TOC) removal efficiency is reported on figure 10. This result has to be compared with the TOC removal efficiencies (< 25 %) reported for the usual Fenton's reagent at room temperature. The changes of the pH value and of the COD/TOC ratio (figure 11) during the run are easily explained by considering that oxalic acid is quite the sole product remaining after oxidation contrarily to promoted WAO where acetic acid is the major remaining product. Besides the production of radicles that bring on the oxidation process, a side-reaction decomposes hydrogen peroxide into molecular oxygen which is not active at such a low temperature. The competition between the two reactions makes optimum operating conditions to exist and to lead to a maximum efficiency of the process.

Both processes bring on new methods in order to treat fairly concentrated phenolic solutions with a typical 90 % COD removal efficiency. The products remaining after oxidation (mainly acetic acid or oxalic acid) should not be

regarded as a drawback of these processes. In actual fact, such compounds can be easily treated by adding a biological post-treatment unit to the chemical oxidation.

Key-words : *Wet air oxidation, Fenton's reagent, radicle oxidation, chemical oxidation, phenolic wastes treatment, pollution treatment, hydrogen peroxide.*

RÉSUMÉ

Pour faire face au problème posé par les rejets aqueux chargés en phénol, deux procédés d'épuration par voie chimique sont proposés. Les deux méthodes font appel au peroxyde d'hydrogène. Celui-ci joue le rôle de promoteur de radicaux lors de l'oxydation de la charge organique par l'oxygène moléculaire dans le premier procédé qui s'inspire de la technique « Wet Air Oxidation » et constitue l'agent oxydant dans le second procédé intitulé « Wet Peroxide Oxidation ».

L'introduction en continu de peroxyde d'hydrogène permet d'initier la réaction d'oxydation du phénol par l'oxygène moléculaire et de réduire considérablement les conditions de température et de pression de fonctionnement de la technique WAO classique. La réduction de la Demande Chimique en Oxygène de l'effluent dépasse 95 % à 160 °C en introduisant du peroxyde d'hydrogène à raison de 10 % de la quantité stoechiométrique nécessaire pour l'oxydation complète du phénol. Le second procédé consiste à utiliser l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (réactif de Fenton) dans des conditions de température (environ 120 °C) conduisant à un abattement important de la charge organique de l'effluent. A température élevée, la compétition entre la réaction de décomposition du peroxyde en oxygène moléculaire inactif et celle de décomposition en radicaux qui développent le processus d'oxydation engendre des conditions opératoires optimales pour lesquelles l'efficacité du procédé est maximale.

Ces deux procédés apportent une solution technique satisfaisante pour traiter, avec un abattement important de la demande chimique en oxygène et du carbone organique, les effluents aqueux assez fortement chargés en composés phénolés.

Mots clés : *oxydation catalytique, mécanisme radicalaire, peroxyde d'hydrogène, traitement des rejets phénolés, dépollution, oxydation en phase aqueuse, réactif de Fenton.*

1 - INTRODUCTION

Le rejet d'eaux phénolées assez fortement chargées constitue un cas de pollution relativement fréquent pour lequel il n'existe pas actuellement de solutions techniques totalement fiables. En effet, les procédés biologiques sont souvent sensibles aux concentrations élevées et les techniques d'adsorption sur charbon actif sont alors trop coûteuses. Les travaux réalisés au sein de notre équipe ont permis de développer deux nouveaux procédés d'épuration par voie chimique qui fournissent une solution au problème des rejets aqueux chargés en composés phénolés (STRIOLO (1992)). Ces procédés sont

complémentaires des techniques faisant appel à l'ozone, soit seul, soit associé au peroxyde d'hydrogène ou aux rayonnements ultra-violet, puisqu'ils s'appliquent préférentiellement aux effluents assez fortement chargés en matières organiques (1 à 50 g/l de DCO) tandis que l'ozonation semble mieux adaptée aux effluents plus faiblement chargés.

Les deux techniques se distinguent principalement par l'agent oxydant utilisé et par les conditions de fonctionnement requises. Le premier procédé constitue une variante de la « Wet Air Oxidation ». Cette technique plus connue sous le nom de procédé Zimmermann (WILHEMI et KNOPP (1979)) consiste à favoriser le contact entre l'oxygène moléculaire, provenant généralement de l'air atmosphérique, et l'effluent aqueux à haute température (260 à 320 °C) et sous forte pression (100 à 150 bar). Ces conditions de fonctionnement engendrent un coût d'investissement souvent prohibitif qui empêche le développement à grande échelle de cette méthode dont l'efficacité a cependant été démontrée (DIETRICH *et al.* (1985)). Seuls les USA revendiquent une centaine d'unités opérationnelles contre seulement quelques unes en Europe.

L'utilisation de catalyseur permet d'obtenir des degrés d'oxydation importants à des températures, donc à des pressions, nettement plus basses. Ceci permet de réduire avantageusement le coût du procédé ce qui le rend plus facilement accessible. Divers systèmes catalytiques ont été proposés pour générer des entités radicalaires susceptibles d'améliorer le pouvoir oxydant de l'oxygène moléculaire vis-à-vis des composés organiques. CHOWDHURY et ROSS (1975) ont montré que l'utilisation de systèmes catalytiques tels que (Fe^{3+} , Cu^{2+} , H_2O_2), (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , H_2O_2) et (Ni^{2+} , Cu^{2+} , peroxyde de benzoyle) permet d'augmenter, à 200 °C sous une pression de 20 bar, la cinétique d'oxydation en phase aqueuse d'effluents fortement chargés en matières organiques. MANI *et al.* (1980) proposent de réaliser l'oxydation catalytique avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'hydroxydes de fer et d'aluminium. Nous avons choisi de nous orienter vers un système d'oxydation catalytique mettant en œuvre des composés dénués de toute toxicité. Ces raisons nous ont conduit vers le couple « H_2O_2 - Fe^{2+} ». Le peroxyde d'hydrogène introduit dans le milieu constitue un initiateur de radicaux libres qui permet de maintenir dans le milieu un niveau élevé en espèces oxydantes (radical OH^\bullet principalement). Les charges en sel ferreux et en peroxyde d'hydrogène conduisant aux conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées. Les résultats obtenus avec ce système catalytique, comparés à ceux donnés par l'oxydation non catalysée montrent les potentialités du système retenu.

Le deuxième procédé que nous avons intitulé Wet Peroxide Oxidation (WPO) utilise l'eau oxygénée comme agent oxydant à des températures voisines de 120 °C et en présence de sels de fer. EISENHAEUER (1964) a montré que la zone optimale de pH pour oxyder la charge organique est comprise entre 2 et 4. Ce mélange oxydant, appelé réactif de Fenton est utilisé depuis de nombreuses années à température ambiante. HABER et WEISS (1934) puis BARB *et al.* (1951) ont proposé un mécanisme d'action faisant apparaître la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles $^\bullet\text{OH}$ susceptibles de réagir sur les composés organiques à dégrader. Cependant, à température ambiante, l'efficacité de ce réactif peut être très limitée. C'est ainsi que lors de l'oxydation de l'acide acétique, AL-HAYEK et DORÉ

(1985) montrent que la réduction du Carbone Organique Total (COT) est de 2 % à température ambiante alors que HADDOUD (1989) observe une réduction du COT atteignant 50 % à 130 °C. Cette augmentation importante de l'efficacité du réactif de Fenton liée à l'élévation de la température nous a conduit à étudier la dégradation d'un polluant type, le phénol, dans des conditions de température comprises entre 110 et 140 °C.

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Appareillage et procédure opératoire

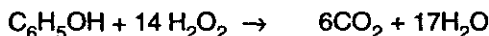
Cette étude a été réalisée dans des réacteurs « semi-batch » infiniment mélangés ayant les caractéristiques ci-dessous :

Procédé	WPO	WAO activé
Fabricant	Sotalem	Autoclave Engineers
Volume utile	1,8 l	3,8 l
Matériaux de construction	Fluginox - béccher interne en hastelloy C276	acier inox 18-13

Pour réaliser les essais selon le procédé WAO activé par le peroxyde d'hydrogène, nous avons opéré de la façon suivante :

- introduction dans le réacteur de 1,5 l d'une solution contenant le phénol (2100 mg.l⁻¹) et le sulfate ferreux (10 mg/l de Fe⁺⁺ en général). Le pH de cette solution est fixé à 3,5 par addition d'acide sulfurique concentré ;
- chauffage jusqu'à obtention de la température choisie pour l'essai ;
- introduction de l'oxygène et mise en route de l'agitation (400 tr/mn) et de l'injection, à débit constant, de la solution de peroxyde d'hydrogène.

La quantité totale de peroxyde d'hydrogène introduite (Q_i) varie entre 0 (essai de référence) et 0,2 fois la quantité stoechiométrique (Q_s) nécessaire pour oxyder totalement la charge phénolique selon :



La majorité des essais ont été réalisés avec Q_i = 0,1. Q_s.

L'oxygène gazeux est introduit en excès (10 fois la quantité nécessaire à l'oxydation totale du phénol). Ceci permet de maintenir une pression partielle en oxygène quasi-constante et conduit à une pression totale de fonctionnement comprise entre 15 et 20 bars selon les essais. La durée de de chaque essai est fixée à 90 mn. L'avancement de la réaction est suivi en effectuant des prélèvements de la phase liquide.

Les essais réalisés selon le procédé WPO utilisent 11 de solution initialement à pH = 3,5 contenant le phénol (2 300 mg/l) et le sulfate ferreux (30 mg/l de Fe⁺⁺). Après avoir atteint la température choisie (120 °C), la mise en route de l'injection du peroxyde d'hydrogène et de l'agitation correspond au début de la réaction d'oxydation. La pression dans le réacteur est alors voisine de

3 bars. La durée de chaque essai est fixée à 60 mn, temps au bout duquel la quantité totale de peroxyde d'hydrogène introduite est égale à Q_0 . L'injection du peroxyde d'hydrogène est pilotée par un système informatique qui tient compte de la diminution du volume de la phase liquide liée à chaque prélèvement. Ceci permet de dériver les courbes « concentration-temps » et de rendre possible la mesure des vitesses de réaction.

2.2 Techniques analytiques

Les principaux paramètres suivis pour étudier l'évolution de la charge organique sont :

- la Demande Chimique en Oxygène (DCO) déterminée par la méthode au dichromate de potassium (norme NFT 90-101-October 1988) ;
- le Carbone Organique Total (COT) mesuré au moyen d'un analyseur IONICS 1254 ;
- le pH ;
- l'identification des intermédiaires réactionnels qui a été réalisée, après extraction à l'éther pour les aromatiques et estérification pour les acides carboxyliques, par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (chromatographe Hewlett Packard 5890-A). La colonne utilisée est une colonne capillaire OV1 de 50 m de longueur ;
- les concentrations en phénol et en intermédiaires qui sont mesurées par chromatographie liquide haute pression sur colonne Brownlee Polypore H+ avec éluant eau - H_2SO_4 0,012 N (chromatographe Spectra-Physics SP 8 800).

Les rendements de la réaction d'oxydation de la charge organique sont définis à partir des équations ci-dessous :

$$\% \text{ de DCO éliminé} = 100 \cdot (DCO_t - DCO_0)/DCO_t$$

$$\% \text{ de COT éliminé} = 100 \cdot (COT_t - COT_0)/COT_t$$

DCO_t et COT_t représentent la DCO théorique et le COT théorique qu'aurait la solution s'il n'y avait pas réaction. Ces grandeurs sont calculées en corrigeant les valeurs initiales par les prélèvements et par la dilution liée à l'introduction de la solution de peroxyde d'hydrogène.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Oxydation du phénol par le procédé WAO activé au peroxyde d'hydrogène

La figure 1 montre qu'à 200 °C la réaction d'oxydation du phénol se produit en 2 étapes. La première étape est rapide et conduit à une élimination de 85 % de la DCO et de 80 % du COT. La seconde étape, plus lente, correspond à la dégradation d'intermédiaires réactionnels plus réfractaires à l'oxydation que le phénol. L'action du catalyseur est plus apparente lors de la deuxième étape de la réaction.

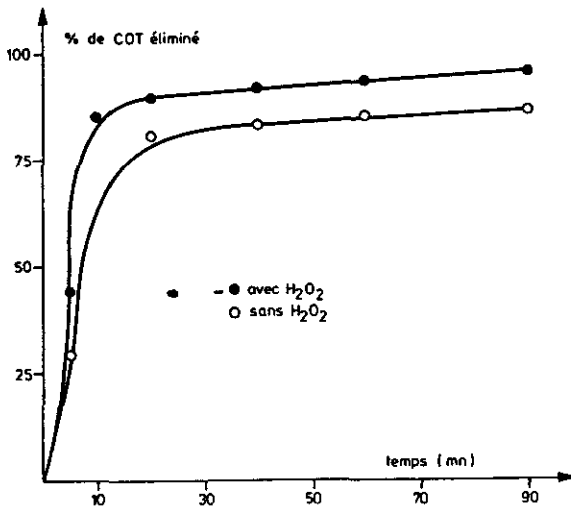


Figure 1 Oxydation du phénol par l'oxygène moléculaire à 220 °C (Fe = 10 mg/l ; Q_i = 0,1.Q_s ; pH = 3,5).
Phenol oxidation at 220 °C by molecular oxygen (Fe = 10 mg/l ; Q_i = 0,1.Q_s ; pH = 3,5).

La figure 2 montre qu'à plus basse température le rôle du catalyseur est plus important et intervient durant toutes les étapes de l'oxydation. En effet en absence de catalyseur, l'étape d'initiation de la réaction ($RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$) est plus lente que celle assurée par les radicaux hydroxyls et engendre un retard qui se répercute sur toutes les phases de la réaction.

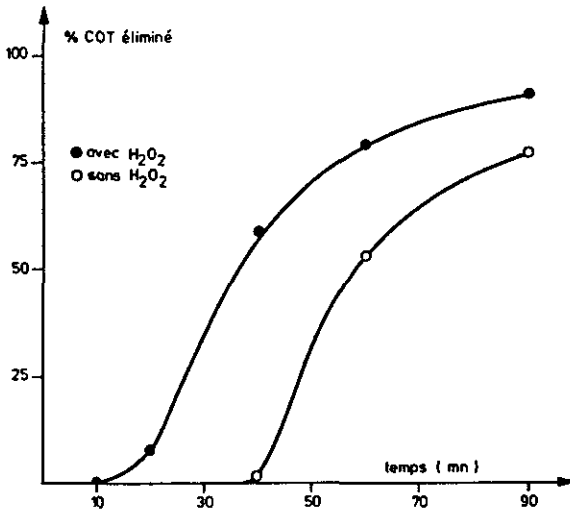


Figure 2 Oxydation du phénol par l'oxygène moléculaire à 160 °C (Fe = 10 mg/l ; Q_i = 0,1.Q_s).
Phenol oxidation at 160 °C by molecular oxygen (Fe = 10 mg/l ; Q_i = 0,1.Q_s).

De façon à faire apparaître le rôle du peroxyde d'hydrogène en présence du couple catalytique $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, nous avons reporté, sur la figure 3, la courbe 2 qui est une courbe calculée en additionnant l'oxydation par l'oxygène moléculaire en absence de catalyseur (courbe 1) et l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène introduit dans le réacteur en considérant qu'il réagit en totalité sur la charge organique. L'écart entre la courbe 2 et la courbe 3, effectivement obtenue avec $Q_i = 0,15 Q_s$ correspond à l'action synergique du peroxyde d'hydrogène et montre que celui-ci constitue bien un promoteur de radicaux initiant la réaction d'oxydation qui est ensuite développée par l'oxygène moléculaire.

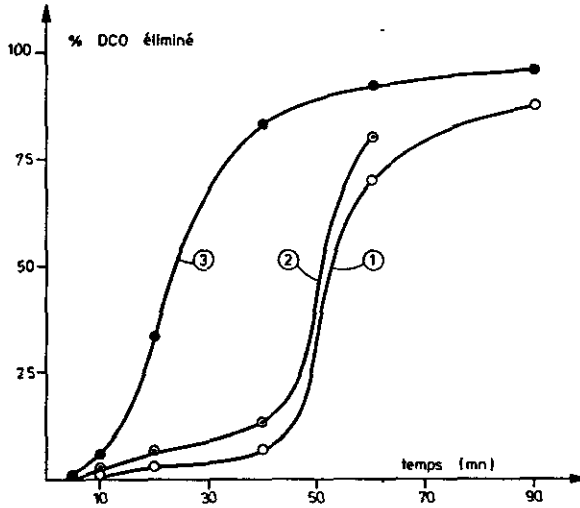


Figure 3 Mise en évidence du rôle joué par le peroxyde d'hydrogène lors de l'oxydation par l'oxygène du phénol à 160 °C. (1 : Oxydation en absence de H_2O_2 ; 2 : courbe calculée en additionnant l'oxydation par l'oxygène moléculaire et l'oxydation par H_2O_2 introduit ; 3 : Oxydation effectivement obtenue en présence de H_2O_2).

Effect of hydrogen peroxide during wet air oxidation of phenol at 160 °C. (1 : Oxidation without H_2O_2 ; 2 : Calculated curve.

Addition of oxidation by oxygen (curve 1) and oxidation by H_2O_2 (stoichiometric oxidation) ; 3 : Oxidation actually observed with H_2O_2).

La figure 4 montre l'influence de la température sur l'oxydation activée du phénol par l'oxygène moléculaire. Les 4 essais présentés ont été réalisés avec $Q_i = 0,1 \cdot Q_s$ et $(\text{Fe}^{2+}) = 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. On constate que le temps nécessaire pour obtenir un degré d'oxydation donné diminue considérablement quand la température passe de 160 à 180 °C, alors qu'au-delà de 200 °C l'influence de la température est très peu marquée. A 160 °C, l'étape d'initiation par les radicaux hydroxyls limite la vitesse globale d'oxydation alors qu'à partir de 200 °C on évolue vers un état quasi-stationnaire dû à la fois à l'augmentation de l'importance de la réaction de décomposition non radicalaire du peroxyde d'hydrogène et à l'apparition rapide de composés intermédiaires plus difficilement oxydables. Notre objectif étant de travailler à la température la plus faible

possible pour réduire au maximum la pression de fonctionnement du procédé, la plupart des essais suivants a été réalisée à 160 °C, température à laquelle l'action du peroxyde d'hydrogène est la plus marquée.

L'influence de la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite est mise en évidence par la figure 5. Même introduit à faible dose par rapport à la quantité stoechiométrique ($Q_i = 0,002.Q_s$), le peroxyde d'hydrogène a une influence significative. Quand la quantité de peroxyde devient importante, l'amélioration de l'efficacité varie peu ce qui signifie qu'il est inutile d'utiliser des doses élevées de peroxyde d'hydrogène. Un compromis entre efficacité et coût du traitement est obtenu pour des valeurs comprises entre $0,05.Q_s$ et $0,15.Q_s$.

Le tableau 1 montre l'influence de la teneur en fer ferreux sur le résultat de l'oxydation à 160 °C, avec $Q_i = 0,15.Q_s$, après 90 mn de réaction. On observe que le rendement de l'oxydation augmente avec la concentration en sel ferreux. Cependant, au-delà de 10 mg.l⁻¹ de Fe²⁺, les résultats varient peu et ne justifient pas d'utiliser une concentration supérieure.

Tableau 1 Influence de la concentration en fer sur le rendement d'oxydation catalytique du phénol à 160 °C ($Q_i = 0,15.Q_s$; $t = 90$ mn).

Table 1 *Dependency of the catalytic oxidation efficiency of phenol at 160 °C on the iron concentration ($Q_i = 0,15.Q_s$; $t = 90$ mn).*

Fe ⁺⁺ (mg.l ⁻¹)	2	5	10	15
% élimination de DCO	88,9	91,6	95,7	96,3

Au cours des diverses étapes de l'oxydation, on observe des changements de couleur de la solution. Celle-ci initialement incolore prend rapidement une couleur brun foncé liée à l'apparition de composés quinoniques puis redevient incolore après oxydation de ces premiers intermédiaires.

La figure 6 montre que le pH du milieu réactionnel diminue rapidement puis augmente de façon lente. Ceci prouve l'apparition et la disparition graduelle d'un ensemble de composés intermédiaires capables de conférer au milieu une acidité variable. Ce phénomène qui est observé pour toutes les conditions de fonctionnement est cependant accéléré en présence de peroxyde d'hydrogène et par l'augmentation de la température.

La figure 7 montre l'évolution des divers intermédiaires réactionnels identifiés lors d'un essai réalisé à 160 °C avec $Q_i = 0,15.Q_s$. On constate que la disparition du phénol est rapide et totale et engendre l'apparition d'hydroquinone, de pyrocatechol et d'acide maleïque. Ces premiers intermédiaires, responsables de l'apparition de la coloration, sont ensuite dégradés en acides carboxyliques légers. Le bilan molaire correspondant qui est présenté sur le tableau 2 montre que si pendant la première partie de la réaction, la somme des espèces détectées est voisine de la quantité de phénol dégradé, elle devient en fin de réaction très inférieure en raison de la formation de dioxyde de carbone.

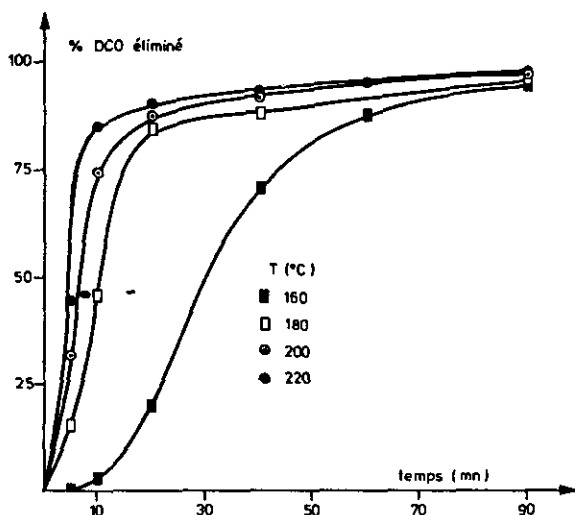


Figure 4 Influence de la température sur l'oxydation activée du phénol ($Fe = 10 \text{ mg/l}$; $Q_i = 0,1.Q_s$).
Dependency of phenol promoted oxidation on the temperature ($Fe = 10 \text{ mg/l}$; $Q_i = 0,1.Q_s$).

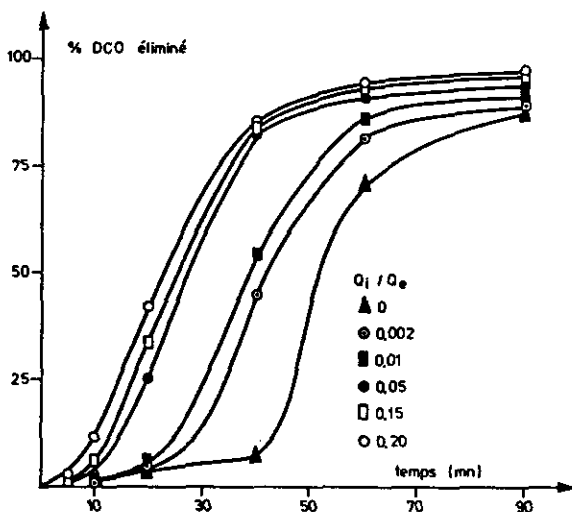


Figure 5 Influence de la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite sur l'oxydation activée du phénol à 160 °C ($Fe = 10 \text{ mg/l}$).
Dependency of phenol promoted oxidation at 160 °C on the amount of hydrogen peroxide introduced ($Fe = 10 \text{ mg/l}$).

L'évolution du rapport DCO/COT de la solution en cours d'oxydation est, pour un essai réalisé avec $Q_i = 0,15.Q_s$, représentée sur la figure 8. La partie initiale de la courbe montre que l'oxydation de la charge phénolique engendre

la formation de composés ayant un rapport DCO/COT inférieur à celui du phénol. Par la suite, la disparition de l'acide formique (DCO/COT = 1,33) et de l'acide oxalique (DCO/COT = 0,66) plus rapide que celle de l'acide acétique (DCO/COT = 2,66) entraîne une hausse du rapport DCO/COT. Cette résistance à l'oxydation de ces acides carboxyliques et notamment celle de l'acide acétique est responsable de la réduction de la vitesse de la réaction et d'une grande partie de la DCO résiduelle de la solution. L'ensemble de ces observations permet de proposer, en accord avec SUDOH *et al.* (1986), le mécanisme suivant pour l'oxydation des eaux chargées en phénol :

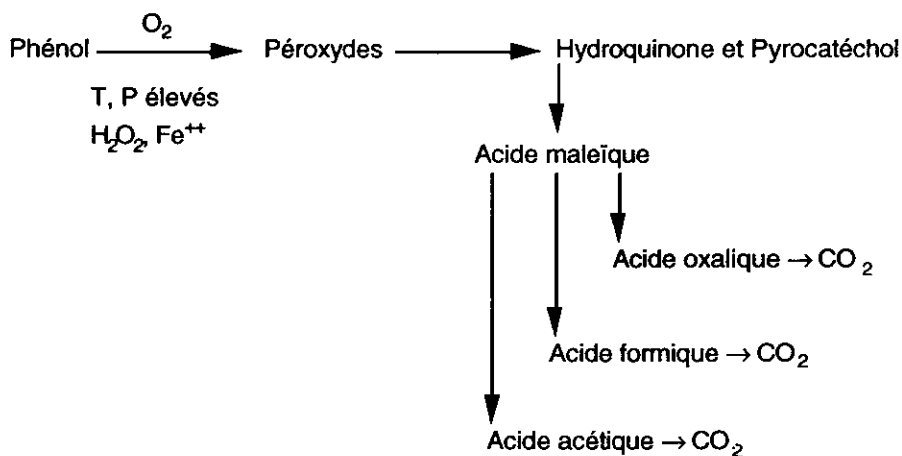


Tableau 2 Bilan molaire sur les composés identifiés formés lors de l'oxydation catalytique du phénol par l'oxygène moléculaire à 160 °C (Fe = 10 mg/l ; Qi = 0,15.Q_g).

Table 2 Hydrogen peroxide promoted wet oxidation of phenol by molecular oxygen at 160 °C. Material balance for the various compounds formed during oxidation. (Fe = 10 mg/l ; Q_i = 0,15.Q_g).

Temps (m)		10	20	40
sous produits identifiés	Phénol dégradé (m.mol/l)	5,98	19,26	21,65
	Hydroquinone (m.mol/l)	2,28	2,74	0
	Pyrocatechol (m.mol/l)	1,22	1,37	0
	Ac. maléique (m.mol/l)	0,20	0,39	0,10
	Ac. oxalique (m.mol/l)	2,00	6,78	4,17
	Ac. formique (m.mol/l)		3,80	9,78
	Somme (m.mol/l)	5,70	15,08	14,05

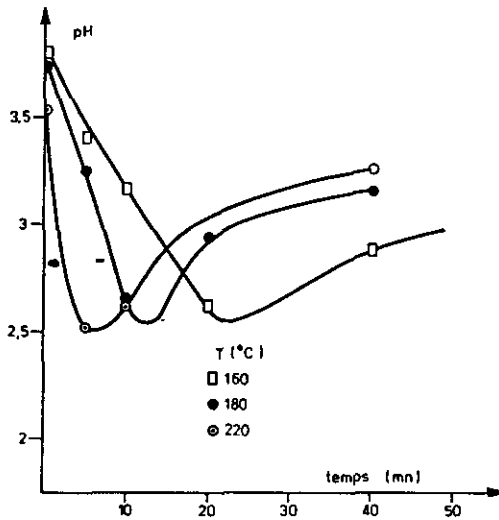


Figure 6 Variation du pH au cours de l'oxydation du phénol.
pH evolution during the oxidation of phenol.

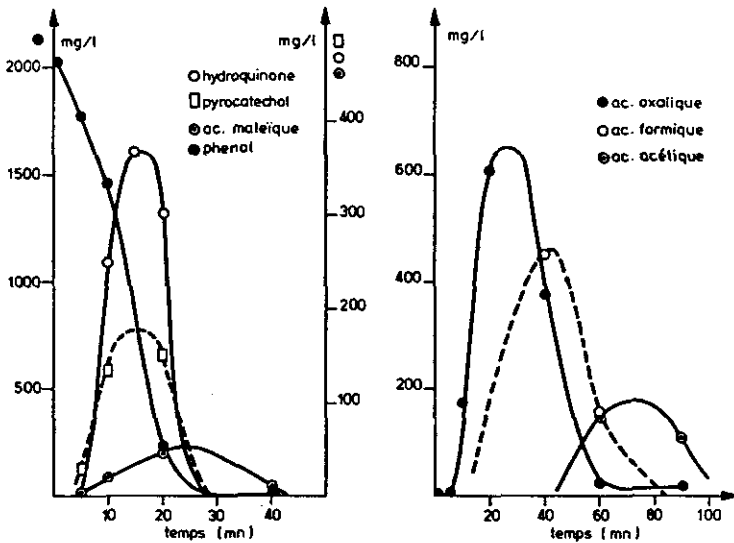


Figure 7 Evolution de la concentration des espèces lors de l'oxydation activée du phénol à 160 °C ($Fe = 10 \text{ mg/l}$; $Q_i = 0,15 \cdot Q_s$).
Concentration change of the main organics during promoted oxidation of phenol at 160 °C ($Fe = 10 \text{ mg/l}$; $Q_i = 0,15 \cdot Q_s$).

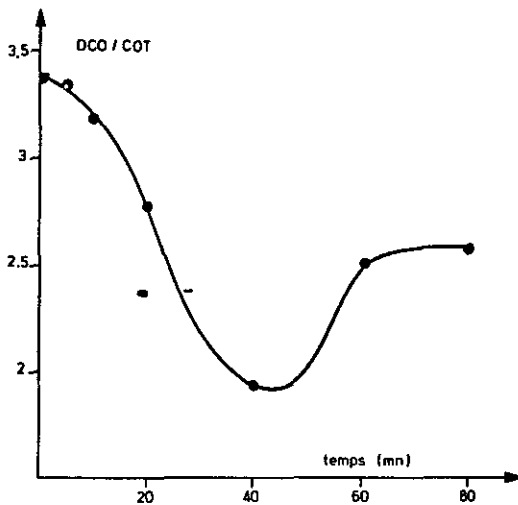


Figure 8 Evolution du rapport DCO/COT de la solution au cours de l'oxydation activée du phénol à 160 °C ($Fe = 10 \text{ mg/l}$; $Q_1 = 0,15 \cdot Q_s$).
Change of the ratio COD/TOC of the solution during promoted oxidation of phenol at 160 °C ($Fe = 10 \text{ mg/l}$; $Q_1 = 0,15 \cdot Q_s$).

Après l'ouverture du cycle benzénique et la formation d'intermédiaires réactionnels, l'étape finale de l'oxydation du phénol conduit au dioxyde de carbone. La décarboxylation de l'acide maléique conduit à l'acide acrylique qui s'oxyde rapidement en acide malonique dont la décarboxylation donne de l'acide acétique (JOGLEKAR *et al.* (1991)). L'acide acétique peut rester à l'état de traces dans le milieu réactionnel car son oxydation nécessite des conditions opératoires plus sévères en raison d'une énergie d'activation très élevée.

3.2 Oxydation du phénol par le procédé WPO

Pour montrer les potentialités de ce procédé, nous présentons ci-dessous les principaux résultats obtenus lors de l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène d'une solution aqueuse de phénol dans les conditions suivantes :

$$T = 120 \text{ °C} - Fe^{++} = 30 \text{ mg.l}^{-1} - pH = 3,5 - Q_1 = Q_s$$

On observe, sur la figure 9, une rapide diminution de la concentration en phénol qui disparaît totalement du milieu tandis que les concentrations en intermédiaires réactionnels passent par un maximum. L'acide oxalique constitue l'intermédiaire réactionnel prépondérant. Le tableau 3 présente le bilan molaire correspondant. On constate qu'en cours d'oxydation la somme des concentrations molaires des espèces détectées est supérieure à la concentration en phénol dégradé. Ce résultat s'explique par le fait qu'une mole de phénol peut entraîner la formation de deux moles d'acide oxalique. Par la suite, l'acide oxalique étant transformé en dioxyde de carbone, la somme des concentrations des intermédiaires réactionnels redécroit.

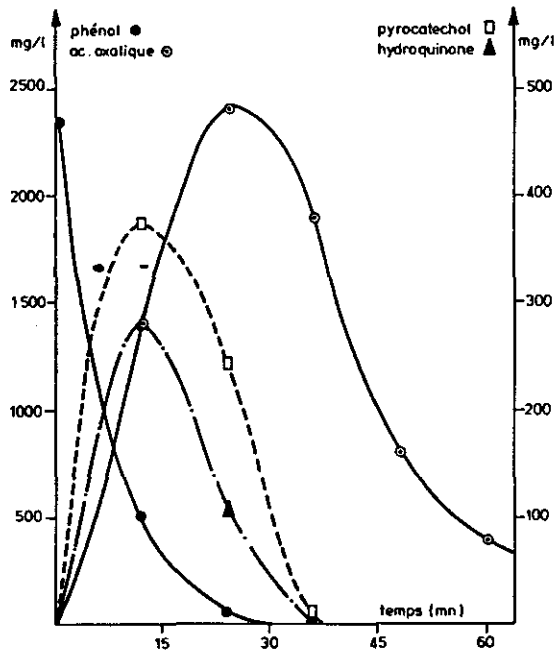


Figure 9 Evolution de la concentration des espèces lors de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à 120 °C ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_f$).

Concentration change of the main organics during peroxide oxidation of phenol at 120 °C ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_f$).

Tableau 3 Bilan molaire sur les composés identifiés formés lors de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à 120 °C. ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_f$).

Table 3 *Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide at 120 °C. Material balance for the various compounds formed during oxidation. ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_f$).*

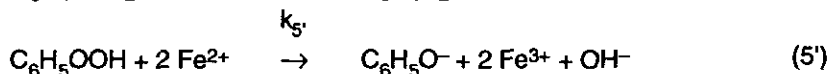
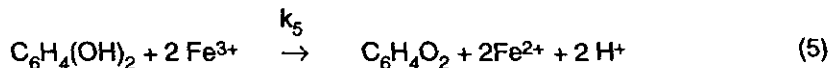
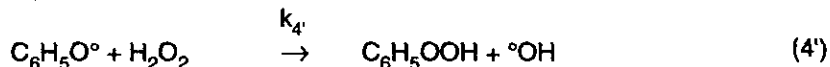
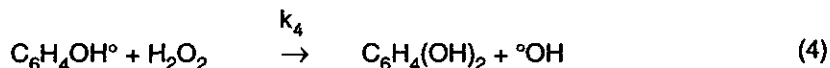
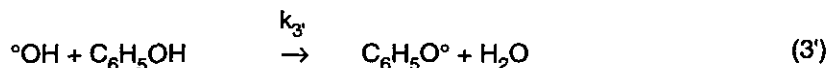
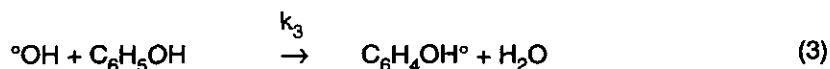
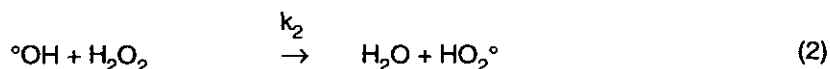
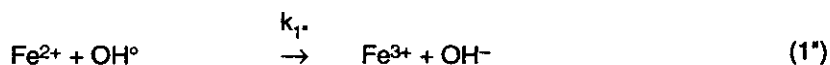
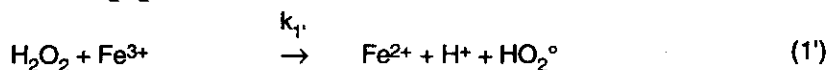
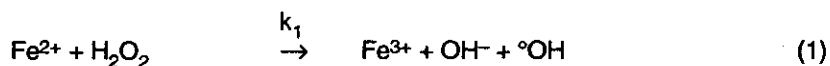
Temps (m)		12	24	36
sous produits identifiés	Phénol dégradé (m.mol/l)	19,66	24,44	25,00
	Hydroquinone (m.mol/l)	2,54	0,95	0
	Pyrocatechol (m.mol/l)	3,40	2,20	0,09
	Ac. oxalique (m.mol/l)	15,28	26,67	21,11
	Somme (m.mol/l)	21,22	29,82	21,20

Les évolutions de la DCO et du COT de la solution qui sont représentées sur la figure 10 montrent une diminution continue de la DCO tandis que dans la phase initiale de l'oxydation, où il y a formation des intermédiaires réaction-

nels, le COT reste pratiquement constant. Ces résultats conduisent, après correction de la dilution liée à l'introduction de la solution de peroxyde d'hydrogène, à des rendements d'oxydation de 90 % en DCO et 70 % en COT. L'utilisation de peroxyde d'hydrogène en léger excès (10 à 20 %) par rapport à la quantité stoechiométrique permet d'améliorer encore ces rendements d'oxydation. En outre, la multiplication par dix de la vitesse d'injection du peroxyde n'entraînant pas de diminution de l'efficacité, il est alors possible d'obtenir des résultats comparables avec des temps de contact de l'ordre de 5 mn.

Les principaux intermédiaires réactionnels formés, plus acides et plus oxygénés que le phénol, engendrent la diminution du pH et du rapport DCO/COT (figure 11). L'acide oxalique constituant, en fin de réaction, l'intermédiaire réactionnel prépondérant (les acides formique et acétique ne sont présents qu'à l'état de trace) ces courbes ne présentent pas, comme lors de l'oxydation par le procédé WAO catalysé, de remontée significative.

L'identification des premiers intermédiaires réactionnels nous a permis de proposer, pour l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène le mécanisme réactionnel suivant :



L'application du principe de l'état quasi-stationnaire de Bodenstein aux espèces radicalaires permet d'établir l'équation cinétique suivante :

$$d(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})/dt = K \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot (\text{Fe}^{++}) \quad (6)$$

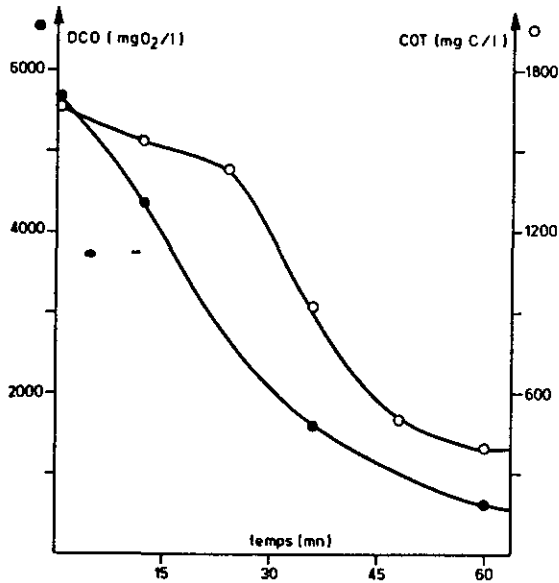


Figure 10 Evolution de la DCO et du COT lors de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à 120 °C ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_s$).
COD and TOC change during hydrogen peroxide oxidation of phenol at 120 °C ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_s$).

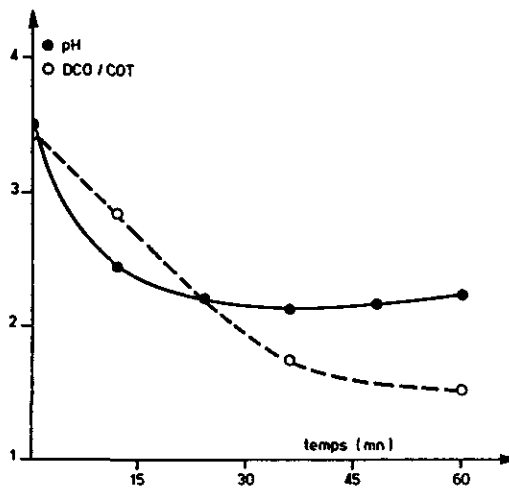


Figure 11 Evolution du pH et du rapport DCO/COT lors de l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène à 120 °C ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_s$).
Change of the ratio COD/TOC and of the pH value during hydrogen peroxide oxidation of phenol at 120 °C ($Fe = 30 \text{ mg/l}$; $Q_i = Q_s$).

Les résultats expérimentaux, montrant, à concentration en Fe^{++} constante, que la vitesse de disparition du phénol est d'ordre un par rapport à sa concentration, valident ce modèle théorique. La régénération du catalyseur (réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+}) par les quinones formées (étape 5) maintient une concentration élevée en Fe^{++} dans le milieu qui explique la rapidité de la vitesse de la réaction d'oxydation.

CONCLUSION

Ce travail montre l'efficacité du couple « $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{++}$ » pour promouvoir l'oxydation par l'oxygène moléculaire de composés organiques en phase aqueuse. Dans le cas du phénol, ce système conduit à 160 °C à une efficacité de traitement supérieure à celle obtenue à 220 °C lors de l'oxydation non catalysée. L'abaissement des conditions opératoires est de nature à favoriser l'émergence du procédé « wet air oxidation » en transformant ce procédé haute pression en un procédé moyenne pression plus facilement accessible dans le domaine du traitement des déchets liquides.

L'efficacité du procédé « WPO » d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène est optimale dans un domaine de température compris entre 100 et 140 °C. Ce procédé permet de transformer le composé carboné initial en dioxyde de carbone avec un rendement généralement voisin de 90 %. L'absence de phase gazeuse à transférer au sein du liquide entraîne une oxydation rapide et une technologie facile à mettre en œuvre. Ce procédé peut ainsi être adapté directement à la sortie de l'unité industrielle qui génère le déchet.

Pour les deux procédés, l'identification des intermédiaires de réaction a montré l'évolution rapide des polluants initiaux vers des acides carboxyliques (principalement acide acétique en WAO catalysé et acide oxalique en WPO) plus réfractaires mais biodégradables (STRIOLO (1992)). Dans ces conditions, les paramètres de fonctionnement peuvent être abaissés si on associe un post-traitement biologique à ces procédés.

Ainsi, à des conditions écologiquement et économiquement acceptables, ces procédés élargissent la panoplie des techniques disponibles pour faire face aux problèmes posés par les rejets aqueux non biodégradables et toxiques.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la Société I.D.E. Environnement (6, avenue Latécoère BP 4204-31031 Toulouse Cedex) et le Conseil Régional de Midi-Pyrénées (DAEI) pour l'aide apportée à la réalisation de cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AL-HAYEK N., DORE M., 1985. Oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton : possibilités et limites. *Env. Techn. Letters*, 6 : 37-50
- BARB W.G., BAXENDALE J.M., GEORGES P., HARGRAVE K.R., 1951. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.*, 47 : 462-500.
- CHOWDHURY A.K., ROSS L.W., 1975. Catalytic wet oxidation of strong waste waters. *AIChE Symp. Series*, 151 (71) : 46-58.
- DIETRICH M.J., RANDALL T.L., CANNEY P.J., 1985. Wet air oxidation of hazardous organics in waste water. *Environ. Progress*, 4 (3) : 171-177.
- EISENHAUER H.R., 1964. Oxidation of phenolic wastes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 36 (9) : 1116 - 1128.
- HABER F., WEISS J., 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Roy. Soc., A* 147 : 332-351.
- HADDOUD F. 1989. Utilisation du peroxyde d'hydrogène pour l'oxydation de déchets industriels à une température comprise entre 100 et 150 °C : étude de la dégradation des acides carboxyliques légers. *Thèse de Docteur Ingénieur, INSA Toulouse*, n° 183.
- JOGLEKAR H.S., SAMANT S.D., JOSHI J.B., 1991. Kinetics of wet air oxidation of phenol, and substituted phenols. *Wat. Res.*, 25 (2) : 135-144.
- MANI B., RAVI MOHAN C.H., SITAKARA RAO V., 1980. Kinetic of decomposition of hydrogen peroxide on Fe III - Al III hydroxyde-oxide systems. *React. Kinet. Catal. Letters*, 3 : 277-284.
- STRIOLO P., 1992. Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température. *Procédé WPO. Thèse de doctorat, INSA Toulouse*, n° 178.
- SUDOH M., KODERA T., SAKAI K., ZHANG J.Q., KOIDE K., 1986. Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent. *J. Chem. Eng. Japan*, 19 (6) : 513-518.
- WILHEMI A.R., KNOPP P.V., 1979. Wet air oxidation. An alternative to incineration. *Chem. Eng. Progress* 8 : 46-52.