

Effet de la matrice de l'eau sur l'élimination des micropolluants organiques par ozonation. Partie 2. Simulation de l'élimination d'un micropolluant dans les réacteurs idéaux

Effect of water composition on organic micropollutant removal by ozonation Part II : Simulation of micropollutant removal in ideal reactors

M. T. Orta de Velasquez, N. Martin, V. Bodison and A. Laplanche

Volume 7, Number 3, 1994

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705203ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705203ar>

[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

Orta de Velasquez, M. T., Martin, N., Bodison, V. & Laplanche, A. (1994). Effet de la matrice de l'eau sur l'élimination des micropolluants organiques par ozonation. Partie 2. Simulation de l'élimination d'un micropolluant dans les réacteurs idéaux. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 7(3), 309–323. <https://doi.org/10.7202/705203ar>

Article abstract

Micropollutant (P) oxidation in an ideal ozonation reactor uses the kinetic equation:

$$\frac{d[P]}{dt} = (K_D [O_3]_L + K_{ID} [OH^\bullet]) [P]$$

k_D and k_{ID} : kinetic rate constant of ozone and hydroxy radicals on the micro-pollutant P.

In part 1, the theoretical equation shows that $[OH^\bullet]$ is proportional to the ozone concentration ($[OH^\bullet] = k'[O_3]$) and thus the following equation is obtained:

$$\frac{d[P]}{dt} = K_G [O_3]_L [P] \text{ with } K_G = K_D + K_{ID} K'$$

In a completely stirred tank reactor, ozone concentration in liquid phase is constant and pesticide elimination is given by the equation:

$$\frac{[P]}{[Po]} = \frac{1}{1 + K_G [O_3]_L \tau} \text{ with } \tau = (V/Q)$$

In a plug flow reactor, ozone concentration in liquid phase varies along the column. To modelize them, we use the model of completely stirred tank reactors in series where the unit volume is ΔV . In our calculations, this volume is obtained by S (reactor cross section area) and Δh equal to 0,01 m. In this volume ΔV , ozone and micropollutant concentrations are considered as a constant.

Simulation calculations are based on the knowledge of global kinetic constant k_G and ozone concentration.

The value of the ozone concentration is obtained from mass balances on the oxidant (on a ΔV or V volume reactor):

$$\text{ozone inlet} + \text{transferred ozone} = \text{consumed ozone} + \text{ozone outlet}$$

The quantities of transferred ozone are calculated from the Henry law and a semi empirical $k_L a$ equation.

The quantity of consumed ozone is calculated from the equation in part I

$$\frac{d[O_3]_L}{dt} = w[O_3]_L$$

Experimental results are obtained with parathion, an organo-phosphorus pesticide on a bubble column pilot plant:

Parameters are contact time (300-600 s), pH (6,7-8-2) and ozone treatment rate (1 to 5 g/m³).

A k_G value of 500 or 600 M⁻¹s⁻¹ shows a good correlation between predicted and simulated pesticide concentrations.

However, there are noticeable differences, especially at the bottom of the column. This shows the necessity to take into account the hydrodynamic properties of the reactor during next works.

The use of the simulation program lets to calculate the elimination of pesticide versus the two main parameters: the factor k_G and the value of w.

Effet de la matrice de l'eau sur l'élimination des micropolluants organiques par ozonation

Partie II : Simulation de l'élimination d'un micropolluant dans les réacteurs idéaux

Effect of water composition on organic micropollutant removal by ozonation

Part II : Simulation of micropollutant removal in ideal reactors

M.T. ORTA DE VELASQUEZ¹, N. MARTIN³, V. BOISDON⁴, A. LAPLANCHE²

Reçu le 20 septembre 1993, accepté le 28 juin 1994*.

SUMMARY

Micropollutant (P) oxidation in an ideal ozonation reactor uses the kinetic equation :

$$-\frac{d[P]}{dt} = (k_D[O_3]_L + k_{ID}[OH^\circ]) [P]$$

k_D et k_{ID} : kinetic rate constant of ozone and hydroxy radicals on the micropollutant P.

In part I, the theoretical equation shows that $[OH^\circ]$ is proportional to the ozone concentration ($[OH^\circ] = k'[O_3]$) and thus the following equation is obtained :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_G [O_3]_L [P] \quad \text{with } k_G = k_D + k_{ID} k'$$

In a completely stirred tank reactor, ozone concentration in liquid phase is constant and pesticide elimination is given by the equation :

$$\frac{[P]}{[Po]} = \frac{1}{1 + k_G [O_3]_L \tau} \quad \text{with } \tau = \frac{V}{Q}$$

In a plug flow reactor, ozone concentration in liquid phase varies along the column. To modelize them, we use the model of completely stirred tank reactors in series where the unit volume is ΔV . In our calculations, this volume is obtained by S (reactor cross section area) and Δh equal to 0,01 m. In this volume ΔV , ozone and micropollutant concentrations are considered as a constant.

1. Instituto de Ingeniería, Ed.5, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional, Autónoma de México, 04511 Coyoacán, México, D.F.
2. Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, ENSCR, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes Beaulieu.
3. Trailgaz, Compagnie Générale de l'Ozone, 29-31 Boulevard de la Muette, 95145 Garges-Les-Gonesses.
4. Anjou Recherche, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons-Laffitte.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 mars 1995.

Simulation calculations are based on the knowledge of global kinetic constant k_G and ozone concentration.

The value of the ozone concentration is obtain from mass balances on the oxidant (on a ΔV or V volume reactor) :

$$\text{ozone inlet} + \text{transferred ozone} = \text{consumed ozone} + \text{ozone outlet}$$

The quantities of transferred ozone are calculated from the Henry law and a semi empirical k_L equation.

The quantity of consumed ozone is calculated from the equation in part I

$$-\frac{d[O_3]_L}{dt} = w[O_3]_L -$$

Experimental results are obtained with parathion, an organo-phosphorus pesticide on a bubble column pilot plant :

Parameters are contact time (300-600 s), pH (6,7-8,2) and ozone treatment rate (1 to 5 g/m³).

A k_G value of 500 or 600 M⁻¹ s⁻¹ shows a good correlation between predicted and simulated pesticide concentrations.

However, there are noticable differences, especially at the bottom of the column. This shows the necessity to take into account the hydrodynamic properties of the reactor during next works.

The use of the simulation program lets to calculate the elimination of pesticide versus the two main parameters : the factor $k_G \tau$ and the value of w .

Key-words : ozone, organic micropollutant, pesticide, bubble tower, simulation.

RÉSUMÉ

L'équation cinétique qui permet de calculer l'oxydation d'un micropolluant dans les réacteurs d'ozonation s'écrit :

$$-\frac{d[P]}{dt} = (k_D[O_3]_L + k_{ID}[OH^\circ]) [P]$$

k_D et k_{ID} : constantes de vitesse de l'ozone et des radicaux hydroxyles sur le micropolluant P.

Dans la première partie, l'approche théorique de la concentration en radicaux hydroxyles a montré que $[OH^\circ]$ est proportionnel à la concentration en ozone ($[OH^\circ] = k'[O_3]$). On a donc :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_G [O_3]_L [P] \quad \text{avec } k_G = k_D + k_{ID} k'$$

Dans un réacteur parfaitement agité, les concentrations en ozone et en micropolluant sont constantes et l'élimination s'écrit :

$$\frac{[P]}{[P_0]} = \frac{1}{1 + k_G [O_3]_L \tau} \quad \text{avec } \tau = \frac{V}{Q}$$

Dans un réacteur piston, les concentrations varient tout au long de la colonne et il est habituel de modéliser un tel réacteur comme un grand nombre de R.P.A. en série de volume ΔV et de hauteur Δh (Dans notre approche $\Delta h = 0,01$ m).

Dans les deux cas, la simulation de l'élimination du micropolluant est basée sur la connaissance de la valeur de k_G et de la concentration en ozone dans l'eau $[O_3]_L$.

$[O_3]_L$ est obtenue de la résolution des bilans massiques dans un volume V ou ΔV .
 ozone à l'entrée + ozone transféré = ozone à la sortie + ozone consommé

L'ozone transféré utilise pour son calcul des relations semi-empiriques donnant la constante de Henry et la valeur du $k_f a$.

L'ozone consommé est déduit de la relation établie dans la partie 1 :

$$-\frac{d[O_3]_L}{dt} = w[O_3]_L$$

Les résultats de la simulation sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus avec un pesticide organo-phosphoré, le parathion. Les paramètres variables sont le temps de contact (300 - 600 s), le pH (6,7 - 8,2) et le taux de traitement (1 à 5 g/m³).

Une valeur de k_G comprise entre 500 et 600 M⁻¹s⁻¹ donne une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées.

Cependant, on peut noter quelques différences, en particulier dans la partie basse de la colonne, ce qui montre la nécessité de prendre en compte pour des calculs plus précis l'hydrodynamique du réacteur.

L'emploi du programme de simulation permet de tracer deux abaques qui montrent l'influence pour n'importe quel micropolluant des facteurs k_G , τ et w .

Mots clés : ozone, micropolluant organique, modélisation, pesticides.

1 - INTRODUCTION

L'utilisation de l'ozone dans le traitement des eaux d'alimentation répond à un double but : une bonne désinfection de l'eau distribuée et une élimination des composés organiques indésirables, composés toxiques ou générant des nuisances (odeurs et saveur).

De plus, les eaux de consommation distribuées doivent être conformes à un certain nombre de normes : vis-à-vis des micropolluants organiques notamment, l'eau distribuée ne doit pas contenir plus de 0,1 µg/l d'un pesticide donné et plus de 0,5 µg/l de l'ensemble des pesticides. Le taux des hydrocarbures polycycliques aromatiques doit être inférieur à 0,2 µg/l et celui des phénols à 10 µg/l. Il est donc particulièrement intéressant pour l'exploitant d'une usine de production de prévoir l'abattement d'un micropolluant le long de la chaîne de traitement et en particulier dans l'unité d'oxydation à l'ozone.

En utilisant, pour établir les bilans massiques sur l'ozone, les résultats obtenus dans la 1^{re} partie, nous allons définir les éléments nécessaires à la conception d'un modèle de simulation, comparer les résultats de la modélisation à ceux obtenus sur pilote pour un pesticide, le parathion, et montrer l'influence de quelques paramètres sur la dégradation d'un micropolluant, notamment la valeur du taux spécifique de consommation de l'oxydant w .

2 – PARAMÈTRES NÉCESSAIRES À LA MODÉLISATION DE L'ÉLIMINATION D'UN MICROPOLLUANT

Une colonne d'ozonation à bulles est un réacteur gaz liquide dans lequel l'élimination des micropolluants organiques dépend de la concentration des espèces oxydantes en solution. Pour l'ozone, il y a un transfert gaz liquide avec réactions chimiques à l'intérieur de la phase liquide.

Pour modéliser ce type de réacteurs, il faut connaître les réactions mises en jeu et leur cinétique, les équations de transfert et l'hydrodynamique du réacteur.

2.1 Cinétique de l'élimination d'un polluant organique

Dans un réacteur d'ozonation, un polluant organique est éliminé soit par action directe de l'ozone avec une constante de vitesse k_D , soit par une action indirecte due à la production de radicaux OH° avec une constante de vitesse k_{ID} .

En faisant, d'après la bibliographie (LANGLAIS *et al.*, 1991 ; DORE, 1989), l'hypothèse raisonnable que les deux réactions ont des cinétiques globales du 2^e ordre, on peut écrire pour un composé organique quelconque :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_D [O_3]_L [P] + k_{ID} [OH^\circ] [P]$$

Comme nous l'avons montré dans la partie I et également d'après GLAZE et KANG (1989), la production de radicaux OH° est fonction de la concentration en ozone,

$$[OH^\circ] = k' [O_3]_L$$

k' étant une fonction complexe faisant intervenir les caractéristiques de l'eau à traiter (pH, matières organiques, alcalinité) et la quantité d'eau oxygénée formée ou ajoutée.

Il est donc possible d'écrire :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k_G [O_3]_L [P] \quad \text{avec } k_G = k_D + k_{ID} k'$$

La valeur de k_G variera selon le micropolluant (k_D et k_{ID}) et selon la composition de l'eau et la quantité d'initiateurs (H_2O_2) rajoutés (k').

2.2 Application de la cinétique aux réacteurs idéaux

En assimilant le réacteur à bulles à un réacteur à une phase liquide dont le volume réel $V = (1 - \epsilon) V_0$ (V_0 : volume du réacteur ; ϵ : pourcentage du volume occupé par la phase gazeuse) et en considérant que l'ozone et les radicaux OH° ont des vitesses de réaction d'ordre deux ($r = k_{ID} [OH^\circ] [P]$ ou $r = k_D [O_3] [P]$), LEVENSPIEL (1972) rapporte les équations suivantes :

– Pour un réacteur parfaitement agité (RPA) dont la caractéristique est une concentration uniforme pour tout le réacteur égale à la concentration de sortie, l'élimination d'un micropolluant s'écrit :

$$\frac{[P]}{[Po]} = \frac{1}{1 + k_G [O_3]_L \tau} \quad \text{avec } \tau = \frac{V}{Q_L}$$

– Pour un réacteur piston, les concentrations varient tout au long du cheminement de la phase liquide. Pour effectuer le calcul, nous avons utilisé le concept qu'un réacteur piston est modélisé par un grand nombre de RPA en série. Le réacteur a donc été divisé en petits éléments de volume ΔV et de hauteur $\Delta h = 0,01$ m. Pour chaque élément, on considère les concentrations en espèces réactives constantes. Le modèle calcule ainsi l'avancement de la réaction de dégradation du micropolluant le long du réacteur piston.

2.3 Le transfert de l'ozone

Sur le petit élément de volume ΔV du réacteur, en faisant l'hypothèse que la concentration de l'ozone dans la phase gazeuse reste constante, la quantité d'ozone transféré s'écrit :

$$O_{3,T} = k_L \cdot a \cdot \Delta V ([O_3]^* - [O_3]_L)$$

k_L étant le coefficient de transfert de film (m/s)

a l'aire d'échange volumique (m^2/m^3)

$[O_3]^*$ la concentration de l'ozone à l'interface (mole/ m^3 ou g/ m^3)

$[O_3]_L$ la concentration de l'ozone en phase liquide (mole/ m^3 ou g/ m^3)

Dans cette équation, on considère que l'ozone étant un gaz peu soluble, toute la résistance au transfert de masse se trouve dans le film liquide. $[O_3]^*$ sera relié à la pression partielle et donc à la concentration de l'ozone en phase gazeuse $[O_3]_G$ (mole/ m^3) par la relation de Henry.

Pression partielle d'ozone en phase gazeuse = He $[O_3]^*$.

La constante de Henry He peut être calculée par de nombreuses relations semi-empiriques qui prennent en compte soit la température, soit la température et le pH (PERRY, 1984 ; OUDERNI *et al.*, 1987 ; ROTH et SULLIVAN, 1981 ; LANGLAIS *et al.*, 1991).

Les calculs présentés utilisent cette dernière relation :

$$\log He = 22,3 - 4030/T \quad \text{He étant exprimé en atm/fraction molaire}$$

2.4 Le calcul de $k_L a$

Le $k_L a$ est *a priori* un paramètre qui va dépendre des conditions de l'exploitation (débits, taux de traitement...) mais également des paramètres propres du contacteur (homogénéité, vieillissement des poreux...).

En faisant des mesures de l'ozone dans l'eau et dans l'air, à la sortie d'un contacteur, il est toujours possible d'évaluer expérimentalement une valeur moyenne de $k_L a$.

Dans un programme de simulation, il sera possible :

- soit d'utiliser les formules générales établies par AKITA et YOSHIDA (1974) pour les colonnes à bulles ;
- soit d'utiliser, comme le fait notre programme, des relations simplifiées qui ne prennent en compte que la vitesse superficielle du gaz U_{SG} . La formulation générale est :

$$k_L a = \alpha U_{SG}^\beta \quad k_L a \text{ en } \text{min}^{-1} \text{ et } U_{SG} \text{ en } \text{m} \cdot \text{h}^{-1}$$

avec $\alpha = 0,06$ et $\beta = 0,6$ pour un réacteur pilote (LAPLANCHE *et al.*, 1991)

ou $\alpha = 0,013$ et $\beta = 0,95$ pour une cuve industrielle à $t = 12^\circ\text{C}$

$\alpha = 0,0135$ et $\beta = 0,82$ pour une cuve industrielle à $t = 5^\circ\text{C}$

(ROUSTAN *et al.*, 1977)

2.5 Bilans massiques sur l'oxydant

Avant d'écrire les équations de bilan sur l'air et sur l'eau, il faut rappeler les hypothèses de travail :

- Quel que soit le type d'écoulement de la phase aqueuse, l'air ozoné s'écoule en flux piston.
- Le transfert de l'ozone est en régime permanent à température constante et le $k_L a$ est pris constant le long de la colonne.
- Pour une unité de volume ΔV correspondant à une hauteur Δh , les concentrations en ozone dans l'eau et dans l'air sont homogènes et égales à la concentration de sortie.
- Il n'y a pas de gradient de concentration radial dans la colonne : elles sont homogènes dans un plan à une hauteur donnée du réacteur.
- Il n'y a pas d'accélération de transfert de masse due aux réactions chimiques de l'ozone (Nombre de Hatta $< 0,3$).
- Les équations sont établies pour des flux à contre-courant.

Pour l'air, le bilan massique entre les cotes h et $h + \Delta h$ s'écrit :

$$Q_G [O_3]_{G,h+\Delta h} = Q_G [O_3]_{G,h} + k_L a \Delta V ([O_3]_h^* - [O_3]_{L,h})$$

et pour l'eau

$$Q_L [O_3]_{L,h+\Delta h} = Q_L [O_3]_{L,h} + k_L a \Delta V ([O_3]_h^* - [O_3]_{L,h}) - [O_3]_{L,h} (w + k_D[P]) \Delta V$$

2.6 Principe du calcul et organigramme

Si on appelle la cote 0 le haut du réacteur (entrée de l'eau) et la cote H le bas du réacteur (entrée de l'air ozoné), le calcul est initié par une valeur arbitraire de $[O_3]_{G,0}$. Après une première boucle, on compare la valeur calculée $[O_3]_{G,H}$ à la valeur réelle et on opère par dichotomie.

L'organigramme du calcul est donné par la figure 1.

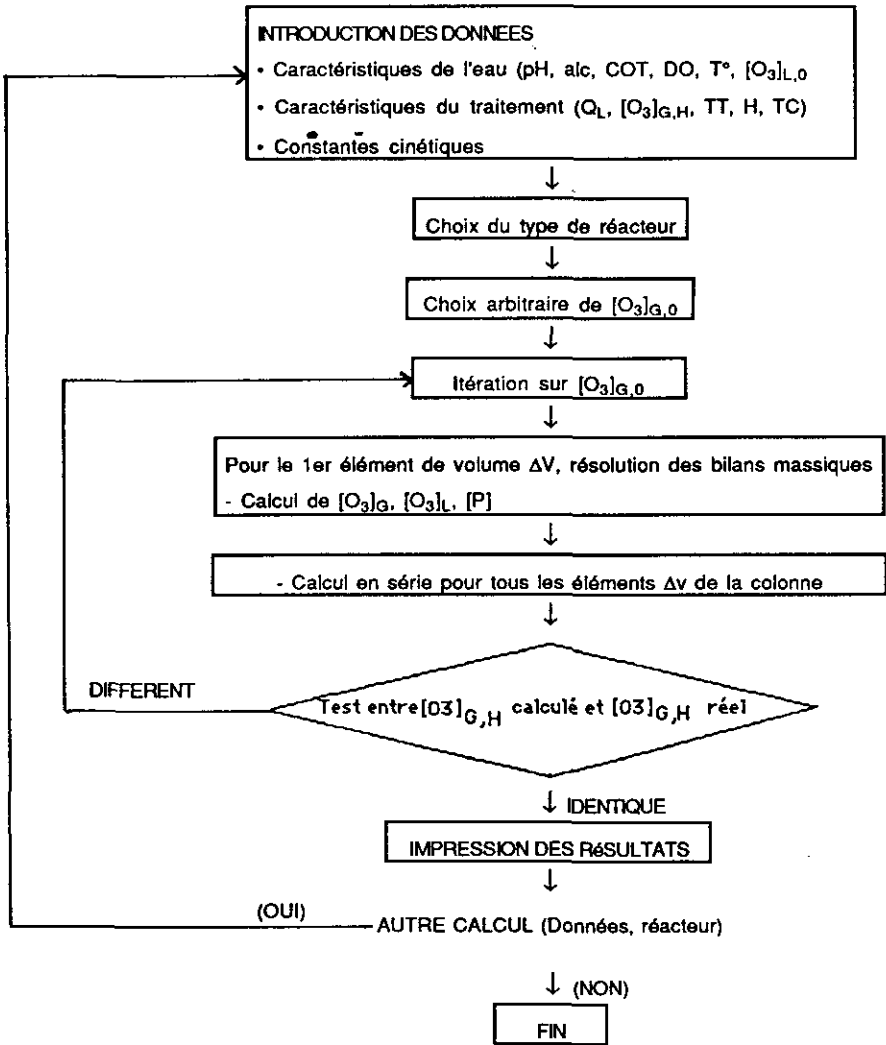


Figure 1 Organigramme général.
General program flowchart.

Tableau 1 Résultats expérimentaux (LAPLANCHE et al., 1974).

Table 1 Experiment results (LAPLANCHE et al., 1974).

Expérience	T.T. parathion résiduel	1 mg/l				2 mg/l				3 mg/l				4 mg/l *				5 mg/l			
		G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄
I	%	96	90	51	36	92	75	8	6	80	50	3	0	13	20	0	0	12,5	8	0	0
II	%	91	78,5	21	13,5	83,5	62	6	0	70	36,5	0	0	12,5	12	0	0	28	0	0	0
III	%	98	95	40	30	90,5	72,5	40	10	77	39	3	0	28	11,5	1	0	28,5	8,5	0	0
IV	%	97	80	13	10	83	55	3,5	3,5	71	13	2	1	3	3	0	0	15	2,5	0	0

Expériences	I	pH = 8,2 ;	TC = 360 s ;	[O ₃] _{6,0} = 12 g/Nm ³
	II	pH = 8,2 ;	TC = 720 s ;	[O ₃] _{6,0} = 12 g/Nm ³
	III	pH = 6,7 ;	TC = 360 s ;	[O ₃] _{6,0} = 12 g/Nm ³
	IV	pH = 6,7 ;	TC = 720 s ;	[O ₃] _{6,0} = 12 g/Nm ³

3 – VALIDATION DU PROGRAMME DE SIMULATION

Afin de montrer la validité du modèle, nous allons comparer les valeurs calculées avec celles obtenues expérimentalement sur une tour d'ozonation pilote de 4 m de haut et de 0,15 m de diamètre.

Le micropolluant dégradé est du parathion dont la constante d'action directe est $k_D = 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (LAPLANCHE *et al.*, 1976). L'eau est dopée avec du parathion avec une concentration $[Po] = 70$ à $80 \text{ } \mu\text{g/l}$ et les autres caractéristiques sont $T = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\text{COT} = 3,5 \text{ mg/l}$, absorbance à $254 \text{ nm} = 0,05$ et alcalinité = 60 mg/l (exprimée en CaCO_3). Les paramètres expérimentaux sont le temps de contact (360 et 720 s), le pH de l'eau (6,7 et 8,2) et le taux de traitement (1 à 5 g d'ozone/ m^3 d'eau).

Le parathion résiduel a été mesuré au quart (point G_1), à la moitié (point G_2), au trois quart (point G_3) et à la sortie de l'eau de la colonne (point G_4).

L'ensemble des résultats expérimentaux est donné dans le tableau 1 (d'après LAPLANCHE *et al.*, 1974).

Sur cette colonne pilote, le kLa a été déterminé expérimentalement par LAPLANCHE *et al.* (1991) :

$$k_L a = 0,06 U_{SG}^{0,61}$$

Au niveau du comportement hydraulique, ce réacteur réel ne correspond pas directement à un réacteur piston. En effectuant des traçages, LE SAUZE *et al.* (1992) ont montré que J , nombre de RPA en série modélisant ce réacteur, est compris entre 6 et 15 selon les conditions de débit d'air et d'eau.

Tableau 2 Valeurs de J en sortie de la colonne (LE SAUZE *et al.*, 1992).

Table 2 Experimental values of J .

Qeau l/h	Qair l/h	212	150	72	0
1 397 (TC = 193 s)		J = 14	J = 14	J = 15	J = 27
904 (TC = 299 s)		J = 13	J = 14	J = 15	J = 17
327 (TC = 588 s)		J = 6	J = 7	J = 8	J = 21

3.1 Approche de la valeur de la constante k_G

Nous avons testé notre modèle de simulation avec plusieurs valeurs arbitraires de la constante globale k_G . Pour les valeurs de 300, 500 et 1 000 $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la comparaison entre courbes calculées et simulées est donnée par les figures 2 et 3.

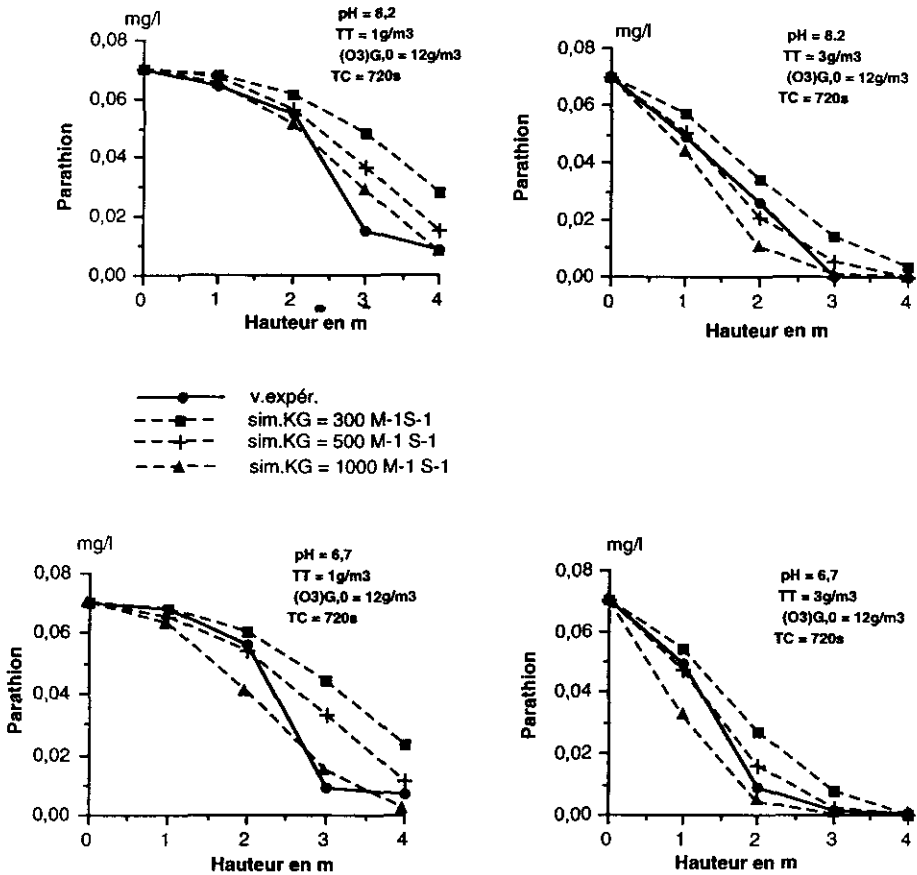


Figure 2 Influence du k_G sur l'élimination du parathion.
 Comparaison entre les valeurs simulées et les valeurs mesurées.
*Parathion removal ; influence of global kinetic rate constant k_G .
 Comparison between experimental et simulated data.*

La visualisation de ces résultats permet de donner les conclusions suivantes :

– La valeur de la constante k_G est évidemment primordiale pour simuler la dégradation du pesticide. Dans le cas du parathion et de l'eau de Rennes, on obtient une assez bonne corrélation pour $k_G \# 500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

– L'adéquation est correcte pour les points G_1 , G_2 et G_4 (ce dernier constitue la valeur la plus importante à retenir) mais la valeur expérimentale du point G_3 s'écarte beaucoup de la courbe calculée. Ce phénomène est imputable au fait que la dispersion dans le réacteur n'est pas homogène. La zone basse du réacteur qui correspond à l'arrivée de l'air ozoné a un comportement proche d'un réacteur parfaitement agité (LE SAUZE *et al.*, 1992). Ceci explique le décrochage de la courbe expérimentale au niveau du point G_3 et la quasi égalité des valeurs pour G_3 et G_4 . Pour une simulation beaucoup plus fine, il faudra donc tenir compte de l'hydrodynamique du réacteur.

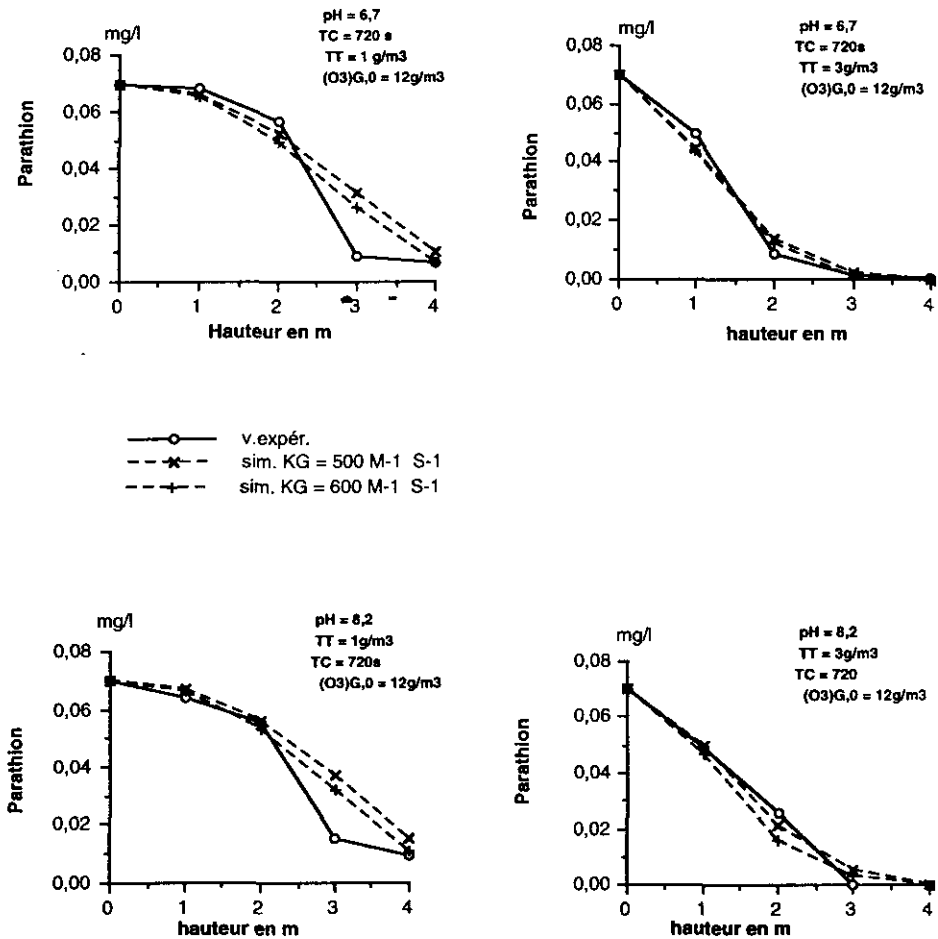


Figure 3 Elimination du parathion ; influence de l'hydrodynamique du réacteur. Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées.

Parathion removal ; influence of the hydrodynamic of the reactor. Comparison between experimental et simulated data.

— Les valeurs respectives de k_D et k_G étant 70 et $\approx 500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, il est aisé de conclure que l'élimination du parathion est essentiellement due au mécanisme radicalaire. Ceci sera vrai pour la grande majorité des pesticides pour lesquels les constantes k_D sont toujours faibles (HAAG et YAO, 1992).

La méthode ne permet pas d'accéder à une valeur précise de k_G car des simulations effectuées avec les valeurs 500 ou $600 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ne permettent pas de trancher (fig. 3). Toutefois, ces courbes montrent la bonne concordance entre les valeurs mesurées et calculées quels que soient le pH et le taux de traitement. Au niveau de l'influence de la réaction radicalaire, il sera donc judicieux de travailler avec les vraies valeurs de k_D et une relation empirique de calcul de k' sur laquelle portent nos travaux actuels.

3.2 Influence des différents paramètres

L'utilisation du programme de simulation permet de voir l'influence de quelques paramètres de l'ozonation. Nous avons retenu w qui influe sur les concentrations en ozone dissous, k_G qui représente les réactions chimiques et $k_G \tau$, nombre de Damköhler qui montre l'influence du couple « réaction-temps de contact » pour une réaction de pseudo 1^{er} ordre ($[O_3]_L = \text{constante}$).

La figure 4 est un abaque montrant la dégradation d'un micropolluant le long d'une colonne en fonction de k_G dans des conditions moyennes standards (TC = 360 s ; TT = 1 g/m³ ; $[O_3]_{G,0} = 18 \text{ g/m}^3$; $k_{La} = 0,16 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; pH = 7,5 ; COT = 2 mg/l ; Absorbance à 254 nm = 0,12 ; Alcalinité = 150 mg/l en CaCO₃ et T° = 20°C).

La figure 5 est un abaque donnant l'influence de w en fonction du couple $k_G \tau$ pour un taux de traitement de 1 g/m³.

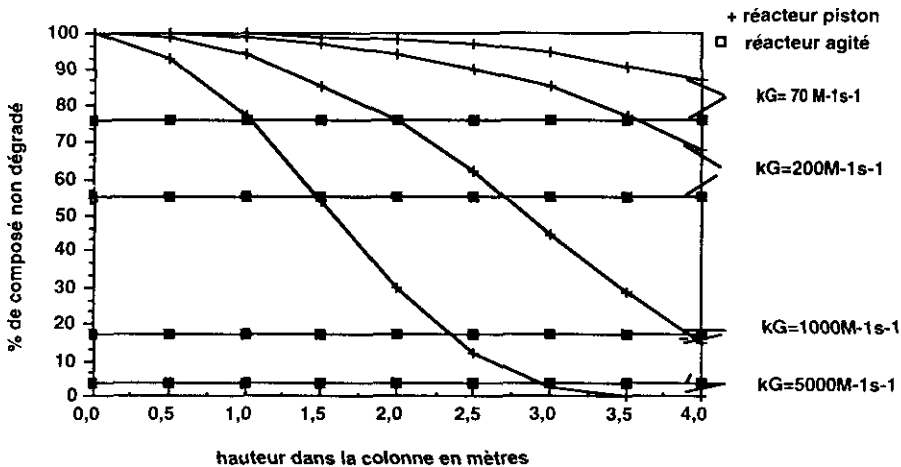


Figure 4 Elimination d'un micropolluant. Influence de la constante cinétique globale k_G et comparaison des réacteurs idéaux.

Micropollutant removal along an ideal reactor. Influence of the global kinetic rate constant k_G .

a) Influence de la constante cinétique globale k_G

Si on regarde les valeurs de k_G ($M^{-1} \text{ s}^{-1}$), on peut noter qu'une dégradation convenable du micropolluant ne sera obtenue que pour $k_G > 1\,000$ et une dégradation quasi totale pour $k_G \approx 5\,000$. Cela veut dire que pour beaucoup de micropolluants tels que les pesticides (k_D du parathion = $70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, LAPLANCHE *et al.*, 1976 ; k_D de l'atrazine = $13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, YAO et HAAG, 1992), l'élimination se fera presque exclusivement par un mécanisme radicalaire. Dans ce cas, la valeur de k_{ID} k' devra donc être, elle aussi, au moins de l'ordre de 10^3 . Pour $k_{ID} = 3.10^9$ (valeur moyenne pour un grand nombre de micropolluants), la valeur correspondante de k' devra donc être de l'ordre de $3,3 \cdot 10^{-7}$ et les concentrations respectives en OH° seront $3,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ si $[O_3] = 10^{-5} \text{ mol/l}$ ou $[OH^\circ] = 1,65 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ si $[O_3] = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

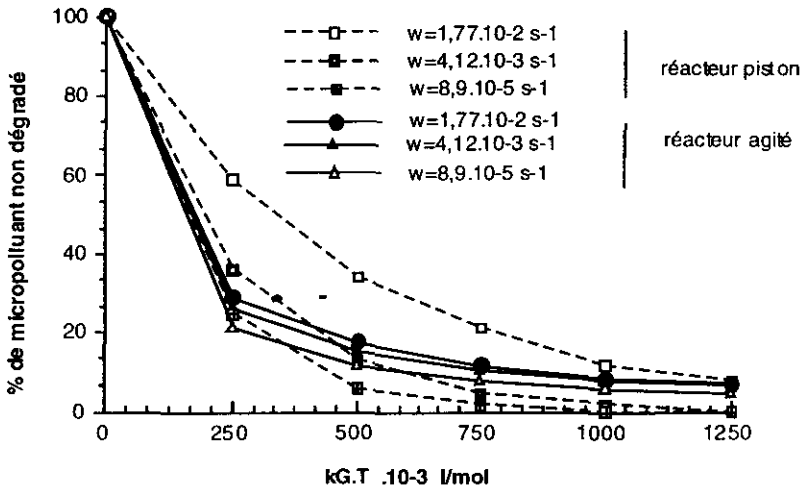


Figure 5 Elimination d'un micropolluant. Influence du nombre de Damköhler $k_G \tau$ et du taux spécifique de consommation de l'ozone w .

Micropollutant removal along an ideal reactor. Influence of Damköhler number $k_G \tau$ et du taux spécifique de consommation de l'ozone w .

En régime permanent, l'équation de bilan sur l'oxydant est satisfaite. Pour un RPA, l'équilibre est atteint sur la totalité du réacteur alors que pour un RP, l'équilibre est réalisé pour chaque petit élément de volume ΔV . Cela correspond à une courbe d'ozone dissous d'allure exponentielle dont l'aire totale sous la courbe est inférieure à celle observée dans le cas du RPA. Globalement, cela modifie les règles classiques de comparaison des RPA et RP car la quantité totale d'oxydant mise en jeu est plus importante dans le RPA que dans le piston. Par exemple, dans les conditions simulées (Figure 4), le point d'isorendement est obtenu pour un taux de transformation de 82 %. Pour des taux de transformation plus faibles, le RPA est plus performant alors que pour des taux plus importants, on revient à la prépondérance du RP.

b) Influence du produit $k_G \tau$ et de w

Il est encore plus intéressant pour chaque taux de traitement de voir l'influence du nombre de Damköhler, $k_G \tau$ en l.mol^{-1} , couplée à la qualité de l'eau à traiter qui est représentée par la valeur de w .

La figure 5 visualise les résultats pour un taux de traitement de 1 g/m^3 et pour trois valeurs de w qui couvrent la gamme des points expérimentaux de la partie 1.

Sans parler de la production des radicaux libres qui jouera à la fois sur la valeur de k_G par l'intermédiaire de k' et sur la valeur de $[\text{O}_3]$, il est possible de faire les commentaires suivants :

– L'effet de w sur l'élimination du micropolluant n'aura un rôle significatif que lorsque l'hydrodynamique du réacteur se rapprochera d'un flux piston et que le taux de transformation sera inférieur à 80 %.

– Avec un réacteur parfaitement agité, il sera très difficile d'éliminer plus de 90 à 95 % du composé organique. Ceci veut dire que pour un pesticide qui entre à une concentration supérieure à 2 µg/litre dans le réacteur d'ozonation, si celui-ci est assimilable à un RPA, la concentration de sortie dépassera la norme limite imposée par la réglementation européenne (0,1 µg/litre).

– Enfin, il faudra éviter les conclusions hâtives en ce qui concerne l'élimination d'un micropolluant pour un taux de traitement donné lors du couplage H_2O_2/O_3 , car la plupart du temps, le fait d'augmenter la teneur en radicaux et donc la valeur de k' aura pour conséquence une diminution rapide de la concentration en ozone. Le résultat final sera donc une conjugaison de ces deux phénomènes.

CONCLUSION

Cette première approche basée sur les réacteurs idéaux montre qu'il est possible de simuler l'élimination d'un micropolluant sur les tours d'ozonation à bulles. Les expériences effectuées sur le parathion prouvent que l'utilisation d'un tel programme permet ensuite de calculer directement l'effet du changement d'un paramètre (dose d'oxydant, temps de contact, qualité de l'eau...). Pour être plus performant, il faudra également prendre en compte de nouveaux paramètres qui ont été approximés dans cette approche.

En premier lieu, il faut établir une relation empirique qui permette de relier la concentration en radicaux libres $[OH^\circ]$ aux différentes concentrations en oxydants (O_3 , H_2O_2) et à la qualité de l'eau. Une telle relation, même approchée, permettra de simuler le comportement de n'importe quel micropolluant à condition de connaître les constantes k_D et k_{ID} .

Dans un autre domaine, il est important de mieux cerner le comportement hydrodynamique du réacteur. En se basant sur les courbes de distribution de temps de séjour, LE SAUZE *et al.* (1992) ont montré qu'il était possible pour une installation pilote de distinguer 3 zones (arrivée de l'eau, arrivée de l'air et partie médiane), chacune étant caractérisée par J RPA en série. Sur des cuves industrielles, ROUSTAN *et al.* (1993) propose une simulation comportant 2 types d'écoulement en série, l'un étant piston pour les zones non ozonées, l'autre modélisé par J RPA en série pour les zones ozonées. Nous envisageons la possibilité d'introduire ces différents modèles hydrauliques dans le programme présenté.

Enfin, chaque unité d'ozonation sera caractérisée par une relation donnant un $k_L a$ moyen qui lui sera propre. Si le programme de simulation peut proposer des formules empiriques de calcul du $k_L a$, pour simuler le transfert d'une manière fine, il faudra laisser à l'utilisateur la possibilité d'introduire ses propres données.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AKITA K., YOSHIDA F., 1974. « Bubble size, interfacial area and liquid mass transfer coefficients in bubble columns ». *Indus. Eng. Chem. Proc. Dev.*, 13, (1), 84.
- DORE M., 1989. « Chimie des oxydants et traitement des eaux ». Technique & Documentation, Lavoisier (PARIS).
- GLAZE W.H., KANG J.W., 1989. « Evaluation of the ozone. Hydrogen peroxide process using tetrachloroethylene as a model compound ». 9th Ozone World Congress, New-York, 1, 596.
- LANGLAIS B., RECKOW D., BRINK D., 1991. « Ozone in water treatment. Application and Engineering ». Lewis Publishers.
- LAPLANCHE A., MARTIN G., RICHARD Y., 1974. « Ozonation d'une eau polluée par du parathion ». *TSM L'eau*, 7, 407.
- LAPLANCHE A., MARTIN G., RICHARD Y., 1976. « Etude de la cinétique de l'ozonation des pesticides organo-phosphorés - Exemple du Parathion ». *TSM L'eau*, 4, 169.
- LAPLANCHE A., LE SAUZE N., MARTIN G., LANGLAIS B., 1991. « Simulation of ozone transfer in water. Comparison with a pilot unit ». *Ozone Sci. Eng.*, 13 (5) 535.
- LE SAUZE N., LAPLANCHE A., MARTIN N., MARTIN G., 1993. « Modelling of ozone transfer in a bubble column ». *Wat. Res.*, 27, (6), 1071.
- LE SAUZE N., LAPLANCHE A., ORTA DE VELASQUEZ M.T., MARTIN N., LANGLAIS B., MARTIN G., 1992. « The residence time distribution of the liquid phase in a bubble column and its effect on the ozone transfer ». *Ozone Sci. Eng.*, 14, (3), 245.
- LEVENSPIEL O., 1972. « Chemical reaction engineering ». John Wiley and sons, New York.
- OUDEIRNI A., MORA J., BES R., 1987. « Ozone absorption in water, mass transfer and solubility ». *Ozone Sci. Eng.*, 9, (4), 391.
- PERRY R., 1984. « Chemical Engineering Handbook ». 6ème Edition, Mac Graw Hill.
- ROTH J., SULLIVAN D., 1981. « Solubility of ozone in water ». *Indus. Eng. Chem. Fund.*, 20, 137.
- ROUSTAN M., LINE A., DUGUET J.P., MALLEVIALLE J., WABLE U., 1993. « Modelling Hydraulics of ozone contactors ». *Ozone Sci. Eng.*, 15, (3), 213.
- ROUSTAN M., DUGUET J.P., MALLEVIALLE J., 1977. « Mass balance analysis of ozone in conventionnal bubble contactors ». *Ozone Sci. Eng.*, 9, (3), 289.
- YAO C.C.D., HAAG W.R., 1982. « Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants ». *Envir. Sci. Technol.*, 26, (5), 1005.