

Caractérisation des sous-produits d'oxydation des boues en conditions sous-critiques et supercritiques

Identification of By-products Produced from Sludge Treatment by Subcritical and Supercritical Water Oxidation

F. Luck, C. Bonnin, G. Niel et G. Naud

Volume 8, numéro 4, 1995

URI : <https://id.erudit.org/iderudit/705234ar>

DOI : <https://doi.org/10.7202/705234ar>

[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

Luck, F., Bonnin, C., Niel, G. & Naud, G. (1995). Caractérisation des sous-produits d'oxydation des boues en conditions sous-critiques et supercritiques. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 8(4), 481–492.
<https://doi.org/10.7202/705234ar>

Résumé de l'article

L'élimination de la matière organique et la réduction de volume des boues peuvent être obtenues par incinération, par oxydation sous pression en milieu humide ("wet air oxidation") ou par combustion en eau supercritique ("supercritical water oxidation"). Une étude en autoclave agité a permis de comparer sur une même boue d'épuration les performances des deux techniques d'oxydation voie humide et d'oxydation supercritique, en mettant l'accent sur les sous-produits résiduels en phase liquide et la composition de la phase gaz.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination de la DCO dépend fortement de la température: l'abattement de la DCO passe de 70 % à 235 °C à 94 % à 430 °C. L'azote organique de la boue est transformé en NH₄⁺ mais seule une élimination limitée de l'azote totale est obtenue à 430 °C. Les sous-produits résiduels dans la phase liquide sont constitués en majorité d'acides gras, d'aldéhydes et de cétones, l'acide acétique étant prédominant.

Hormis le CO₂, les sous-produits gazeux majeurs formés par des réactions complexes comme la pyrolyse, le réformage et la méthanation sont CO, H₂ et CH₄. Dans les conditions supercritiques, tous les sous-produits gazeux sont fortement oxydés. L'augmentation de la température de traitement permet d'obtenir un résidu solide de plus en plus inerte, les cendres obtenues en conditions supercritiques contenant moins de 1 % de matière organique.

Les performances des deux procédés étudiés laissent envisager leur développement à moyen terme comme voies alternatives d'élimination des boues.

Caractérisation des sous-produits d'oxydation des boues en conditions sous-critiques et supercritiques

By-products from sludge treatment by subcritical and supercritical water oxidation

F. LUCK¹, C. BONNIN¹, G. NIEL² et G. NAUD²

Reçu le 25 octobre 1994, accepté le 7 août 1995*.

SUMMARY

As the number of wastewater treatment plants increases, and the efficiency of treatment improves, the problem of how to dispose of the ever increasing amounts of generated sludge has intensified. For the beginning of the next century 1 million tons of sludge will be produced annually in France; disposal in landfills will be impossible and agricultural use could be limited by tight quality standards. Therefore, the development of effective and acceptable sludge processes is urgently needed.

Destruction of organic matter in sludge and large reductions in sludge volume are achieved either by incineration or by wet air oxidation (WAO), which needs no fuel and generates no smoke, fly ash or emissions of NO_x and SO₂. Supercritical water oxidation (SCWO) offers an attractive alternative. Water, above its vapor-liquid critical point of 374°C and 221 bar, is an excellent solvent for organic compounds and becomes completely miscible with oxygen. Reported results of sewage sludge SCWO demonstrate rapid and effective treatment. The objective of this study was to compare sub- and supercritical water oxidation of sludge in terms of organic matter destruction and formation of by-products in both gas and liquid phases.

-
1. Anjou Recherche, Centre de Recherche Compagnie Générale des Eaux-OTV, 78603 Maisons Laffitte Cedex, France.
 2. CEA, Centre d'Etudes de la Vallée du Rhône, DCC/DTE/SLC, BP 111, 26702 Pierrelatte Cedex, France.
 3. CEA, Centre d'Etudes de Cadarache, SEP/SEATN, 13108 Saint Paul lez Durance Cedex, France.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 juillet 1996.

** Communication présentée au Colloque International de GRUTEE « Les sous produits de traitement et d'épuration des eaux » les 29 et 30 septembre 1994 à Poitiers.

Oxidation of sludge was studied in a 0.5 L batch reactor rated for 450°C-300 bar. The raw material was a biological sludge containing 4% solids with a chemical oxygen demand (COD) value of 52 g/L. In the standard experimental procedure, 100 mL sludge were heated up to reaction temperature and oxygen was then introduced in 50 % excess with respect to COD. Heating was maintained during 1 hr before slow cooling to room temperature. The overall organic destruction was quantified in terms of total organic carbon (TOC) and COD. Gas and liquid phases sampled at room temperature after reaction were analyzed by gas chromatography (GC). Sulfur and nitrogen species were also analyzed.

Results

When the temperature increased from 210 to 383°C, COD destruction increased significantly (*table 1*). At 383°C, a COD destruction efficiency of 94.3% was obtained. However, at 430°C, organic matter oxidation was only marginally improved. In WAO tests, considerable acetic acid was produced and remained in the substrate. The produced acetic acid was oxidized rapidly under SCWO conditions. Surprisingly, the concentrations of the other volatile fatty acids (VFA) remained approximately constant between 310 and 430°C (*table 2*). In addition to VFA, which represent ca. 50% of the residual COD, oxygenated organic compounds such as aldehydes, ketones and alcohols were produced (*table 3*).

The data in *table 4* show that decomposition of organic nitrogen compounds into ammonia was completed at 383°C, while nitrates were reduced to N_2 by reaction with organic matter and ammonia. NO_x were not detected in the gas phase. The low reactivity of ammonia in supercritical water had been previously demonstrated. At 430°C, ammonia removal from sludge was limited to 15%. On the other hand, even in WAO conditions all sulfur species were totally converted to sulfate.

Under subcritical conditions, the gas phase contained significant concentrations of hydrogen and carbon monoxide in addition to water, residual oxygen and carbon dioxide. Traces of methane and C_2 - C_3 hydrocarbons were also detected (*figs. 1 and 2*). These gases result from a complex chemistry including pyrolysis, steam reforming and water-gas shift. Under supercritical conditions, all these compounds were extensively eliminated by oxidation. Under supercritical conditions the residual solids contained less than 1% organic matter. By X-ray diffraction hydroxyapatite, quartz and kaliophilite were identified in the residual solids.

These results confirm that supercritical water oxidation is a new sludge treatment concept of great interest. The degree of conversion of organic carbon is high, while liquid and especially gaseous by-products are produced in minor amounts compared to subcritical conditions. Temperatures higher than 430°C would be needed for substantial nitrogen removal.

Key-words : *supercritical water oxidation, wet air oxidation, sludge, chemical oxygen demand, by-products, volatile fatty acids, ammonia, solids.*

RÉSUMÉ

L'élimination de la matière organique et la réduction de volume des boues peuvent être obtenues par incinération, par oxydation sous pression en milieu humide (« wet air oxidation ») ou par combustion en eau supercritique (« supercritical water oxidation »). Une étude en autoclave agité a permis de comparer sur une même boue d'épuration les performances des deux techniques d'oxydation voie humide et d'oxydation supercritique, en mettant l'accent sur les sous-produits résiduels en phase liquide et la composition de la phase gaz.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination de la DCO dépend fortement de la température : l'abattement de la DCO passe de 70 % à 235 °C à 94 % à 430 °C. L'azote organique de la boue est transformé en NH_4^+ mais seule une élimination limitée de l'azote totale est obtenue à 430 °C. Les sous-produits résiduels dans la phase liquide sont constitués en majorité d'acides gras, d'aldéhydes et de cétones, l'acide acétique étant prédominant.

Hormis le CO_2 , les sous-produits gazeux majeurs formés par des réactions complexes comme la pyrolyse, le réformage et la méthanation sont CO , H_2 et CH_4 . Dans les conditions supercritiques, tous les sous-produits gazeux sont fortement oxydés. L'augmentation de la température de traitement permet d'obtenir un résidu solide de plus en plus inerte, les cendres obtenues en conditions supercritiques contenant moins de 1 % de matière organique.

Les performances des deux procédés étudiés laissent envisager leur développement à moyen terme comme voies alternatives d'élimination des boues.

Mots clés : *oxydation supercritique, oxydation humide, traitement des boues, DCO, COT, sous-produits, acides gras volatils, azote ammoniacal, cendres.*

1 – INTRODUCTION

En France, les 12 000 usines de traitement des eaux urbaines résiduaires produisent une quantité annuelle de boues estimée à 600 000 tonnes de matière sèche. L'application progressive de la directive européenne 91/271 « Eaux Usées », les actions à mener pour le traitement des eaux pluviales et l'amélioration de la gestion des ouvrages existants vont concourir à une forte augmentation de la production de boues dans les prochaines années, dont la quantité serait susceptible de doubler.

Parmi les différentes filières de traitement des boues, la valorisation agricole est la solution la plus attrayante, puisqu'il s'agit d'un recyclage d'une source de matière organique fertilisante qui permet de faire des économies substantielles d'engrais (ANDRÉ, 1993). Les boues réemployées comme amendement doivent cependant remplir un certain nombre de critères de qualité : propriétés mécaniques, stabilité, respect des normes sur les métaux lourds et micropolluants. Si ces polluants s'avèrent présents en trop forte dose, la boue devient un déchet, dont le volume devra être réduit le plus possible, par combustion, tout en respectant une réglementation contraignante sur la pollution atmosphérique.

L'incinération des boues en four à lit fluidisé avec traitement des fumées et mise en décharge des cendres répond parfaitement à cet objectif (JAROSZ, 1994). Malgré son prix de revient, elle s'est développée dans les agglomérations importantes qui manquent de débouchés agricoles pour la valorisation des boues. D'autres techniques sont en train de se développer, qui permettent d'effectuer une combustion sans flamme, par pressurisation en présence d'air ou d'oxygène à température élevée (200-500 °C). Il s'agit de l'oxydation

humide (« wet air oxidation ») et de la combustion en eau supercritique (« supercritical water oxidation »), qui servent déjà à traiter les effluents industriels mais aussi les boues (FOUSSARD *et al.*, 1989 ; BARNER *et al.*, 1992). Par rapport à l'incinération, ces procédés présentent deux avantages attractifs : ils peuvent traiter de façon autothermique des effluents dilués, sans émettre de NO_x, de SO₂ et de poussières.

Les conditions opératoires de l'oxydation humide sont assez larges, pour la température (150-350 °C), la pression (20-200 bar) et le temps de séjour (15-120 mn). La pression de travail est maintenue bien au-dessus de la pression saturante correspondant à la température de travail de façon à maintenir la réaction d'oxydation en phase liquide. Les taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) sont généralement compris entre 75 et 90 %, et les hétéroatomes organiques sont transformés en composés minéraux : sulfates, phosphates, chlorures, etc.

Lorsque l'oxydation des effluents est effectuée au-dessus du point critique de l'eau (374 °C, 221 bar), l'abattement de la matière organique est relativement rapide et potentiellement complet. L'eau supercritique possède des propriétés particulières, proches de celles des gaz : solubilisation des composés organiques, faible viscosité, miscibilité en toutes proportions avec l'oxygène, faible solubilité des sels minéraux. La miscibilité totale oxygène-composés organiques dans l'eau supercritique crée un fluide monophasique qui minimise les phénomènes de diffusion interfaciale. D'après SHANABLEH et GLOYNA (1991), une destruction presque totale des boues d'épuration est obtenue par oxydation supercritique au-dessus de 400 °C avec des temps de séjour relativement courts.

L'objectif de la présente étude est de comparer sur une même boue d'épuration les performances des deux techniques d'oxydation voie humide et d'oxydation supercritique. L'accent sera mis sur les sous-produits résiduels en phase liquide et la composition de la phase gaz, ces deux points étant cruciaux pour tout développement de ces technologies dans le cadre du traitement des boues.

2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les essais d'oxydation des boues ont été réalisés dans les installations du Service d'Études de Procédés SETED du Centre de Cadarache du CEA, à l'aide d'un réacteur autoclave en Hastelloy C 276 d'un volume de 0,5 l limité à 300 bar-450 °C, muni d'un système de chauffage régulé et de capteurs de température et de pression. La boue utilisée est une boue biologique épaissie contenant 4,16 % de matières sèches dont 58,8 % de matières volatiles, avec une demande chimique en oxygène (DCO) de 52 g/l. Le réacteur est chargé avec 100 g de boue, fermé et chauffé à la température de l'essai : 235 et 310 °C pour l'oxydation humide, 383 et 430 °C pour la combustion en eau supercritique.

A l'obtention de la température souhaitée, une quantité d'oxygène en excès de 50 % par rapport à la DCO est introduite à partir d'un cylindre contenant 50 % O₂-50 % N₂. Cette introduction représente le temps zéro de la réaction. Le chauffage est maintenu pendant 60 mn avant refroidissement de l'autoclave jusqu'à température ambiante. La phase gaz est lentement évacuée du réacteur, qui est ensuite ouvert afin de récupérer l'effluent traité dont les paramètres suivants sont analysés : pH, soufre total (oxydation par l'eau de brome et dosage néphélométrique des sulfates), SO₄⁼ (dosage néphélométrique), NH₄⁺ (distillation et dosage spectrophotométrique), azote total (minéralisation Kjeldahl et distillation avec et sans Dewarda)), NO₂⁻, NO₃⁻ (chromatographie ionique), DCO (micro-méthode Hach), carbone organique total (COT) par analyseur Dohrmann 180, acides gras volatils, aldéhydes, cétones et alcools (chromatographe phase gaz SIGMA 2000, colonne Carbowax 20 M, détecteur FID).

La composition de la phase gaz est analysée par chromatographie phase gaz : O₂, N₂ et H₂ (chromatographe AUTO SYSTEM, colonne tamis moléculaires 5 Å, détecteur catharomètre), CO, CO₂ et hydrocarbures (chromatographe SIGMA 2000, colonne Carbosphère, détecteur FID avec four de méthanisation pour CO-CO₂), aldéhydes, cétones et alcools (chromatographe SIGMA 2000, colonne Carbowax 20 M, détecteur FID). La nature du résidu solide est caractérisée par diffraction X.

3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Abattement de la DCO et du COT

L'effet de la température est particulièrement marqué sur l'abattement de la DCO, qui passe de 70,2 % à 235 °C à 94,3 % à 383 °C (*tabl. 1*). Cependant, à 430 °C, l'oxydation des matières organiques reste sensiblement identique à celle obtenue à 383 °C.

Tableau 1 Élimination de la DCO et du COT en fonction de la température d'oxydation.

Table 1 Removal of chemical oxygen demand (TCOD) and total organic carbon (TOC) as a function of reaction temperature.

Température (°C)	DCO (g/l)	Abattement DCO (%)	COT (g/l)	DCO/COT	COT calculé d'après CPG (g/l)
235	16,13	70,2	6,30	2,56	3,16
310	7,50	86,7	2,70	2,78	2,73
383	3,12	94,3	1,00	3,12	1,07
430	2,68	94,5	0,80	3,34	0,90

L'évolution du COT est parallèle à celle de la DCO ; le rapport DCO/COT, voisin de 3, augmente avec la température de traitement. Cette évolution du rapport DCO/COT peut être mise en parallèle avec l'augmentation du rapport N/C dans la boue traitée à haute température.

3.2 Caractérisation des sous-produits organiques en phase liquide

Lors des essais d'oxydation humide, des quantités considérables d'acide acétiques sont formées et restent en solution (*tabl. 2*). L'acide acétique ne s'oxyde pas de façon significative à des températures inférieures à 270 °C (FOUSSARD *et al.*, 1989). L'acide acétique est en revanche éliminé par oxydation en conditions supercritiques. Les autres acides gras volatils (AGV) sont présents en teneurs inférieures à celles de l'acide acétique. Entre 235 et 310 °C, leurs concentrations chutent d'environ 40 %. De façon surprenante, elles restent à peu près stables à 383 et 430 °C.

Tableau 2 Teneurs en AGV après oxydation.

Table 2 Formation of volatile fatty acids as a function of oxidation temperature.

Température (°C)	Acide acétique (mg/l)	Acide propionique (mg/l)	Acides butyriques (mg/l)	Acides valériques (mg/l)
235	4 490	550	601	339
310	4 781	271	345	272
383	989	194	344	264
430	516	206	364	275

Bien que les AGV représentent les sous-produits d'oxydation prépondérants, d'autres produits oxydés sont formés (*tabl. 3*). A 235 °C, l'oxydation limitée de la matière organique entraîne une formation d'acétaldéhyde et d'acétone assez importante. Aux autres températures, ces teneurs sont plus faibles. Les autres produits détectés en quantités significatives sont le méthanol, la méthylisobutylicétone et l'éthanol. La nature de ces sous-produits d'oxydation assure une bonne biodégradabilité de la liqueur issue du procédé d'oxydation poussée des boues (DJAFER *et al.*, 1994).

De façon générale, l'augmentation de température provoque une dégradation de ces sous-produits assez marquée, à l'exception du méthanol, dont le caractère réfractaire à l'oxydation même en milieu eau supercritique est connu (JOHNSTON, 1993), et surtout de l'acétaldéhyde, dont la concentration reste quasiment stable entre 310 et 430 °C. L'acétaldéhyde a été identifié comme seul sous-produit organique de l'oxydation de l'éthanol en eau supercritique à 500 °C (HELLING et TESTER, 1988).

Tableau 3 Teneurs en sous-produits oxygénés après oxydation.**Table 3** Formation of oxygenates byproducts in WAO and SCWO liquid effluents.

Température (°C)	Acétaldéhyde (mg/l)	Acétone (mg/l)	MIBK (mg/l)	Méthanol (mg/l)	Ethanol (mg/l)
235	410	308	37	147	46
310	230	65	72	105	16
383	200	100	30	40	5
430	259	38	5	60	2

MIBK : méthylisobutylcétone.

La valeur du COT calculée d'après les teneurs de ces différents sous-produits caractérisés par CPG et celle obtenue par analyse de la phase aqueuse traitée donne des résultats très proches, sauf à la température la plus basse (*tabl. 1*). On peut dans ce cas soupçonner la présence de produits oxygénés non analysés comme :

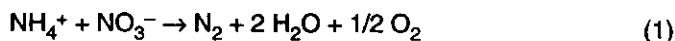
- les diacides (oxalique, succinique, etc.) puisque d'après TAKAHASHI *et al.* (1991) l'acide succinique est relativement réfractaire ;
- des produits non dégradés de masse moléculaire relativement importante. A 235 °C, la dégradation des lipides et de certains acides aminés (glycine, β -alanine et γ -aminobutyrique) n'est en effet pas totale (TELETZKE *et al.*, 1967).

3.3 Transformation des composés azotés et soufrés

D'après les résultats présentés dans le Tableau 4, on constate que l'azote Kjeldahl n'est éliminé que de façon partielle à 430 °C (abattement d'environ 15 %). A partir de 383 °C, tout l'azote organique se trouve sous forme ammoniacale dans la liqueur traitée. Le caractère réfractaire de l'ammoniac même dans les conditions de l'eau supercritique a été signalé (HELLING et TESTER, 1988).

Après refroidissement, des contrôles de la phase gaz par tubes colorimétriques Draeger n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de NOx (NO + NO₂). Ce point est confirmé par l'absence de nitrites et à partir d'une température de traitement de 383 °C de nitrates en solution. L'azote éliminé est donc oxydé en azote moléculaire ; la présence de traces de protoxyde d'azote (non analysé par les techniques disponibles) n'est pas exclue.

On remarque par ailleurs une élimination croissante des nitrates avec la température de traitement. A 383 °C, les nitrates ne sont plus détectables. L'ion nitrate, réactif oxydant, peut oxyder les composés organiques (ELLIOTT *et al.*, 1993) et l'ammoniac. D'après FASSBENDER (1993), l'oxydation de NH₄⁺ par NO₃⁻ selon la réaction :



atteint une vitesse appréciable à partir d'une température d'environ 300 °C.

Tableau 4 Évolution des espèces soufrées, azotées et du pH en fonction de la température d'oxydation.

Table 4 Evolution of pH, nitrogen and sulfur compounds as a function of oxidation temperature.

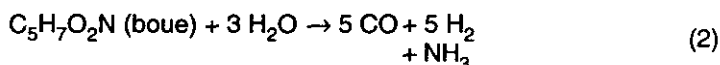
Température (°C)	pH	NTK (mg/l)	N-NH ₄ (mg/l)	N-NO ₃ ⁻ (mg/l)	N-NO ₂ ⁻ (mg/l)	Soufre total (mg/l)	S-SO ₄ ⁼ (mg/l)
235	5,62	1 530	1 275	22	< 0,60	213	213
310	7,19	1 630	895	10	< 0,60	214	215
383	7,29	1 610	1 605	< 0,5	< 0,60	162	162
430	7,16	1 360	1 360	< 0,5	< 0,60	127	127

Les composés soufrés sont facilement oxydés dans les conditions de traitement mises en œuvre, puisque même à 235 °C, tout le soufre soluble se trouve sous forme de sulfates. Par traitement en conditions supercritiques, les sulfates se trouvent partiellement éliminés de la phase aqueuse, vraisemblablement par précipitation de sulfate de calcium. Le pH après traitement est voisin de la neutralité, sauf à 235 °C où il est légèrement acide.

3.4 Caractérisation des sous-produits en phase gaz

Les analyses de la phase gaz prélevée après refroidissement de l'autoclave montrent la présence d'une quantité importante de CO₂ (15-22 % vol), de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et de traces d'hydrocarbures comportant deux et trois atomes de carbone (*figs. 1 et 2*). Les quantités les plus importantes de CO, H₂ et d'hydrocarbures en C₂ et C₃ sont relevées à 310 °C. Les sous-produits gazeux majeurs, CO, H₂ et CH₄ peuvent résulter de l'intervention de plusieurs réactions :

- pyrolyse,
- réformage à la vapeur :



- oxydation incomplète des composés organiques,
- conversion (gaz à l'eau) :



- méthanation :



Le maximum d'hydrogène observé à 310 °C peut s'expliquer par l'intervention de la réaction du gaz à l'eau, réaction favorisée dans cette zone de température et susceptible d'être catalysée par les métaux constituant le réacteur. Le maximum de méthane à 383 °C pourrait être formé par la réaction de méthanation, qui elle aussi peut être catalysée en particulier par le nickel.

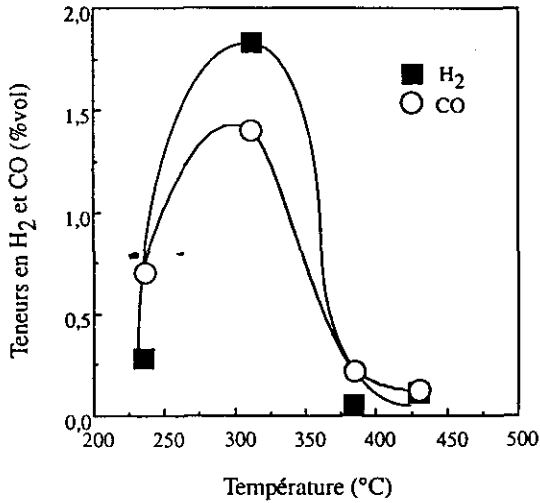


Figure 1 Évolution des teneurs en hydrogène et en monoxyde de carbone en phase gaz en fonction de la température d'oxydation de la boue.
Production of gaseous hydrogen and carbon monoxide as a function of oxidation temperature.

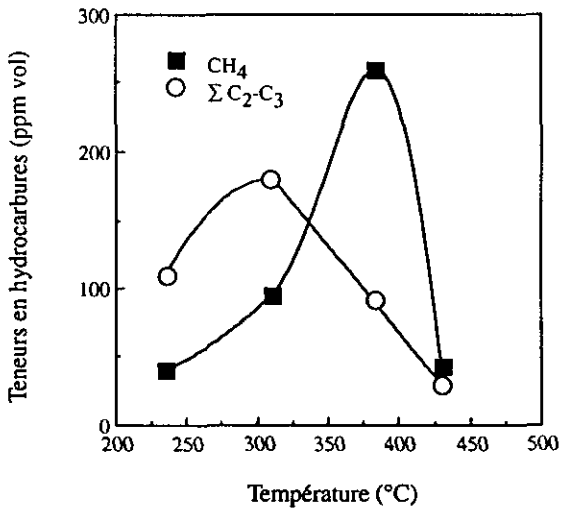


Figure 2 Évolution des teneurs en méthane et en hydrocarbures en C₂ et C₃ en phase.
Production of methane and light C₂-C₃ hydrocarbons in the gas phase as a function of oxidation temperature.

En présence d'oxygène, les seuls produits favorisés par la thermodynamique sont CO_2 et H_2O . Il existe donc des limitations cinétiques empêchant l'oxydation totale des sous-produits gazeux intermédiaires. Toutefois, les essais en conditions supercritiques aboutissent à une oxydation plus poussée des sous-produits gazeux grâce aux températures plus élevées mises en jeu.

3.5 Caractérisation des cendres

La figure 3 montre que l'augmentation de la température de traitement jusqu'à 383 °C augmente le caractère inerte du résidu solide, puisque la perte de poids entre 110 °C et 650 °C est de plus en plus faible. Cette perte de poids inclut en plus de l'élimination de la matière organique résiduelle une décomposition de sels comme les carbonates. On en déduit que les cendres résultant du traitement à 430 °C pourraient contenir des carbonates en plus grande quantité que celles obtenues aux autres températures. Des essais complémentaires ont montré que les cendres obtenues à 383 et 430 °C contenaient moins de 1 % de matière organique.

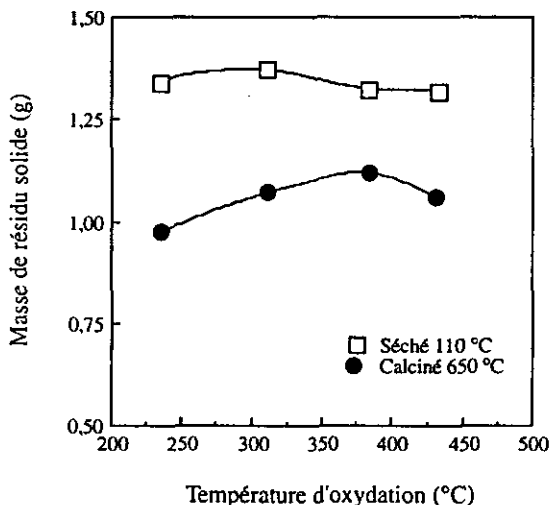


Figure 3 Évolution de la perte de poids du résidu solide entre 110 °C et 650 °C en fonction de la température d'oxydation de la boue.

Weight loss of the residual solids between 110 and 650°C as a function of oxidation temperature.

Le résidu solide obtenu après oxydation de la boue présente une couleur ocre clair. Une tentative d'identification de ses composants par diffraction X a montré la présence de quartz, d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ et de kaliophilite KAlSiO_4 .

CONCLUSIONS

L'oxydation humide des boues de station d'épuration permet une élimination importante de la DCO, comprise entre 70 et 87 %. Les sous-produits majeurs dans la liqueur traitée sont l'acide acétique et l'ammoniaque, très réfractaires à l'oxydation. Des quantités relativement importantes de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont présentes en phase gaz.

L'oxydation supercritique conduit à une élimination plus poussée de la matière organique, de l'ordre de 95 %, ce qui permet d'obtenir un résidu solide quasiment exempt de matière organique. Les sous-produits de traitement sont principalement des acides gras volatils, et tout l'azote résiduel se trouve sous forme ammoniacale. A 430 °C, l'ammoniac n'est que très partiellement oxydé en azote moléculaire, et les quantités de sous-produits gazeux sont très réduites par rapport à l'oxydation humide.

Les performances obtenues au moyen de ces nouveaux procédés de traitement des boues sont très satisfaisantes pour ce qui est de l'élimination de la matière organique dans la liqueur et dans les cendres. Elles nécessiteraient cependant, pour être opérationnelles en station d'épuration, un traitement complémentaire de la charge ammoniacale, par exemple par aération forcée et neutralisation, ainsi qu'une épuration des fumées pour abattre le seul polluant présent, le monoxyde de carbone.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Ministère de l'Industrie (MICE) pour son soutien dans le cadre du projet EUREKA EU 815 INTEC (Integrated Technologies for a Global Management of Wastes), qui nous a permis de réaliser les travaux présentés dans cet article.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDRÉ D., 1993. Quel avenir pour la valorisation agricole des boues des stations d'épuration ? *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances* 163, 58-60.
- BARNER H. E., HUANG C. Y., JOHNSON T., JACOBS G., MARTCH M. A., KILLILEA W. R., 1992. Supercritical water oxidation: An emerging technology. *J. Haz. Mater.* 31, 1-17.
- DJAFER M., LUCK F., WACHEUX H., BOURBIGOT M. M. Oxydation voie humide : étude des sous-produits d'oxydation et de leur biodégradabilité. Premier Congrès International de Recherche sur les Sous-

- Produits de Traitement et d'Épuration des Eaux, Poitiers, 29-30 septembre 1994.
- ELLIOTT D. C., SEALOCK L. J. Jr., BAKER E. G., 1993. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gaseification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1542-1548.
- FASSBENDER A. G., Battelle Memorial Institute. Aqueous phase removal of nitrogen from nitrogen compounds. Brevet U.S. 5 221 486, 22 Juin 1993. • -
- FOUSSARD J. N., DEBELLEFONTAINE H., BESOMBES-VAILHÉ J., 1989. Efficient elimination of organic liquid wastes: wet air oxidation. *J. Environ. Eng.* 115, 367-385.
- HELLING R. K., TESTER J. W., 1988. Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: carbon monoxide, ammonia and ethanol. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1319-1324.
- JAROSZ J. L'incinération des boues par four à lit fluidisé. Colloque « Mieux gérer l'eau », Hydrotop 94, Marseille, 12-15 avril 1994.
- JOHNSTON S. A technical profile of supercritical water oxidation research at Sandia National laboratories. International Workshop on Supercritical Water and Fluid Chemistry-Waste Treatment and Future Chemical Processes, Karlsruhe, March 25-26, 1993.
- SHANABLEH A., GLOYNA E. F., 1991. Supercritical water oxidation - Wastewaters and sludges. *Wat. Sci. Tech.* 23, 389-398.
- TAKAHASHI Y., TAKEDA N., AOYAGI T., TANAKA K. Catalytic wet oxidation of human waste produced in a space habitat: purification of the oxidized liquor for human drinking. Actes du 4^e Symposium sur les Systèmes de Traitement de l'Environnement dans l'Espace, Florence, 21-24 Octobre 1991, ESA SP-324, Décembre 1991, 643-647.
- TELETZKE G. H., GITCHEL W. B., DIDDAMS D. G., HOFFMAN C. A., 1967. Components of sludge and its wet air oxidation products. *J. WPCF*, 39, 994-1005.