

---

Revue des sciences de l'eau

Effets des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone dans l'eau

M. L. Sens, N. Le Sauze, A. Laplanche et B. Langlais

---

Volume 3, numéro 3, 1990

URI : [id.erudit.org/iderudit/705078ar](https://doi.org/10.7202/705078ar)  
<https://doi.org/10.7202/705078ar>

[Aller au sommaire du numéro](#)

---

Éditeur(s)

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

ISSN 0992-7158 (imprimé)  
1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

---

Citer cet article

Sens, M. L., Le Sauze, N., Laplanche, A. & Langlais, B. (1990). Effets des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone dans l'eau. *Revue des sciences de l'eau*, 3(3), 325–341. <https://doi.org/10.7202/705078ar>

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1990

Résumé de l'article

L'influence des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone est étudiée. Les expériences mettent en oeuvre les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  à des concentrations identiques à celles habituellement rencontrées dans le domaine des eaux potables. Un plan d'expérience simple qui permet d'attribuer ou non une influence à chaque espèce minérale et de voir l'interaction éventuelle avec le pH est utilisé. Les manipulations sont réalisées sur un pilote de laboratoire conçu pour éliminer toutes traces de matières organiques.

L'étude fait apparaître que seuls les carbonates et les bicarbonates ont une influence notable sur cette décomposition et que le pH interfère en jouant sur l'équilibre carbonates-bicarbonates. Ceci permet de vérifier l'équation théorique établie par YURTERI et GUROL (1988) en l'absence de matières organiques. L'ordre apparent de la réaction varie entre 1 et 2 : ordre 2 pour les teneurs en bicarbonates faibles ( $30 \text{ mg.l}^{-1}$ ) et ordre 1 pour une teneur forte ( $300 \text{ mg.l}^{-1}$ ) lorsque le pH basique déplace l'équilibre vers les carbonates. Pour  $300 \text{ mg.l}^{-1}$  et des pH neutres l'ordre de la réaction oscille entre 1,5 et 2. Pour un ordre 1, on peut calculer la constante d'initiation de la décomposition de l'oxydant par l'ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  ( $k = 80 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

---

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne. [<https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-d-utilisation/>]

---

**é**rudit

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. [www.erudit.org](http://www.erudit.org)

## Effets des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone dans l'eau

Effects of anionic mineral species  
on the decomposition of ozone in water

M.L. SENS<sup>1</sup>, N. LE SAUZE<sup>1</sup>, A. LAPLANCHE<sup>1</sup>, B. LANGLAIS<sup>2</sup>

### RÉSUMÉ

L'influence des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone est étudiée. Les expériences mettent en œuvre les anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  à des concentrations identiques à celles habituellement rencontrées dans le domaine des eaux potables. Un plan d'expérience simple qui permet d'attribuer ou non une influence à chaque espèce minérale et de voir l'interaction éventuelle avec le pH est utilisé. Les manipulations sont réalisées sur un pilote de laboratoire conçu pour éliminer toutes traces de matières organiques.

L'étude fait apparaître que seuls les carbonates et les bicarbonates ont une influence notable sur cette décomposition et que le pH interfère en jouant sur l'équilibre carbonates-bicarbonates. Ceci permet de vérifier l'équation théorique établie par YURTERI et GÜROL (1988) en l'absence de matières organiques. L'ordre apparent de la réaction varie entre 1 et 2 : ordre 2 pour les teneurs en bicarbonates faibles (30  $\text{mg.l}^{-1}$ ) et ordre 1 pour une teneur forte (300  $\text{mg.l}^{-1}$ ) lorsque le pH basique déplace l'équilibre vers les carbonates. Pour 300  $\text{mg.l}^{-1}$  et des pH neutres l'ordre de la réaction oscille entre 1,5 et 2. Pour un ordre 1, on peut calculer la constante d'initiation de la décomposition de l'oxydant par l'ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  ( $k = 80 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

**Mots clés :** Ozone, eau potable, plan d'expérience, cinétique de réaction, carbonates et bicarbonates.

### SUMMARY

The influence of anionic mineral species on the decomposition of ozone in water was studied. The experiments involved the anions  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  at concentrations identical to those usually found in drinking water. The manipulations were carried out with a simple experi-

1. Laboratoire de Chimie des nuisances et Génie de l'Environnement, Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes, Avenue du Général-Leclerc, 35700 Rennes Beaulieu, France.
2. Anjou Recherche, Chemin de la Digue, BP 76, 78600 Maisons Laffitte, France.

mental procedure which allowed to determine whether or not the mineral species had an influence on this decomposition and to observe thereof the effect of the pH. A laboratory pilot made of glass and teflon, in order to eliminate any traces of organic compounds, was used.

Results of this work prove that only the carbonates and bicarbonates have a notable influence on this decomposition and that the pH interferes by disrupting the bicarbonate-carbonate equilibrium. The theoretical equation established without organic compounds by YURTERI and GURUL (1988) is verified.

The order of the reaction varies from 1 to 2. The order is 1 when the amount of bicarbonates is weak (30 mg/l). The order is 2 in the case of a 300 mg.l<sup>-1</sup> concentration when the basic pH changes the equilibrium towards the carbonates. For 300 mg.l<sup>-1</sup> concentrations and a neutral pH, the order of the reaction reaches values from 1,5 to 2. In the case of an order 1, the constant rate of the oxidant decomposition by hydroxyle ion OH<sup>-</sup> is calculated. Its value is 80 l.mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

**Key words :** *Ozone, drinking water, experimental procedure, reaction kinetics, carbonates and bicarbonates.*

## 1 - INTRODUCTION

La connaissance de la quantité d'ozone dissous dans l'eau est le paramètre qui sert à dimensionner et à faire fonctionner une installation d'ozonation.

En faisant un bilan massique sur un réacteur en régime permanent et en milieu ouvert, l'équation suivante peut être écrite

$$\text{ozone dissous à la sortie du réacteur} = \text{ozone transféré dans le réacteur} \\ - (\text{ozone consommé} + \text{ozone décomposé})$$

L'ozone consommé de manière directe est surtout imputable aux réactions de l'oxydant sur les matières organiques ou inorganiques oxydables contenues dans l'eau.

De nombreuses études ont eu pour but de connaître le mécanisme de décomposition de l'ozone. La plupart des travaux concluent que cette décomposition est une réaction en chaîne, initiée par les ions hydroxyles OH<sup>-</sup>, auto-accelérée, et limitée par les pièges à radicaux libres comme les ions carbonates et bicarbonates. L'ensemble des réactions peut être représenté par les schémas de la figure 1 (BÜHLER *et al.*, 1984).

La cinétique de cette décomposition a également fait l'objet de très nombreuses publications dont les résultats ne sont pas toujours en accord (tableau 1).

Quel que soit le pH des expériences, l'ordre de la réaction par rapport à l'ozone varie entre 1 et 2 avec des valeurs intermédiaires. Selon les auteurs, les différences sont expliquées par les méthodes de dosage (ALDER M.G. et HILL G.R., 1950), par le pH de la réaction (STUMM W., 1954 ; HEWES C.G., 1969 et 1971), et par les matières organiques présentes dans l'eau de départ (MINCHEW E.G. *et al.*, 1987). Aucun auteur n'a mis en cause la concentration en ozone dissous.

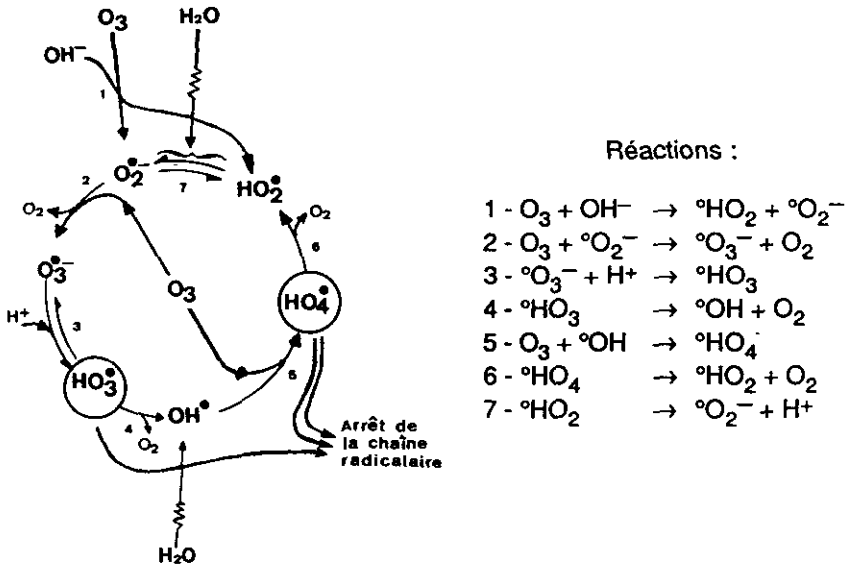


Figure 1 Schéma général de décomposition de l'ozone dans l'eau, d'après BÜHLER *et al.*, 1984.

General scheme of the ozone decomposition in water (BÜHLER *et al.*, 1984).

Tableau 1 Sommaire des résultats concernant la décomposition de l'ozone.

Table 1 Summary of works on ozone decomposition.

| pH       | Temp. (°C) | Ordre Reac. [O <sub>2</sub> ] | Milieu  | Références        |
|----------|------------|-------------------------------|---|-------------------|
| 2-4      | 0          | 2                             | -   | Rothmund (1913)   |
| 5,3-8    | 0          | 2                             | -   | Sennewalk (1933)  |
| 2-8      | 0          | 1-1,5                         | -   | Weiss (1935)      |
| 1-2,8    | 0-2,7      | 1                             | HClO <sub>4</sub> aq.   | Alder (1950)      |
| 7,6-10,4 | 0,2-19,8   | 1                             | H <sub>2</sub> O bidst. et tampon carb.   | Stumm (1954)      |
| 2-6,8    | 25         | 1,5                           | HClO <sub>4</sub> aq.   | Kilpatrick (1956) |
| -        | -          | 1,5                           | L'eau naturelle   | Rankas (1964)     |
| 10-13    | 25         | 1                             | H <sub>2</sub> O tridist. et NaOH   | Czapski (1968)    |
| 9,6-11,9 | -          | 1                             | -   | Rogozhkin (1970)  |
| 2-4      | 30-60      | 2                             | -   | Hewes (1969)      |
| 6        | 10-50      | 1,5-2                         | Tampon phosphate et NaOH  | Hewes (1969)      |
| 8        | 10-50      | 1                             | Tampon borate et NaOH   | Hewes (1969)      |
| 2,2-11   | 15-35      | 1,5                           | -   | Kuo (1978)        |
| 2-9,5    | 20         | 2                             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué, pH = 4 ; tampon phosphate, pH = 6-9 ; tampon borate, pH = 7-10 ; Force ionique = 0,1 et 1 |                   |

Récemment YURTERI C. et GUROL M.D. (1988) ont proposé une étude cinétique qui prend en compte l'ensemble des réactions mises en jeu.

Si on appelle  $S_i$  les composés contenus dans l'eau à ozoner et réagissant avec l'ozone ou les radicaux formés, l'ensemble des réactions est schématisé sur le tableau 2.

En faisant les hypothèses que  $^{\circ}\text{O}_2^-$  réagit beaucoup plus vite avec  $\text{O}_3$  qu'avec  $S_i$  et que toutes les réactions sont du premier ordre ( $S_i + \text{O}_3$ ;  $\text{OH}^- + \text{O}_3$ ;  $^{\circ}\text{O}_2^- + \text{O}_3$ ;  $^{\circ}\text{OH} + \text{O}_3$ ), la formulation de la disparition de l'ozone s'écrit :

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \sum (k_{di} + k_{bi}) [S_i] [\text{O}_3] + k_1 [\text{OH}^-] [\text{O}_3] + k_2 [^{\circ}\text{O}_2^-] [\text{O}_3] + k_3 [^{\circ}\text{OH}] [\text{O}_3] \quad (1)$$

Tableau 2 Mécanisme de la consommation d'ozone.

Table 2 *Mecanism of the ozone consumption.*

|  |   |
|--|---|
| $S_i + \text{O}_3 \begin{cases} \xrightarrow{k_{di}} \text{produits} \\ \xrightarrow{k_{bi}} ^{\circ}\text{OH} + \text{produits} \end{cases}$  | <p><math>S_i</math>: produits réactifs avec <math>\text{O}_3</math><br/>(organiques et inorganiques)</p> <p><math>i = 1 \text{ à } n</math></p> <p><math>k_{di}</math><br/><math>k_{bi}</math> } constantes d'oxydation directe<br/>(souvent <math>1 \text{ à } 10^5</math>)</p> <p style="text-align: center;"><b>Réaction directe</b></p> |
| $\text{O}_3 + \text{OH}^- \xrightarrow{k_1} ^{\circ}\text{O}_2^- + ^{\circ}\text{HO}_2$ <p style="text-align: center;">Décomposition initiée par les <math>\text{OH}^-</math></p> $^{\circ}\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + ^{\circ}\text{O}_2^-$ <p style="text-align: center;"><math>\text{pK} = 4,8</math></p> $\text{O}_3 + ^{\circ}\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_2} ^{\circ}\text{OH} + \text{OH}^- + 2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + ^{\circ}\text{OH} \xrightarrow{k_3} ^{\circ}\text{HO}_2 + \text{O}_2$ <p style="text-align: center;">Décomposition initiée par les radicaux libres</p> <p style="text-align: center;"><b>Cycle de décomposition de l'ozone</b></p> | <p><math>k_1 = 70 \pm 7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math></p> <p><math>k_2 = 1,6 \pm 0,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math></p> <p><math>k_3 = 3,04 \pm 0,25 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math></p>  |
| $S_i + ^{\circ}\text{OH} \begin{cases} \xrightarrow{k_{pj}} ^{\circ}\text{HO}_2 + \text{produits} \\ \xrightarrow{k_{sm}} \text{produits} \end{cases}$ <p><math>k_{pj}, k_{sm} = 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}</math></p> <p style="text-align: center;"><b>Réactions du Radical <math>^{\circ}\text{OH}</math></b></p>   | <p>Les substrats <math>S_i</math> sont dans ce cas des promoteurs de la réaction radicalaire symbolisés par <math>P_j</math></p> <p>Les substrats <math>S_i</math> sont dans ce cas des inhibiteurs de la réaction radicalaire symbolisés par <math>I_m</math></p>  |

En appliquant pour  $^{\circ}\text{OH}$  et  $^{\circ}\text{O}_2^-$  la théorie de l'état stationnaire : (réaction très rapide et  $d(\text{radical})/dt = 0$ ), on arrive à l'équation cinétique :

$$-\frac{1}{[\text{O}_3]} \cdot \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \sum (k_{di} + k_{bi}) [\text{S}_i] + 3k_1 [\text{OH}^-] + \psi \left[ \sum k_{pi} [\text{P}_i] + 2k_3 [\text{O}_3] \right] \quad (2)$$

avec

$$\psi = \frac{2k_1 [^{\circ}\text{OH}] + \sum k_{bi} [\text{S}_i]}{\sum k_{sm} \cdot [I_m]} \quad (3)$$

Au cours de l'ozonation la variation des concentrations  $[^{\circ}\text{OH}]$ ,  $[\text{S}_i]$  et  $[I_m]$  peut être négligée par rapport à la variation de  $[\text{O}_3]$  dissous. Le terme  $\psi$  peut donc être considéré comme constant et d'après l'équation (2), l'ordre de la réaction sera variable par rapport à l'ozone selon l'importance des différents termes.

Si l'eau ne contient pas de composés organiques,  $[\text{S}_i]$  et  $[\text{P}_i]$  sont nuls et l'équation simplifiée est :

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 3k_1 [\text{OH}^-] [\text{O}_3] \left( \frac{1 + \frac{4}{3} k_3 [\text{O}_3]}{\sum k_{sm} [I_m]} \right) \quad (4)$$

Notre travail expérimental va essayer de valider cette équation qui gère l'auto-décomposition de l'ozone en l'absence de composés organiques et de montrer l'influence des différents anions minéraux susceptibles de se trouver dans une eau à potabiliser. Pour que cette équation soit utilisable, il faudra s'assurer qu'il n'y a pas de composés organiques : (eau de départ, matériels). De plus, comme elle fait intervenir le pH, celui-ci devra être maîtrisé.

## 2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

Pour que les expériences réalisées soient les plus représentatives possible des conditions réelles, les concentrations en anions sont choisies aux extrémités des gammes habituellement rencontrées en eau potable.

Afin de minimiser le nombre de manipulations un plan d'expérience basé sur une suite de permutations circulaires (Méthodologie TAGUCHI, d'après CITROEN S.A. (1986) et VIVIER M. (1988) a été choisi. Pour trois pH, l'ensemble des concentrations étudiées et le plan d'expérience sont présentées dans le tableau 3.

Les produits utilisés sont tous des sels de sodium de qualité « Pour analyse ». Le pH est régulé à l'aide de solutions 0,01 N de soude et d'acide chlorhydrique et la régulation est assurée par un pHstat Tacussel utilisé en correction d'acidité car l'ozonation acidifie le milieu réactionnel. HCl a été choisi car les chlorures ne semblent pas avoir une action sur la décomposition de

l'ozone. Avant l'adjonction des sels, l'eau bidistillée utilisée est ozonée pendant une heure afin d'éliminer les dernières traces de composés organiques. L'ensemble de l'appareillage est schématisé sur la figure 2. Il est entièrement en verre et teflon.

L'ozone est produit par un ozoneur de laboratoire à partir d'oxygène et sa diffusion est assurée par un verre fritté. On laisse buller l'oxygène ozoné pendant 15 minutes puis après l'arrêt du flux gazeux, on mesure la concentration en ozone dissous en fonction du temps.

Le dosage de l'ozone dissous dans l'eau est réalisé selon un protocole dérivé de la méthode au Carmin d'Indigo (RICE, 1986) (fig. 2).

Une pompe péristaltique prélève l'échantillon à l'intérieur du réacteur ainsi que la solution tampon et le colorant. Après le mélange des réactifs et réaction, la lecture du colorant résiduel est effectuée au spectrophotomètre à 600 nm.

L'ensemble des expériences est effectuée à la température de 20 °C.

**Tableau 3** Plan d'expérience selon TAGUCHI.

**Table 3** *Experimental procedure according to TAGUCHI.*

| N° exp. | pH  | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/l) | BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup><br>(mg/l) | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>(mg/l) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/l) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup><br>(mg/l) | SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>(mg/l) |
|---------|-----|---|---|--|---|---|--|
| 1       |     | 30                                      | 2                                       | 10                                     | 20                                      | 3                                       | 2  |
| 2       | 6,5 | 30                                      | 2                                       | 10                                     | 200                                     | 10                                      | 10                                       |
| 3       | ou  | 30                                      | 10                                      | 50                                     | 20                                      | 3                                       | 10                                       |
| 4       | 7,5 | 30                                      | 10                                      | 50                                     | 200                                     | 10                                      | 2  |
| 5       | ou  | 300                                     | 2                                       | 50                                     | 20                                      | 10                                      | 2  |
| 6       | 8,5 | 300                                     | 2                                       | 50                                     | 200                                     | 3                                       | 10                                       |
| 7       |     | 300                                     | 10                                      | 10                                     | 20                                      | 10                                      | 10                                       |
| 8       |     | 300                                     | 10                                      | 10                                     | 200                                     | 3                                       |  |

Remarque : les anions ont été introduits sous la forme de leur sel de sodium.

### 3 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Pour chacune des 24 expériences nous avons tracé :  
- ozone dissous en fonction du temps

$$\text{Log} \frac{[\text{O}_3]_t}{[\text{O}_3]_{t=0}} \times 10^2 = f(t)$$

$$\frac{1}{[\text{O}_3]_t} - \frac{1}{[\text{O}_3]_{t=0}} \times 10^4 = f(t)$$

pour voir si la décomposition pouvait être assimilée globalement à une réaction du 1er ou du 2e ordre.

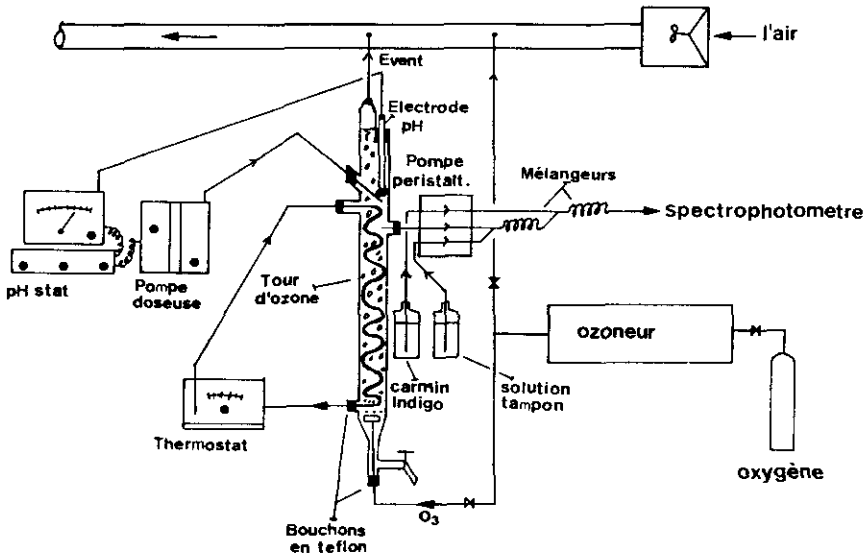


Figure 2 Schéma du montage expérimental.  
*Scheme of the experimental pilot plant.*

Quelques exemples de ces représentations sont donnés sur les figures 3, 4 et 5.

Pour la détermination de l'ordre apparent par rapport à l'ozone on écrit la cinétique sous la forme :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = K [O_3]^n$$

En passant sous la forme d'une différentielle finie et sous la forme logarithmique cette équation devient :

$$\frac{\text{Log } \Delta [O_3]}{\Delta t} = \text{Log } K + n \text{ Log } [O_3]$$

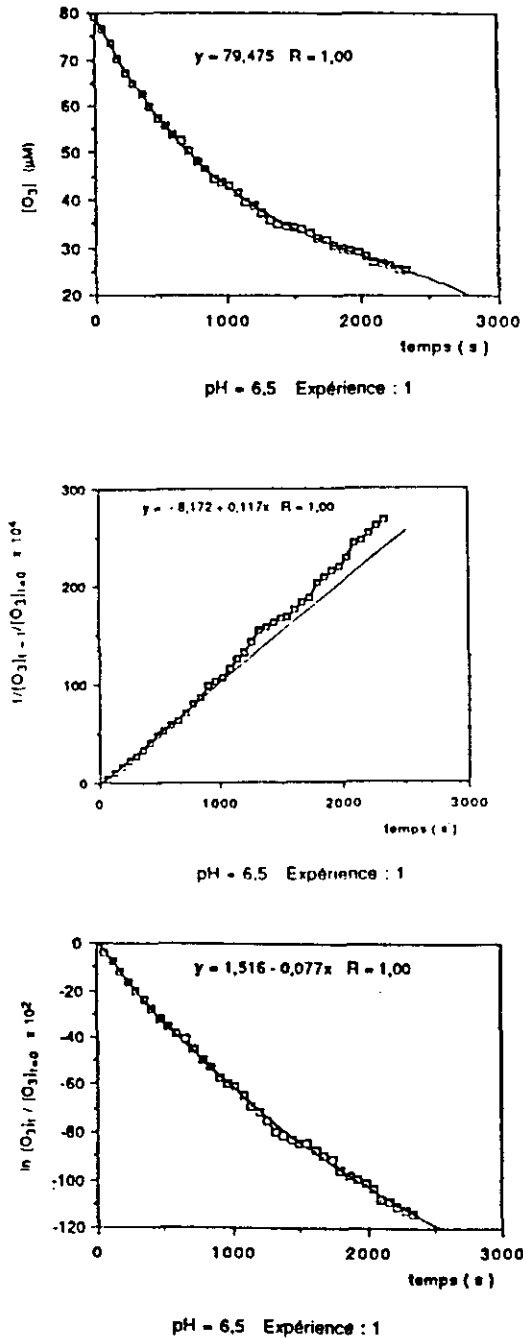
Entre deux points expérimentaux  $t_i$  et  $t_{i+1}$ , le calcul des éléments de cette expression est :

$$\Delta [O_3] = [O_3]_{t_i} - [O_3]_{t_{i+1}}$$

$$[O_3] = \frac{[O_3]_{t_i} + [O_3]_{t_{i+1}}}{2}$$

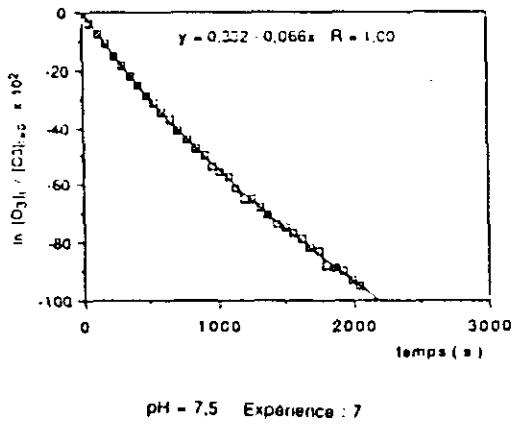
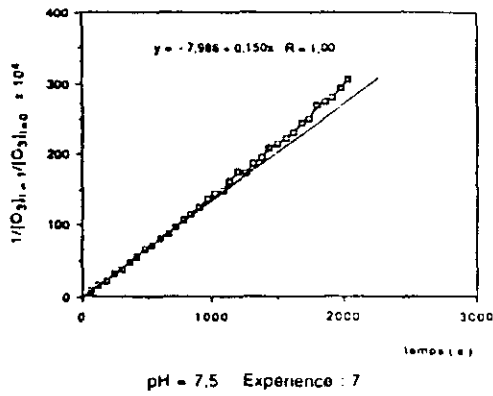
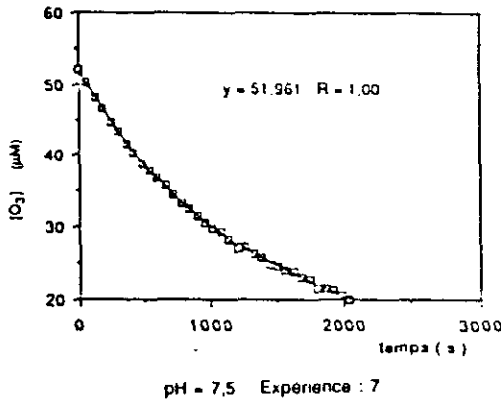
La pente de la droite obtenue est l'ordre apparent de la réaction, « n » (fig. 6).



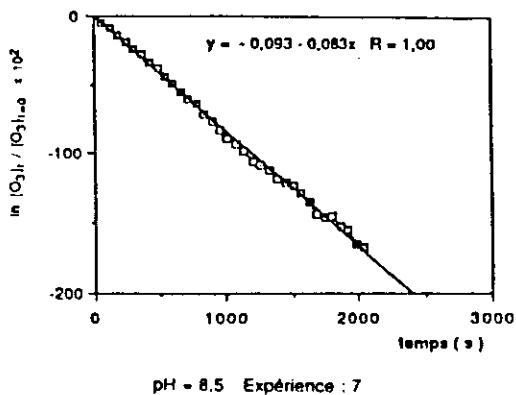
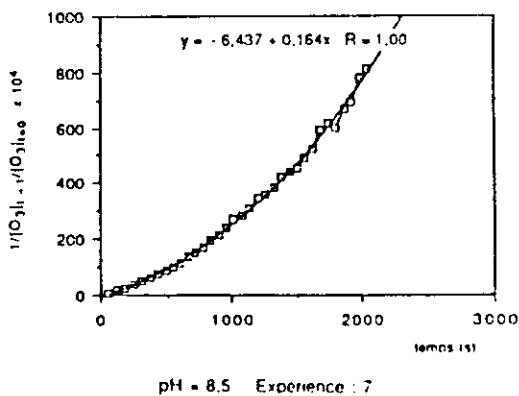
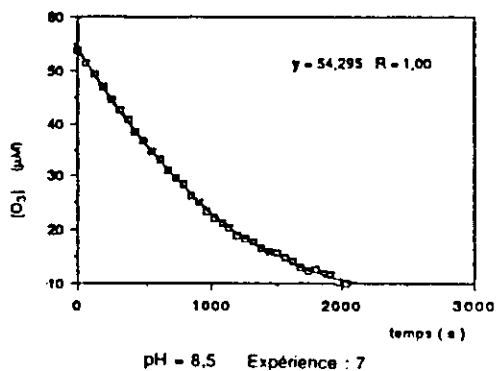


**Figure 3** Représentation graphique des points expérimentaux et vérification de l'ordre de la réaction.

*Graphs of experimental measures and verification of the order of the reaction.*



**Figure 4** Représentation graphique des points expérimentaux et vérification de l'ordre de la réaction.  
 Graphs of experimental measures and verification of the order of the reaction.



**Figure 5** Représentation graphique des points expérimentaux et vérification de l'ordre de la réaction.

*Graphs of experimental measures and verification of the order of the reaction.*

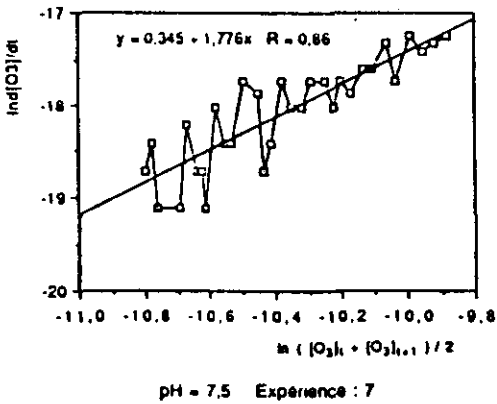
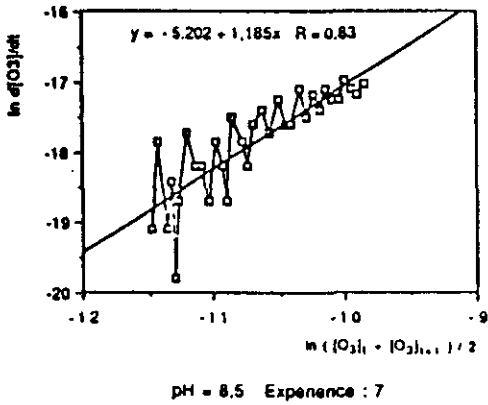
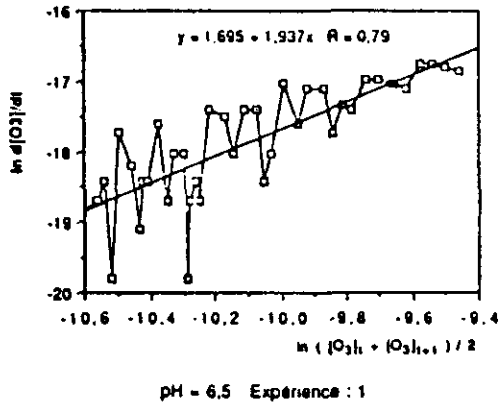


Figure 6 Détermination de « n », ordre apparent de la réaction.  
 Determination of « n », apparent order of the reaction.

L'ensemble des résultats, ordre apparent, temps de demi vie, concentration initiale en ozone et valeurs des constantes de vitesse pour les différents essais, est donné par le tableau 4.

**Tableau 4** Résultats expérimentaux.

**Table 4** *Experiment results.*

| Exp | pH  | Ordre react | t 1/2 (s) | O <sub>3</sub> Initial (mg.l <sup>-1</sup> ) | K apparent (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-----|-----|-------------|-----------|--|---|
| 1   |     | 1,93        | 1 100     | 3,80   | 11,7  |
| 2   |     | 2,04        | 1 750     | 3,78   | 7,1   |
| 3   |     | 1,93        | 2 900     | 3,93   | 4   |
| 4   | 6,5 | 2,08        | 1 800     | 3,63   | 7,7   |
| 5   |     | 1,66        | > 3 000   | 3,13   | 0,168   |
| 6   |     | 1,50        | > 3 000   | 3,13   | 0,028   |
| 7   |     | 1,68        | 2 850     | 3,65   | 0,231   |
| 8   |     | 1,64        | 2 950     | 3,77   | 0,133   |
| 1   |     | 2,00        | >3 000    | 3,136  | 4,8   |
| 2   |     | 2,21        | 2 000     | 2,79   | 8,9   |
| 3   |     | 2,04        | 1 600     | 2,90   | 12,7  |
| 4   | 7,5 | 2,26        | 500       | 1,59   | 6,0   |
| 5   |     | 1,88        | 1 650     | 3,01   | 2,95  |
| 6   |     | 1,77        | 1 900     | 2,61   | 0,92  |
| 7   |     | 1,62        | 1 300     | 2,50   | 0,29  |
| 8   |     | -           | > 3 000   | 3,87   | -   |
| 1   |     | 2,10        | 1 300     | 2,96   | 13,3  |
| 2   |     | 1,96        | 550       | 2,85   | 56,4  |
| 3   |     | 1,63        | 250       | 3,39   | 75,0  |
| 4   | 8,5 | 2,06        | 500       | 1,34   | 89,6  |
| 5   |     | 1,05        | 1 250     | 3,12   | 5,2.10 <sup>-4</sup>                          |
| 6   |     | 1,01        | 800       | 3,29   | 8,8.10 <sup>-4</sup>                          |
| 7   |     | 1,18        | 800       | 2,58   | 8,3.10 <sup>-4</sup>                          |
| 8   |     | 0,96        | 600       | 2,20   | 12,0.10 <sup>-4</sup>                         |

#### 4 - DISCUSSION DES RÉSULTATS

Le plan d'expérience Taguchi s'interprète très simplement si un paramètre représentatif du phénomène peut être trouvé. Cette méthodologie permet de discuter de l'influence d'un paramètre mais ne conduit pas à une expression mathématique de cette influence.

Dans notre cas, l'ordre apparent de la réaction « n » a été choisi car c'est le seul facteur facilement accessible compte tenu de la complexité de l'équation de départ (équation 4).

Cela revient à analyser l'influence des anions sur l'ordre apparent de cette réaction de décomposition au travers du coefficient  $\sum k_{sm} \cdot [I_m]$ .

Pour chacune des variables retenues on place en abscisse les deux modalités de l'expérience et en ordonnée les points et la moyenne du paramètre de mesure.

– Si la droite qui relie les moyennes a une forte pente, le paramètre influe sur le système. Si la pente est faible ou nulle, le paramètre n'a pas d'influence.

– De même, pour chacune des modalités, des dispersions des points très différentes sont le reflet d'un rôle important du paramètre.

La même méthode permet également de visualiser l'interaction entre deux paramètres. Sur un même graphique on analyse simultanément 1 paramètre variable (1 anion dans notre cas) avec le paramètre pour lequel l'ensemble de la permutation cyclique a été réalisé (le pH dans notre cas). Si les deux droites obtenues sont parallèles il n'y a pas d'interaction. Si elles ont des pentes très différentes l'interaction existe.

Appliquée aux manipulations effectuées la méthode Taguchi fait apparaître un seul anion influençant la cinétique ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) et une seule interaction pH – ( $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) (fig. 7).

Les résultats sont en accord avec l'équation (4).

En effet si le terme  $\frac{4/3 k_3 [\text{O}_3]}{\sum k_{sm} [I_m]}$  est très inférieur à 1, la cinétique est du 1<sup>er</sup>

ordre. S'il est de beaucoup supérieur à l'unité, la cinétique tend vers un 2<sup>e</sup> ordre. En prenant les constantes d'inhibition des radicaux libres données dans la littérature  $k\text{HCO}_3^- = 79.10^6 \text{ l.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BUXTUN G.V. *et al.*, 1969) et  $k\text{CO}_3^{2-} = 420.10^6 \text{ l.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (WEEKS J.J. et RABANI J., 1966), pour les deux concentrations en carbonates + bicarbonates et pour des quantités d'ozone dissous comprises entre 0 et 4  $\text{mg.l}^{-1}$ , les valeurs du terme :

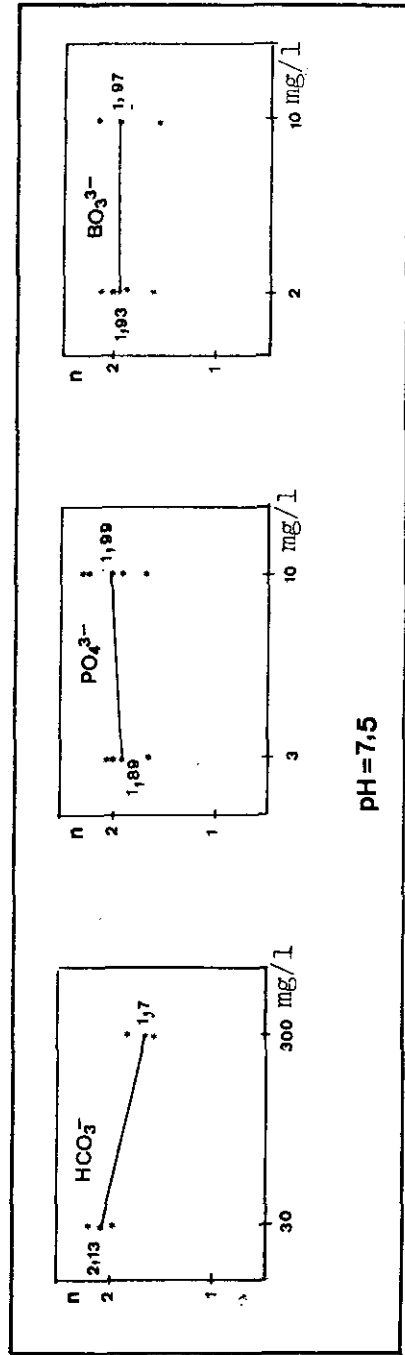
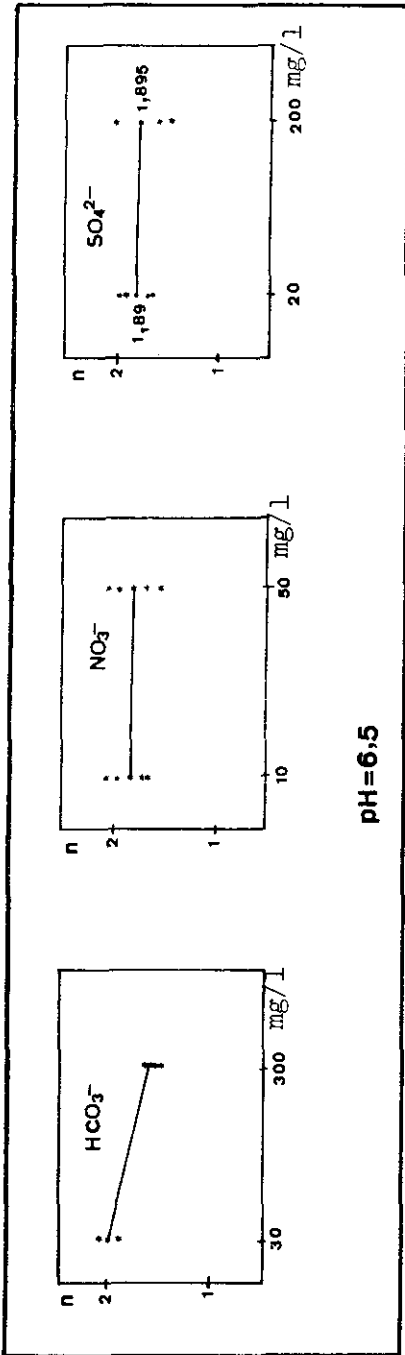
$$T = \frac{4/3 k_3 [\text{O}_3]}{k_{sm} [I_m]} \quad \text{sont données par le tableau 5}$$

Lors des expériences, l'ozone dissous initial est compris entre 2 et 4  $\text{mg.l}^{-1}$ . A pH 6,5 et 7,5 seul les bicarbonates existent dans la solution et à pH 8,5 les carbonates représentant environ 5 % du total.

Pour une teneur de 30  $\text{mg.l}^{-1}$  de carbonates + bicarbonates, le terme « T » est grand et cela confirme l'obtention d'un ordre apparent proche de 2. Il est d'ailleurs possible d'observer sur la figure 3 une dégénérescence de l'ordre lorsque la concentration en  $[\text{O}_3]$  dissous diminue (abaissement de la valeur de « T »).

Lorsqu'aux pH 6,5 et 7,5 la teneur en bicarbonates est de 300  $\text{mg.l}^{-1}$  le terme « T » a une valeur oscillant autour de l'unité. Les valeurs expérimentales trouvées sont proches d'une valeur moyenne 1,6 ce qui montre bien l'influence des deux termes de l'équation 4. Au pH de 8,5, l'équilibre  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}$  se déplace un peu vers les carbonates qui sont des inhibiteurs de radicaux libres plus puissants que les bicarbonates.

Par le calcul, les valeurs du terme « T » deviennent faibles et négligeables devant l'unité.



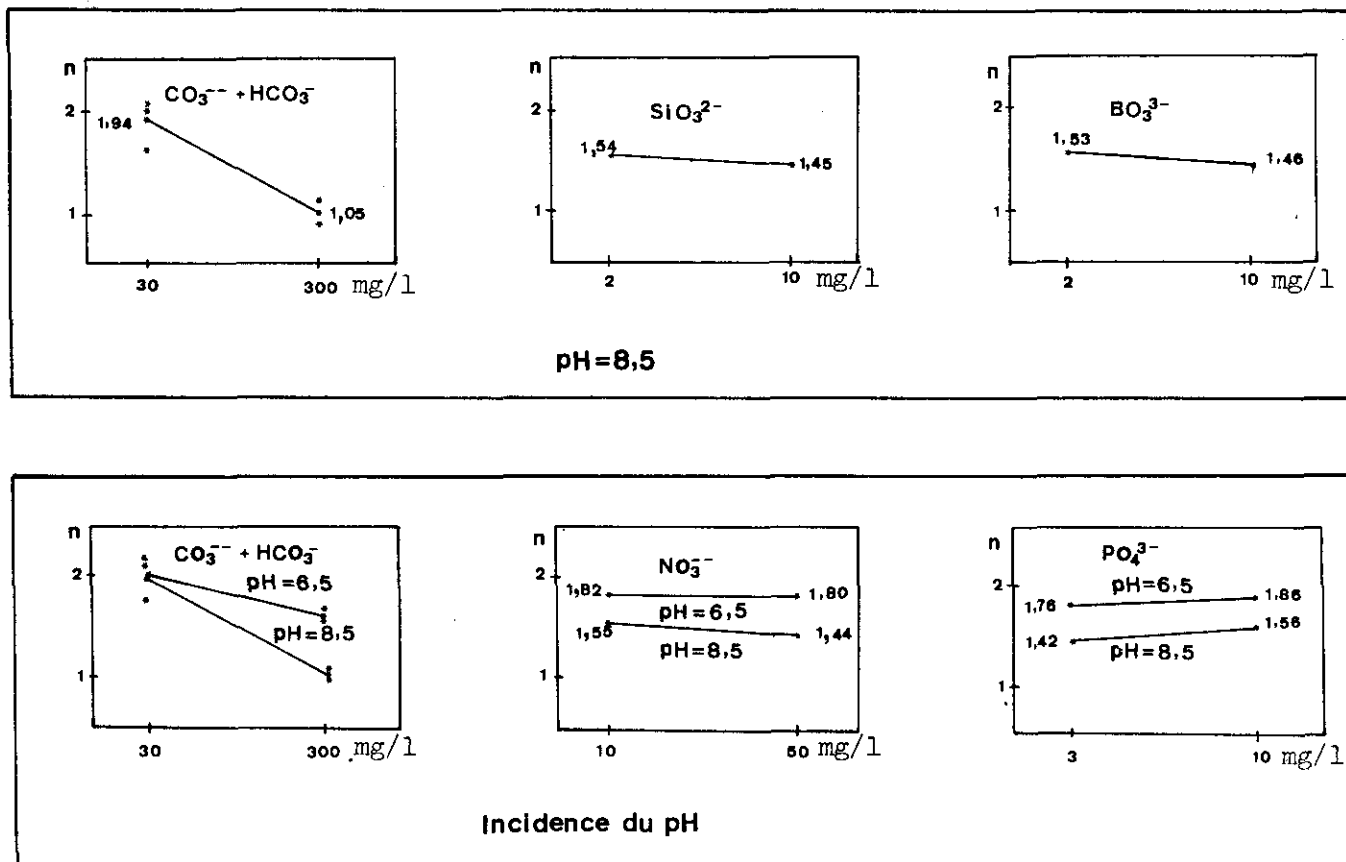


Figure 7 Exploitation des résultats selon la méthode Taguchi ; n = ordre de réaction.



Expérimentalement, la même chose est observée et l'ordre de la réaction est proche de l'unité. La cinétique s'écrit :

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 3k_1 [OH^-] \cdot [O_3]$$

Dans ce cas la pente de la droite obtenue nous permet de connaître les valeurs de la constante,  $k' = 3k_1 [OH^-]$  et pour un pH de 8,5 on obtient  $k_1 = 80 \text{ l.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$  valeur en accord avec les résultats de HOIGNE *et al.* (1978) qui trouvent  $k_1 = 70 \text{ l.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

En phase de désinfection, dans un réacteur d'ozonation utilisant de l'air ozoné, la teneur maximale en ozone dissous dépasse rarement  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  et sauf pour les eaux très douces, les teneurs en carbonates + bicarbonates sont le plus souvent au dessus de  $100 \text{ mg.l}^{-1}$ . Les réactions de décomposition de l'ozone serait donc d'ordre 1 dans la majorité des cas.

Tableau 5 Valeur de  $4/3 k_3 [O_3]/k_m \cdot [I_m]$ .

Table 5  $4/3 k_3 [O_3]/k_m \cdot [I_m]$  values.

| $[O_3] \text{ mg.l}^{-1}$ | 0,1   | 0,5   | 1     | 2     | 4    |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| $HCO_3^- = 30$            | 0,26  | 1,1   | 2,2   | 4,4   | 8,8  |
| $HCO_3^- = 100$           | 0,06  | 0,32  | 0,64  | 1,28  | 2,56 |
| $HCO_3^- = 300$           | 0,02  | 0,1   | 0,2   | 0,4   | 0,8  |
| $CO_3^{2-} = 30$          | 0,04  | 0,2   | 0,4   | 0,8   | 1,6  |
| $CO_3^{2-} = 100$         | 0,012 | 0,06  | 0,12  | 0,24  | 0,48 |
| $CO_3^{2-} = 300$         | 0,003 | 0,016 | 0,033 | 0,066 | 0,13 |

## 5 - CONCLUSION

Ce travail permet de montrer que parmi les espèces anioniques minérales susceptibles de se trouver dans les eaux à potabiliser subissant un traitement à l'ozone, seul l'ensemble carbonates + bicarbonates a une influence nette sur la décomposition de l'ozone. Lors des essais de modélisation du transfert de l'ozone dans l'eau et de la prédiction du taux d'ozone dissous, ce terme sera à prendre en compte avec l'influence des matières organiques contenues dans l'eau. Pour ces dernières l'approche est plus complexe et des expériences sont actuellement en cours pour essayer de déterminer un ou plusieurs paramètres globaux susceptibles de caractériser leur influence. L'ensemble de ces résultats s'intégrera dans un modèle prédictif dont un exemple a été exposé récemment (LAPLANCHE *et al.*, 1989).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALDER M.G. and HILL G.R., 1950. The kinetics and mechanism of hydroxyde ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 : 184.
- BÜHLER R., STAEHELIN J. and HOIGNÉ J., 1981. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis-I.  $\text{HO}_2/\text{O}_2$  and  $\text{HO}_3/\text{O}_3$  as intermediates. *J. Phys. Chem.*, 88 : 2560-2564.
- BUXTON G.V., 1969. The radiation chemistry of aqueous solutions of sodium nitroprusside. *Int. J. Rad. Phys. Chim.* 1 : 87.
- CITROËN, 1986. Document de formation continue du centre de Rennes, La Janais. *Révolutionnaire La Méthode*.
- CZAPSKI G., SAMUNI A., YELLIN R., 1968. The disappearance of ozone in alkaline solutions. *Israel J. Chim.*, 6 : 969.
- HEWES C.G., 1969. Ozone decomposition in water solutions. MS. Thesis, Texas A & M University.
- HEWES C.G. and DAVISON R.R., 1971. « The kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water ». *A. I. Ch. E.*, 17 : 141-147.
- HOIGNÉ J. and BADER H., 1978. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Aiche-Symp. Series-Water*, 73, S : 230-241.
- KILPATRICK M.L., HERRICH C.C., and KILPATRICK M., 1956. « The decomposition of ozone in aqueous solution ». *J. Am. Chem. Soc.*, 78 : 1784.
- KUO C.H., LI K.Y., WEN C.P. and WEED J.L. Jr., 1978. « Absorption and decomposition of ozone in aqueous solutions ». *Aiche-Symp. Series-Water*, 73, S : 230-241.
- LAPLANCHE A. LE SAUZE N., LANGLAIS B., 1989. « Simulation of ozone transfer in water, comparison with a pilot unit. » *Congres Mondial de l'International Ozone Association New-York*, mai 1989.
- MINCHEW E.G., GOULD J.P. and SAUNDERS F.M., 1987. Multistage decomposition kinetics of ozone in dilute aqueous solutions. *Ozone, Science & Engineering*, 9 : 165-177.
- RAUKAS M.M., SIIRODE E.K. and KYULM S.R., 1964. « Rate of ozone decomposition in different waters ». Tallinna Poluteh. Inst. Poim. Ser. A198, 219-232. *Chem. Abstr.* 60 : 2633e.
- RICE R.G., BOLLYKY L., JOSEPH LACY W.J., 1986. « Ozone, Analytical Aspects, Water & Wasterwater. » *Lewis Publishers*.
- ROGOZHNIKIN G.T., 1970. Kinetics of ozone absorption by alkaline solutions. *Chem. Abstracts*, 73 : 81108y.
- ROTHMUND V. and BURGSTALLER A., 1913. « Decomposition velocity of ozone in aqueous solutions ». *Mh. Chem.* 34 : 665-692.
- SENNEWALK K., 1933. « Decomposition of ozone in aqueous solutions ». *Z. Phys. Chem.* A164 : 305-317.
- STUMM W., 1954. Der zerfall von ozon in wassriger losung. *Helv. Chemica Acta* 37 : 773.
- VIVIER M., 1988. *Pratique des Plans d'expérience, Méthodologie Taguchi*. Ed : Organisation Paris.
- WEEKS J.J., RABANI J., 1966. « The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions : I - Transient optical spectrum and mechanism. II - pK for OH radicals ». *J. Chim. Phys.*, 70 : 2100.
- WEISS J., 1935. Investigation of the radical  $\text{OH}_2$  in solutions. *Trans Faraday Society*, 31 : 338.
- YURTERI C. et GUROL M.D., 1988. Ozone consumption in natural waters : effects of background organic matter, pH and carbonate species. *Ozone : Science & Engineering*, 10 : 277.