



**HAL**  
open science

# Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale : Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles

David Mateos

## ► To cite this version:

David Mateos. Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale : Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT : . tel-00010254

**HAL Id: tel-00010254**

**<https://theses.hal.science/tel-00010254>**

Submitted on 22 Sep 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

**David MATEOS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : **Génie des procédés**

\*\*\*\*\*

**Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale :  
Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur  
des composés modèles.**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 01 décembre 2003

Après avis de :

**M. A. DAVENAS, Directeur scientifique, Groupe SNPE, Paris**  
**M. C. LION, Professeur, ITODYS, Paris VII**

**Rapporteurs**

Devant la commission d'examen formée de :

**M. J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux I**  
**M. A. DAVENAS, Directeur scientifique, Groupe SNPE, Paris**  
**M. C. LION, Professeur, ITODYS, Paris VII**  
**Mme. M.S. AMIET, Docteur, Ingénieur, DGA, Paris**  
**M. F. CANSSELL, Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux I**  
**M. J.P. PETITET, Directeur de recherche, LIMHP, Paris XIII**  
**Mme M. GAUDRE, Ingénieur, SME, Saint Médard-en-Jalles**

**Président**  
**Rapporteur**  
**Examineurs**

**Invitée**



# THÈSE

Présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

**David MATEOS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : **Génie des procédés**

\*\*\*\*\*

**Transformation de matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale :  
Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur  
des composés modèles.**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 01 décembre 2003

Après avis de :

<b>M.</b>	<b>A. DAVENAS, Directeur scientifique, Groupe SNPE, Paris</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>M.</b>	<b>C. LION, Professeur, ITODYS, Paris VII</b>	

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M.</b>	<b>J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux I</b>	<b>Président Rapporteur Examineurs</b>
<b>M.</b>	<b>A. DAVENAS, Directeur scientifique, Groupe SNPE, Paris</b>	
<b>M.</b>	<b>C. LION, Professeur, ITODYS, Paris VII</b>	
<b>Mme.</b>	<b>M.S. AMIET, Docteur, Ingénieur, DGA, Paris</b>	
<b>M.</b>	<b>F. CANSSELL, Directeur de recherche, ICMCB, Bordeaux I</b>	
<b>M.</b>	<b>J.P. PETITET, Directeur de recherche, LIMHP, Paris XIII</b>	
<b>Mme</b>	<b>M. GAUDRE, Ingénieur, SME, Saint Médard-en-Jalles</b>	<b>Invitée</b>



*à Sandra  
à mes parents  
à Corinne et à Sébastien*



Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et dans le groupe SNPE Matériaux Energétiques grâce à une bourse DGA.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur Jean Etourneau, directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir présidé le Jury de cette thèse.

C'est un grand honneur que m'ont fait Messieurs Claude Lion, Professeur à l'université Paris VII, et Jean Pierre Petit, Directeur de recherche au LIMHP (Paris XIII) en s'intéressant à mes travaux de recherche et en acceptant de les juger.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Madame Marie-Sylvie Amiet, Ingénieur DGA, et Monsieur Alain Davenas, Directeur scientifique du Groupe SNPE pour leur participation au jury de thèse et pour avoir émis un avis critique sur ce travail.

Je désire remercier tout particulièrement Monsieur François Cansell, directeur de recherche à l'ICMCB, qui a su me faire confiance et m'a soutenu tout au long de ces travaux de recherche. Je tiens à souligner ses grandes qualités humaines et scientifiques, sa bonne humeur et surtout sa disponibilité. Merci pour tout François.

J'adresse également de sincères remerciements à Mesdames Marie Gaudre (membre du jury) et Christine Marraud, Ingénieurs en recherche et développement procédés à SNPE Matériaux Energétiques. Elles ont suivi et consacré du temps à ce travail et ont facilité grandement mon intégration au sein de leur groupe.

Merci à S. Vielcazal, M. Bottreau, L. Guitton, et F. Mancini qui ont contribué à l'avancement scientifique et technique de ce travail.

Je tiens à remercier Messieurs J. Mercadier, F. Marias du laboratoire de Génie des Procédés de Pau (ENSGTI) et J. Portella de l'Université de Cadix avec lesquels nous avons collaboré.

J'exprime ma gratitude à S. Desmoulins, C. Lecoutre, N. Bonnaudin, M. Marchivie et S. Toulou pour leur disponibilité, leur sympathie et leur soutien durant ces travaux de recherche.

Pour terminer un grand merci à l'ensemble des membres de l'équipe Fluides Supercritiques et SNPE Matériaux Energétiques, au sein desquels il est agréable de travailler.



## Nomenclature

Organisme :

SME : SNPE Matériaux Energétiques

ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée

GA : General Atomics

DARPA : Defense Advanced Research Products Agency

Abréviation :

COT : carbone organique total

COV : Composé Organique Volatil

CPG : Chromatographie Phase Gaz

DCO : Demande Chimique en Oxygène

HOPS : Hydrothermal Oxydation dont l'oxydant est Partiellement Soluble

HOTS : Hydrothermal Oxydation dont l'Oxydant est Totalement Soluble

MES : Matière En Suspension

REFIOM : Résidu de Fumée d'Incinération d'Ordures Ménagères

SCWO : Super Critical Water Oxidation

WAO : Wet Air Oxidation

Composés :

PBHT : PolyButadiène HydroxyTéléchélique

PADEG : Polyadipate d'éthylèneglycol

PAG : Poly-Azide-Glycidyl

PCB : Polychlorobiphényle

DMSO : Diméthyl sulfoxyde

Pc : Pression critique

Tc : Température critique

M : Métal

$\nu_j$  : coefficient stoechiométrique du constituant j

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  : coefficients stoechiométriques

a, b, c: ordres de réaction par rapport au composé organique, à l'oxydant et à l'eau

$\xi$  : constante diélectrique statique ( $F.m^{-1}$ )

$\xi$  : avancement de la réaction (moles)  
 $\xi'$  : avancement ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $\rho$  : masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $\phi$  : diamètre du tube (m)  
 $\tau$  : temps de séjour (s)  
 $\mu$  : viscosité dynamique ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$  ou  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $[\text{A}]$  : la concentration en composé organique ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ou DCO ou COT)  
 $C_j$  : concentration du constituant j ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $D$  : Débit massique ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )  
 $D_v$  : débit volumique ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $dV_R$  : élément de volume du réacteur ( $\text{m}^3$ )  
 $E_a$  : l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $F_j$  : flux molaire du constituant  $A_j$  ( $\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $h$  : enthalpie ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $\Delta_r H$  : enthalpie de réaction ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $\Delta^F H$  : enthalpie de formation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $h'$  : coefficient de transfert global ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )  
 $k$  : constante cinétique en ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) $^{1-a-b-c}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $k_0$  : facteur pré-exponentiel en ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) $^{1-a-b-c}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $n_j$  : nombre de moles du constituant j.  
 $[\text{Ox}]$  : la concentration en oxydant ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )  
 $Q$  : débit volumique ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $Q_0$  : débit volumique initiale ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $Q_m$  : débit massique ( $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $R$  : la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )  
 $R^2$  : Coefficient de corrélation  
 $Re$  : Nombre de Reynolds  
 $R_j$  : débit de production chimique ( $\text{mole}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $r$  : vitesse de réaction ( $\text{mole}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $r_i$  : débit de production chimique d'une réaction chimique i ( $\text{mole}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $S$  : surface de la section du tube ( $\text{m}^2$ )  
 $t_s$  : temps de séjours  
 $U_{\text{moy}}$  : vitesse moyenne du fluide ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

<b>Introduction .....</b>	<b>21</b>
---------------------------	-----------

<b>Chapitre I : L'oxydation hydrothermale : Application au traitement des effluents industriels .....</b>	<b>27</b>
---	-----------

<b>1 Introduction .....</b>	<b>29</b>
-----------------------------	-----------

<b>2 Propriétés spécifiques de l'eau supercritique .....</b>	<b>31</b>
--	-----------

2.1 Diagramme de phases de l'eau pure .....	31
---	----

2.2 Masse volumique de l'eau pure.....	33
--	----

2.3 Viscosité dynamique .....	33
-------------------------------	----

2.4 Constante diélectrique statique et constante de dissociation.....	34
---	----

2.5 Capacité calorifique.....	35
-------------------------------	----

2.6 Conductivité thermique .....	35
----------------------------------	----

<b>3 Dispositif HOPS.....</b>	<b>36</b>
-------------------------------	-----------

3.1 Principe.....	36
-------------------	----

3.2 Etat des lieux des installations industrielles.....	38
---	----

<b>4 Dispositif HOTS.....</b>	<b>41</b>
-------------------------------	-----------

4.1 Principe.....	42
-------------------	----

4.2 Les réacteurs HOTS .....	43
------------------------------	----

4.2.1 Les réacteurs tubulaires .....	43
--------------------------------------	----

4.2.1.1 Concept.....	43
----------------------	----

4.2.1.2 Avantages .....	44
-------------------------	----

4.2.1.3 Inconvénients .....	44
-----------------------------	----

4.2.1.4 Les différents concepts de réacteurs tubulaires d'oxydation hydrothermale	
---	--

44

4.2.2 Les réacteurs réservoirs .....	50
--------------------------------------	----

4.2.2.1 Concept.....	50
----------------------	----

4.2.2.2	Avantages .....	51
4.2.2.3	Inconvénients .....	51
4.2.2.4	Les concepts de réacteurs réservoirs d'oxydation hydrothermale.....	51
4.3	Etat des lieux des installations industrielles .....	55
<b>5</b>	<b>Comparaison.....</b>	<b>58</b>
5.1	Points communs .....	59
5.2	Différences .....	59
<b>6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>59</b>
<b>Chapitre II :</b>	<b>Dispositifs expérimentaux mis en oeuvre .....</b>	<b>67</b>
<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>69</b>
<b>2</b>	<b>Corrosion des matériaux de construction .....</b>	<b>69</b>
2.1	Rappels sur la corrosion .....	70
2.2	Les alliages Fe-Ni-Cr .....	71
2.2.1	Inconel 625 .....	71
2.2.1.1	Milieus acides .....	71
2.2.1.2	Milieu neutre .....	73
2.2.1.3	Milieu alcalin.....	74
2.2.2	Transposition des résultats .....	74
2.3	Comportement du titane .....	76
2.4	Autres matériaux .....	77
<b>3</b>	<b>Pilotes d'oxydation hydrothermale développés .....</b>	<b>78</b>
3.1	Pilote "fermé" de traitement SME.....	78
3.1.1	Le montage .....	78
3.1.2	Le réacteur .....	80
3.2	Pilote "continu" de traitement I.C.M.C.B. ....	81
3.2.1	Le montage .....	81

3.2.2	Le réacteur multi injections.....	84
<b>4</b>	<b>Procédures d'analyses.....</b>	<b>86</b>
4.1	Analyse de la phase gazeuse .....	86
4.2	Analyse de la phase liquide.....	87
<b>5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>87</b>

## **Chapitre III : Validation du procédé de traitement par oxydation hydrothermale pour les déchets de SME ..... 91**

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>93</b>
<b>2</b>	<b>Procédé en mode fermé.....</b>	<b>93</b>
2.1	Les matériaux énergétiques.....	93
2.1.1	La propulsion.....	94
2.1.1.1	Les propergols homogènes.....	94
2.1.1.2	Les propergols composites.....	94
2.1.1.3	Les nitrargols.....	95
2.1.2	Les différents composés étudiés.....	95
2.1.2.1	Les charges.....	95
2.1.2.2	Les liants .....	98
2.1.2.3	Les propergols.....	98
2.2	L'oxydation hydrothermale dans le domaine des matériaux énergétiques.....	99
2.2.1	Procédure expérimentale .....	101
2.2.2	Résultats et discussion.....	102
2.3	Conclusion.....	104
<b>3</b>	<b>Procédé en mode continu .....</b>	<b>105</b>
3.1	Expérience avec une solution d'acétone plus RDX.....	105
3.1.1	Présentation .....	105
3.1.2	Modification du montage expérimental .....	106

3.1.3	Détermination de la DCO de la solution .....	108
3.1.4	Résultats .....	108
3.1.5	Discussion .....	109
3.2	Expérience avec l'acétone.....	110
3.2.1	Résultats .....	110
3.2.2	Discussion .....	112
3.3	Conclusion.....	112
<b>4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>113</b>

## **Chapitre IV : Etude cinétique sur l'oxydation hydrothermale de molécules modèles..... 117**

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>119</b>
<b>2</b>	<b>Réactivité chimique dans l'eau supercritique.....</b>	<b>119</b>
<b>3</b>	<b>Etudes cinétiques .....</b>	<b>121</b>
<b>4</b>	<b>Etude cinétique avec excès d'oxygène.....</b>	<b>123</b>
4.1	Présentation du modèle .....	123
4.2	Conditions opératoires.....	125
4.3	Résultats .....	126
4.3.1	Discussion .....	128
<b>5</b>	<b>Détermination de l'ordre par rapport à la concentration en oxygène .....</b>	<b>129</b>
5.1	Conditions opératoires.....	129
5.2	Présentation du modèle .....	129
5.3	Méthode de résolution numérique.....	131
5.3.1	Régression multi linéaire.....	132
5.3.1.1	L'acide acétique .....	133
5.3.1.2	Le méthanol.....	135
5.3.1.3	Le phénol.....	137

5.3.2	Résolution numérique de l'équation différentielle .....	140
5.3.2.1	L'acide acétique .....	141
5.3.2.2	Méthanol.....	142
5.3.2.3	Phénol.....	144
5.3.3	Comparaison des différents résultats.....	145
<b>6</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>150</b>
<b>Chapitre V : Simulation du procédé d'oxydation hydrothermale.....</b>		<b>155</b>
<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>157</b>
<b>2</b>	<b>Logiciel ProSim Plus de simulation pour le procédé d'oxydation hydrothermale</b>	<b>157</b>
2.1	Représentation du procédé .....	158
2.2	Schéma de simulation du procédé.....	158
<b>3</b>	<b>Traitement d'un déchet modèle: le méthanol .....</b>	<b>160</b>
3.1	Résultats expérimentaux .....	160
3.1.1	Mode opératoire .....	160
3.1.2	Profil de température expérimental .....	161
3.2	Simulation du procédé d'oxydation hydrothermale.....	162
3.2.1	Paramètres utilisés.....	162
3.2.1.1	Données cinétiques.....	162
3.2.1.2	Energie libérée par la réaction.....	162
3.2.1.3	Choix du modèle thermodynamique .....	163
3.2.1.4	Perte thermique .....	163
3.2.2	Simulation du profil de température pour l'oxydation hydrothermale du méthanol	164
3.2.2.1	L'énergie d'activation .....	164
3.2.2.2	Energie de réaction.....	166
3.2.2.3	Coefficient d'échange .....	167

<b>4 Conclusion.....</b>	<b>168</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>171</b>
<b>Annexe 1 .....</b>	<b>175</b>
<b>Annexe 2 .....</b>	<b>176</b>
<b>Annexe 3 .....</b>	<b>177</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Domaine de performance de l'oxydation hydrothermale.....	30
Figure 2 :Diagramme de phases de l'eau pure $P=f(T)$ .....	32
Figure 3 : Variation de la masse volumique de l'eau pure en fonction de la température.....	33
Figure 4 : Variation de la viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température...	34
Figure 5 : Variation de la constante diélectrique statique de l'eau pure en fonction de la température.....	34
Figure 6 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température .....	35
Figure 7 : Variation de la conductivité thermique de l'eau pure en fonction de la température .....	36
Figure 8 : Schéma de principe du procédé HOPS .....	38
Figure 9 : Schéma de principe du procédé HOTS.....	42
Figure 10 : Evolution du nombre de brevets concernant les réacteurs d'oxydation hydrothermale HOTS (base de donnée "Chemical Abstract").....	43
Figure 11 : Schéma de principe et profil de température du réacteur tubulaire type "Modell" .....	45
Figure 12 : Schéma de principe et profil de température du réacteur tubulaire type "Chematur" .....	46
Figure 13 : Profil de température théorique du réacteur multi-injections .....	47
Figure 14 : Schéma de principe du réacteur tubulaire vertical coaxial (Li et Gloyna) .....	48
Figure 15 : Schéma de principe du réacteur tubulaire à paroi poreuse .....	49
Figure 16 : Schéma de principe du réacteur réservoir.....	50
Figure 17 : Schéma de principe du réacteur réservoir type Modar .....	52
Figure 18 : Schéma de principe du réacteur réservoir à double enveloppe.....	53
Figure 19 : Schéma de principe du réacteur réservoir mixte "Modar - Double enveloppe" ....	54
Figure 20 : Comportement des alliages Fe-Ni-Cr .....	75
Figure 21 : Comportement des alliages de Titane.....	77
Figure 22 : Vue en perspective du montage SME.....	79
Figure 23 : Schéma d'implantation du montage SME.....	79
Figure 24 : Réacteur chemisé titane .....	80
Figure 25 : Schéma de principe du pilote d'oxydation continu de l'I.C.M.C.B .....	81
Figure 26 : Schéma du réacteur tubulaire isolé.....	85
Figure 27 : Représentation moléculaire du RDX.....	96

Figure 28 : Représentation moléculaire du HMX .....	97
Figure 29 : Représentation moléculaire du CL20 .....	97
Figure 30 : Formule moléculaire du PBHT .....	98
Figure 31 : Formule moléculaire du PADEG.....	98
Figure 32 : Formule moléculaire du PAG .....	98
Figure 33 : Montage utilisé lors du traitement hydrothermal d'une molécule énergétique....	107
Figure 34 : Profil de température le long du réacteur .....	109
Figure 35 : Profil de température des différentes expériences avec l'acétone.....	111
Figure 36 : Modèle global proposé par Li et Col. ....	120
Figure 37 : Élément de volume du réacteur .....	122
Figure 38 : Représentation de $k=f(1/T)$ pour l'acide acétique, méthanol et .....	127
Figure 39 : Représentation de $[DCO]=f(\tau)$ .....	134
Figure 40 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques $[DCO]=f(\tau)$ du méthanol....	136
Figure 41 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques $[DCO]=f(\tau)$ du Phénol.....	138
Figure 42 : Représentation de la variation de k en fonction de 1/T pour CH <sub>3</sub> COOH.....	142
Figure 43 : Représentation de la variation de k en fonction de 1/T .....	143
Figure 44 : Représentation de la variation de k en fonction de 1/T pour le phénol .....	144
Figure 45 : Simulation de la vitesse d'oxydation de l'acide acétique à 450°C .....	148
Figure 46 : Simulation de la vitesse d'oxydation du méthanol à 450°C.....	148
Figure 47 : Simulation de la vitesse d'oxydation du phénol à 300°C.....	149
Figure 48 : Représentation graphique du procédé d'oxydation hydrothermale.....	159
Figure 49 : Profil de température le long du réacteur multi-injections (P=25 MPa) .....	161
Figure 50 : Profil de température simulé pour différentes valeurs de l'énergie d'activation (P=25 MPa et l'énergie échangée lors de la réaction=-685 kJ.mol <sup>-1</sup> ).....	165
Figure 51 : Profil de température simulé pour différentes valeurs de l'énergie échangée lors de la réaction (P=25 MPa et l'énergie d'activation = 160 kJ.mol <sup>-1</sup> ) .....	166
Figure 52 : Profil de température simulé pour une perte de chaleur de 14 W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> et en mode adiabatique (P=25 MPa et Ea=160 kJ.mol <sup>-1</sup> ).....	167

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux dispositifs HOPS sans catalyseur.....	40
Tableau 2 : Principaux dispositifs HOPS utilisant un catalyseur.....	41
Tableau 3 : Installations industrielles d'oxydation supercritique .....	56
Tableau 4 : Pilote d'oxydation supercritique (industrie civile). ( $P \approx 25$ MPa et $T \approx 550^\circ\text{C}$ ).....	57
Tableau 5 : Pilote d'oxydation supercritique (industrie militaire). ( $P \approx 25$ MPa et $T \approx 550^\circ\text{C}$ ) ..	58
Tableau 6: Répartition des thermocouples le long du réacteur .....	86
Tableau 7 : Traitement hydrothermal sur un liant et des charges .....	102
Tableau 8 : Traitement hydrothermal sur des propergols .....	103
Tableau 9 : Masse de RDX soluble dans différents solvants en fonction de la température .	106
Tableau 10 : Mesure de la DCO finale en fonction du débit de pompe et de l'injection d'oxygène.....	110
Tableau 11 : Oxydation hydrothermale de familles de molécules .....	120
Tableau 12 : Données cinétiques déterminées en excès d'oxygène .....	128
Tableau 13 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques $[\text{DCO}] = f(\tau)$ de l'acide acétique.....	135
Tableau 14 : Données cinétiques de l'acide acétique .....	135
Tableau 15 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques $[\text{DCO}] = f(\tau)$ du méthanol .	137
Tableau 16 : Données cinétiques du méthanol.....	137
Tableau 17 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques $[\text{DCO}] = f(\tau)$ du phénol .....	139
Tableau 18 : Données cinétiques du phénol.....	139
Tableau 19 : Constante k pour différentes températures d'oxydation de $\text{CH}_3\text{COOH}$ .....	142
Tableau 20 : Constante k pour différentes températures d'oxydation de $\text{CH}_3\text{OH}$ .....	143
Tableau 21 : Constante k pour différentes températures d'oxydation du phenol .....	144
Tableau 22 : Paramètres cinétiques issus du travail de thèse et de la littérature.....	146



# **Introduction**



La protection de l'environnement est devenue une préoccupation importante de nos sociétés industrialisées. La gestion des déchets ménagers et industriels est organisée autour de deux filières majeures : soit ils sont traités, soit ils sont stockés dans des centres d'enfouissement.

Depuis juillet 2002, le stockage des déchets est réduit à celui des déchets dits ultimes, c'est-à-dire les déchets qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans le contexte technico-économique. Ces mesures ont favorisé l'étude et le développement de nouvelles technologies pour traiter, voire valoriser ces déchets.

Dans le domaine des matériaux énergétiques, les déchets que représentent les propergols arrivés en fin de vie, ainsi que les rebus de fabrication, sont détruits par brûlage ou par détonation à l'air libre. Cette pratique comporte de nombreux inconvénients tels que le non contrôle des fumées de combustion (présence d'oxyde d'azote, de dioxine...), des résidus solides et de la réaction de combustion. De plus, cette dernière est sujette à une dérogation européenne qui, à terme, ne sera pas reconduite. Il est donc important d'évaluer techniquement et économiquement de nouvelles voies de traitement.

Le traitement des déchets organiques par oxydation en milieu aqueux supercritique, communément appelé oxydation hydrothermale, est une des voies qui a été choisie par SME (SNPE Matériaux Energétiques) en raison de la très grande efficacité de ces milieux (destruction du déchet à plus de 99,9%) et de la gamme de concentration en matière organique (1 à 10 % en masse), pour laquelle il est plus performant d'un point de vue technico-économique au regard des traitements classiques, tels que l'épuration biologique et l'incinération qui sont mal adaptées, pour des raisons techniques et économiques.

L'objet de ce travail s'inscrit dans l'évaluation technique du procédé d'oxydation hydrothermale et l'obtention de données permettant le dimensionnement d'une unité industrielle. Nous avons donc conçu et développé sur le site de Saint Médard en Jalles de SME un pilote "fermé", dont l'objectif est d'étudier le traitement par oxydation hydrothermale de produits ne pouvant sortir du site SME. Parallèlement, des travaux ont été menés sur le pilote "continu" de l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée) doté d'un nouveau concept de réacteur tubulaire permettant une multi injections d'oxygène. D'une part, nous avons étudié le traitement de matériaux énergétiques en continu. D'autre part, nos travaux ont porté sur l'étude des données cinétiques, des mécanismes réactionnels et de la thermique du procédé.

Après avoir expliqué le principe de l'oxydation hydrothermale, nous présenterons un état de l'art des développements scientifiques et techniques réalisés au Japon, aux Etats-Unis d'Amérique et en Europe.

Dans une deuxième partie, nous décrirons les deux pilotes, "fermé" et "continu", d'oxydation hydrothermale développés et mis en place sur le site SME pour le pilote "fermé" et à l'ICMCB pour le pilote "continu".

Dans une troisième partie, nous présenterons dans un premier temps les travaux sur le traitement par oxydation hydrothermale des produits spécifiques de l'industrie de la propulsion tels que des propergols mais aussi des produits entrant dans leur composition comme les liants, les charges énergétiques... Puis le traitement en continu à l'ICMCB par oxydation hydrothermale d'une charge énergétique, en l'occurrence le RDX. Ces travaux, uniques à ce jour, ont nécessité la mise en place d'une procédure spécifique qui sera présentée en détail.

Dans une quatrième partie, nous présenterons les procédures et outils de calculs que nous avons développés pour accéder aux données cinétiques du procédé d'oxydation hydrothermale. Ces données nous permettront d'accéder à un meilleur contrôle du procédé et au dimensionnement d'installations industrielles.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous présenterons un logiciel de génie chimique ProSim que nous avons qualifié pour simuler le comportement du procédé d'oxydation hydrothermale..





**Chapitre I : L'oxydation  
hydrothermale : Application au  
traitement des effluents industriels**



L'optimisation et le développement des procédés de traitement des effluents industriels et municipaux font l'objet d'une recherche active, notamment pour ce qui concerne les procédés de traitement thermique. Parmi ces derniers, l'oxydation hydrothermale [1], qui consiste en une minéralisation de la matière organique en présence d'un oxydant dans de l'eau sous pression et à température élevée, représente une alternative intéressante à l'incinération et au traitement biologique, pour certaines catégories de déchets aqueux.

Ce chapitre fait un état de l'art sur le développement de ce procédé pour le traitement des effluents industriels et urbains.

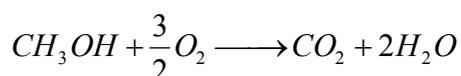
## 1 Introduction

La destruction de molécules organiques par l'intermédiaire d'un oxydant en vue de minéraliser la charge organique n'étant pas immédiate, les installations industrielles font appel à des activateurs de réaction. Ceux-ci peuvent être des bactéries dans le cas d'un traitement biologique, ou bien la température dans le cas de l'incinération. Le procédé d'oxydation hydrothermale, quant à lui, combine la température et la pression comme activateurs de la réaction. La pression a pour effet de déplacer les équilibres entre phases permettant ainsi un contact intime entre la matière organique et l'oxydant. La température accroît les cinétiques des réactions d'oxydation suivant le modèle cinétique d'Arrhénius.

Ce procédé innovant permet de traiter des solutions aqueuses ayant une valeur de demande chimique en oxygène<sup>1</sup> (DCO) comprise entre 30 et 180 g d'oxygène par litre. Ces valeurs de la DCO sont trop élevées pour être dégradées biologiquement et trop faibles pour être incinérées à des prix économiquement compétitifs (figure 1).

---

<sup>1</sup> Remarque: La DCO correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir à l'effluent pour minéraliser complètement la charge organique qu'il contient. Soit, pour une molécule comme le méthanol, le schéma réactionnel est le suivant:



Il faut donc 48 g d'oxygène pour 32 g de méthanol. Si le méthanol est à une concentration de 50 g/l dans le déchet, la DCO de ce déchet est de 75 g/l.

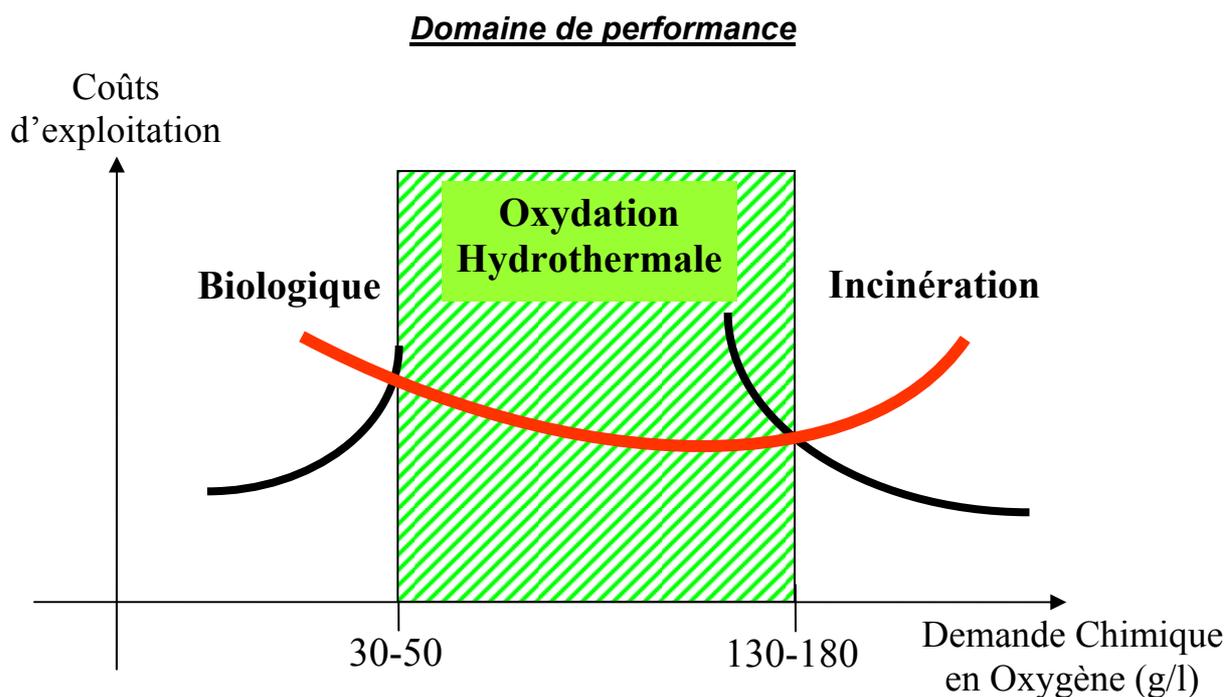


Figure 1 : Domaine de performance de l'oxydation hydrothermale

En effet, pour ces concentrations en DCO un traitement biologique conduit à des surfaces immobilisées et des temps de lagunage importants. L'incinération, quant à elle, conduit à l'évaporation de plus de 90% d'eau de la charge initiale de l'effluent, ce qui est très défavorable énergétiquement.

Le principe du procédé d'oxydation hydrothermale est donc de favoriser le contact entre l'oxydant et la matière organique pour des températures comprises entre 125 et 600°C et des pressions entre 0,5 et 50 MPa. Ce procédé offre une solution écologiquement satisfaisante puisqu'elle permet d'obtenir des produits finaux non toxiques (pas de formation de NO<sub>x</sub>, de dioxine,...) et peut faire l'objet d'une valorisation énergétique de la charge organique traitée. De plus, la réaction d'oxydation étant réalisée en milieu condensé (fluide supercritique), il n'est pas nécessaire de traiter les fumées en sortie de procédé. Par ailleurs, la réaction a lieu en circuit fermé et n'émet aucune pollution.

Il existe deux grandes familles de procédés d'oxydation hydrothermale (figure 2).

- Les dispositifs HOPS (Hydrothermal Oxydation dont l'oxydant est Partiellement Soluble) : ils sont diphasiques au regard de la solubilité de l'oxydant dans le milieu réactionnel, voire triphasiques car la charge organique est généralement insoluble dans ces conditions opératoires.

- Les dispositifs HOTS (Hydrothermal Oxydation dont l'oxydant est Totalemment Soluble) : ils sont monophasiques au regard de l'oxydant et de la charge organique qui sont totalement solubles.

Avant de décrire en détail ces deux grandes familles de procédés, nous allons rappeler brièvement les propriétés de l'eau pure.

## **2 Propriétés spécifiques de l'eau supercritique**

De part son caractère intermédiaire entre le liquide et le gaz [2], le fluide supercritique possède des propriétés qui tantôt rappellent celles des gaz et tantôt celles des liquides. Cette particularité de l'eau supercritique en fait un milieu dont l'intérêt ne cesse de croître [3] dans le domaine de la chimie organique, pour la mise en place de procédés plus respectueux de l'environnement. L'eau supercritique peut donc être utilisée dans de nombreuses synthèses chimiques, pour réaliser des conversions chimiques et notamment les réactions d'oxydation.

### **2.1 Diagramme de phases de l'eau pure**

D'après la règle des phases de Gibbs, un corps pur en équilibre thermodynamique peut adopter simultanément trois phases au plus, ses états d'équilibre étant définis par la donnée de deux variables d'état. Si l'on fait le choix de la température et de la pression comme couple de variables données, on obtient le diagramme d'état de l'eau pure représenté sur la

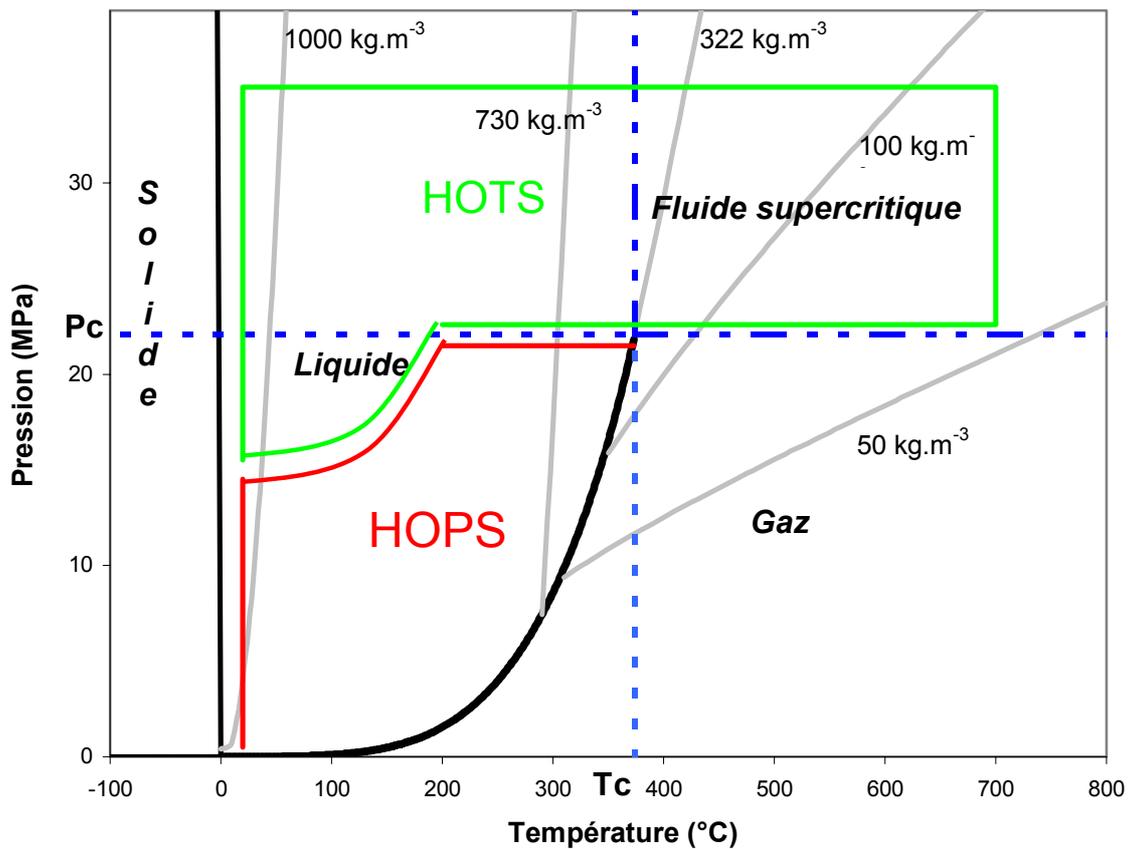


Figure 2 : Diagramme de phases de l'eau pure  $P=f(T)$

A partir de cette représentation classique, il est facile de différencier les états solide, liquide et gaz et d'identifier les courbes de coexistence liquide-solide, liquide-gaz ou solide-gaz. Il est intéressant de souligner que la particularité de l'eau pure est d'avoir une courbe d'équilibre solide-liquide ayant une pente négative. Sur chacune des courbes de coexistence, nous sommes donc en présence de systèmes diphasiques.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la courbe de coexistence liquide-gaz, celle-ci admet un maximum qui a été nommé par Andrews point critique (point c), caractérisé par un couple pression et température appelé pression critique ( $P_c=22,1$  MPa) et température critique ( $T_c=374$ °C).

Pour tout couple  $P$  et  $T$  supérieur à  $P_c$  et  $T_c$ , il n'est plus possible de différencier la phase liquide, de la phase gaz et on peut passer de façon continue de l'une à l'autre en contournant le point critique. On se trouve alors dans le domaine des fluides supercritiques dans lequel les gaz tel que  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $N_2$  sont complètement miscibles.

## 2.2 Masse volumique de l'eau pure

Cette variable thermodynamique varie rapidement dans le domaine supercritique allant de valeurs proches de celles de la vapeur liquide ( $0,001\text{g.cm}^{-3}$ ) à celles de l'eau liquide ( $1\text{g.cm}^{-3}$ ).

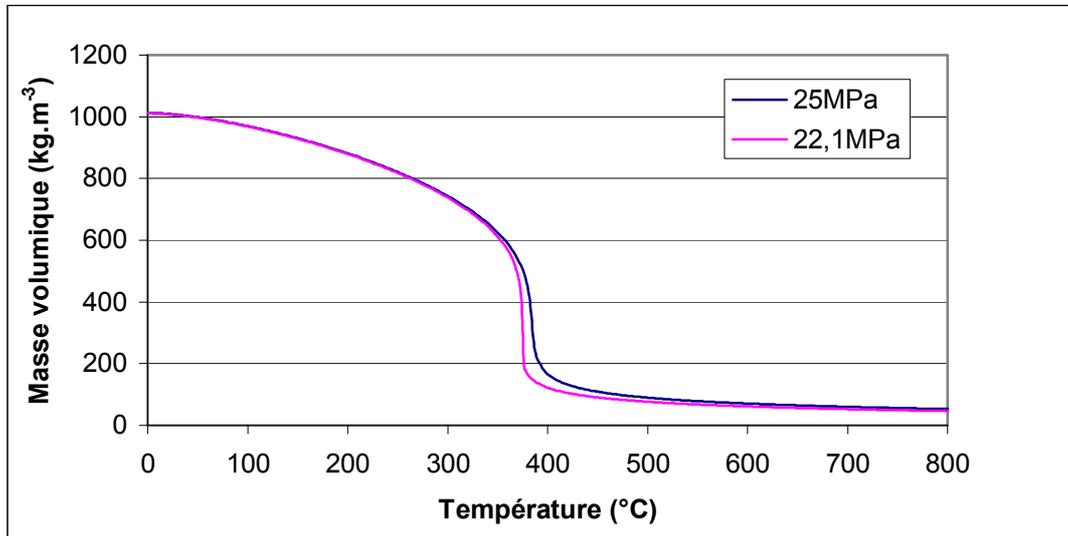


Figure 3 : Variation de la masse volumique de l'eau pure en fonction de la température

On peut observer que plus on se rapproche du point critique et plus la masse volumique décroît en fonction de la température, ce qui conduit dans un réacteur de diamètre constant à une augmentation importante (environ un ordre de grandeur) de la vitesse du fluide lorsque celui-ci passe le point critique.

## 2.3 Viscosité dynamique

La viscosité dynamique de l'eau supercritique est faible et proche de celle des gaz. En effet, l'eau pure, à température et pression ambiante, a une viscosité de l'ordre de  $890.10^{-6}\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$  et  $12\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$  pour de la vapeur à 1 atmosphère et  $100^{\circ}\text{C}$ .

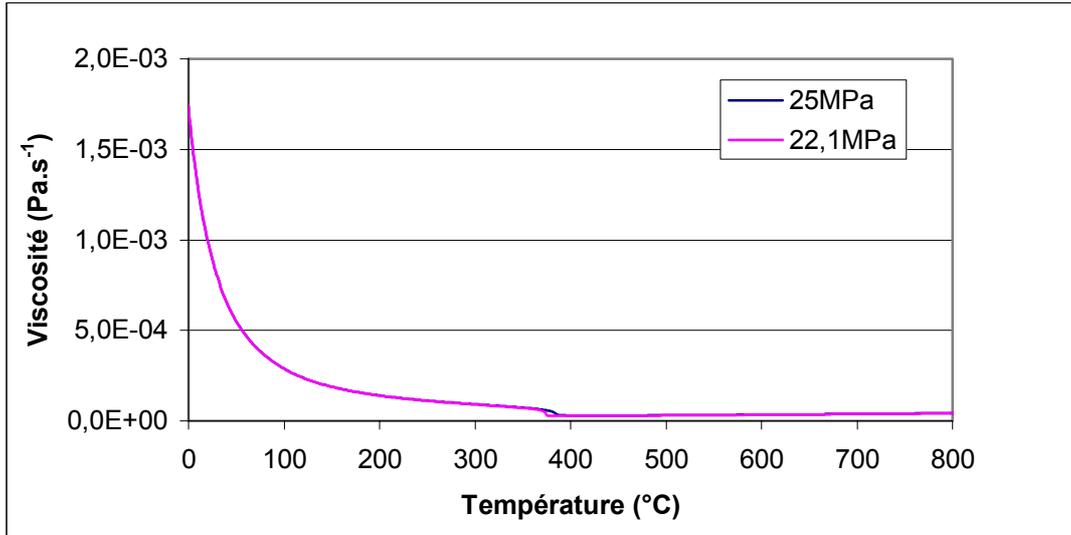


Figure 4 : Variation de la viscosité dynamique de l'eau pure en fonction de la température

Cette évolution va induire une meilleure interdiffusion des espèces en solution et donc favoriser la réaction d'oxydation.

## 2.4 Constante diélectrique statique et constante de dissociation

Lors de son passage dans le domaine supercritique, l'eau subit une modification de structure. En effet, sa constante diélectrique chute d'une valeur de 80 (à 25 MPa et température ambiante) à 2 (à 450°C et 25 MPa). Le long de la même isobare, la constante de dissociation ionique de l'eau diminue de  $10^{-14}$  à température ambiante à  $10^{-23}$  (mol.kg<sup>-1</sup>) à 450°C.

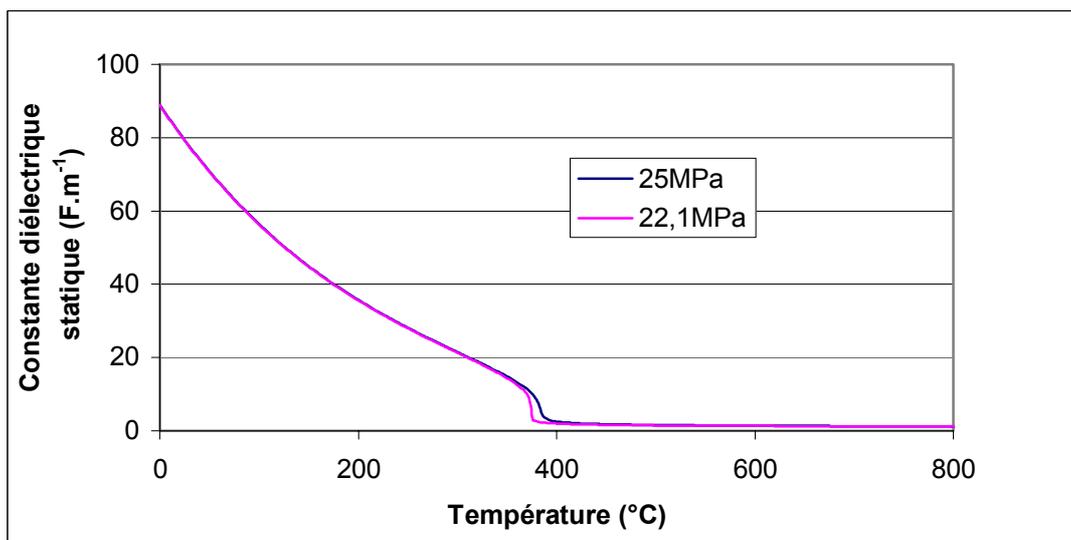


Figure 5 : Variation de la constante diélectrique statique de l'eau pure en fonction de la température

L'évolution de cette grandeur macroscopique  $\xi$ , se traduit au niveau microscopique par une réduction du nombre de liaisons hydrogène. Des mesures par spectroscopie Raman [4] et diffraction de neutrons [5] mettent en évidence l'existence d'une quantité résiduelle de liaisons hydrogènes.

L'eau devient donc un bon solvant pour les composés organiques dans le domaine fluide supercritique, ce qui favorise la réaction d'oxydation. En contre partie, la solubilité des composés inorganiques, s'ils sont présents dans l'effluent, diminue très fortement.

## 2.5 Capacité calorifique

Au point critique la capacité calorifique tend vers l'infini.

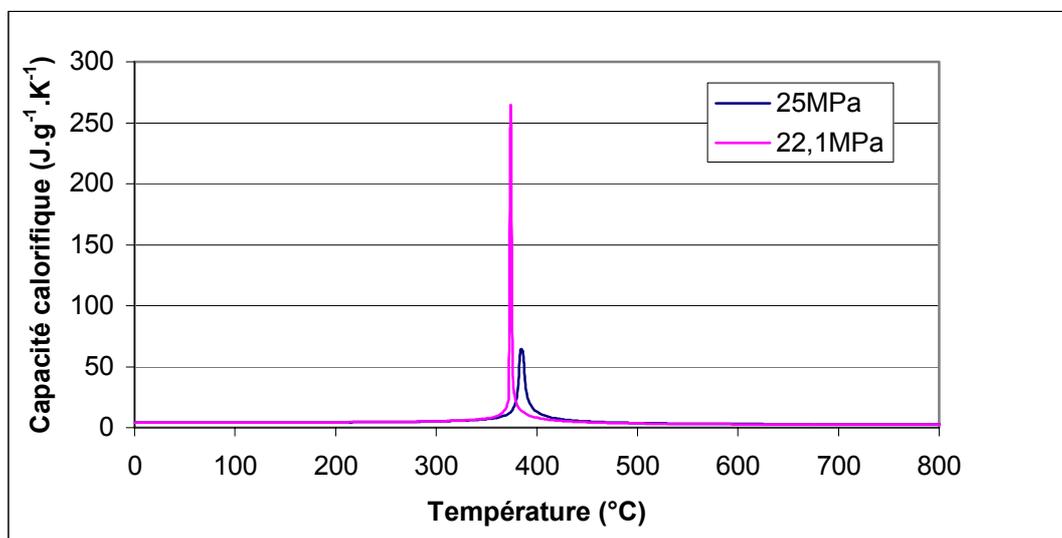


Figure 6 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température

Ce comportement permet donc de stocker de l'énergie dans le fluide au passage de la température critique. Par contre, la régulation de la température du fluide dans la zone de température 350°C à 400°C est difficile.

Il est très difficile d'augmenter la température d'un fluide à proximité du point critique, il sera nécessaire d'apporter une grande quantité d'énergie au système.

## 2.6 Conductivité thermique

La conductivité thermique subit une variation importante au passage du point critique.

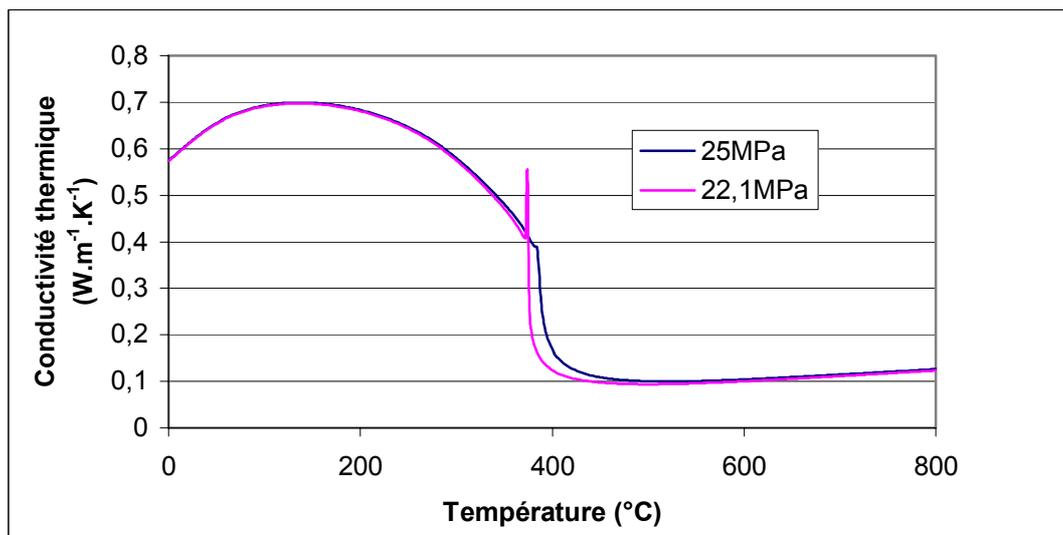


Figure 7 : Variation de la conductivité thermique de l'eau pure en fonction de la température

La valeur de la conductivité thermique de l'eau supercritique décroît fortement après le passage de la température critique ce qui, du point de vue procédé, indique que les échanges de chaleur seront moins efficaces que pour l'eau en condition ambiante.

L'ensemble des propriétés spécifiques de l'eau sous pression et en température ont conduit au développement des procédés d'oxydation hydrothermale.

Dans la suite de ce chapitre nous décrirons successivement les procédés HOPS et HOTS.

### 3 Dispositif HOPS

Ce procédé de traitement est connu depuis les années 1950 avec les travaux de Zimmermann [6] qui débouchèrent sur la création du procédé Zimpro. Ce procédé fonctionne à des températures comprises entre 300 et 330°C et les pressions correspondantes sur la courbe de coexistence liquide-gaz. L'ensemble de ces procédés est connu sous le nom de « Wet Air Oxidation » (WAO) ou procédé d'Oxydation Voie Humide (OVH) [7].

#### 3.1 Principe

Le principe [8] (figure 8) consiste à mettre en présence une phase liquide contenant la charge organique ou inorganique avec une phase gaz oxydante, qui peut être de l'air, de l'oxygène pur, du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone. La réaction d'oxydation a lieu dans le domaine de coexistence liquide vapeur et est exothermique.

Les domaines de températures et de pression sont les suivants :

$$50^{\circ}C \leq T \leq 310^{\circ}C$$

$$2,5 \text{ MPa} \leq P \leq 25 \text{ MPa}$$

Le temps de séjour de l'effluent dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale est de l'ordre de 30 minutes à deux heures, pour des taux de conversions compris entre 25% et 90% d'abattement de la DCO. L'oxydation n'est en général que partielle et conduit à la formation de sous produits répartis entre la phase liquide et gaz. Ces derniers peuvent être sous forme de composés organiques de faible masse molaire, d'azote ammoniacal et de dioxyde de carbone. Cette répartition dépend des conditions de pression, de température, des temps de séjours et bien évidemment de la concentration de l'oxydant ainsi que sa répartition dans le réacteur.

Il est donc nécessaire de recourir, la plupart du temps, à un traitement complémentaire des effluents gaz (post combustion catalytique) et liquide (post traitement biologique). Des travaux [9] ont aussi été menés pour valoriser la matière organique contenue dans les effluents à traiter en favorisant la formation d'acide acétique, et ce notamment lors du traitement des eaux de distilleries.

Dans le cas où l'effluent contient des matières minérales sèches en solution ou en suspension (MES), celles-ci sont récupérées en fin de procédé et peuvent être valorisées en fonction de leurs caractéristiques.

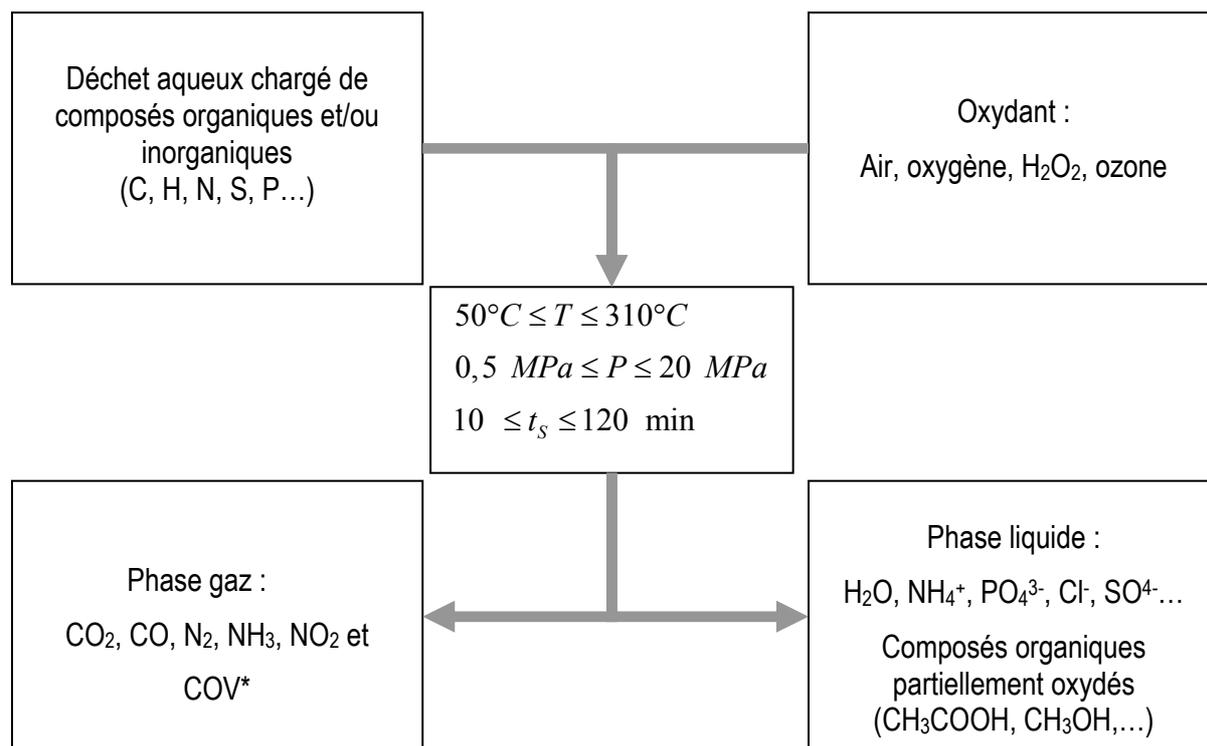


Figure 8 : Schéma de principe du procédé HOPS

\*COV: Composé Organique Volatil

Les réacteurs [10] dans lesquels ont lieu les réactions d'oxydation hydrothermale sont des dispositifs diphasiques gaz-liquide tels que les colonnes à bulles, les cuves agitées ou encore les réacteurs tubulaires.

On peut aussi rencontrer des systèmes triphasiques gaz-liquide-solide dans lesquels la phase solide peut soit jouer le rôle de catalyseur [11, 12], soit permettre un meilleur contact entre l'oxydant et la phase liquide.

Les performances de ces réacteurs dépendent des cinétiques des réactions d'oxydation, mais aussi de la vitesse des transferts de masse entre l'oxydant (phase gaz) et la charge organique (phase liquide).

### 3.2 Etat des lieux des installations industrielles

Aujourd'hui il existe plus de deux cents installations industrielles (tableau 1 et 2) qui fonctionnent dans le monde et dont plus de la moitié pour le traitement des boues [13] de station d'épuration. Les autres permettent le traitement des eaux de procédés de l'industrie, des eaux de distillerie d'alcools, la régénération du charbon actif...

Ces différentes installations utilisent trois formes de réacteur :

- réacteur en forme de colonne verticale,
- réacteur agité,
- réacteur constitué de plusieurs tubes concentriques.

Parmi toutes ces installations, on peut différencier les installations qui utilisent (tableau 2) ou non (tableau 1) un système catalytique [8, 10, 14].

Procédé	Type de réacteur	Conditions opératoires	Nature de l'oxydant	Type de déchets traités	Etat du développement
Zimpro® Veolia Environnement	Colonnes à bulles sans chicane h=10 à 15 m Φ=0,5 à 0,8 m	$150 \leq T \leq 300^\circ\text{C}$ $2,5 \leq P \leq 12,5 \text{ MPa}$ $30 \leq t_s \leq 120 \text{ min}$	Air ou oxygène	Boues urbaines, effluents d'industrie chimiques	150 unités industrielles
Mineralis® Ondéo Degrémont Granit technologies [15]	Colonne à bulles recirculation interne. h=6 m Φ=0,35 m	$280 \leq T \leq 310^\circ\text{C}$ $8 \leq P \leq 10 \text{ MPa}$ $t_s \approx 30 \text{ min}$	Oxygène	Boues urbaines	Une unité industrielle. Débit : $0,5 \text{ m}^3/\text{h}^{-1}$ Orbe (CH)
Wetox™ Marine Technology International	Série de réacteurs réservoirs agités	$210 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ $P \approx 5 \text{ MPa}$ $t_s \approx 45 \text{ min}$	Oxygène	Effluents d'industries chimiques	1 unité pilote
Kenox®	Cuves à recirculation interne par turbines Mélangeurs statiques-Ultrasons	$200 \leq T \leq 240^\circ\text{C}$ $P \approx 5 \text{ MPa}$ $t_s \approx 45 \text{ min}$	Air	Effluents industriels	1 unité pilote
Ver Tech™ Marine Technology International	2 tubes concentriques (1200 à 1500 m) Puit de forage	$50 \leq T \leq 280^\circ\text{C}$ $8,5 \leq P \leq 11 \text{ MPa}$ $t_s \approx 45 \text{ min}$	Oxygène	Boues urbaines	Unité industrielle Débit : $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Appeldorn (NL)
Oxyjet®	Réacteur tubulaire L=29 m; Φ=0,01 m ejecteur ultrasonique	$130 \leq T \leq 180^\circ\text{C}$ $P \approx 2,5 \text{ MPa}$ $t_s \approx 5 \text{ min}$	Oxygène	Effluents phénolés et pharmaceutiques	Pilote arrêté
Krüger	Réacteur tubulaire L=3500 m Φ=0,15 m	$T=260^\circ\text{C}$ $P=8 \text{ MPa}$ $t_s \approx 55 \text{ min}$	Oxygène	Plateforme de traitement de déchets	Pilote Débit : $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ Stignaes (DK) Arrêté
IHI [16, 17]	Réacteur réservoir	$T \leq 300^\circ\text{C}$	Air	Déchets organiques Restauration	Unité mobile Mamizu-Kun 1T/jour 3 unités 10, 35, 38,5 T/jour

Tableau 1 : Principaux dispositifs HOPS sans catalyseur

L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter le taux de conversion tout en diminuant les conditions de fonctionnement.

Procédé	Type de réacteur	Condition opératoires	Nature de l'oxydant	Catalyseur	Type de déchets traités	Etat de développement
Simo (novartis)	2 colonnes à bulles h=24 m Φ=1,20 m	T=290°C P=15 MPa t <sub>s</sub> ≈3 h	Air	Cu II	Effluents d'industries chimiques	3 installations industrielles Débit : 25 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Loprox (Bayer et Bertrams)	Colonnes à bulles h=8 m Φ=0,6 m	T=210°C P=25 MPa t <sub>s</sub> ≈1h30	Air	Fe II	Effluents d'industries chimiques Boues urbaines	5 installations industrielles Débit : 10 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Athos® (Vivendi water) [18]	Réacteur réservoir avec recirculation. h=6 m	T=240°C P=4 MPa t <sub>s</sub> ≈50 min	Oxygène	Cu II	Boues urbaines	1 unité pilote Débit : 3 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> Toulouse (Fr)
WPO	2 réacteurs réservoirs agités en série	T=100°C 25≤t <sub>s</sub> ≤50 min	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Effluents d'industries chimiques	Débit : 5 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> Saragosse (E), Orléans (Fr), Toulouse (Fr)

Tableau 2 : Principaux dispositifs HOPS utilisant un catalyseur

#### 4 Dispositif HOTS

C'est au début des années 70 avec la mise en évidence des changements de solubilité et de la diffusivité en fonction de la variation de pression et température que furent initiés les premiers travaux sur les propriétés spécifiques des fluides supercritiques.

Au début des années 1980 les travaux menés par M. Modell [19, 20] ont montré qu'il était possible d'obtenir une oxydation totale de la matière organique en augmentant la température et la pression au-delà de la température et de la pression critique. Cette découverte a permis la mise au point des premiers procédés d'oxydation supercritique en milieu aqueux communément appelé Supercritical Water Oxydation (SCWO) ou Hydrothermal Oxydation Treatment (HOT). Ces procédés mettent en œuvre les propriétés spécifiques des fluides supercritiques [21, 22]

## 4.1 Principe

Ce procédé (figure 9) prend place à des températures et des pressions qui permettent de solubiliser l'oxydant nécessaire à la destruction du déchet et d'obtenir ainsi de meilleurs taux de conversion pour des temps de séjours plus courts [23].

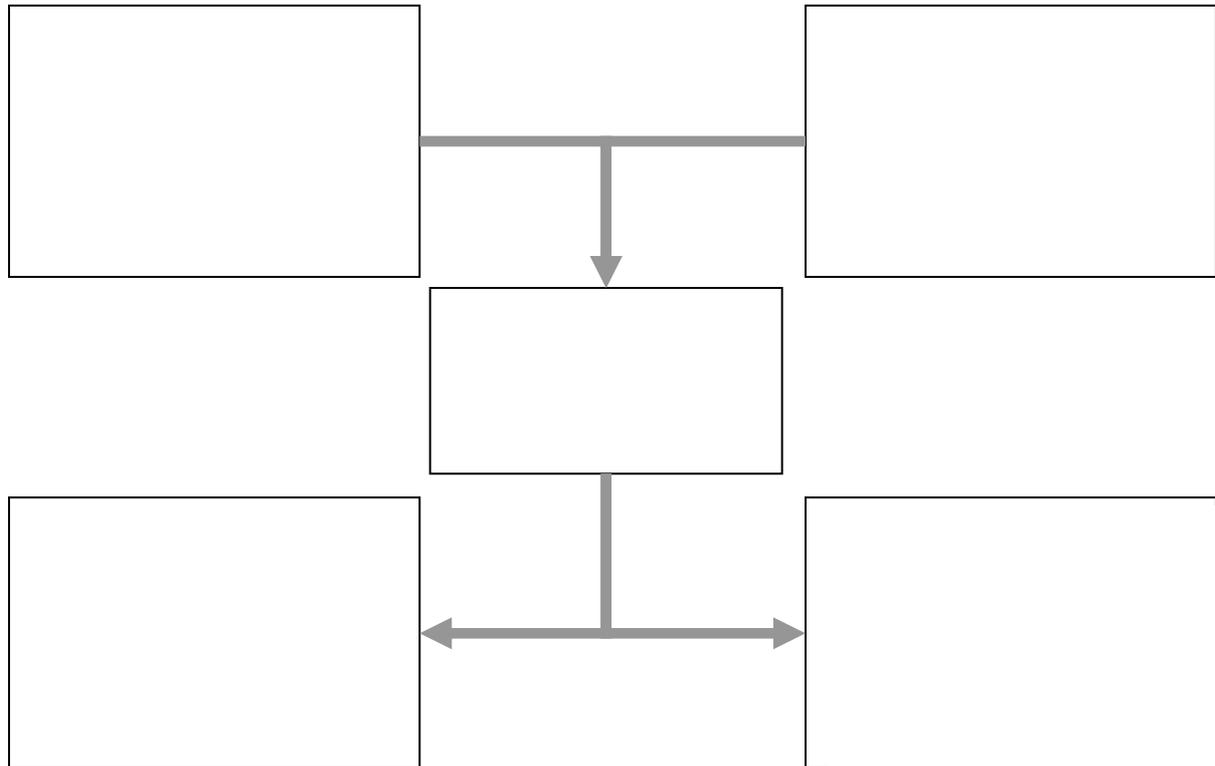


Figure 9 : Schéma de principe du procédé HOTS

A la sortie du procédé on obtient:

- une phase gaz contenant du dioxyde de carbone, du diazote ainsi que de la vapeur d'eau et l'oxygène en excès,
- une phase liquide constituée d'eau et des différents acides correspondants aux hétéroatomes présents dans la phase aqueuse de départ.

Les deux problèmes de cette technologie sont la précipitation des sels qui peuvent obstruer les réacteurs d'oxydation hydrothermale et la corrosion des réacteurs. Pour pallier à ces inconvénients, des réacteurs réservoirs ont été mis au point pour ressolubiliser les sels, ou des réacteurs tubulaires ayant des vitesses d'écoulement rapides empêchant ainsi tout dépôt de sel le long de la paroi. Concernant la corrosion, les réacteurs d'oxydation hydrothermale sont généralement conçus avec des alliages à base de nickel (famille des inconels) ou avec des chemisages titanés ou céramique.

## 4.2 Les réacteurs HOTS

Les différentes installations pilotes ou industrielles se différencient au niveau de leur réacteur d'oxydation hydrothermale, siège de la réaction.

Cet élément du procédé connaît depuis plusieurs années des développements technologiques importants qui ont pour objectif de gérer les transferts de chaleur, les problèmes de corrosion et de précipitation des sels pouvant entraîner l'obstruction du réacteur.

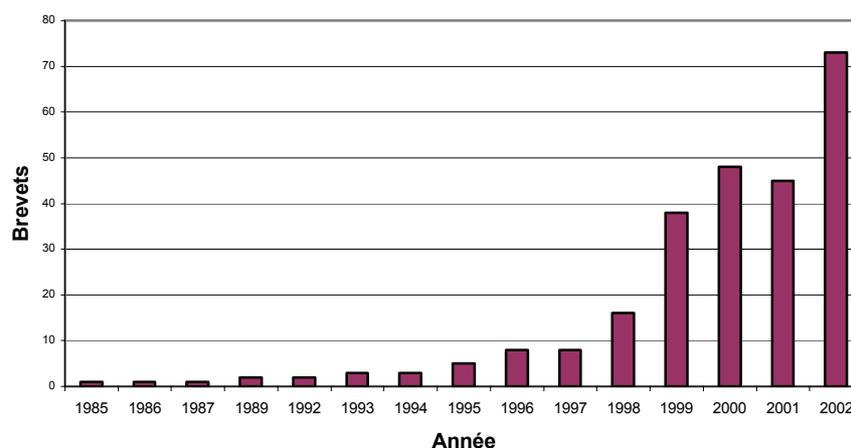


Figure 10 : Evolution du nombre de brevets concernant les réacteurs d'oxydation hydrothermale HOTS (base de donnée "Chemical Abstract")

Les réacteurs d'oxydation hydrothermale se répartissent en deux grandes familles de concept, que sont les réacteurs tubulaires et les réacteurs réservoirs.

### 4.2.1 Les réacteurs tubulaires

Les réacteurs tubulaires présentent un rapport surface sur volume très grand. Leurs géométries d'encombrement peuvent varier de la spirale aux tubes en épingle.

#### 4.2.1.1 Concept

Dans le cas de l'oxydation hydrothermale, le but recherché dans la mise en œuvre de ce type de réacteur est d'obtenir un écoulement de type « piston ». Dans ces conditions, le fluide réactif progresse par tranches parallèles et indépendantes, c'est-à-dire en première approximation sans échange de matière et de chaleur. Ainsi les caractéristiques du fluide ne dépendent que de la seule variable d'espace situé le long du réacteur.

En régime stationnaire, l'écoulement piston permet d'attribuer à toutes les particules traversant le réacteur tubulaire le même temps de séjour  $t_s$ .

#### **4.2.1.2 Avantages**

Les réacteurs tubulaires présentent de nombreux avantages au niveau technique, hydrodynamique et au point de vue de la réactivité.

- **Technique:** Le réacteur tubulaire est facilement mis en œuvre par simple soudage de tube disponible commercialement. Il est bien adapté aux hautes pressions en raison de son rapport surface sur volume élevé.
- **Hydrodynamique:** Afin d'obtenir un écoulement piston au sein du réacteur il est nécessaire d'atteindre des vitesses de fluides élevées comprises entre 0,5 et 3 m.s<sup>-1</sup> ce qui permet d'éviter le dépôt de particules. Ces grandes vitesses d'entraînement induisent une turbulence élevée qui a pour autre conséquence de bien homogénéiser le milieu réactionnel.
- **Réactivité:** La mise en œuvre de ce type de concept permet de contrôler le temps de séjour de l'effluent et donc son taux de conversion. Par ailleurs, ceci permet une meilleure gestion de l'exothermie des réactions d'oxydation mises en jeu.

#### **4.2.1.3 Inconvénients**

Ce type de réacteur engendre des contraintes au niveau technique. En effet, les vitesses relativement importantes à l'intérieur du réacteur nécessitent une longueur de tube pouvant atteindre quelques centaines de mètres afin d'obtenir des temps de séjour de l'ordre de la minute.

#### **4.2.1.4 Les différents concepts de réacteurs tubulaires d'oxydation hydrothermale**

Plusieurs concepts de réacteurs tubulaires ont été conçus pour pallier aux problèmes de gestion de l'exothermie de la réaction d'oxydation et la précipitation des sels due aux conditions de fonctionnement en pression et température supercritique.

##### Concept du réacteur type "Modell" [24] :

Ce réacteur tubulaire incorpore le préchauffeur, l'enceinte réactionnelle et le refroidisseur sur un seul et unique tube de diamètre constant permettant la suppression de volume mort ( figure 11). Les vitesses du fluide élevées permettent de maintenir les particules en suspension et de les entraîner ainsi vers la zone du refroidisseur dans laquelle les sels sont resolubulisés.

Le déchet et l'oxydant sont injectés dans le réacteur à 400°C. L'élévation de température est limitée à 600°C en contrôlant la concentration de la charge organique traitée.

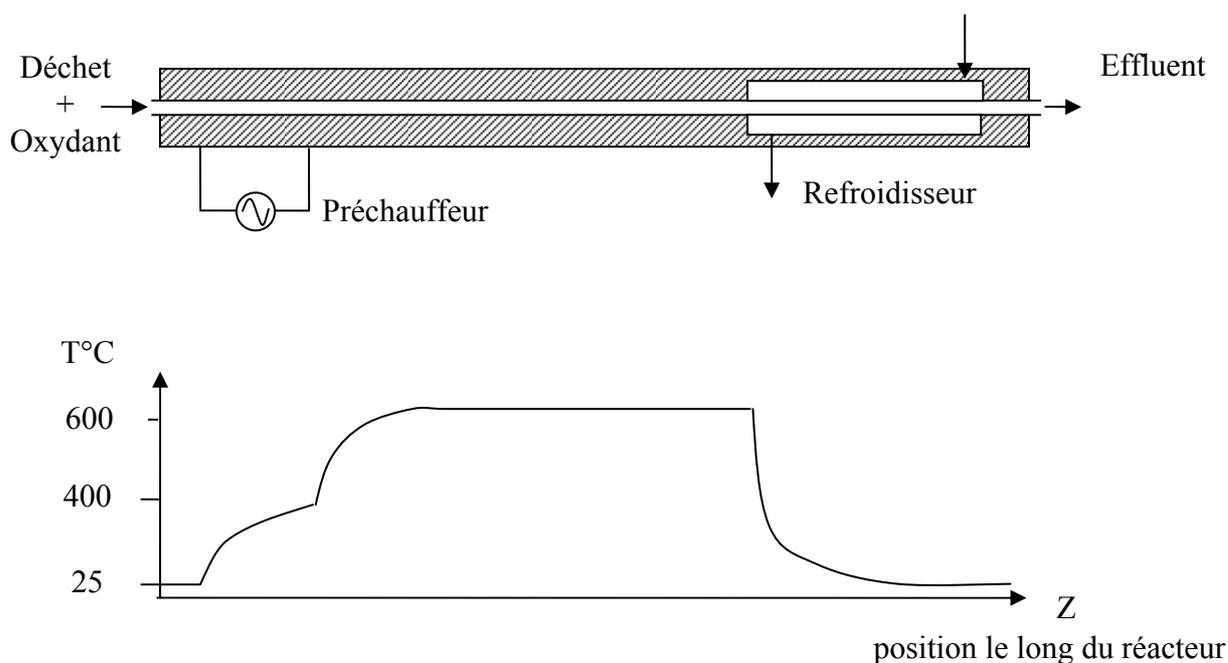


Figure 11 : Schéma de principe et profil de température du réacteur tubulaire type "Modell"

*Avantages* : Ce concept permet le transport des particules solides tels que les sels qui par la suite peuvent se resolubiliser dans la partie froide du réacteur. Il offre aussi la possibilité d'utiliser en ligne des moyens de nettoyage tels que des brosses.

*Inconvénients* : La gestion de l'exothermie est difficile et il n'y a pas de procédure pour arrêter la réaction rapidement dans le réacteur.

#### Concept du réacteur type "Chematur" :

Ce réacteur type permet un contrôle de l'exothermie de la réaction d'oxydation. L'oxydant est injecté en plusieurs points le long du réacteur. La première de ces injections a lieu à une température de 400°C à l'entrée du réacteur en défaut par rapport à la charge organique. Lorsque l'oxydant est quasiment consommé en totalité, et que la température a atteint sa valeur maximale (environ 600°C), une injection d'eau froide est réalisée pour réduire la température du milieu réactionnel à 400°C. Ensuite, une nouvelle injection d'oxygène est effectuée ce qui conduit à une augmentation de la température à une valeur proche de 600°C.

Une nouvelle injection d'eau froide est réalisée pour abaisser la température du fluide à 400°C. Cette régulation se poursuit tout au long du réacteur jusqu'à destruction complète de la charge organique. Ce concept est développé et commercialisé par la société Chematur Engineering.

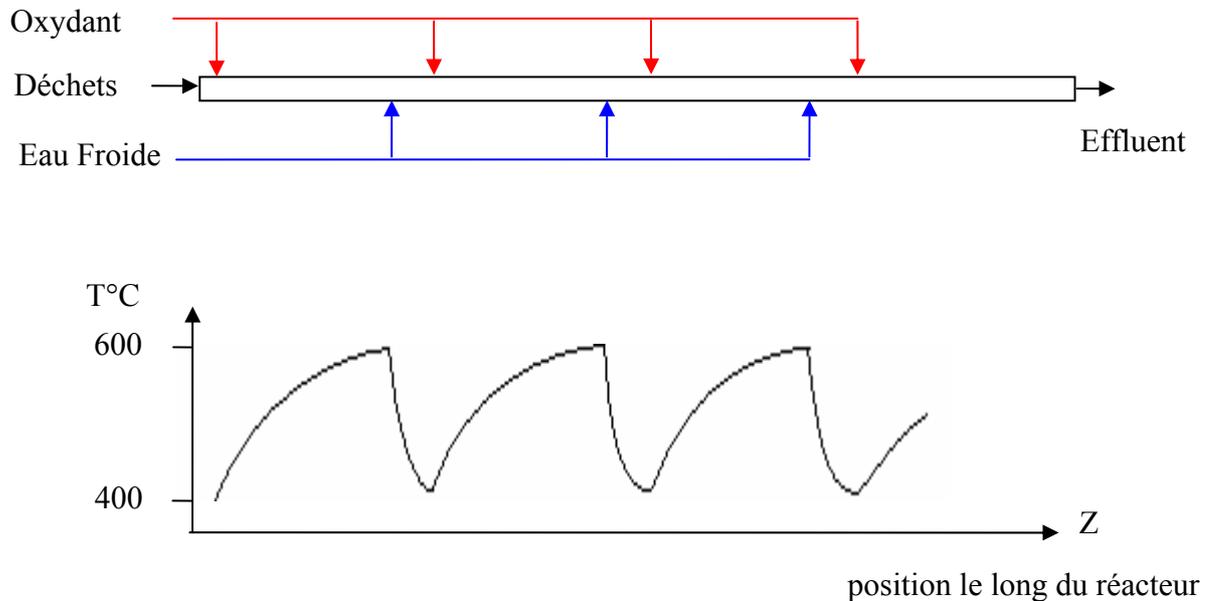


Figure 12 : Schéma de principe et profil de température du réacteur tubulaire type "Chematur"

*Avantages* : Tout comme le concept Modell, il permet le transport de particules solides et des sels, mais se différencie par le contrôle de l'exothermie exercé par l'intermédiaire d'injections d'eau.

*Inconvénients* : Cette multi-injections d'eau entraîne des chocs et une fatigue thermique à divers endroits du réacteur. De plus, la consommation d'eau de refroidissement est importante et engendre une dilution de l'effluent.

#### Le concept du réacteur type "HOO" :

Ce concept de réacteur développé à l'ICMCB [25] consiste à injecter l'oxydant ( $O_2$ ) en plusieurs points du réacteur et à démarrer la réaction d'oxydation à partir de 250°C.

Ce type de réacteur permet un contrôle de la conduite du procédé à partir de la régulation de la quantité d'oxygène injectée. Le démarrage de la réaction à 250°C permet de traiter une charge organique plus grande et de "stocker" dans le fluide une quantité de chaleur plus importante que nous pourrions valoriser sous forme d'utilité vapeur en fin de procédé.

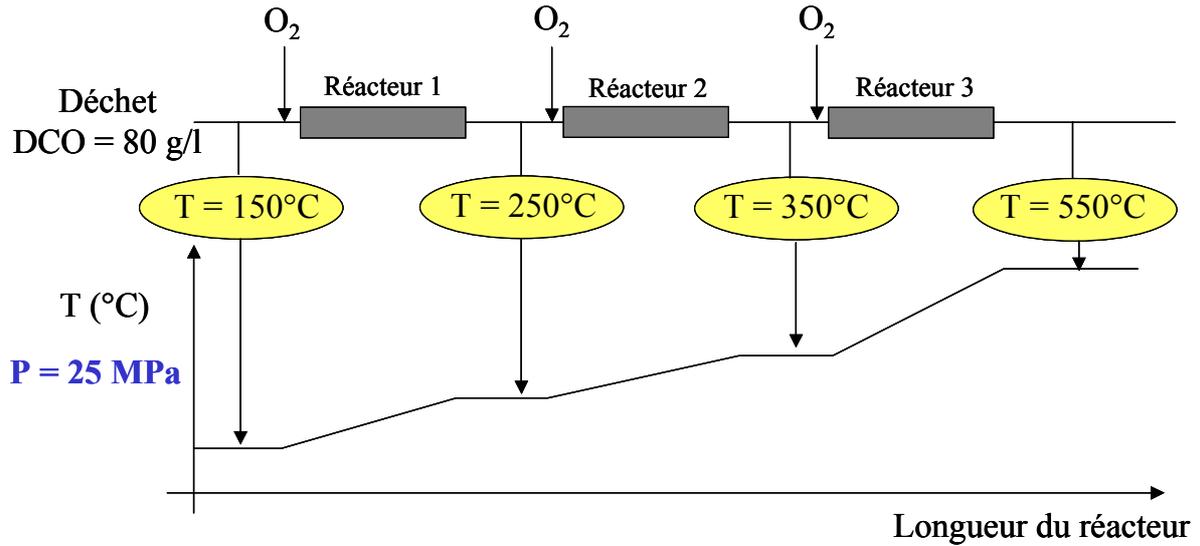


Figure 13 : Profil de température théorique du réacteur multi-injections

*Avantages* : Ce concept permet le contrôle thermique du procédé grâce à la multi-injections de l'oxydant. De plus, le démarrage de la réaction à  $250^\circ\text{C}$  permet de supprimer un échangeur de chaleur pour préchauffer l'effluent de  $150^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$ .

Concept du réacteur tubulaire coaxial [26] :

Ces réacteurs sont constitués d'une double enveloppe où un ou plusieurs des réactifs sont préchauffés dans la partie annulaire du réacteur par échange de chaleur avec la partie centrale du réacteur où a lieu la réaction d'oxydation.

Le réacteur coaxial vertical est constitué d'un filtre à l'entrée de la partie interne du réacteur en vue d'éliminer les particules qui tombent dans la partie inférieure du réacteur.

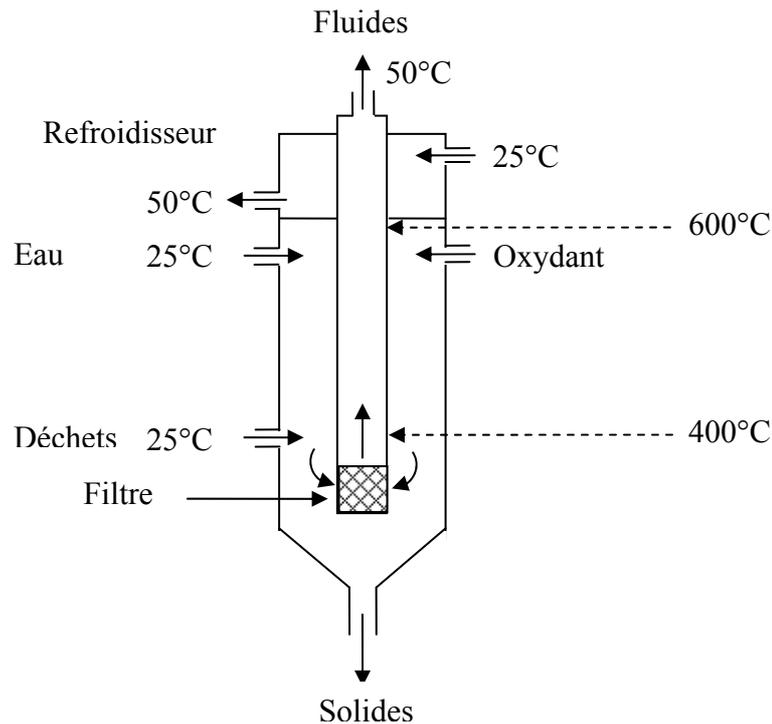


Figure 14 : Schéma de principe du réacteur tubulaire vertical coaxial (Li et Gloyna)

*Avantages* : Ce concept permet de gérer les sels et les particules par séparation à l'intérieur du milieu réactionnel et utilise la chaleur produite dans la zone réactionnelle pour préchauffer le déchet et l'oxydant par transfert de chaleur.

*Inconvénients* : Sa mise en œuvre est difficile et sa maintenance nécessite de fréquents arrêts. De même, un écoulement turbulent de type piston est peu probable à l'intérieur de l'enceinte. La présence du filtre à l'entrée de la zone réactive nécessite de nombreux arrêts pour éviter son colmatage par les particules filtrées et les sels formés dans la zone réactive qui retombent sur lui.

#### Concept du réacteur tubulaire à paroi poreuse (Transpiring Wall) [27] :

Ce concept a été développé pour apporter une solution aux problèmes de transfert de chaleur, de précipitation des sels et de corrosion des réacteurs d'oxydation hydrothermale en milieu fluide supercritique. Plusieurs sociétés et organismes de recherche utilisent cette technologie (Aerojet General Corporation, Foster Wheeler (USA), Der Forschungszentrum à Karlsruhe (Allemagne)...).

Ce type de réacteur est constitué de deux tubes concentriques. Le déchet et l'oxydant sont injectés dans le tube interne, tandis que de l'eau circule dans la partie annulaire entre la

paroi externe du réacteur et la paroi poreuse. Cette eau est à une pression légèrement supérieure à la pression interne du réacteur, afin qu'elle puisse traverser les pores et créer un film d'eau protecteur le long de la paroi interne de la zone réactionnelle. Ce film permet de solubiliser les sels et éviter ainsi leur dépôt sur la paroi ce qui limite la corrosion de l'enceinte qui supporte la pression. Cette technique permet de concevoir des réacteurs en acier inoxydable pour la tenue en pression avec des parois poreuses en céramique ou en alliage à haute teneur en nickel.

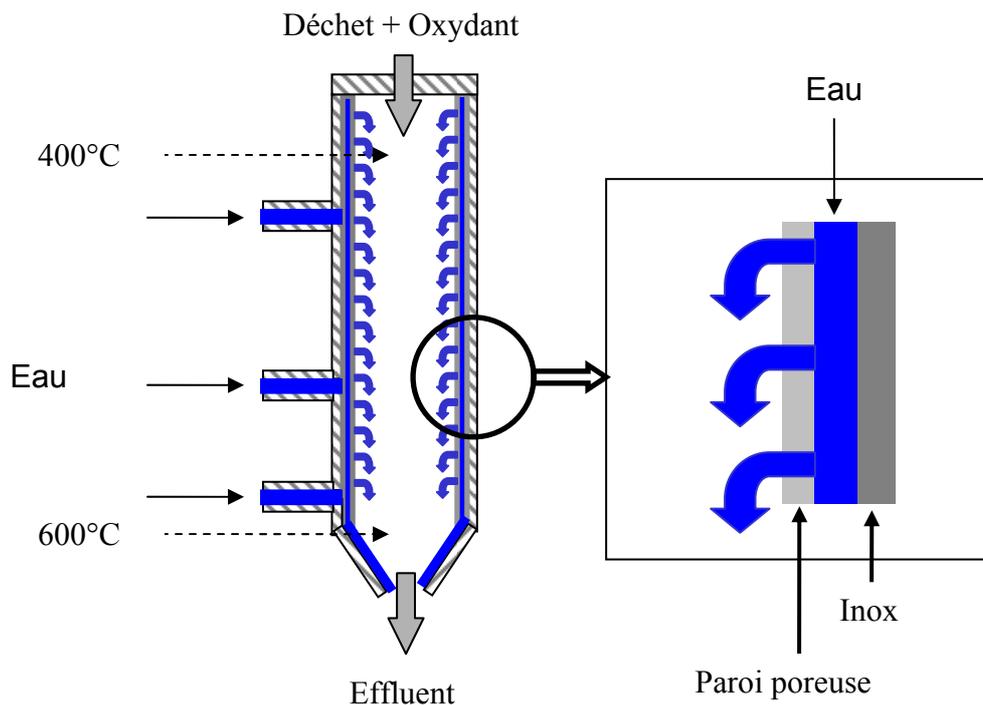


Figure 15 : Schéma de principe du réacteur tubulaire à paroi poreuse

*Avantages* : Ce concept permet d'éviter le dépôt de particules et de sels sur les parois de la zone réactionnelle et par conséquent limite la corrosion ce qui autorise l'utilisation d'inox pour la conception du réacteur.

*Inconvénients* : Tout comme le concept de Chematur, l'adjonction d'eau dans la zone réactionnelle entraîne une dilution du déchet. Il n'y a pas réellement d'écoulement piston dans la zone réactionnelle. Le coût d'investissement est beaucoup plus élevé que pour un réacteur tubulaire.

Après avoir décrit le concept du réacteur tubulaire et passé en revue les différentes solutions de mise en œuvre de ces réacteurs, nous allons faire de même avec la deuxième catégorie de réacteurs qui est celle des réacteurs réservoirs.

## 4.2.2 Les réacteurs réservoirs

Ces réacteurs se caractérisent par une géométrie cylindrique et un rapport longueur sur diamètre inférieur à dix.

### 4.2.2.1 Concept

Le concept de ce type de réacteur permet de mieux gérer le phénomène de précipitation de sels et de protéger plus facilement les parois du réacteur contre la corrosion par simple chemisage du réacteur. Ces réacteurs sont bien adaptés aux effluents corrosifs et chargés en sels. La gestion thermique de ce type de réacteur est plus délicate que pour les réacteurs tubulaires du fait que les surfaces d'échange mises en jeu sont beaucoup plus faibles.

Du point de vue du traitement de l'effluent, le réacteur réservoir est moins performant que le réacteur tubulaire. En effet, le réacteur réservoir est basé sur le fait que la concentration en sortie est la même que dans le réacteur. Cette concentration en sortie devant être faible, les vitesses de réaction ne sont pas élevées, il est donc nécessaire d'avoir un volume réactionnel plus important que celui nécessaire, pour le même résultat, avec un réacteur tubulaire.

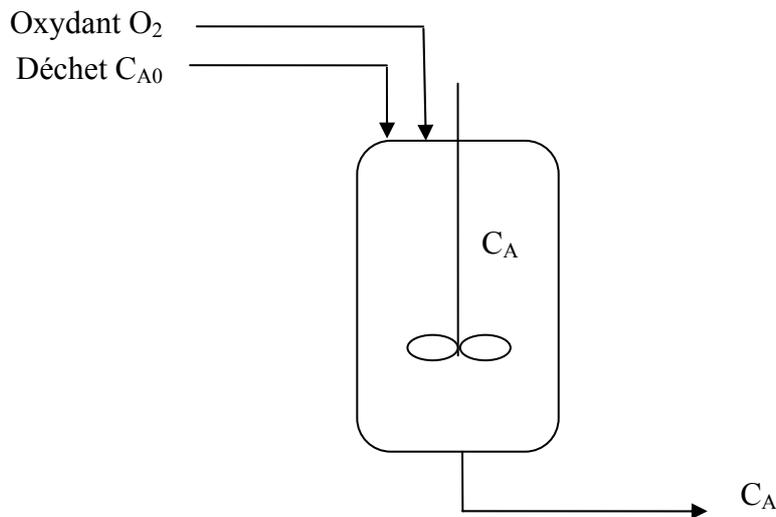


Figure 16 : Schéma de principe du réacteur réservoir

Ces réacteurs sont actuellement les seuls utilisés pour des effluents corrosifs contenant des concentrations en halogènes supérieures à 1 g/l.

#### **4.2.2.2 Avantages**

Les réacteurs réservoirs présentent de nombreux avantages au niveau technique, hydrodynamique et thermique.

- Technique: Le réacteur réservoir ayant un rapport diamètre sur longueur faible, des chemisages (Titane, Céramique...) peuvent être mis en place. De plus, il présente un encombrement relativement réduit.
- Hydrodynamique: Des garnitures et autres chicanes peuvent être intégrées dans le réacteur pour améliorer l'hydrodynamique. L'écoulement quasi-laminaire à l'intérieur de ces réacteurs permet une séparation gravitaire des sels précipités, si l'écoulement est ascendant.
- Thermique: Le réacteur réservoir est isotherme, il n'y a pas de distribution spatiale de température, de plus le calorifugeage est simple.

#### **4.2.2.3 Inconvénients**

Les inconvénients, quant à eux, se situent aussi au niveau technique et hydrodynamique, mais aussi au niveau de la réactivité.

- Technique: La réalisation de réacteur avec chemisage est complexe pour les pièces assurant l'étanchéité de l'enceinte réactionnelle.
- Hydrodynamique: L'hydrodynamique étant complexe il est difficile d'obtenir une concentration homogène à l'intérieur du réacteur ainsi que des temps de séjours uniformes (présence de volume mort, de chemin préférentiel).
- Réactivité: Le fait de ne pas avoir une concentration homogène, peut engendrer la présence de points chauds et des taux d'abattement de la DCO variables au cours du temps.

#### **4.2.2.4 Les concepts de réacteurs réservoirs d'oxydation hydrothermale**

Plusieurs concepts de réacteurs réservoirs ont été conçus pour gérer la formation des sels et les transferts de chaleurs.

##### Concept du réacteur "type" Modar [28] :

Ce concept de réacteur a été proposé dans les années 1980. C'est un réacteur réservoir haute pression divisé en deux zones : une zone supérieure supercritique et une zone inférieure souscritique. Le déchet et l'oxydant sont injectés dans la zone supérieure siège de la réaction

d'oxydation. Les sels inorganiques qui précipitent dans cette même zone tombent par gravité dans la zone inférieure souscritique où ils sont resolubilisés et évacués par le bas du réacteur. Le mélange réactionnel quitte le réacteur par le haut.

Aux Etats-Unis, la société Général Atomics a proposé, dans le cadre du traitement hydrothermal des déchets pour le compte du département de la défense, un réacteur réservoir de type Modar à courant descendant protégé de la corrosion par un chemisage en titane, équipé d'un système d'élimination des sels. Des tests ont été réalisés avec succès sur des solutions contenant des concentrations en sel jusqu'à 20% en masse, des boues de stations d'épuration municipales jusqu'à 10,7% en masse solide et des boues industrielles contenant jusqu'à 27% en masse solide.

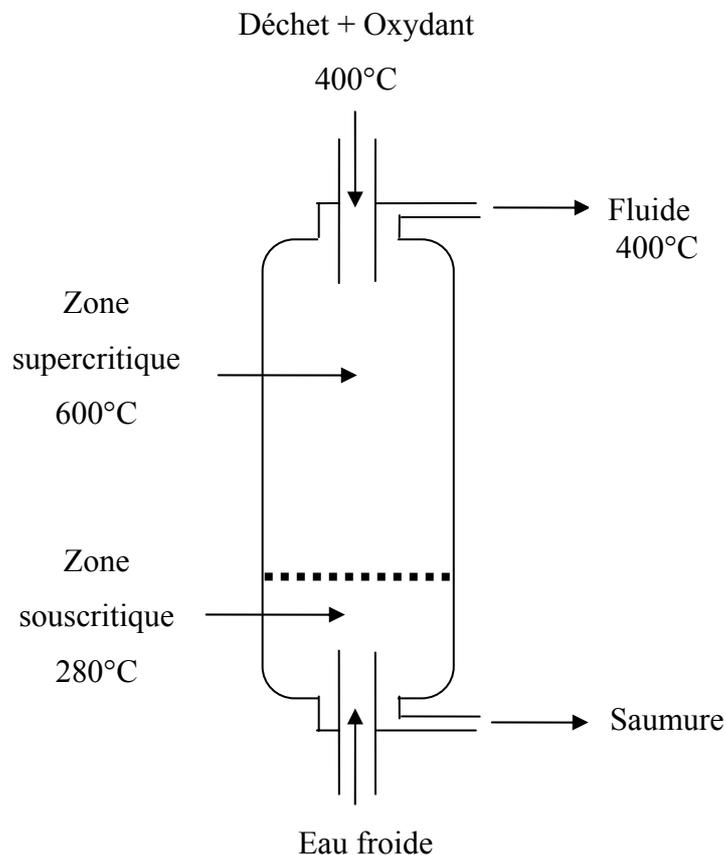


Figure 17 : Schéma de principe du réacteur réservoir type Modar

*Avantages* : L'exothermie et la précipitation des sels sont judicieusement gérées par séparation gravitaire et redissolution en zone souscritique. L'utilisation de matériaux résistants à la corrosion, par l'intermédiaire de chemisages, permet une faible corrosion du réacteur.

*Inconvénients* : L'injection d'eau importante afin de maintenir la zone souscritique à 280°C entraîne une dilution du déchet.

Concept du réacteur double enveloppe [29] :

Ce réacteur est conçu pour découpler les effets de la pression, de la température et du milieu sur les matériaux. On injecte séparément le déchet et l'oxydant en deux points du réacteur. Le déchet est injecté dans la double enveloppe (en INOX) à 25°C et utilise la chaleur d'oxydation de l'enceinte réactionnelle pour atteindre 400°C, au niveau de l'entrée de l'enceinte réactionnelle (en INCONEL de faible épaisseur grâce à l'équipression avec la double enveloppe) où est injecté l'oxydant. Les réactifs se mélangent et la réaction s'initie dans l'enceinte réactionnelle où la température atteint 600°C. La zone réactionnelle peut être garnie par un lit de billes d'alumine pour améliorer les performances du réacteur.

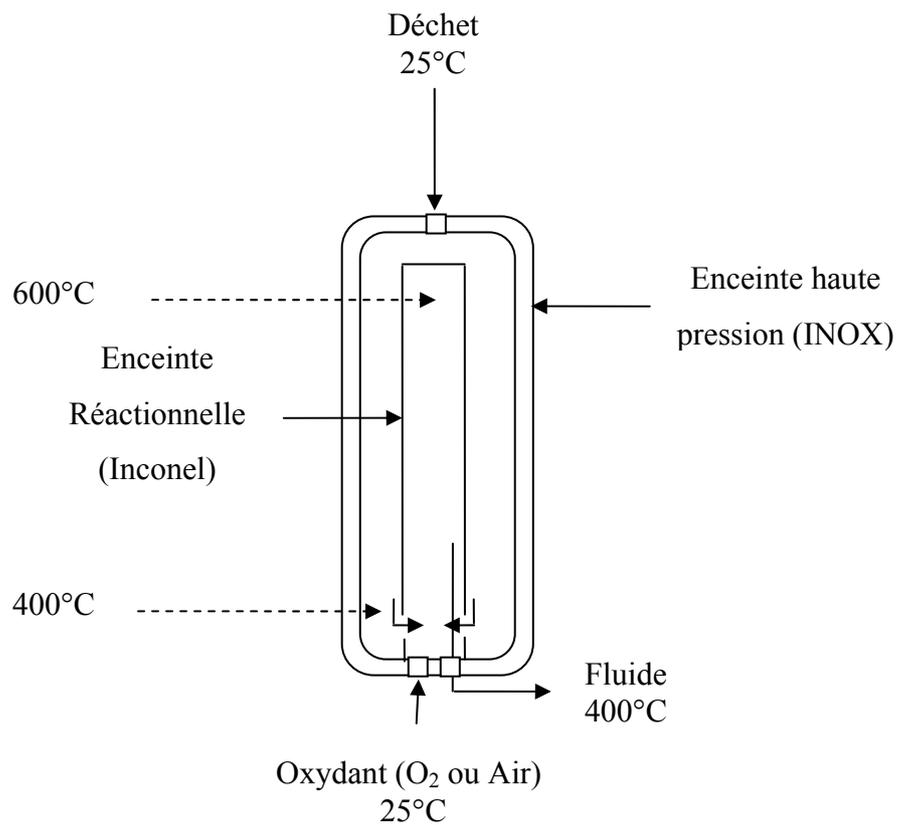


Figure 18 : Schéma de principe du réacteur réservoir à double enveloppe

Ce concept de réacteur a été optimisé en positionnant un agitateur à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle pour optimiser l'homogénéité du milieu et ainsi réduire le volume réactionnel [30].

*Avantages* : L'enceinte réactionnelle ne servant pas à tenir la pression, elle est de faible épaisseur et peut être considérée comme consommable. Le préchauffage des réactifs s'opère par transfert de chaleur depuis la zone réactionnelle.

*Inconvénients* : La gestion des sels sur ce concept est inexistante et l'évaluation du temps de séjours approximatif.

#### Concept du réacteur hybride "Modar – Double Enveloppe" :

Ce réacteur a été pensé par les Japonais d'Organo Corporation [31]. Il est constitué d'une enceinte interne réactionnelle en Inconel 625 ou C276 de faible épaisseur et consommable en équipression avec une enceinte haute pression comme dans un réacteur double enveloppe. L'enceinte réactionnelle est composée de deux zones comme le concept Modar, une zone inférieure souscritique (refroidie par injection d'eau froide) où les sels se resolubilisent et une zone supercritique de réaction et de précipitation des sels.

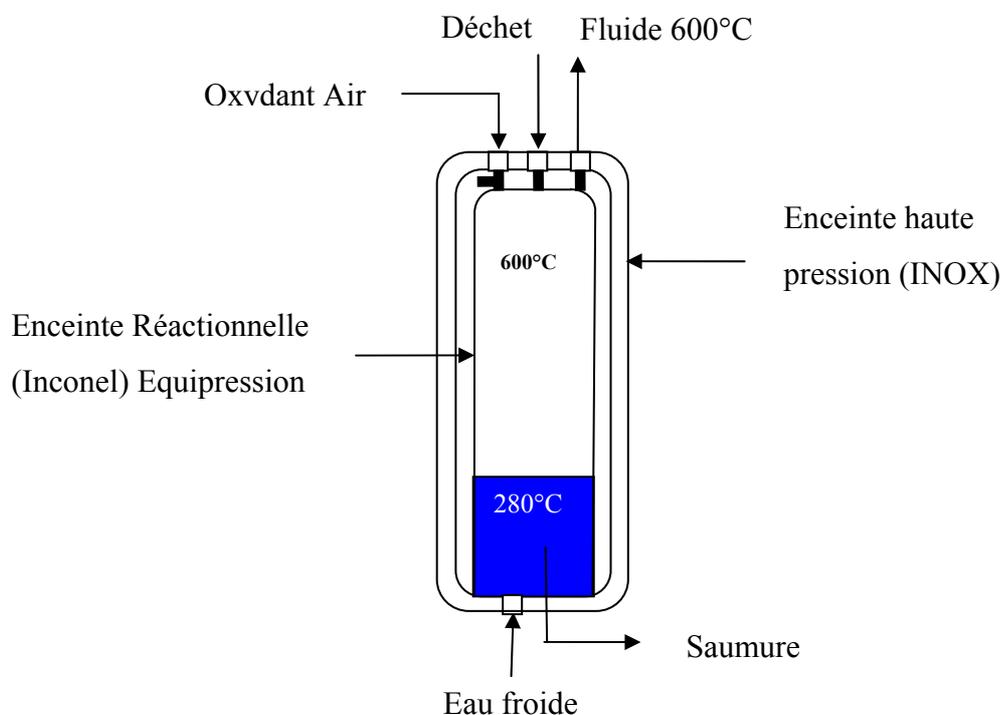


Figure 19 : Schéma de principe du réacteur réservoir mixte "Modar - Double enveloppe"

*Avantages* : La corrosion est gérée grâce à une enceinte réactionnelle « consommable » de faible épaisseur (découplage de la tenue à la corrosion et à la pression). Les réactifs présents dans la double enveloppe sont préchauffés directement par transfert de chaleur depuis l'enceinte réactionnelle. La gestion des sels s'effectue par redissolution en zone « froide ».

*Inconvénients* : Le temps de séjour ainsi que les taux de conversion sont difficiles à gérer. La quantité d'eau injectée, pour maintenir la partie inférieure en condition souscritique, est non négligeable ce qui entraîne une dissolution du déchet.

Cet état succinct du développement des réacteurs d'oxydation hydrothermale permet aujourd'hui de sélectionner un type de réacteur (tubulaire ou réservoir) par rapport à un autre. Il permet d'orienter le choix d'un concept en fonction du caractère corrosif de l'effluent à traiter. Il apparaît en effet que les réacteurs réservoirs chemisés sont plus développés dans le domaine des déchets chlorés et/ou chargés en sels. Cependant, un réacteur tubulaire en Inconel 625, utilisé pour les déchets organiques (à faible teneur en halogènes), permet une meilleure gestion de destruction du déchet et une meilleure gestion thermique du process. Il n'est cependant pas exclu d'imaginer des procédés combinant un réacteur réservoir et tubulaire en fonction de l'avancement de la réaction d'oxydation hydrothermale.

Après avoir détaillé les différents réacteurs permettant de mettre en œuvre les réactions d'oxydation hydrothermale, nous allons présenter les installations industrielles développées autour de ces concepts.

### **4.3 Etat des lieux des installations industrielles**

Contrairement aux installations d'oxydation sous critique dont la technologie est arrivée à maturité, il existe beaucoup moins d'installations d'oxydation supercritique [32, 33] [34]. La première installation industrielle est opérationnelle à Austin (Texas) depuis 1994.

Procédé	Type de réacteur	Conditions opératoires	Nature de l'oxydant	Type de déchets traités	Etat du développement
Aquacritox (Chematur) [35]	Tubulaire	T=520°C P=27 MPa t <sub>s</sub> ≈1 min	Oxygène	Industrie chimique	1m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> 1994 Hunstman (Texas)
Aquacritox (Shinko Pantec/Chematur) [16]	Tubulaire	400≤T≤600°C P=25 MPa t <sub>s</sub> ≈1 min	Oxygène	Boues urbaines	1,1 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> Mai 2000
AquaCat (Chematur/Johnson Matthey) [36]	Tubulaire	450≤T≤500°C P=27 MPa	Oxygène	Récupération de catalyseurs métaux précieux	2002 Brimstown (UK)
HydroSolids (Hydroprocessing) [37, 38]	Tubulaire		Oxygène	Boues urbaines et industrielles	5,7 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> 2000 (Texas)
HOO (HOO/CITBA) [39]	Tubulaire	250≤T≤550°C P=25 MPa t <sub>s</sub> ≈4 min	Oxygène	Déchets dangereux	100 kg.h <sup>-1</sup> 01/2003 Acetex-Lacq (France)

Tableau 3 : Installations industrielles d'oxydation supercritique

Parallèlement à ces développements industriels, de nombreux pilotes industriels sont développés. Le tableau 4 et 5 regroupent les plus significatifs.

Procédé	Type de réacteur	Nature de l'oxydant	Type de déchets traités	Etat de développement
Komatsu et Kurita Group (Général Atomic)	Réservoir Double enveloppe	Air	Traitement de l'eau	Pilote 400 kg.h <sup>-1</sup> 1000 h de test Japon
Institut Organo (General Atomic) [16, 17]	Réservoir Double enveloppe	Air	PCB <sup>2</sup> , dioxines, boues et déchets radioactifs	100 kg/jour à 2T/jour 1995 (Japon)
EBARA [17]	Réservoir avec génération d'une flamme	Oxygène	REFIOM <sup>3</sup>	60 kg.h <sup>-1</sup> Tsukuba <sup>4</sup> (Japon)
Aquacritox (Chematur) [35]	Tubulaire Inconnel 625	Oxygène	Effluents industriels	250 kg.h <sup>-1</sup> 1999 Karlskoga (Suède)
Université Valladolid [40, 41]	Réservoir Double enveloppe	air	Effluents industriels	250 kg.h <sup>-1</sup> 2002 Valladolid
VERENA [42]	Tubulaire		Génération de CH <sub>4</sub>	100 kg.h <sup>-1</sup> Karlsruhe
PIOS HOO [43]	Combinaison tubulaire et réservoir	Oxygène	Déchets dangereux	100 kg.h <sup>-1</sup> Opérationnel mi 2004 SME-St Médard en Jalles (France)

Tableau 4 : Pilote d'oxydation supercritique (industrie civile). (P≈25 MPa et T≈550°C)

<sup>2</sup> PCB : Polychlorobiphényle.

<sup>3</sup> REFIOM : Résidu de fumée d'incinération d'ordures ménagères.

<sup>4</sup> Mis en service avant 2002.

Procédé	Type de réacteur	Nature de l'oxydant	Type de déchets traités	Etat de développement
US Navy (General Atomics) [44]	Réservoir Double enveloppe	Air	Propergol	250 kg.h <sup>-1</sup> 1997 UTAH (USA)
US Navy (General Atomics) [44]	Réservoir Double enveloppe	Air	Déchets dangereux Déchets porte avion	250 kg.h <sup>-1</sup> 1998 Pilote mobile
US Navy (Foster Wheeler) [45]	Tubulaire à paroi poreuse	Air	Déchets dangereux	250 kg.h <sup>-1</sup> 1999 Pilote mobile
Departement of Defense	Réservoir chemisé Titane Boîte à gants	Air	Déchets radioactifs	0,4 kg.h <sup>-1</sup> 1997 Los Alamos (USA)
CEA [46]	Tubulaire	Air	Déchets radioactifs	0,2 kg.h <sup>-1</sup> Bagnols sur Cèze (France)

Tableau 5 : Pilote d'oxydation supercritique (industrie militaire). ( $P \approx 25$  MPa et  $T \approx 550^\circ\text{C}$ )

Pour finir cette partie sur les différentes unités pilotes et industrielles, il est bon de noter que d'autres compagnies japonaise et Coréenne, s'intéressent à l'oxydation hydrothermale; notamment, en Corée, avec la société Hanwha Chemical qui a développé deux unités industrielles de 2 tonnes heure et 35 tonnes heure sur le site de Namhae Chemical Corp pour le traitement de composés organiques azotés. Au Japon, il existe au moins trois autres pilotes d'oxydation hydrothermale développés par Hitachi Plant and Construction (licence Modec, traitement des boues urbaines), Toshiba Corporation (pilote "fermé", traitement de déchets solides) et enfin Mitsubishi Heavy Industries (licence SRI, traitement des PCB).

## 5 Comparaison

Les deux familles de traitement des déchets par oxydation hydrothermale que sont les dispositifs HOPS et HOTS présentent certains points communs et différences majeures que nous allons rappeler ci-après.

## 5.1 Points communs

L'oxydation hydrothermale permet une destruction efficace des charges organiques et ce dans un milieu confiné permettant le contrôle des rejets solide, liquide et gaz, ainsi que le contrôle thermique des installations. Ce traitement ne génère pas de dioxine dans la phase gaz. La phase solide récupérée en fin de procédé est constituée en grande majorité de minéraux permettant dans certains cas sa valorisation.

L'exothermicité des réactions mises en jeu permet à minima d'avoir des procédés autotherme et dans certains cas d'avoir une valorisation thermique sous forme de vapeur d'eau (chaudière...).

## 5.2 Différences

La plus évidente est les conditions opératoires qui sont plus élevées pour les procédés HOTS, ce qui engendre des technologies différentes de fabrication des réacteurs. Pour les procédés HOPS, les contraintes de température, inférieure à 350°C, permettent un grand choix de matériaux, pouvant être moins onéreux.

Par contre, les procédés HOTS ont des temps de séjour plus courts et engendrent une meilleure destruction des déchets.

Au niveau des rejets des différents effluents, seul les procédés HOTS permettent un rejet dans l'environnement des phases gaz et liquide sans post traitement.

## 6 Conclusion

A partir de cet état des lieux des deux grandes familles de procédé d'oxydation hydrothermale, nous pouvons évaluer les différents axes de recherches et l'état d'avancement du développement industriel de chacune d'elles:

- La technologie HOPS est arrivée à maturité et connaît un développement commercial important. Le procédé est en effet parfaitement contrôlé et permet d'obtenir des taux d'abattement de la matière organique important, mais doit être complété par d'autres techniques de traitement des phases gaz, liquide (traitement biologique en lagune par exemple) et solide.

- La technologie HOTS, quant à elle, est dans sa phase de développement, et nécessite encore des efforts notamment au niveau des matériaux mis en œuvre dans la réalisation des différents réacteurs d'oxydation hydrothermale. Ceci est dû aux températures et pressions élevées, mais aussi aux propriétés spécifiques de l'eau supercritique qui entraîne une corrosion

importante de certaines parties de l'installation. En revanche, les conditions opératoires permettent une minéralisation complète et rapide de la charge organique en sous produits de réaction inertes sans formation de NOx et SOx ou autres molécules issues d'une combustion incomplète. Cet abattement quasi complet de la DCO permet un rejet en milieu naturel de la phase gaz et aqueuse après neutralisation des différents acides correspondant aux hétéroatomes présents initialement dans le déchet.

### **Bibliographie:**

- [1] Beslin P., Cansell F., Garrabos Y., Demazeau G., Berdeu B. and Sentagnes D. **Le traitement hydrothermal des déchets: une solution innovante.** *Déchets Sci. Tech.* 1997, vol. 5, p. 17-21.
- [2] Cansell F., Rey S. and Beslin P. **Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing: Applications to polymers and wastes treatment.** *Rev. Inst. Fr. Pet.* 1998, vol. 53, n° 1, p. 71-98.
- [3] Savage P. E. **Organic Chemical Reactions in Supercritical Water.** *Chem. Rev.* 1999, vol. 99, p. 603-621.
- [4] Kohl W., Daniel, Lindner H. A. and Franck E. U. **Raman spectra of water to 400°C and 3000 bars.** *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1991, vol. 95, n° 12, p. 1586-1593.
- [5] Gorbaty Y. E. and Kalinichev A. G. **Hydrogen bonding in supercritical water. 1. Experimentel results.** *J. Phys. Chem* 1995, vol. 99, p. 5336-5340.
- [6] Zimmermann F. J. **Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater.** US Patent *US 2666249.* 1950.
- [7] Mishra V. S., Mahajani V. V. and Joshi J. B. **Wet air oxidation.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, vol. 34, p. 2-48.
- [8] Luck F. **Wet air oxidation: past, present and future.** *Catal. Today* 1999, vol. 53, p. 81-91.
- [9] Dhale A. D. and Mahajani V. V. **Treatment of distillery waste after bio-gas generation: Wet oxidation.** *Ind. j. of Chem. Technol.* 1999, vol. 7, p. 11-18.
- [10] Kolaczowski S. T., Plucinski P., Beltran F. J., Rivas F. J. and McLurgh D. B. **Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design.** *Chem. Eng. J.* 1999, vol. 73, p. 143-160.
- [11] Oliviero L., Barbier J. and Duprez D. **Wet Air Oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media.** *App. Catal. B* 2003, vol. 40, p. 163-184.
- [12] Yue P. L. **Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment.** *Water Sci. Technol.* 1997, vol. 35, n° 4, p. 189-196.
- [13] Luck F., Bonnin C., Niel G. and Naud G. **Caractérisation des sous-produits d'oxydation des boues en conditions sous-critiques et supercritiques.** *Rev. Sci. Eau* 1995, vol. 8, p. 481-495.
- [14] Debellefontaine H., Crispel S., Reilhac P., Périé F. and Foussard J.-n. **Wet air oxidation (wao) for the traitment of industrial wastewater and domestic sludge. Design of bubble column reactors.** *Chem. Eng. Sci.* 1999, vol. 54, p. 4953-4959.

- [15] Coconnier P. **Oxydation hydrothermale des boues d'épuration procédé mineralis®**. In: *Les déchets : les entretiens de l'environnement, 26-27 mars, Pau, 2003*. ed. APESA. Pau: APESA, 2003. p.
- [16] Rossignol A. *Utilisation des fluides supercritiques : dépêche de l' Ambassade de France au Japon. Service pour la Science et la Technologie*. Tokyo: Ambassade de France au Japon, 2001. 23 p.
- [17] Cansell F. r. and Farhi R. *Rapport de la mission d'évaluation du développement industriel du procédé d'oxydation hydrothermale au Japon organisée par le Ministère des Affaires Etrangères : période du 04 au 08 février 2002*. Pessac: ICMCB, 2002. 6 p.
- [18] Belkhodja M. and Cretenot D. **Oxydation par voie humide des boues d'épuration par le procédé Athos®**. In: *Les déchets : les entretiens de l'environnement, 26-27 mars, Pau, 2003*. ed. APESA. Pau: APESA, 2003. p. 26-27 mars 2003.
- [19] Modell M. **Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water**.US Patent *US 4338199*. 1982-07-06.
- [20] Modell M. **Treatment for oxidation of organic material in supercritical water**.Belgium Patent *BE 888696*. 1982-07-06.
- [21] Kathleen C., Swallow K. and Willian R. K. **The modar process for the destruction of hazardous organic wastes-field test of a pilot-scale unit**. *Waste Manag. (Tucson, Ariz.)* 1989, vol. 9, p. 19-26.
- [22] Takahashi Y., Wydeven T. and Koo C. **Subcritical and supercritical water oxidation of celss odell wastes**. *Adv. Space Res.* 1989, vol. 9, n° 8, p. 99-110.
- [23] Smith k. A., Harris J. G., Howard J. B., Tester J. W., Griffith P., Herzog H. J., Peters W. A. and Latanision R. M. **Supercritical Water Oxidation: Principles and Prospects**. In: *56<sup>th</sup> International Water Conference - Official proceedings*. [S. l.]: [s. n.], 1995. p. 468-478.
- [24] Modell M., Kuharich E. F. and Rooney M. R. **Supercritical water oxidation process and apparatus for waste mixtures containing organics and inorganics**.PCT Int. Appl. *9300304*. 1993.
- [25] Cansell f. **Method for treating waste by hydrothermal oxidation**.International Patent *WO 0220414*. 14-03-2002.
- [26] Li L., Gloyna E. F. and Sawicki J. E. **Treatability of DNT process wastewater by supercritical water oxidation**. *Acc. Chem. Res.* 1993, vol. 65, n° 250-257,
- [27] Mueggenburg H. H., Rousar D. C. and Young M. F. **Supercritical water oxidation reactor with wall conduits for boundary flow control**.US Patent *5387398*. 1995-02-07.
- [28] Barner H. E., Huang C. Y., Killilea W. R. and Hong G. T. **Supercritical water oxidation with overhead effluent quenching**.PCT Int. Appl. *9221622*. 1992.

- [29] Cocero Alonso M. J., Maria José, Gonzalez Calvo R., Fernandez-Polanco F. and Soria Garcia J. L. **Supercritical oxidation system using a cooled-wall shell.** Spain Patent *ES 2108627*. 16-12-1997.
- [30] Jousot Dubien C., Didier G. and Turc H. A. **Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières.** Brevet Français *FR 2814967*. 10-11-2000.
- [31] Oe T., Suzuki A., Takahashi O. and Yasuo N. **Apparatus and method for supercritical water oxidation of organic wastes.** Jpn. Kokai Tokkyo Koho *09314155*. 1997.
- [32] Debellefontaine H. **Etat de développement de l'oxydation hydrothermale.** In: *Les déchets : les entretiens de l'environnement, 26-27 mars, Pau, 2003*. ed. APESA. Pau: APESA, 2003. p.
- [33] Aymonier C. **Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux. Données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concept innovants de réacteurs sonochimique et électronique.** Thèse de Doctorat: Génie des Procédés: Université Bordeaux I: 2000
- [34] Dutournié P. **Modélisation de réacteurs d'oxydation de déchets organiques en milieu aqueux supercritique.** Thèse de Doctorat: Génie des Procédés: Université de Pau et des Pays de l'Adour: 2000
- [35] Chematur Engineering. **Aqua Critox** [en ligne]. [http://www.chematur.se/download/AquaCritox\\_030624.pdf](http://www.chematur.se/download/AquaCritox_030624.pdf). (Page consultée le 15 septembre 2003).
- [36] Chematur Engineering. **Recovery of Precious Metal Catalysts with Supercritical Water Oxidation** [en ligne]. [http://www.chematur.se/download/FISE\\_feat\\_article.pdf](http://www.chematur.se/download/FISE_feat_article.pdf). (Page consultée le 15 septembre 2003).
- [37] Lendormi T., Prévot C., Doppenberg F., Spérandio M. and debellefontaine H. **Wet oxidation of domestic sludge and process integration : the Minéralis® process.** *Water Sci. Technol.* 2001, vol. 44, n° 10, p. 163-169.
- [38] Griffith J. W. and Raymond D. H. **The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant.** *Waste Manag. (Tucson, Ariz.)* 2002, vol. 22, p. 453-459.
- [39] Bottreau M. and Monboisse X. **Réalisation d'un pilote hydrothermale appliqué aux effluents industriels.** In: *Les déchets : les entretiens de l'environnement, 26-27 mars, Pau, 2003*. ed. APESA. Pau: APESA, 2003. p.
- [40] Cocere M. J., Alonso E., Sanz M. T. and Fdz-Polanco F. **Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation.** *J. Supercrit. Fluids* 2002, vol. 24, p. 37-46.
- [41] Cocero M. J., Martin A., Bermejo M. D., Santos M., Rincon D., Alonso E. and Fdz-Polanco F. **Supercritical water oxidation of industrial waste water from pilot to**

**demonstration plant. In: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, 28-30 April, 2003, Versailles, France.*** ed. G. Brunner, I. Kikic and M. Perrut. Vandoeuvre: Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. tome 2. p. 1265-1270. ISBN 2-905-267-37-02.

[42] Boukis N., Diem V., Habicht W. and Dinjus E. **Methanol Reforming in Supercritical Water.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, vol. 42, n° 4, p. 728-735.

[43] Bottreau M. **Hydrothermal oxidation : a new concept for treatment of industrial and urban liquid wastes. In: *Supercritical fluids and materials.*** ed. N. Bonnaud, F. Cansell and O. Fouassier. Biarritz: Institut national polytechnique de lorraine, 2003. p. 369-384. ISBN 2-905267-39-9.

[44] Beslin P. and Cansell F. **Conversion Hydrothermale des déchets COMPTE-RENDU de la visite de General Atomics : 19 novembre 1997.** Pau: APESA / ICMCB, 1997. 42 p. Rapport APESA-ICMCB.

[45] Crooker P. J., Ahluwalia K. S. and Fan Z. **Operating Results from Supercritical Water Oxidation Plants.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, vol. 39, p. 4865-4870.

[46] Ture H. A., Jousout-Dubien C. and Broudic J. C. **First results of a continuous scwo pilot reactor for the elimination of organic liquid radioactive waste. In: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, 28-30 April, 2003, Versailles, France.*** ed. G. Brunner, I. Kikic and M. Perrut. Vandoeuvre: Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. tome 2. p. 1271-1276. ISBN 2-905-267-37-02.





# **Chapitre II : Dispositifs expérimentaux mis en oeuvre**



## **1 Introduction**

Au cours de ces trois années de thèse, nous avons mis en place deux pilotes d'oxydation hydrothermale. Ces installations ont permis d'apporter des solutions techniques innovantes pour l'étude de l'oxydation de matériaux énergétiques ainsi que l'étude cinétique et thermique de molécules modèles. Les deux dispositifs se distinguent par la nature de leur réacteur d'oxydation (géométrie et matériaux de fabrications) et leur mode de fonctionnement.

Le premier dispositif met en œuvre un réacteur de type réservoir chemisé avec du titane fonctionnement en mode fermé, c'est-à-dire sans flux de matière. Le développement a été réalisé sur le site industriel de SME et est dédié à l'étude de la faisabilité du traitement par oxydation hydrothermale sur des produits pyrotechniques ne pouvant quitter le site de Saint Médard-en-Jalles pour des raisons de sécurité.

Parallèlement, un réacteur d'oxydation hydrothermale de type tubulaire a été réalisé avec un alliage enrichi en nickel (Inconel 625) permettant une triple injection d'oxydant. Il a été adapté au pilote continu de traitement hydrothermal de l'ICMCB.

Pour mieux comprendre le choix des matériaux de construction de chacun des pilotes, nous allons décrire les phénomènes de corrosion intervenant dans les procédés d'oxydation hydrothermale, puis nous décrirons les montages fermé et continu, ainsi que les méthodes d'analyses.

## **2 Corrosion des matériaux de construction**

L'utilisation de l'eau à haute température dans des installations industrielles est très largement utilisée notamment dans les centrales nucléaires, pour le transport de chaleur. Dans ces conditions, les phénomènes de corrosion sont limités en réduisant la concentration en impuretés corrosives et en oxygène. Par contre, les phénomènes de corrosion sous contrainte jouent un rôle prépondérant.

Pour les procédés d'oxydation hydrothermale, les matériaux sont exposés à des températures et des pressions de fonctionnement, des concentrations importantes en oxygène ainsi qu'à une large gamme de solutions aqueuses pouvant être neutres, acides, alcalines, salines et des concentrations importantes en oxygène. Ces conditions opératoires sévères ont engendré une recherche importante sur les phénomènes de corrosions afin d'optimiser la résistance des matériaux et permettre ainsi de sélectionner les matériaux de construction les mieux adaptés aux conditions opératoires et à la nature des déchets à traiter.

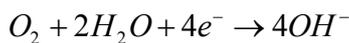
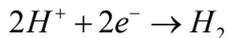
## 2.1 Rappels sur la corrosion

La corrosion en milieu aqueux est de nature électrochimique. Chaque point joue alternativement le rôle d'anode (dissolution du métal) et le rôle de cathode (réduction).

Réaction anodique:



Exemple de réaction cathodique:



La simultanéité de ces réactions anodique et cathodique assure l'équilibre ionique du système.

Au niveau des matériaux, les principaux types de corrosions sont:

- corrosion généralisée: elle consiste en une attaque uniforme de la totalité de la surface exposé au milieu agressif.
- corrosion par piqûres: elle consiste en des attaques locales du film de passivation liées à l'existence d'hétérogénéité.
- corrosion sous contraintes: elle consiste à l'action simultanée d'un environnement corrosif et d'un champ de contraintes, ce qui se traduit par la fissuration des matériaux.

En plus de ces trois types de corrosions, les plus souvent rencontrées, on peut être en présence d'une corrosion plus sélective liée à l'attaque du métal le moins noble, ou d'une corrosion intragranulaire liée à l'attaque locale des joints de grains.

Pour finir, la corrosion caverneuse, qui se produit dans les zones confinées, par exemple à la jonction de deux structures, et la corrosion galvanique, qui se produit lorsque deux éléments métalliques de potentiels différents sont en contact, doivent être prises en compte lors de la construction d'unité industrielle. Les conséquences de ces deux dernières peuvent être minimisées en portant une attention toute particulière à la géométrie du réacteur et en ne mettant en contact que des métaux ou alliages de même nature au niveau des systèmes d'étanchéité.

La protection du métal vis-à-vis de la corrosion résulte le plus souvent de la passivation de sa surface. Cette passivation est obtenue par recouvrement de la surface du métal d'une couche mince, quelques nanomètres, ayant une faible perméabilité ionique,

freinant ainsi le passage des cations. Cette couche est généralement constituée d'oxydes et/ou d'hydroxydes.

## **2.2 Les alliages Fe-Ni-Cr**

Les aciers inoxydables et les alliages à haute teneur en nickel [1] peuvent supporter des températures et des pressions élevées et sont résistants à la corrosion. Leurs comportements sont similaires car les alliages à haute teneur en nickel sont considérés comme le prolongement vers les hautes teneurs en nickel des aciers inoxydables. Ces alliages sont passivés par la formation d'une couche d'oxyde qui les protègent de la corrosion.

Les aciers inoxydables classiques de type "inox 316" permettent de traiter des mélanges simples constitués d'eau, d'oxygène et d'hydrocarbures. En revanche, ils sont inadaptés pour le traitement de solutions acides, basiques ou salines. L'exposition d'un acier 316 SS à une solution acide chlorhydrique à  $1,8 \text{ g.l}^{-1}$  conduit à une corrosion rapide de l'acier [2], estimée à  $0,6 \text{ mm}/150 \text{ h}$  dans la zone de température de transition souscritique-supercritique. Les aciers inoxydables, au vu de leur faible tenue en présence de milieux agressifs, seront surtout mis en œuvre dans les zones froides des installations industrielles.

Les alliages à haute teneur en nickel (Inconel, hastelloy...) constituent aujourd'hui le matériau de base de la plupart des installations de laboratoire et des unités industrielles d'oxydation hydrothermale. Le pourcentage massique en nickel est compris entre 50 et 60% et celui du chrome entre 15 et 30%. Le choix de l'inconel 625 ayant été fait pour la réalisation du réacteur tubulaire, nous porterons une attention toute particulière à ce dernier.

### **2.2.1 Inconel 625**

L'inconel 625 [3] est un alliage à base de nickel ayant une composition nominale en pourcentage en masse de 62% de nickel, 21,5% de chrome, 9% de molybdène et 4% de niobium pour les constituants principaux.

#### **2.2.1.1 Milieux acides**

Pour l'étude de cet alliage, des environnements agressifs ont souvent été réalisés à partir de mélanges oxydants et d'acides minéraux ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  ...), pour simuler le comportement des solutions générées lors du traitement de déchets par oxydation hydrothermale.

En milieu souscritique, le phénomène de corrosion prend la forme d'une corrosion par piqûration dont la température critique de piqûration dépend du pH du milieu, de la

concentration en anions agressifs et principalement des ions chlorures [4]. Cette température augmente pour des teneurs plus élevées en chrome et molybdène.

Pour des températures comprises entre 100°C et 150°C, seule une faible corrosion intergranulaire ( $\approx 10 \mu\text{m}$  pour 100h) a lieu. Au-delà de 150°C, une piqûration sévère est observée avec des solutions acides HCl et HBr (vitesses respectives de pénétration de 1000  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$  en 100h) par dissolution sélective du nickel [3, 4].

A 25 MPa, pour des températures inférieures à 250°C, l'alliage est protégé par une couche d'oxyde de chrome en milieu acide et par une couche d'oxyde de nickel en milieu basique.

La corrosion en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est mineure [5], en revanche la présence d'ions chlorure entraîne une piqûration

Les ions fluorures ne causent pas de piqûration de l'alliage, ce qui s'explique par une faible adsorption des ions fluorures à la surface de l'alliage limitant ainsi leurs migrations au travers de la couche d'oxyde.

En milieu sous critique homogène [3], pression du milieu supérieure à 24MPa, pour des températures comprises entre 250°C et 300°C, la corrosion est généralisée et la dissolution est transpassive pour des solutions HCl, HBr,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  [6]...La résistance des ions  $\text{Cr}^{3+}$  à l'oxydation diminue entraînant la formation d'ions  $\text{Cr}^{6+}$  solubles dans le milieu réactionnel. Le film protecteur d'oxyde est complètement attaqué. Bien que le nickel et le fer soient plus résistants aux solutions oxydantes, leur résistance aux solutions acides est faible. Le fer et le nickel sont dissous chimiquement majoritairement sous forme de complexe du type  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ .

La vitesse de corrosion est aussi corrélée avec la solubilité des sels formés. Dans le cas où le sel formé a une grande solubilité, une plus grande vitesse de dissolution est observée par rapport au cas où la solubilité du sel est moindre, et peut ainsi engendrer une couche de sels protégeant l'alliage. Ceci est notamment le cas pour des solutions de HF et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dont la formation de sels de fluor et de phosphate peu solubles protège l'alliage et induit des vitesses de corrosion faibles.

Les vitesses relatives de corrosion des alliages à haute teneur en nickel en fonction de la nature du milieu sont les suivantes [5]:



D'autre part,  $H_3PO_4$  induit une plus faible acidité de la solution que  $HNO_3$ ,  $HCl$  ou encore  $H_2SO_4$  [7]. Dans ces conditions, le pH de la solution étant proche de la neutralité, une couche protectrice de  $NiO$  est thermodynamiquement stable.

Pour  $T > 374^\circ C$  à 25 MPa, l'augmentation de la température à des valeurs supérieures à la température critique a des effets surprenants sur la corrosion. En apparence opposition avec les réactions chimiques usuelles qui sont accélérées avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion devient beaucoup moins importante. Ce comportement est dû aux propriétés spécifiques de l'eau supercritique et notamment à la diminution de la constante de dissociation et la faible solubilité des composés ioniques. De même, les produits ioniques de corrosion ne peuvent pas être dissous dans le milieu et entraînés en solution ce qui inhibe la corrosion.

Un des facteurs importants dans le contrôle de la corrosion est la densité du milieu. En effet, dans des conditions supercritiques isothermes, une augmentation de la pression conduit à une augmentation de la solubilité des produits de corrosion et donc des vitesses de corrosion. Dans le cas de l'inconel 625, il a été montré que la corrosion dans des milieux acides  $HCl$  et  $H_2SO_4$ , à faible masse volumique ( $400^\circ C$  et 24 MPa; masse volumique égale à  $150 kg/m^3$ ) la vitesse de corrosion était d'environ  $10 \mu m$  pour 100h, et à une masse volumique plus élevée ( $400^\circ C$  et 38 MPa, masse volumique  $510 kg/m^3$ ) la vitesse de corrosion était cinquante fois plus importante.

Seul l'acide phosphorique a un comportement différent vis-à-vis de la corrosion. Pour une concentration inférieure à  $0,1 mol/kg$  et une température supérieure à  $500^\circ C$ , la corrosion est très faible ( $< 10 \mu m$  pour 100h). En revanche, une solution de concentration supérieure à  $0,15 mol/kg$  est extrêmement corrosive dans le domaine supercritique pour  $T > 500^\circ C$  ( $> 850 \mu m/h$ ).

### **2.2.1.2 Milieu neutre**

En présence de solution contenant seulement de l'oxygène, il n'a pas été observé de corrosion sévère ( $< 10 \mu m$  pour 100h) [3]. Dans ces conditions l'oxyde le plus stable est  $NiO$  (le chrome et le molybdène se dissolvent pour former leurs acides correspondants). La dissolution de  $NiO$  est l'étape limitante pour la corrosion de l'alliage.

### **2.2.1.3 Milieu alcalin**

La corrosion de l'inconel 625 est lente avec une solution alcaline de NaOH et une température souscritique. La formation d'une couche protectrice NiO très peu soluble dans ces conditions protège l'alliage. Les éléments de chrome, quant à eux, sont oxydés facilement en ions chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  solubles dans le milieu.

Dans le domaine supercritique, l'alliage subit une corrosion sévère. Ce comportement est expliqué par la solubilisation de la couche de passivation NiO dans ces conditions.

Le chrome est soluble dans le domaine supercritique sous forme d'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

## **2.2.2 Transposition des résultats**

Pour résumer de façon plus générale (figure 20) le comportement des alliages Fe-Ni-Cr, dans une solution acide pour  $T < 250^\circ\text{C}$ , la protection de l'alliage est assurée par l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Néanmoins, ce film ne peut protéger d'une corrosion par piqûre. Pour des  $T > 250^\circ\text{C}$ , l'oxyde de chrome devient soluble dans le milieu acide et ce sont donc d'autres éléments qui forment des oxydes de passivation ou des sels. Les candidats potentiels sont le nickel, le fer, le cobalt, le molybdène, le néodyme et le tungstène. Seul le nickel permet véritablement de protéger l'alliage en formant une couche d'oxyde de nickel, mais pour cela, il faut que le milieu ait une masse volumique inférieure à  $200 \text{ kg/m}^3$  soit une température supérieure à  $500^\circ\text{C}$ . L'augmentation du pH a pour effet d'oxyder le chrome en ions chromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ) solubles dans le milieu, mais dans ce cas les autres éléments forment des oxydes qui protègent l'alliage.

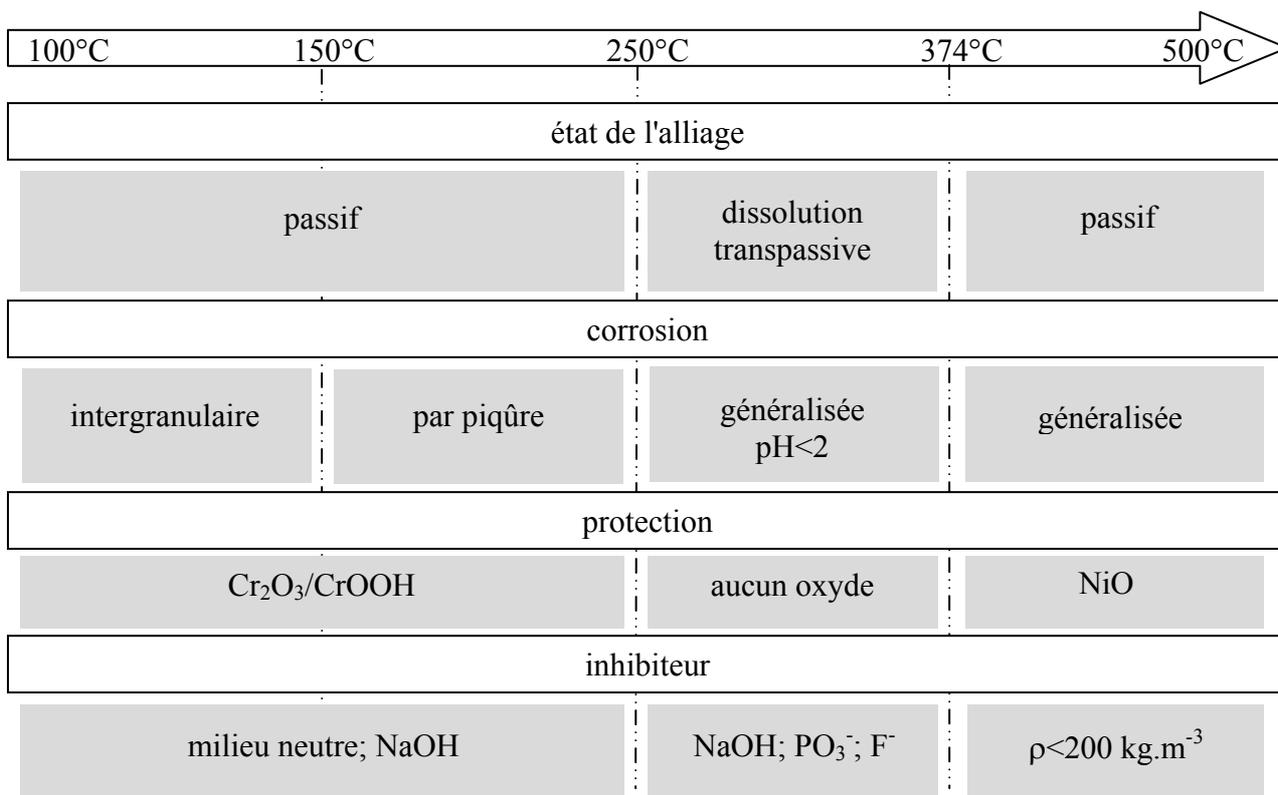


Figure 20 : Comportement des alliages Fe-Ni-Cr

Pour finir, les résultats obtenus sur la corrosion des alliages Fe-Ni-Cr et plus particulièrement l'inconel 625 doivent être considérés en fonction du temps d'exposition de l'alliage avec la solution agressive. En effet, l'alliage peut subir de faibles vitesses de corrosion pendant un certain nombre d'heures d'exposition, puis s'accélérer au-delà, à cause d'une dissolution sélective du chrome.

Cette étude de la corrosion des alliages Fe-Ni-Cr permet de mettre en avant deux zones d'une installation de traitement par oxydation hydrothermale particulièrement exposées à la corrosion: le préchauffeur et le refroidisseur, au niveau desquels la température se situe dans le domaine où la corrosion est la plus sévère.

De façon plus générale, les alliages Fe-Ni-Cr offre une bonne résistance à la corrosion, mais cette résistance devient insuffisante pour de nombreux déchets contenant une grande variété d'acides, de bases et de sels.

### 2.3 Comportement du titane

L'utilisation du titane apparaît comme une alternative aux problèmes de corrosion des matériaux utilisés pour les réacteurs d'oxydation hydrothermale en présence de solution agressive [8, 9].

Le titane résiste à la corrosion grâce à un film protecteur de  $TiO_2$  extrêmement stable dans un très large domaine de pH. L'existence de ce film de passivation explique au moins qualitativement l'excellente résistance du titane dans les milieux oxydants. La stabilité de la couche passive se traduit en milieu acide, par l'absence de dissolution transpassive du titane. A l'opposé, les milieux réducteurs et les ions fluorures en milieu acide fort détruisent le film de passivation et font passer le métal à l'état actif. Enfin, en milieu neutre y compris en milieu chloré [9, 10], l'excellente stabilité de la couche passivée inhibe les phénomènes de corrosion localisée tels que la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse et la corrosion sous tension.

Dans les conditions d'oxydation hydrothermale, le titane résiste à la corrosion dans des solutions oxygénées contenant HCl. La résistance à la corrosion du titane est supérieure aux autres matériaux. Par contre, la présence de  $H_2SO_4$  et  $H_3PO_4$  dans le milieu accélère la corrosion du titane pour des températures supérieures à  $450^\circ C$  [5, 11]. Des recherches sont actuellement entreprises pour limiter la corrosion dans ces milieux acides en déposant un film de palladium sur le titane [12].

En comparaison avec les alliages enrichis en nickel, la tenue à la corrosion du titane et de ses alliages est supérieure. Le titane se positionne comme un matériau de choix pour la réalisation de réacteur, mais surtout des échangeurs de chaleur. Un autre de ces atouts est de ne pas polluer l'effluent avec des produits de corrosion toxiques tels que  $Ni^{2+}$  et  $Cr^{6+}$  dans le cas des alliages Ni-Cr-Fe.

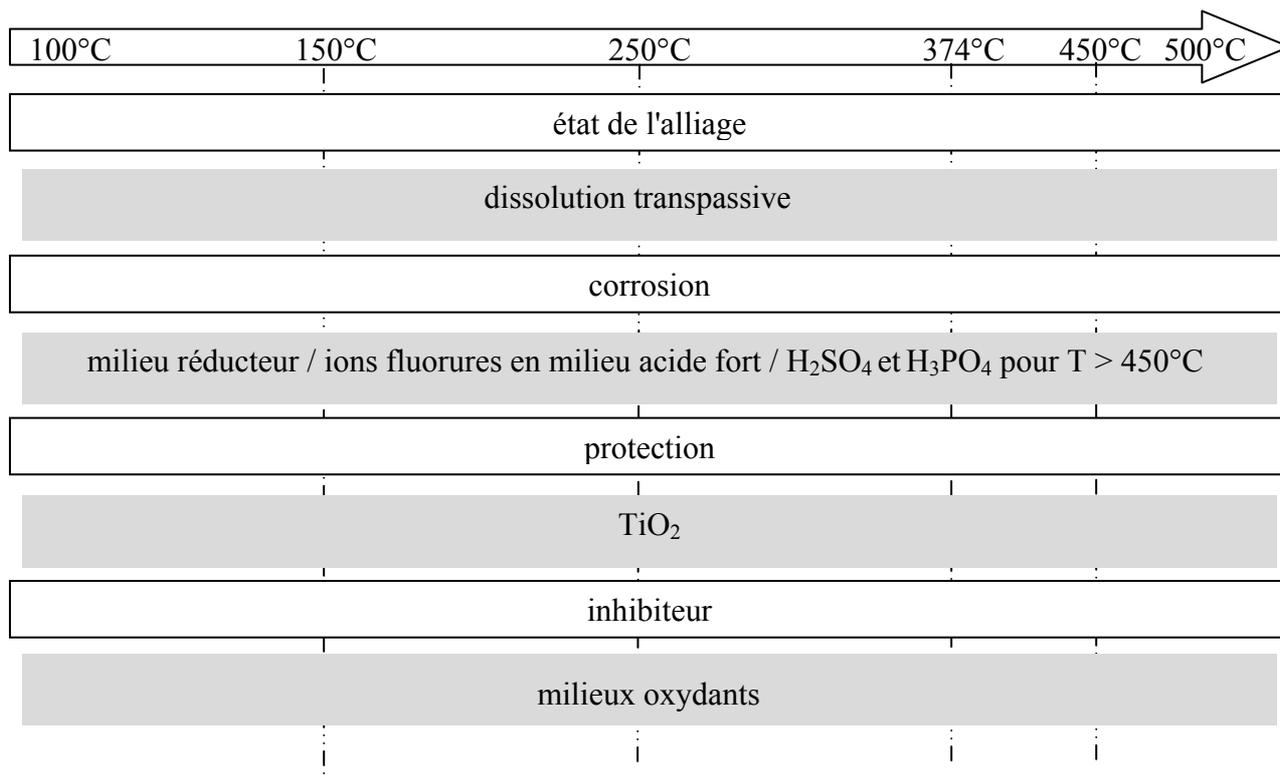


Figure 21 : Comportement des alliages de Titane

Peu de données sont disponibles pour des températures supérieures à 315°C sur la résistance mécanique du titane et de ses alliages. Sa mise en œuvre est généralement effectuée sous forme de chemisage à l'intérieur du réacteur ou encore des échangeurs de chaleur afin de découpler les contraintes liées à la corrosion et à la tenue mécanique.

Pour finir, il est important de noter que l'inflammation spontanée du titane reportée dans la littérature pour des conditions sèches ne se produit pas dans des conditions hydrothermales.

## 2.4 Autres matériaux

En plus du titane, d'autres métaux nobles ont été étudiés dans les conditions d'oxydation hydrothermale, tels que l'or et le platine. Ces derniers étant plus coûteux, ils sont mis en œuvre sous forme de dépôts qui assurent une très bonne résistance à la corrosion en milieu supercritique. A des températures souscritiques, ils peuvent se dissoudre en fonction du milieu, et notamment en présence de fortes concentrations en ions chlorure, ce qui a pour effet de dissoudre ces métaux nobles sous forme de complexe du type AuCl<sup>4-</sup> et PtCl<sup>4-</sup> [11, 13].

Le niobium et le tantale ont aussi été étudiés dans des solutions agressives [11, 14, 15] et il a été observé de faibles taux de corrosion jusqu'à 350°C. Dans ces conditions, le tantale est sans conteste le métal présentant la résistance à la corrosion la plus complète dans la gamme la plus étendue de milieux les plus agressifs. Au-delà de 350°C, ces deux métaux sont complètement corrodés en quelques heures, ceci résulte d'une transformation de la structure amorphe de la couche d'oxyde protectrice en une structure cristalline non protectrice.

En plus des métaux, des céramiques [13] ont été testées sous forme de revêtements pour résister à la corrosion dans les parties les plus exposées des installations d'oxydation hydrothermale.

Pour un pH basique, des céramiques telles que  $Al_2O_3$ , SiC,  $Si_3N_4$  et  $ZrO_2$  se dissolvent. Dans un milieu neutre, voir acide, les céramiques à base de silice et l'alumine sont passives [16]. Cependant, les oxydes de zirconium seraient des matériaux idéaux [17] pour les revêtements dans une installation d'oxydation hydrothermale, mais leur faible tenue mécanique (chocs thermiques) complique leur mise en œuvre.

Le comportement différent de chaque matériau vis-à-vis de la corrosion en fonction de la température, la pression, et de la composition du milieu met en évidence la difficulté pour choisir le matériau de construction en fonction des conditions opératoires, des déchets à traiter et bien évidemment leur coût.

### **3 Pilotes d'oxydation hydrothermale développés**

#### **3.1 Pilote "fermé" de traitement SME**

Un banc d'essai a été mis en place au sein de la société SME pour l'étude de produits énergétiques ne pouvant pas sortir du site de production.

##### **3.1.1 Le montage**

Ce pilote (figure 22 et figure 23) utilise un réacteur type "fermé" et permet d'atteindre des conditions de travail de 500°C et 25 MPa.

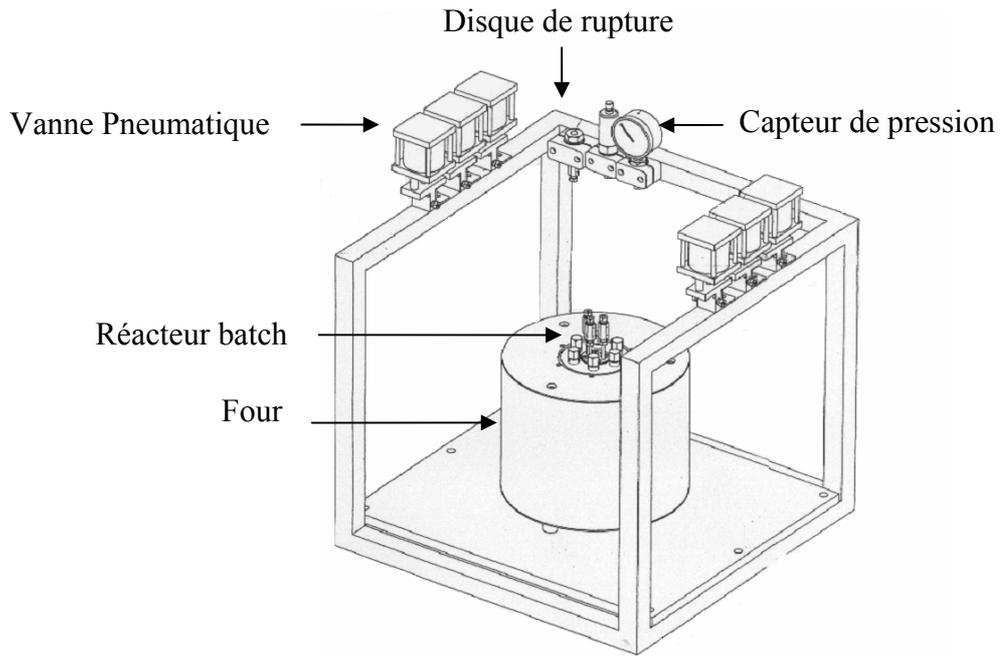


Figure 22 : Vue en perspective du montage SME

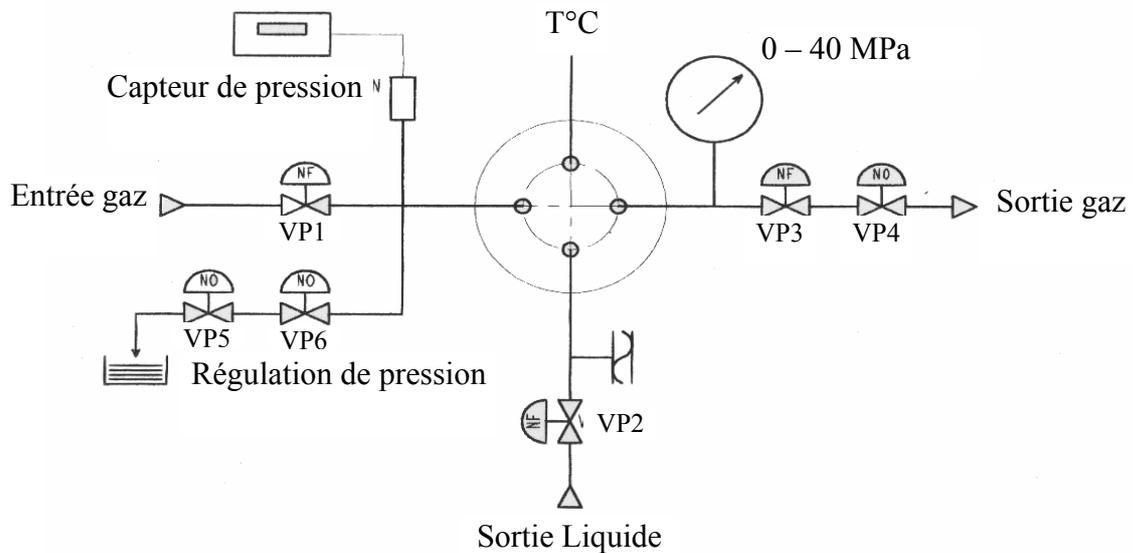


Figure 23 : Schéma d'implantation du montage SME

NO : normalement ouvert ; NF : normalement fermé

La température du four ainsi que la pression sont contrôlées à distance. L'opérateur peut agir sur la puissance de chauffage et sur une série de vannes électro-pneumatiques (VP1 à VP6), afin de réguler l'entrée ou la sortie de matière dans le réacteur qui est le centre du procédé.

### 3.1.2 Le réacteur

Le volume de ce réacteur "fermé" (figure 24) est de 255 ml et son originalité réside dans le fait que les contraintes liées à la corrosion et à la pression sont découplées. La tenue en pression est assurée par un corps en inox 316 tandis que la zone réactionnelle est chemisée en titane (TA6V : grade 5) pour pallier au problème de corrosion.

Ce réacteur a donc été dimensionné pour supporter des conditions de travail de 30 MPa pour la pression et 500°C pour la température. L'étanchéité au niveau de l'obturateur est assurée par un système de fermeture conique en titane.

La difficulté de mise en œuvre de ce type de réacteur réside dans le fait qu'il est nécessaire d'introduire à température et pression ambiante les quantités de matière permettant d'obtenir la pression désirée dans l'enceinte réactionnelle, une fois la température opératoire atteinte. Pour faciliter cette opération, on fait l'hypothèse que nous sommes en présence d'eau pure [18] et nous calculons donc le volume à introduire dans le réacteur par rapport aux tables thermodynamiques de l'eau pure. L'oxydant est apporté sous forme d'une solution de peroxyde d'hydrogène (35% massique) introduite dans le réacteur avant sa fermeture et sa mise en chauffe.

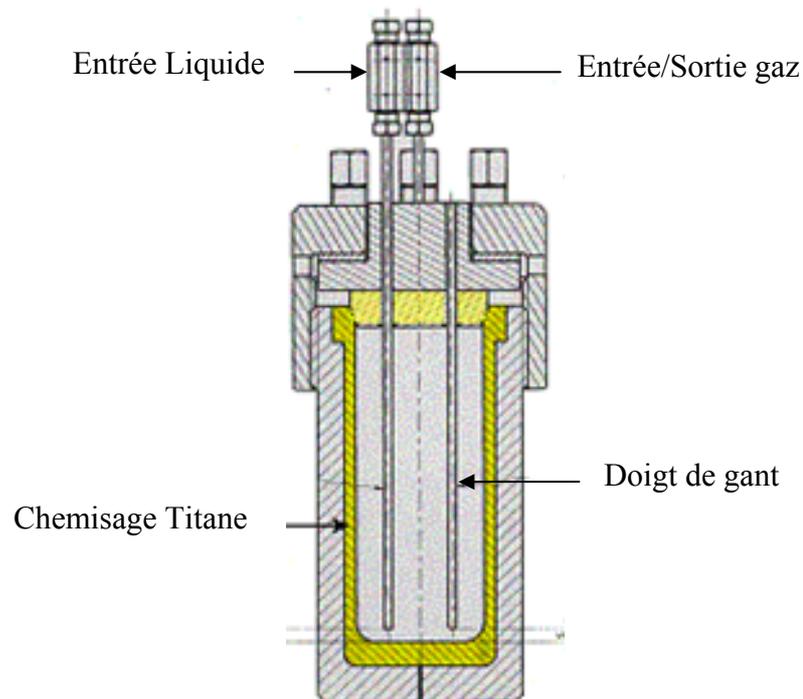


Figure 24 : Réacteur chemisé titane

Lors de la montée en température, le peroxyde d'hydrogène se décompose et libère l'oxygène selon la réaction suivante [19].



### 3.2 Pilote "continu" de traitement I.C.M.C.B.

Le réacteur, le dispositif permettant l'injection d'oxygène et le contrôle commande pilotée par labview ont été adaptés au montage déjà existant à l'ICMCB.

#### 3.2.1 Le montage

Le pilote développé à l'I.C.M.C.B., représenté schématiquement sur la figure 25, est une installation continue d'une capacité maximale de traitement de  $3 \text{ kg/h}^{-1}$  de déchets aqueux pour des pressions et des températures pouvant atteindre respectivement 50 MPa et  $700^\circ\text{C}$ .

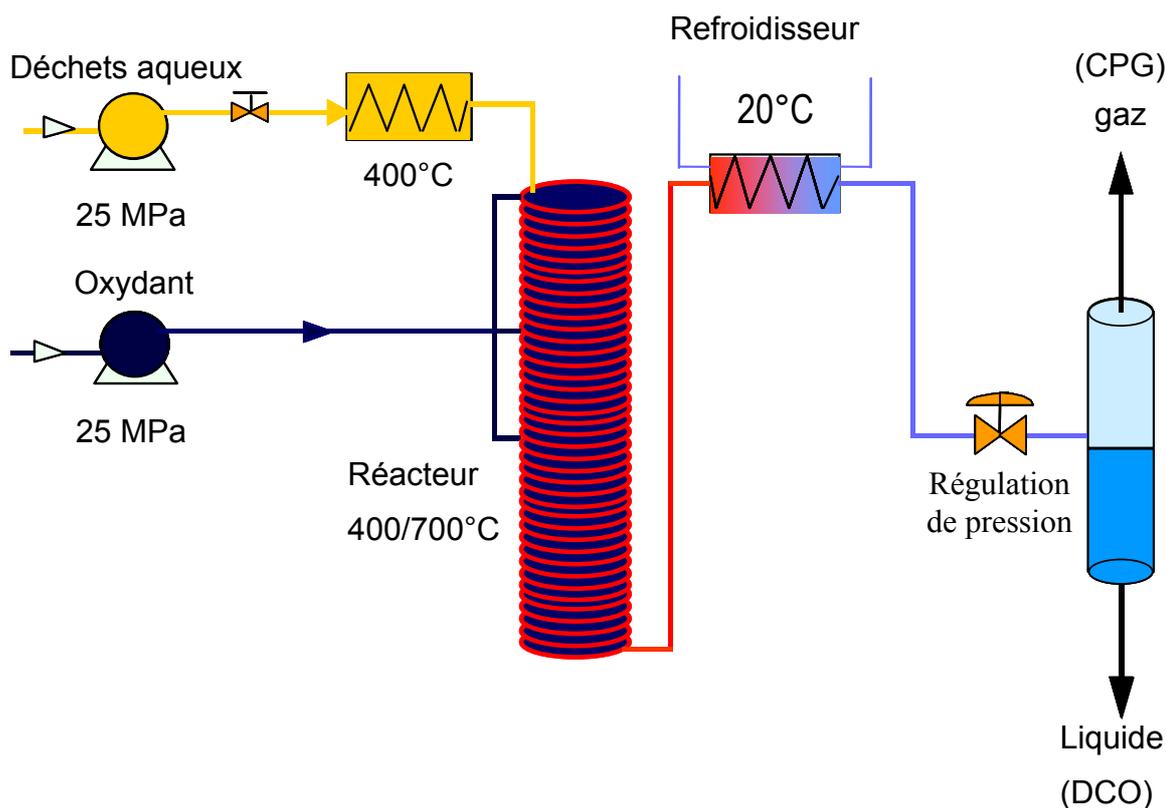


Figure 25 : Schéma de principe du pilote d'oxydation continu de l'I.C.M.C.B

Cette installation pilote est caractérisée par six opérations unitaires:

➤ Alimentation en déchet aqueux: les solutions sont préparées dans un réservoir de stockage de 10 litres. Le déchet aqueux est injecté par une pompe à membrane haute pression LEWA. Elle est dimensionnée pour un débit volumique de 3 litres par heure, pour une pression de service maximale de 50 MPa. Le servomoteur électrique des pompes est contrôlé par un variateur de fréquence relié à une sortie analogique qui permet de le gérer par l'intermédiaire du logiciel d'instrumentation "Labview", développé par National Instrumentation, implanté sur l'ordinateur du pilote.

Le réservoir de stockage est placé sur une balance Sartorius possédant une sortie analogique reliée à l'ordinateur de contrôle afin de suivre le débit massique en temps réel.

➤ Pré-chauffage du flux d'alimentation: le pré-chauffeur disposé sur la ligne d'alimentation du déchet permet d'amener le fluide à la température désirée à l'entrée du réacteur. Ce pré-chauffeur est constitué de 6 mètres de tube en inconel 625 de diamètre intérieur 1,6 mm et 3,2 mm de diamètre externe. L'enroulement ainsi obtenu a un diamètre de 14 cm, est recouvert d'un filament chauffant et l'ensemble est calorifugé. La puissance maximale de chauffe est de l'ordre de 1,5 kW. Le pré-chauffeur est régulé en température à l'aide d'une sonde de température, d'un circuit de puissance et d'un automate de régulation PID (Proportionnel Intégral Dérivé) piloté par le logiciel d'instrumentation.

➤ Alimentation en oxydant: l'oxygène a été choisi comme oxydant car il est généralement utilisé au niveau industriel notamment pour des raisons de coût. Cet oxygène est injecté à 30 MPa en trois points distincts du réacteur d'oxydation. Cette injection se fait par l'intermédiaire d'un groupe surpresseur d'oxygène de marque Hackel, pouvant délivrer une pression maximale de 34 MPa, qui alimente sous 30 MPa des débitmètres massiques Brooks 5850S. Ceux-ci régulent l'admission d'oxygène dans le réacteur entre 0 et 100 g/h. et ils sont aussi pilotés par le logiciel d'instrumentation.

➤ Réacteur d'oxydation hydrothermale: la ligne d'alimentation du déchet est connectée à l'entrée du réacteur et l'admission d'oxygène se fait en trois points différents le long du réacteur. Le réacteur qui a été développé sera décrit ultérieurement.

- Refroidissement de l'effluent traité: à la sortie du réacteur, l'effluent traverse un refroidisseur du type échangeur de chaleur à contre courant. Il est constitué d'un tube en titane haute pression T40 de diamètre intérieur 2,4 mm et de longueur 80 cm dans lequel l'effluent circule. Ce tube est à l'intérieur d'une enceinte cylindrique en cuivre dans laquelle circule à contre courant de l'eau thermostatée à 15°C en entrée. L'eau réfrigérée est alimentée par l'échangeur secondaire de la centrale à eau réfrigérée du laboratoire qui a une puissance frigorifique de 6 kW.
  
- Détente et séparation des phases : après le refroidisseur, l'effluent est détendu rapidement de la pression de travail à la pression atmosphérique par l'intermédiaire d'un déverseur manuel Tescom. Ensuite, le fluide entre dans un séparateur gaz-liquide qui est une enceinte en verre de 0,5 l, équipée d'une sortie gaz dans sa partie supérieure et d'une sortie liquide dans sa partie inférieure. La régulation du niveau de liquide est manuelle. Le séparateur gaz-liquide est l'organe d'échantillonnage des phases gaz et liquide. A la sortie du séparateur, les gaz formés peuvent être dirigés soit vers la boucle d'injection de la chromatographie soit vers l'évent. Avant toute injection chromatographique, le séparateur est purgé de sa phase gazeuse; les sorties gaz et liquide sont fermées. L'injection est réalisée pour une surpression relative de 1,2 bar en accord avec la procédure d'étalonnage de l'appareil. Le liquide est évacué du séparateur manuellement et conditionné dans des flacons en verre.

Cette installation pilote, instrumentée, est gérée à partir du logiciel de contrôle-commande de procédé Labview proposé par National Instruments. Les équipements du pilote sont couplés à des cartes d'entrée/sortie ou des cartes de communication Labview, ce qui permet de commander, de contrôler, d'enregistrer et de traiter les principaux paramètres du procédé notamment : débit des flux d'alimentation, de l'oxydant, pression dans l'installation et température des différents organes (pré-chauffeur, réacteur et refroidisseur). Ce contrôle automatisé permet aussi de sécuriser l'installation par une série de critères d'arrêt en divers points clefs du procédé. Le poste de pilotage est isolé et permet de superviser l'installation en toute sécurité.

L'originalité de ce montage réside dans la mise en œuvre d'un nouveau concept de réacteur tubulaire utilisant l'oxygène pur comme oxydant.

### 3.2.2 Le réacteur multi injections

Nous avons travaillé sur un concept de réacteur tubulaire, développé à l'ICMCB qui permet une injection étagée d'oxygène dans le réacteur en vue d'une meilleure gestion de l'exothermie des différentes réactions d'oxydation le long du réacteur, et ainsi éviter les points chauds à l'intérieur du réacteur donnant la possibilité d'augmenter la DCO en entrée du réacteur [20].

Le procédé permet de démarrer la réaction d'oxydation dans le domaine souscritique du diagramme de phases de l'eau pure, pour se terminer dans le domaine supercritique tout en restant monophasique tout au long du réacteur. Le contrôle des deux premières injections d'oxygène permet de délivrer les quantités d'oxygène qui peuvent être solubles dans l'eau à 25 MPa et pour une température comprise entre 200°C et 374°C [21]. La troisième et dernière injection, quant à elle, s'effectue dans la zone supercritique et permet donc d'introduire la quantité d'oxygène nécessaire à la minéralisation complète de la charge organique.

Nous avons donc conçu un réacteur tubulaire isolé permettant le contrôle des réactions d'oxydation et de suivre l'évolution de la température le long du réacteur. L'interprétation du profil de température permet de calculer la quantité de chaleur libérée au cours de la réaction d'oxydation. L'intérêt est de pouvoir déterminer le pouvoir calorifique de tous types de déchets aqueux. En effet, la connaissance de cette donnée est indispensable pour permettre le dimensionnement et un fonctionnement optimal des installations industrielles d'oxydation hydrothermale.

Le réacteur répond au cahier des charges suivant :

- réacteur permettant d'injecter l'oxydant (oxygène) en trois points,
- réacteur permettant une trempe thermique en fin de réacteur,
- réacteur permettant de suivre le profil de température le long du tube,
- réacteur adaptable au pilote de l'ICMCB ( $0,5 \leq D \leq 3,3 \text{ kg.h}^{-1}$ ,  $P \leq 50 \text{ MPa}$ ,  $T \leq 600^\circ\text{C}$ ),
- réacteur permettant l'étude de composés modèles et de déchets aqueux réels (pouvant contenir des particules solides),
- réacteur ayant des temps de séjour modulables.
- réacteur isolé thermiquement (« quasi adiabatique »).

Nous avons construit un réacteur tubulaire, équipé de thermocouples et de trois zones d'injections plus une trempe thermique et fortement isolée. La figure 26 suivante présente un schéma de ce réacteur.

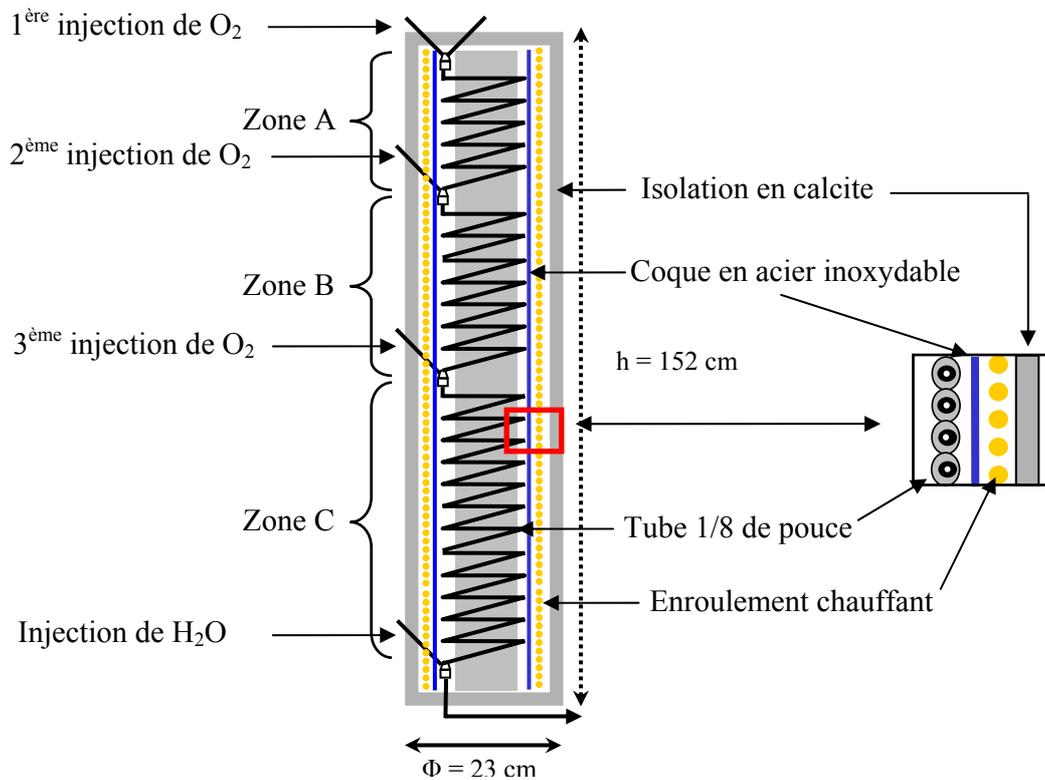


Figure 26 : Schéma du réacteur tubulaire isolé

Le réacteur tubulaire est un tube en inconel 625 de longueur 42 mètres, de diamètre intérieur 1,6 mm et 3,2 mm de diamètre externe. Il est équipé de 28 thermocouples de type K, répartis sur sa longueur, qui sont collés sur la surface externe du tube ce qui permet de suivre l'évolution de la température le long du réacteur et après traitement des données, déterminer la quantité de chaleur libérée par la réaction d'oxydation.

La disposition des thermocouples le long du tube est reportée dans le tableau ci-après:

n° du thermocouple	distance en cm	7	878	15	1718	23	3821
1	2	8	883	16	1758	24	4200
2	42	9	929	17	1834	25	4205
3	118	10	989	18	1948	26	4224
4	232	11	1093	19	2100	27	4257
5	412	12	1290	20	2290	28	4293
6	612	13	1466	21	2635	29	4353
		14	1703	22	3367		

Tableau 6: Répartition des thermocouples le long du réacteur

Cette répartition a été réalisée pour suivre précisément les phases d'initiation et de démarrage de la réaction qui sont localisées après chaque injection d'oxygène soit à 880 cm, 1710 cm et 4200 cm.

Les thermocouples sont connectés au système d'acquisition du pilote qui restitue le profil de température le long du réacteur.

Le cylindre formé par l'enroulement du tube est isolé par un noyau en calcite de diamètre extérieur 24 cm, puis recouvert d'une coque en inox, elle-même entourée par trois enroulements chauffants pouvant être régulés, ce qui permet de contrôler la température des trois différentes zones A, B, et C en fonction des conditions expérimentales et limiter ainsi les pertes thermiques. Le tout est disposé à l'intérieur d'une coque isolante en calcite.

L'intégralité du dispositif va nous permettre de déterminer les données cinétiques et thermodynamiques du système étudié.

## 4 Procédures d'analyses

La partie analytique se trouve à la base de toute interprétation scientifique de nos travaux sur l'oxydation hydrothermale. En fonction de l'expérience réalisée et des objectifs recherchés, nous avons mis en œuvres différentes techniques analytiques.

### 4.1 Analyse de la phase gazeuse

La phase gazeuse est analysée en ligne à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse (CPG). L'appareil utilisé est de marque Varian (type GC Star 3600 CX). Le gaz issu de la réaction d'oxydation ou des bouteilles d'étalonnage balaie en continu deux boucles d'injection de volume identique (250 µl). L'injection est réalisée grâce à une vanne

pneumatique automatisée à dix voies. L'échantillon gazeux est ainsi simultanément envoyé sur deux systèmes de colonnes et analysé en parallèle sur deux voies d'analyse dotées l'une d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD : sensibilité de 50 ppm) et l'autre d'un détecteur à ionisation de flamme (FID : sensibilité de quelques ppm).

Les procédures développées permettent une analyse des gaz suivants : H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>. Les hydrocarbures en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> peuvent également être dosés. Un logiciel permet le contrôle de la CPG, l'acquisition et le traitement des chromatogrammes obtenus après l'analyse du gaz.

## 4.2 Analyse de la phase liquide

La teneur en matière organique de la phase liquide en fin de réaction est déterminée par mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), qui constitue un paramètre de référence pour les normes de rejets liquides en milieu naturel. La mesure de la DCO consiste en une réaction à chaud par un mélange d'acides connus en présence d'un puissant oxydant, le dichromate de potassium (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>). Les composés organiques oxydables réduisent l'ion Cr<sup>6+</sup> du dichromate en Cr<sup>3+</sup>. L'excès de dichromate est ensuite déterminé avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium. La DCO est ensuite déterminé à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite. Cette mesure de DCO est réalisée selon la norme française de détermination de la demande chimique en oxygène [22].

## 5 Conclusion

Le pilote d'oxydation hydrothermale mis en place et validé sur le site de SME, ainsi que le nouveau réacteur adapté au pilote de laboratoire de l'ICMCB, sont complémentaires. En effet, le premier est dédié aux études de faisabilité sur des produits réels et permet de valider dans un premier temps le traitement hydrothermal et dans un second temps d'optimiser les conditions de travail en fonction des résultats attendus. Le pilote continu, quant à lui, permet d'aller plus loin dans la compréhension du procédé d'oxydation hydrothermale et dans la détermination des données cinétiques, thermiques et mécanistiques nécessaires au dimensionnement d'installation industrielle.

## Bibliographie

- [1] Blanchard P. **Alliages de nickel résistant à la corrosion humide.** In: *Techniques de l'Ingénieur. Etude et Propriétés des Métaux*. 1996. vol. MB p. M 500 (19 p.).
- [2] Boukis N., Landvatter R., Habicht W., Franz G., Leistikow S., Kraft R. and Jacobi O. **First experimental SCWO corrosion results of Ni-base alloys fabricated as pressure tubes and exposed to oxygen containing diluted hydrochloric acid at T<450°C, P=24 MPa.** In: *First international Workshop on Supercritical Water Oxidation : Session VIII, Jacksonville (Florida, USA), February 6-9, 1995*. [S. l.]: [s. n.], 1995. p.
- [3] Kritzer P., Boukis N. and Dinjus E. **Review of the Corrosion of Nickel-Based Alloys and Stainless Steels in Strongly Oxidizing Pressurized High-Temperature Solutions at Subcritical and Supercritical Temperatures.** *Corrosion* 2000, vol. 56, n° 11, p. 1093-1104.
- [4] Kritzer P., Boukis N. and Dinjus E. **Change of corrosion phenomena in sub- and supercritical water.** In: *Proceedings of Eurocorr'97, Trondheim (Norway), September 22-25*. 1997. vol. 2 p. 229-234.
- [5] Kritzer P., Boukis N. and Dinjus E. **Investigations Of The Corrosion Of Reactor Materials During The Process of Supercritical Water Oxidation (SCWO).** In: *The 6<sup>th</sup> Meeting on Supercritical Fluids: Chemistry and Materials, Nottingham (England), April 10-13*. [S. l.]: [s. n.], 1999. p. 433-442.
- [6] Kritzer P., Boukis N. and Dinjus E. **The corrosion of nickel-base alloy 625 in sub- and supercritical aqueous solutions of HNO<sup>3</sup> in the presence of oxygen.** *J. Mater. Sci. Lett.* 1999, vol. 18, p. 771-773.
- [7] Kritzer P., Boukis N. and Dinjus E. **The corrosion of alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2.4856) in high-temperature, high-pressure aqueous solutions of phosphoric acid and oxygen. Corrosion at sub- and supercritical temperatures.** *Mater. Corros. (Weinheim, Ger.)* 1998, vol. 49, p. 831-839.
- [8] Lu J.-s., Mao Z.-y., Zhang J.-y., Ma C.-a., Mao X.-b. and Li X.-h. **Corrosion of titanium in supercritical water oxidation environments.** *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2002, vol. 12, n° 6, p. 1054-1057.
- [9] Botella P., Frayret C., Jaszay T. and Delville M. H. **Experimental study, via current-potential curves, of the anodic behavior of Alloy C-276 and T60 titanium in chlorinated and oxygenated aqueous media under sub- to supercritical conditions.** *J. Supercrit. Fluids* 2003, vol. 25, p. 269-278.
- [10] Foy B. R., Waldthausen K., Sedillo M. A. and Buelow S. J. **Hydrothermal Processing of Chlorinated Hydrocarbons in a Titanium Reactor.** *Environ. Sci. Technol.* 1996, vol. 30, p. 2790-2799.

- [11] Kritzer P., Boukis N. and Dinjus E. **Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes.** *J. Supercrit. Fluids* 1999, vol. 15, p. 205-227.
- [12] Barson S. D., Skeldon P., Thompson G. E., Piekoszewski J., Chmielewski A. G., Werner Z., Grötzschel R. and Wieser E. **Corrosion protection of titanium by pulsed plasma deposition of palladium.** *Corros. Sci.* 2000, vol. 42, p. 1213-1234.
- [13] Mitton D. B. M., Yoon J. H. and Latanision R. M. **An Overview of Corrosion Phenomena in SCWO Systems for Hazardous Waste Destruction.** *Zairyo-to-Kankyo* 2000, vol. 49, p. 130-137.
- [14] Kritzer P., Boukis N., Franz G. and Dinjus E. **The corrosion of niobium in oxidizing sub- and supercritical aqueous solutions of HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** *J. Mater. Sci. Lett.* 1999, vol. 18, p. 25-27.
- [15] Tricot R. **Résistance à la corrosion des alliages de titane, de zirconium ou de tantale dans les milieux chlorés ou chlorurants.** *Matériaux et techniques* 1987, p. 297-307.
- [16] Russel D. K. **Pick the right materials for wet oxidation.** *Chem. Eng. Prog.* 1999, p. 51-58.
- [17] Schacht M., Boukis N., Clausen N., Dinjus E., Ebert K., Janssen R. and Meschke F. **Reactor for investigations of the corrosion of ceramics in HCl containing SCWO environments and first experimental results.** In: *Selected papers presented at the 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan 11-14 May 1997.* Amsterdam: Elsevier, 1998. vol. A p. 147-150.
- [18] Schmidt E. *Properties of Water and Steam in SI-Units: 0-800°C, 0-1000 bar.* 1982. p. 3-540-09601-9
- [19] Croiset E., Rice S. F. and Hanush R. G. **Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water.** *AIChE J.* 1997, vol. 43, n° 9, p. 2343-2352.
- [20] Cansell f. **Method for treating waste by hydrothermal oxidation.** International Patent *WO 0220414.* 14-03-2002.
- [21] Desmond T. **Temperatyre and pressure depend solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis.** *Hydrometallurgy* 1998, vol. 48, p. 327-342.
- [22] française N. In: *NF T 90-101 Essais des eaux- Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).* Octobre 1988. p.



**Chapitre III : Validation du procédé  
de traitement par oxydation  
hydrothermale pour les déchets de SME**



## **1 Introduction**

L'étude de la validation du procédé d'oxydation hydrothermale pour le traitement de matériaux énergétiques a été réalisée sur des produits issus de SME en utilisant deux types de procédés mettant en œuvre un réacteur "fermé" et un réacteur "continu". Nous décrirons successivement les résultats obtenus avec ces deux types de pilotes d'oxydation hydrothermale.

## **2 Procédé en mode fermé**

Nous avons utilisé le réacteur "fermé" avec pour objectif de valider la faisabilité technique, la destruction de ces composés par oxydation hydrothermale au regard de la sensibilité de ces matériaux et optimiser les conditions opératoires telles que la pression et la température de réaction, pour une destruction maximale de la charge organique initiale.

Après avoir brièvement défini les explosifs et les différents composés étudiés, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus lors du traitement par oxydation hydrothermale.

### **2.1 Les matériaux énergétiques**

Les matériaux énergétiques sont des substances solides, liquides ou gélatineuses, seuls ou mélangés avec d'autres. Ils sont dans un état métastable, c'est pourquoi ils sont capables de réagir chimiquement très rapidement, sans la participation d'un réactant extérieur tel que l'oxygène de l'atmosphère. La réaction peut être initiée par une action mécanique (impact, friction...), une action calorifique (points chauds, électricité statique), ou encore par une détonation. Les produits de réaction sont majoritairement des gaz.

L'inertie thermique de cet état métastable en fonction de la chaleur est appelée la stabilité.

La facilité avec laquelle la réaction chimique peut être initiée est appelée la sensibilité.

La vitesse de propagation des sites d'initiation au sein du matériau explosif peut être plus lente que la vitesse du son (combustion conductive si  $v < 1\text{m.s}^{-1}$ , combustion convective si  $v = \text{qq } 100\text{m.s}^{-1}$ ), être supersonique (détonation), ou spontanée (explosion) c'est-à-dire que chaque point du milieu réactif s'enflamme au même moment.

Des matériaux, qui ne sont pas utilisés comme puissance de feu, peuvent être aussi dangereux. Ils incluent par exemple des catalyseurs organo-peroxydes, des agents libérateurs

de gaz qui sont employés dans l'industrie moderne de produits plastiques et des mousses plastiques, certaines familles d'insecticides, d'herbicides...

### **2.1.1 La propulsion**

Dans le cas de la propulsion, ces sources énergétiques portent le nom de propergols. Il existe deux grandes familles de propergols qui sont les propergols liquides et les propergols solides. Au cours de ces travaux de thèse, seuls les propergols solides ont été étudiés. Ceux-ci se présentent sous forme de blocs caoutchouteux constitués d'un comburant et d'un combustible capables de brûler dès qu'ils sont enflammés. Dans cette famille des propergols solides, il existe trois sous classes qui sont les propergols homogènes, les propergols composites et les nitrargols.

#### ***2.1.1.1 Les propergols homogènes***

Dans ces propergols [1], les molécules énergétiques contiennent à la fois les fonctions oxydantes et réductrices mises en jeu lors de la réaction. Ces propergols étaient utilisés à l'origine comme poudre à canon avant de servir progressivement comme carburant pour les propulseurs de fusée.

Ils sont constitués majoritairement par:

- Une ou deux bases énergétiques : parmi elles, on trouve essentiellement de la nitrocellulose, nitroglycérine et nitroguanidine. Dans le cas où l'on a deux bases énergétiques, on parlera de propergol double base.
- Des additifs de faisabilité : il s'agit essentiellement de plastifiants inertes permettant la mise en oeuvre du matériau.
- Des additifs de stabilité : ils permettent à température ambiante de bloquer la réaction de décomposition.
- Des additifs balistiques : il s'agit majoritairement de composés métalliques.

#### ***2.1.1.2 Les propergols composites***

Ces propergols solides [2] dénommés composites sont caractérisés par le fait que les espèces oxydantes et réductrices ne sont pas présentes à l'intérieur de la même molécule. Ils sont constitués d'une matrice polymère qui est souvent réductrice. Cette matrice est chargée de particules solides oxydantes et dans certains cas de particules métalliques jouant le rôle de réducteur d'appoint.

Les constituants de ces propergols se classent en deux catégories, le liant et les charges.

➤ Le liant (matrice polymère) : Il permet la cohésion et l'homogénéité de l'ensemble. Il doit être liquide durant la phase de mélange avec l'oxydant et le réducteur complémentaire, compatible chimiquement avec l'oxydant, capable d'accepter des taux de charges solides importantes et avoir de bonnes propriétés d'élasticité. Ce liant est composé majoritairement de prépolymère, de réticulant, de plastifiant et de différents additifs. Le taux de liant dans un propergol solide est compris entre 5% et 20% de la masse totale.

➤ Les charges : Les charges peuvent être de deux types, soit oxydantes (60% à 85% massique des charges) soit oxydante et réductrice. Ce sont les propriétés attendues de matériaux finaux qui vont gouverner le taux de charge à introduire dans le liant sachant que le taux maximum de charge peut être atteint en fonction de la taille et la morphologie.

### **2.1.1.3 Les nitrargols**

Les nitrargols [3] se situent entre les propergols double base et les propergols composites. Ils sont constitués d'un liant énergétique (à base d'ester nitrique) et de charges solides soit oxydantes soit réductrices.

Cette brève présentation des propergols solides a permis de définir les principaux éléments entrant dans leur formulation. C'est pourquoi avant de traiter un propergol solide par oxydation hydrothermale, il est nécessaire d'évaluer le comportement individuel des composés majoritaires.

## **2.1.2 Les différents composés étudiés**

Les composés étudiés par oxydation hydrothermale sont répartis entre des charges, des liants et des propergols.

### **2.1.2.1 Les charges**

Les charges étudiées sont le RDX, le HMX et le CL20, qui sont des composés nitrés [4] formés de groupement N-NO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>.

➤ **RDX (Hexogène) :**

-formule brute : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (cycle hexa en N-NO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>).

-composé nitré.

-soluble dans l'acétone, insoluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'éther et l'éthanol. Cyclohexane, nitrobenzène et le glycol sont des solvants à température élevée.

-masse molaire : 222,1g/mol.

-densité : 1,82 g/cm<sup>3</sup>.

-énergie de formation : 99,6 Kcal/kg = 417 KJ/kg.

-enthalpie de formation : 76,1 Kcal/kg = 318 KJ/kg.

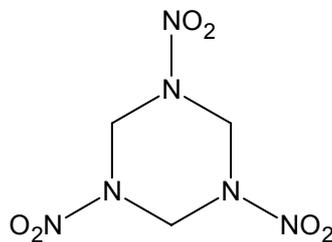


Figure 27 : Représentation moléculaire du RDX

➤ **HMX (Octogène) :**

-formule brute : C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (cycle octa en N-NO<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>).

-composé nitré.

-soluble dans l'acétone, cyclohexane (+eau),  $\alpha$  ou  $\gamma$  butyrolactone, insoluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'éther et l'éthanol. Cyclohexane, nitrobenzène et le glycol sont des solvants à température élevée.

-masse molaire : 296,2 g/mol.

-énergie de formation : 84,6 Kcal/kg = 353,8 KJ/kg.

-enthalpie de formation : 60,4 Kcal/kg = 252,8 KJ/kg.

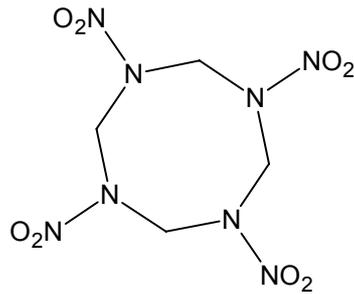


Figure 28 : Représentation moléculaire du HMX

➤ **CL20 (2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro- 2, 4, 6, 8, 10, 12 –hexaazaisowurtzitane) :**

-formule brute : N<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(CH)<sub>6</sub> (cycle déca en N-NO<sub>2</sub> et CH).

-composé nitré.

-soluble dans les solvants organiques, insoluble dans l'eau.

-masse molaire : 438 g/mol.

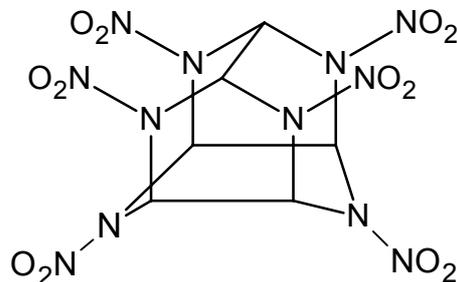


Figure 29 : Représentation moléculaire du CL20

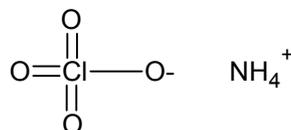
➤ **Perchlorate d'ammonium :**

-formule brute : ClH<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>.

-composé nitré et chloré.

-soluble dans l'eau.

-masse molaire : 117,489 g/mol.



Comme nous l'avons vu au début de ce paragraphe, la charge explosive doit être additionnée à un liant pour la fabrication d'un propergol, c'est pourquoi différents liants ont été étudiés de la même manière par oxydation hydrothermale supercritique.

### 2.1.2.2 Les liants

Les liants étudiés sont le PBHT, le PADEG et le PAG qui est un liant énergétique.

- **PBHT** : -PolyButadiène HydroxyTéléchélique de formule:

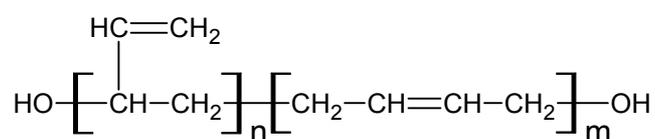


Figure 30 : Formule moléculaire du PBHT

- **PADEG** : Polyadipate d'éthylèneglycol

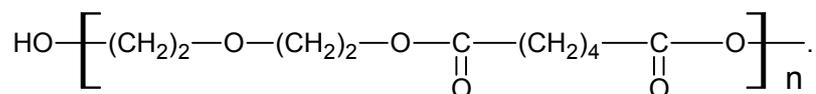


Figure 31 : Formule moléculaire du PADEG

- **PAG** : Poly-Azide-Glycidyl

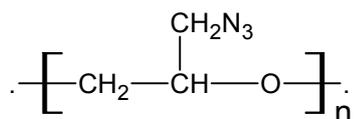


Figure 32 : Formule moléculaire du PAG

Parmi ces trois liants, seul le PBHT a été étudié pur, les deux autres ont été étudiés dans des compositions (propergols).

### 2.1.2.3 Les propergols

Les propergols étudiés sont une nitramite, une azamite R, l'azamite C, la SD 1171 et une composition de 85% de perchlorate d'ammonium et 15% de PBHT (butamite).

- Nitramite : -6% à 8% liant PADEG  
-60% à 63% charge RDX  
-29% à 34% catalyseurs balistiques, huiles nitrées et additifs
  
- Azamite R : -6% à 8% liant PAG  
-60% à 63% charge RDX  
-29% à 34% catalyseurs balistiques, huiles nitrées et additifs
  
- Azamite C : -6% à 8% liant PAG  
-60% à 63% charge Cl<sub>20</sub>  
-29% à 34% catalyseurs balistiques, huiles nitrées et additifs
  
- SD 1171 : -52,25% nitrate de cellulose  
-42,75% plastifiant trinitrate de glycérine
  
- Butamite : -85% PBHT  
-15% perchlorate d'ammonium

C'est l'ensemble de ces différents produits que sont les charges, les liants et les propergols qui ont été dégradés par oxydation hydrothermale, afin de valider le procédé de destruction.

## **2.2 L'oxydation hydrothermale dans le domaine des matériaux énergétiques**

C'est au début des années 1980 que General Atomics (GA) a développé et breveté des procédés pour l'oxydation de la matière organique dans l'eau supercritique. Ce n'est qu'en 1992 que fut signé le premier contrat entre GA, l'U.S Navy et la DARPA (Defense Advanced Research Products Agency) pour la construction d'une unité de traitement transportable, pour la destruction d'agents chimiques de guerre, propergols, et d'autres types de déchets issus de l'activité liée à la défense. Ce premier contrat activa la recherche sur les réacteurs d'oxydation hydrothermale et la corrosion des matériaux en milieu fluide supercritique, sur l'influence de la pression et de la température sur la destruction des déchets, sur l'utilisation de catalyseur, et la mise en place de pré traitement (hydrolyse). Les premières études ont été réalisées sur des

molécules ayant des structures proches du gaz moutarde, de l'agent VX et GB, mais aussi sur des molécules telles que HMX, RDX, Dinitrotoluène, Perchlorate d'ammonium... et enfin sur des déchets chlorés et du kérosène. Ces premières études qualitatives [5, 6] ont pu démontrer que l'oxydation hydrothermale (HOTS) était adaptée à l'élimination des déchets spécifiques provenant du domaine militaire et que la production de NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub> était négligeable.

L'oxydation hydrothermale des composés du type CHON a fait l'objet d'une étude au sein de notre groupe de recherche[7]. Le fénuron (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH-CO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) a été sélectionné comme molécule modèle. Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'existence d'une réaction redox entre l'azote ammoniacal et les ions nitrates conduisant à la production d'azote gazeux selon l'équation 2 suivante[8]:



Ce système conduit à une conversion complète du fénuron en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> à 540°C et 25 MPa pour un temps de séjour dans le réacteur tubulaire de 39s.

Ce résultat est corroboré par les travaux de la société Chematur Engineering lors d'essais d'oxydation hydrothermale réalisés en utilisant de l'acide nitrique comme oxydant [9].

Dans le même temps, le "Naval Civil Engineering Laboratory" finance la recherche menée par "Sandia National Laboratories" sur l'oxydation hydrothermale afin de développer un procédé permettant de traiter les déchets présents sur les navires (lubrifiant, fluide hydraulique, carburant, peinture...). La démarche est la même que celle développée par GA, avec l'optimisation des conditions opératoires grâce à l'étude de molécules modèles (phénol, acide acétique, méthanol, éthylène glycol...) et sur des huiles de moteur ainsi qu'un dés herbant. Les premières conclusions [10] de cette étude montrent qu'une température comprise entre 500°C et 550°C pour une pression de 27,5 MPa et un temps de résidence de l'ordre de trente secondes permet de détruire la plupart des déchets à 99,95%.

GA se verra confié en 1995 par l'U.S Navy et la DARPA la construction d'une unité de destruction [11] par oxydation hydrothermale (HOTS) (3m de long, 2,4m de large et 2,7m de haut) des déchets issus de l'activité sur les navires de guerre. Ce pilote utilisera un réacteur de type Modar.

Ce soutien de l'armée américaine au développement de la technologie d'oxydation en milieu fluide supercritique va se traduire en 1998, suite à un rapport [12] de "The National Academy of Sciences" sur la destruction de l'agent VX, par la désignation de cette

technologie comme étant la plus à même à détruire les stocks d'agent VX. L'agent VX devra tout de même subir un pré traitement pour être hydrolysé par ajout d'une solution de 13% en masse de NaOH (permet de casser les liaisons phosphore-soufre).

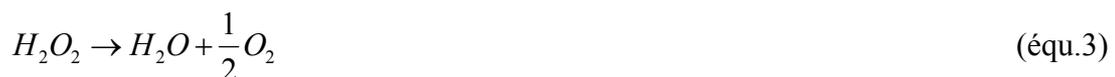
L'oxydation hydrothermale apparaît, au travers de ces différentes études, comme particulièrement adaptée pour le traitement de produits dangereux tels que les matériaux énergétiques et autres porpergols, c'est pourquoi le choix de SME s'est porté sur l'étude de cette technologie pour la destruction de ses propres déchets.

Le traitement par oxydation hydrothermale, des différents produits cités dans le paragraphe précédent présents sur le site industriel de SME propulsion, a été réalisé avec le réacteur "fermé" chemisé titane.

### 2.2.1 Procédure expérimentale

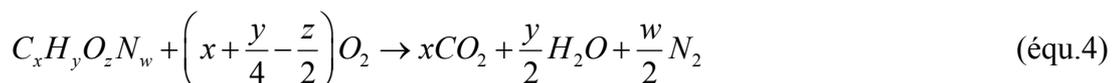
Le fonctionnement du réacteur "fermé" nécessite d'introduire initialement les quantités de réactifs. L'augmentation de pression est directement liée à l'augmentation de température.

Afin de calculer au plus juste les quantités de matière à introduire dans le réacteur, les calculs préalables sont réalisés en ne considérant que de l'eau pure et en évaluant en fonction du montage les volumes morts, c'est-à-dire les parties de l'installation situées en zone froide, mais directement en contact avec le réacteur. De même, l'oxydant est introduit sous forme d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (35% massique) qui lors de la décomposition d'une mole libère une demi mole d'oxygène (équation 3). Cette décomposition du peroxyde d'hydrogène est totale vers 120°C.



La quantité d'oxygène qui sera présente dans le milieu réactionnel est définie en fonction de l'équation de combustion du produit introduit initialement dans le réacteur.

Les équations de combustion s'écrivent sous la forme suivante:



Par la suite, les quantités d'oxygène introduites dans le réacteur seront exprimées en pourcentage d'excès par rapport à la quantité stoechiométrique.

Après fermeture du réacteur et sa mise en place sur le banc haute pression et haute température, la température du four est augmentée progressivement jusqu'à atteindre les

conditions de traitement. A partir de cet instant, un pallier de 30 minutes est réalisé avant l'arrêt du four et le refroidissement du réacteur.

## 2.2.2 Résultats et discussion

Les différentes expériences ont été menées avec des pourcentages d'excès en oxygène compris entre 0 et 900 %. Ces différentes valeurs sont dues aux limitations inhérentes au réacteur fermé qui impose une quantité définie de liquide à introduire dans le milieu réactionnel et donc une quantité maximum de solution de peroxyde d'hydrogène. Elle permet de fournir un excès d'oxygène plus ou moins important par rapport aux produits traités en fonction de leur nature et de leur quantité.

Les premières manipulations sur le réacteur fermé ont consisté à y introduire de l'eau distillée et du peroxyde d'hydrogène et à porter la solution à des températures proches de 500°C pour des pressions voisines de 25 MPa. Cette étape est cruciale pour la suite de l'étude car elle permet de passiver le réacteur en créant une couche d'oxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) à la surface du chemisage qui a une couleur caractéristique bleu vif. Cet oxyde permettra, comme nous l'avons déjà évoqué, de protéger le réacteur des phénomènes de corrosions.

Les premières expériences de traitement hydrothermal ont été réalisées sur trois produits que sont le PBHT, le RDX et le HMX. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous.

n°	nom	masse (g)	Conditions opératoires			DCO		
			% excès O <sub>2</sub>	T (°C)	P (MPa)	initiale (g/l)	finale (mg/l)	% abattement
1	PBHT	0,78	256	400	25,8	55,2	650	98,8
2	HMX	2	350	500	25,7	17,93	760	95,8
3	RDX	0,5	100	500	25,0	3,9	> 1000	<70
4	RDX	0,5	300	500	25,0	3,9	230	94,0

Tableau 7 : Traitement hydrothermal sur un liant et des charges

Pour ces quatre expériences, la pression de travail était de l'ordre de 25 MPa et la température de 500°C pour trois d'entre elles et 400°C pour le PBHT. Malgré cette différence

de température, le pourcentage d'abattement de la DCO du PBHT est proche de 99%, ce qui s'explique par le caractère macromoléculaire des produits très favorables à l'oxydation hydrothermale. Pour le HMX et le RDX, des résultats tout aussi intéressants ont été obtenus avec des pourcentages d'abattement de la DCO supérieurs à 94%. Si l'on considère les expériences concernant le RDX, on se rend compte que la quantité d'oxygène introduite dans le milieu est un paramètre important et ce d'autant plus si la quantité introduite est faible car ce dernier peut être piégé après dégradation dans des zones froides du réacteur (ciel et tubulure) et de ce fait ne plus être en contact avec le milieu réactionnel.

Cette première série de traitements permet de valider le procédé d'oxydation hydrothermale. En effet, ces expériences, et notamment l'évolution de la température au sein du réacteur en fonction du temps, montre que ces matériaux énergétiques sont flegmatisés dans ces conditions opératoires et que la réaction d'oxydation ne diverge pas.

Suite à ces premières expériences sur des produits purs, l'étape suivante était de valider le procédé sur des compositions réelles produites par SME de façon industrielle ou dans leur service de recherche et développement (Azamite C). L'ensemble des résultats obtenus a été consigné dans le tableau ci-dessous.

n°	nom	masse (g)	Conditions opératoires			DCO		
			% excès O <sub>2</sub>	T (°C)	P (MPa)	initiale (g/l)	finale (mg/l)	% abattement
5	Nitramite	0,5	77	400	248	4,39	490	88,8
6	Azamite R	0,5	72	510	218	7,24	1120	84,5
7	Azamite R 101	1,3	72	500	255	15,88	160	99,0
8	Azamite C	0,5	13	500	253	5,88	900	84,7
9	Azamite C	1,44	34	490	225	17,59	150	99,1
10	SD 1171	2	0	520	250	12,68	110	99,1
11	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> 85% PBHT 15%	2	900	500	255	13,65	740	94,6

Tableau 8 : Traitement hydrothermal sur des propergols

Dans le cas de la nitramite (n°5), le pourcentage d'abattement est proche de 90% avec comme conditions opératoires une température de 400°C et une pression de 24,8 MPa. Ce résultat peut être amélioré en augmentant la température de 100°C.

Pour l'azamite R (n<sup>os</sup> 6 et 7), le pourcentage d'abattement de la DCO est passé d'une valeur de 85% à 99% grâce à une augmentation de la pression de 21,8 MPa (n<sup>o</sup>6) à 25,5 MPa. Cette augmentation de pression a permis de dépasser le point critique et passer ainsi d'un milieu diphasique à un milieu monophasique favorisant la réactivité chimique.

Pour l'azamite C (n<sup>o</sup>8 et 9), le fait d'avoir une pression supérieure dans le cas n<sup>o</sup>8 par rapport au cas n<sup>o</sup>9 n'a pas permis d'avoir un meilleur rendement, puisque les deux expériences se situant dans le domaine supercritique l'influence de la pression est négligeable. Par contre, le pourcentage d'excès en oxygène devient un facteur prépondérant et permet d'atteindre, pour une température de 500°C un pourcentage d'avancement de la réaction de minéralisation de la charge organique de 99%.

Pour finir le cas de la composition SD 1171 et du mélange à base de 85% de NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> et 15% de PBHT ont permis d'obtenir une faible valeur de DCO finale avec respectivement 99,1 et 94,6%.

Grâce à l'ensemble de ces expériences, nous avons validé que le procédé d'oxydation hydrothermale était bien adapté à la destruction des produits énergétiques industriels.

La valeur finale de DCO dépend des conditions de traitement et notamment de la quantité d'oxygène et de la température, pour une pression supérieure à la pression critique. Des valeurs d'abattement de la DCO supérieures à 90% ont été obtenues avec le réacteur fermé. Ce résultat est classique pour un réacteur fermé car l'oxygène peut se trouver piégé dans les zones froides ainsi que dans la partie haute du réacteur. C'est pourquoi des valeurs plus élevées d'abattement de la DCO peuvent être atteintes dans les mêmes conditions de traitement avec un pilote continu équipé d'un réacteur tubulaire favorisant le contact entre l'oxydant et la charge organique.

## **2.3 Conclusion**

Cette série d'expériences a mis en évidence la potentialité et l'efficacité du traitement par oxydation hydrothermale des produits spécifiques de SME. En effet, aucun emballement thermique n'a été observé lors de la minéralisation des matériaux énergétiques. Un abattement élevé mais partiel de la DCO a été obtenu. Une des hypothèses émise est qu'un ciel d'oxygène soit généré dans la zone supérieure du réacteur. Cet oxygène ne serait donc plus disponible pour participer à la réaction d'oxydation.

### **3 Procédé en mode continu**

Les expériences menées sur le pilote d'oxydation hydrothermale utilisant un réacteur "fermé" ont mis en évidence la pertinence du traitement hydrothermal pour différents composés. En s'appuyant sur ces résultats et dans une logique d'industrialisation du procédé, une validation en mode continu a été entreprise.

De part la complexité technique tant du point de vue de l'appareillage que de l'approvisionnement en produit pyrotechnique au sein de l'ICMCB, nous avons focalisé nos travaux sur une molécule énergétique, l'hexogène, plus communément appelé RDX.

Dans cette partie, nous allons présenter les modifications apportées au montage expérimental pour solubiliser le RDX, puis les résultats obtenus lors du traitement par oxydation hydrothermale du RDX.

#### **3.1 Expérience avec une solution d'acétone plus RDX**

L'oxydation hydrothermale de composés solubles dans l'eau à pression et à température ambiante est facilement mise en œuvre avec les équipements présents à l'ICMCB. Par contre, les produits formant une phase solide ayant des tailles supérieures à 100  $\mu\text{m}$  dans l'eau à pression et température ambiantes posent de sérieux problèmes de pompage au vu des faibles débits de travail du pilote. En effet, les particules entravent le bon fonctionnement des clapets anti-retour situés en amont et en aval de la tête de pompe. Cette contrainte nécessite donc d'adapter le montage expérimental.

##### **3.1.1 Présentation**

Le RDX étant quasiment insoluble dans l'eau, son introduction dans cette dernière crée une suspension de RDX qui est incompatible avec les équipements utilisés sur le pilote continu. En effet, cela peut engendrer des risques de piégeage de particules solides au niveau des clapets anti-retour des pompes, des vannes et des volumes morts de l'installation. Cette accumulation aurait pour effet dans un premier temps de ne plus rendre les clapets anti-retour étanches, mais aussi dans un second temps d'engendrer des risques pyrotechniques au démontage de l'installation.

C'est en tenant compte du caractère énergétique de la molécule que l'introduction dans le réacteur par l'intermédiaire d'un solvant dans lequel le RDX est soluble a été retenu.

Les différents solvants usuellement utilisés pour solubiliser le RDX sont les suivants [13, 14]:

Solvants	Solubilité (g/100g solvant)		
	20°C	25°C	50°C
Acétone	7,3	8,3	17
Cyclohexanone	6,6	7,5	13
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)	30		

Tableau 9 : Masse de RDX soluble dans différents solvants en fonction de la température

A partir du tableau ci-dessus, on peut constater que c'est dans le DMSO que le RDX est le plus soluble à 20°C et à pression ambiante. En revanche, son oxydation dans le domaine des fluides supercritiques entraîne de part la présence d'un atome de soufre la production d'acide sulfurique qui pourrait s'avérer dommageable pour l'installation.

Bien qu'ayant des propriétés de solvation moindres, l'acétone présente l'intérêt d'être communément utilisée et de ne pas produire lors de son oxydation d'espèce acide.

Si l'on considère à présent le système ternaire en pourcentage massique eau (93,6%), acétone (6%) et RDX (0,4%) afin d'obtenir une DCO de la solution proche de 140 g d'O<sub>2</sub> par litre, nous constatons que le RDX n'est pas soluble. C'est pourquoi il a été nécessaire de modifier le montage afin que le mélange entre la solution d'acétone plus RDX et l'eau ne se produise qu'à l'entrée du réacteur d'oxydation hydrothermale.

### 3.1.2 Modification du montage expérimental

Le traitement d'une molécule énergétique par l'intermédiaire du pilote continu de l'ICMCB a nécessité des modifications, afin de pouvoir injecter cette dernière sous forme soluble.

Le montage utilisé lors de cette campagne d'expériences est représenté sur la figure 33, sur laquelle apparaît une ligne supplémentaire qui permet d'introduire directement dans le réacteur la solution d'acétone plus RDX. Cette ligne est équipée d'une pompe à membrane haute pression LEWA dimensionnée pour un débit volumique de 1 litre par heure, pour une pression de service maximale de 50 MPa. Le servomoteur électrique de la pompe est aussi contrôlé par un variateur de fréquence, relié à une sortie analogique qui permet de le gérer par l'intermédiaire du logiciel d'instrumentation "Labview", développé par National instrumentation, implanté sur l'ordinateur du pilote.

Un réservoir de stockage est placé sur une balance Sartorius possédant une sortie analogique reliée à l'ordinateur de contrôle afin de suivre le débit massique en temps réel.

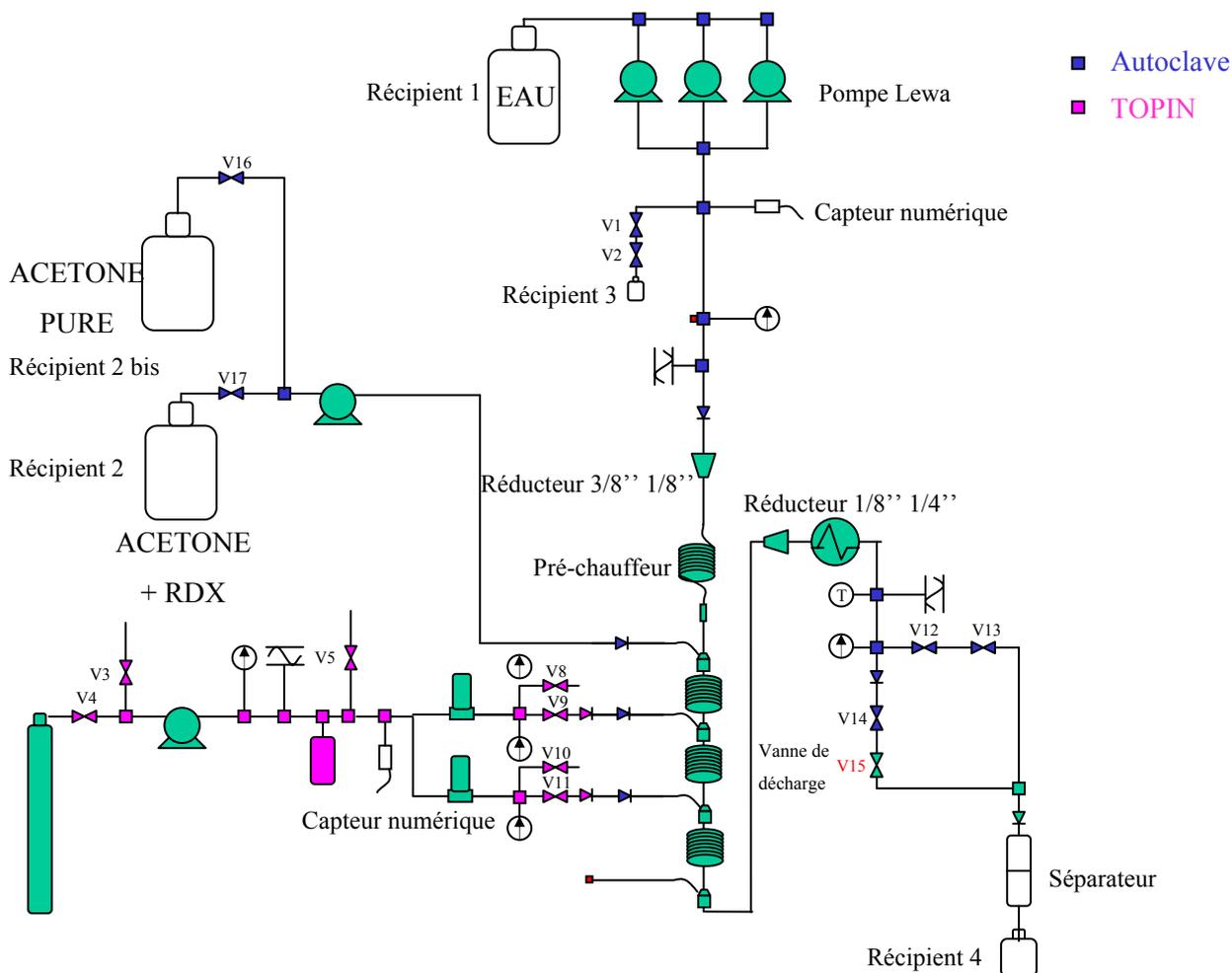


Figure 33 : Montage utilisé lors du traitement hydrothermal d'une molécule énergétique

Cette adaptation a pour conséquence de découpler l'introduction de la phase aqueuse de la charge organique. En effet, la ligne principale qui traverse le préchauffeur ne contient que de l'eau pure et ce n'est seulement qu'au niveau de l'entrée du réacteur que le mélange eau plus acétone et RDX s'effectue. L'injection de l'oxygène a lieu au niveau de la deuxième et troisième injections du réacteur, ce qui a pour conséquence directe d'amputer le réacteur de la première zone de réaction, soit 8,80 mètres, qui ne sert plus qu'au mélange de la solution d'acétone plus RDX avec l'eau. La valeur de la DCO de cette solution est imposée par le débit des différentes pompes.

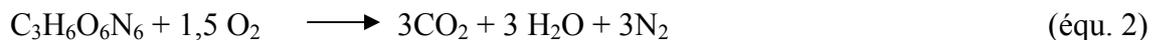
### 3.1.3 Détermination de la DCO de la solution

C'est à partir des différentes équations de combustion de l'acétone et du RDX qu'une DCO théorique peut être calculée. Ces équations sont présentées ci-dessous, et les DCO sont exprimées en gramme d'oxygène par gramme de produits:

Acétone:



RDX:



Les DCO sont respectivement pour l'acétone de 64/29 grammes d'oxygène par gramme d'acétone, et pour le RDX de 24/111 grammes d'oxygène par gramme de RDX.

Au cours de cet essai, la solution injectée était composée de 6 g de RDX dissous dans 100 g d'acétone et les débits de pompe étaient de 1051 g par heure pour la pompe solvant et 72 g par heure pour la pompe additive.

Ces débits de pompe engendrent donc une solution dans le réacteur ayant une DCO théorique de 143g d'O<sub>2</sub> par litre.

### 3.1.4 Résultats

La solution d'acétone plus RDX étant introduite dans le réacteur par l'intermédiaire de la première injection du réacteur multi injections, seules la deuxième et la troisième injections permettent de délivrer l'oxygène nécessaire à l'oxydation hydrothermale de la solution. Au vu de cette configuration, l'oxydation hydrothermale a lieu sur une longueur de 25,25 m répartie en deux zones de 8,25 m après la première injection et 17 m après la deuxième injection.

Pour cette expérience, il a été fait le choix d'injecter la solution à une température proche de la température critique et pour une pression de 25 MPa, afin de valider l'oxydation hydrothermale de molécules énergétiques. La figure 34 représente le profil de température le long du réacteur obtenu en régime permanent pour une injection de 75 grammes d'oxygène par heure sur la deuxième et troisième injection du réacteur multi injections.

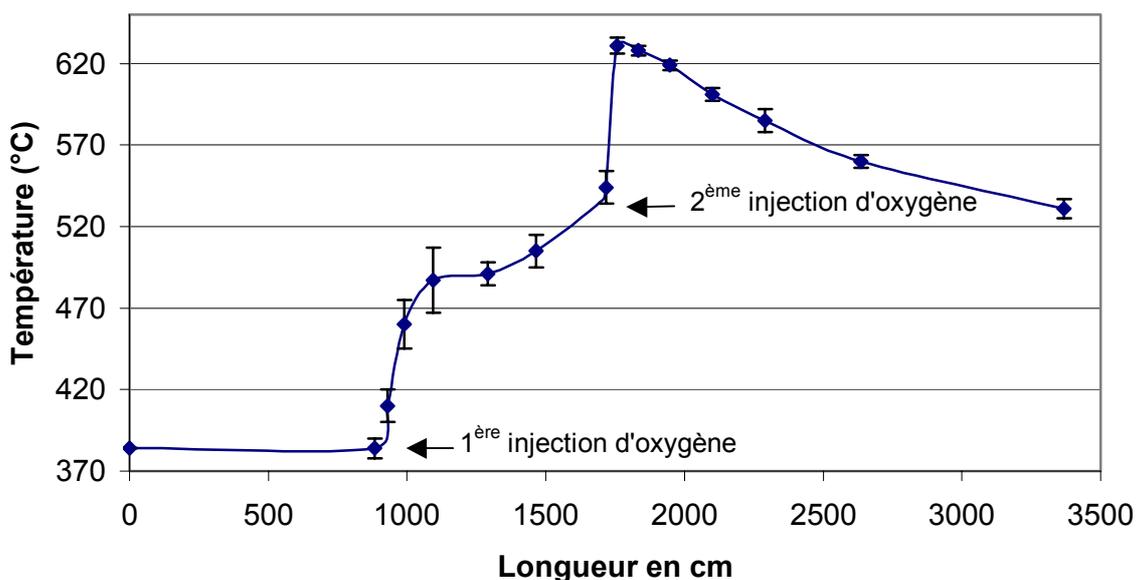


Figure 34 : Profil de température le long du réacteur

La mesure de DCO effectuée sur l'effluent liquide prélevé en sortie de procédé, après un temps de séjour 20 secondes, a révélé une valeur de 2690 mg/l ce qui correspond à un abattement de 98,1% de la DCO initiale de 143000 mg/l.

### 3.1.5 Discussion

D'après le profil de température le long du réacteur (figure 34), on peut constater que les deux injections d'oxygène permettent d'augmenter la température du fluide à l'intérieur du réacteur respectivement d'environ 125°C et 100°C pour atteindre un maximum de 630°C. De plus, cette augmentation de température est très rapide une fois l'injection d'oxygène réalisée, ce qui est dû aux réactions d'oxydations qui sont exothermiques et qui, dans ce cas, ont des cinétiques très rapides et ce dès 380°C.

La mesure de la DCO permet de mettre en évidence un abattement important de la matière organique présente dans l'effluent liquide de l'ordre de 98%. Malgré ce fort abattement, les valeurs obtenues sont supérieures à 120 mg/l d'oxygène et ne permettent pas un rejet en milieu naturel de l'effluent liquide en sortie de procédé.

A la vue de ces résultats, on peut se demander si la réaction d'oxydation a atteint son avancement maximum (produits réfractaires) ou si cette dernière est limitée par un temps de séjour dans le réacteur trop court. C'est pourquoi des expériences complémentaires ont été menées sur l'acétone seule, afin de pouvoir utiliser la totalité du réacteur et augmenter ainsi le

temps de séjour des molécules à oxyder. Cette augmentation du temps de séjour par l'intermédiaire des pompes ne peut pas être réalisée avec ce montage, car cela impliquerait un débit de pompe trop faible pour la pompe additive pour avoir une DCO de la solution à environ 140 g/l.

### 3.2 Expérience avec l'acétone

L'acétone a été étudiée sur la totalité du réacteur, pour des temps de séjour et des répartitions d'oxygène différentes. La valeur de la DCO de la solution initiale est de 100 g/l.

#### 3.2.1 Résultats

Les résultats relatifs au traitement par oxydation hydrothermale de l'acétone sont reportés dans le tableau 10 dans lequel sont consignées les différentes valeurs des débits d'oxygène pour les trois injections, les débits de pompe et enfin la DCO finale obtenue. Les données concernant l'expérience du paragraphe précédent sont reportées sur la première ligne du tableau.

Expériences	DCO initiale g/l	1 <sup>ère</sup> injection g/h	2 <sup>ème</sup> injection g/h	3 <sup>ème</sup> injection g/h	Débit pompe l/h	DCO finale mg/l	Abattement DCO %
RDX	143	0	70	70	1,00	2690	98,1
a	100	0	47	67	1,05	1240	98,7
b	100	47	67	0	1,01	3170	96,8
c	100	70	70	0	1,04	780	99,2
d	100	35	35	0	0,51	340	99,6
e	100	50	70	0	0,51	150	99,8
f	100	40	40	40	0,54	90	99,9

Tableau 10 : Mesure de la DCO finale en fonction du débit de pompe et de l'injection d'oxygène

Les profils de température correspondants à chacune des expériences sont représentés sur les différents graphiques ci-dessous.

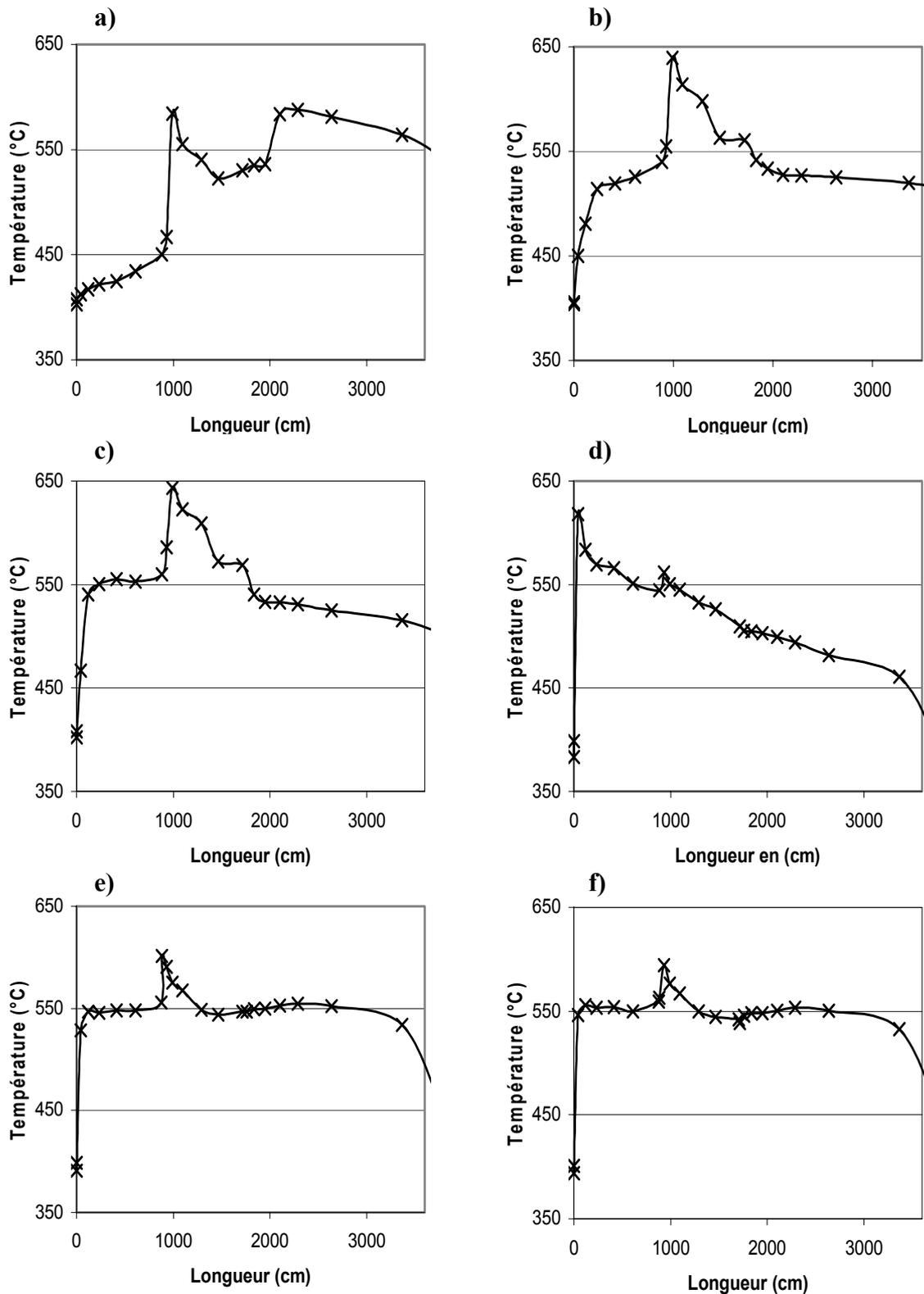


Figure 35 : Profil de température des différentes expériences avec l'acétone

### 3.2.2 Discussion

Ces expériences complémentaires permettent de mettre en évidence l'importance du temps de séjour lors de la réaction d'oxydation hydrothermale, mais aussi la répartition de l'oxygène et la température le long du réacteur.

Si l'on compare les expériences a) à c) ayant le même débit de pompe, on s'aperçoit que lors de l'expérience b) bien que l'oxygène soit introduit plus tôt dans le réacteur, que lors de l'expérience a) la valeur de la DCO est supérieure à cette dernière. Ceci peut s'expliquer par le fait que la température du fluide se trouve à une température supérieure à 550°C sur une portion de réacteur plus longue lors de l'expérience a). En revanche, c'est l'expérience c) qui permet d'obtenir la plus faible DCO finale car elle combine à la fois une introduction d'oxygène dès la première injection du réacteur multi-injections et une température du fluide élevé.

En revanche, les meilleurs résultats ont été obtenus pour des débits de pompe faibles (expériences d, e et f), soit des temps de séjour plus longs. Si l'on compare les expériences e et f pour lesquelles le débit de pompe est sensiblement le même, ainsi que la quantité d'oxygène globale injectée, la valeur de la DCO la plus faible a été obtenue dans l'expérience f, qui peut être attribuée à une meilleure répartition de l'oxygène le long du réacteur.

### 3.3 Conclusion

Les résultats obtenus lors de cette campagne d'expériences, réalisées en mode "continu", sur le traitement par oxydation hydrothermale d'une solution contenant un solvant (acétone) et un produit pyrotechnique (RDX), montre que le procédé est bien adapté et que le RDX est flegmatisé dans ces conditions opératoires. En effet, les profils de température obtenus sont classiques et indiquent qu'il n'y a pas d'emballement de la réaction d'oxydation.

Le traitement du produit pyrotechnique a nécessité une modification du montage expérimental conduisant à un temps de séjour trop faible pour obtenir un abattement inférieur à 120 g/l de la DCO. Par contre, l'étude complémentaire sur l'acétone pure indique clairement que des valeurs de la DCO finale sont obtenues pour des temps de séjours et températures opératoires optimisées.

#### **4 Conclusion**

Nous avons validé sur nos deux pilotes de laboratoire, en réacteur "fermé" et "continu", la faisabilité et l'efficacité du procédé d'oxydation hydrothermale sur les produits du groupe SME: la faisabilité du point de vue de la gestion de matériaux énergétiques dans un procédé d'oxydation hydrothermale où ils sont flegmatisé dans ces conditions opératoires; l'efficacité du point de vue des produits de la réaction qui sont rejetables en milieu naturel.

La suite de nos travaux est orientée sur le développement d'une méthode et des outils de calculs nous permettant d'accéder aux grandeurs cinétiques du procédé d'oxydation hydrothermale dans l'optique de pouvoir dimensionner une installation industrielle et ainsi en évaluer son coût.

## Bibliographie

- [1] Austry H. **Les propergols double base.** In: *Technologie des propergols solides.* ed. A. Davenas. Paris: Masson, 1989. p. 403-449. ISBN 2-225-81493-8.
- [2] Davenas A. **Les propergols composites.** In: *Technologie des propergols solides.* ed. A. Davenas. Paris: Masson, 1989. p. 451-510. ISBN 2-225-81493-8.
- [3] Couturier R. **Les Nitrargols.** In: *technologie des propergols solides.* ed. A. Davenas. Paris: Masson, 1989. p. 511-560. ISBN 2-225-81493-8.
- [4] Köhler J. and Rudolf M. *Explosives.* Berlin: VCH, 1993. 457 p. ISBN 1-56081-266-4
- [5] Hazlebeck D. A., Downey K. W., Jensen D. D. and Spritzer M. H. **Supercritical water oxidation of chemical agents, solid propellants, and other dod hazardous wastes.** General Atomics, 1993. 1-16. General Atomic Report.
- [6] Li L., Gloyna E. F. and Sawicki J. E. **Treatability of DNT process wastewater by supercritical water oxidation.** *Acc. Chem. Res.* 1993, vol. 65, n° 250-257,
- [7] Aymonier C., Beslin P., Jolival C. and Cansell F. **Hydrothermal oxidation of a nitrogen-containing compound:the fenuron.** *J. Supercrit. Fluids* 2000, vol. 17, p. 45-54.
- [8] Luan L., Proesmans P. I. and Buelow S. J. *Hydrothermal oxidation of ammonia/organic wastes mixtures.* Japan (Sendai): 1997. 869-874 p. The 4th International Symposium on Supercritical Fluids.
- [9] Gidner A., Stenmark L., Abrahamsson J. and Carlsson K. **The Chematur Engineering SCWO pilot plant treatability studies.** In: *The 6<sup>th</sup> meeting on supercritical Fluids: Chemistry and Materials, England (Nottingham), April 10-13, 1999.* [S. l.]: [s. n.], 1999. p. 427-432.
- [10] Rice S. F., Steeper R. R. and LaJeunesse C. A. **Destruction of Representative Navy Wastes Using Supercritical Water Oxidation.** Livermore: Sandia National Laboratories Technical Library, 1993. 3-35. Sandia National Laboratories Technical Report.
- [11] Cohen L. S., Jensen D., Lee G. and Ordway D. W. **Hydrothermal oxidation of Navy excess hazardous materials.** *Waste Manag. (Tucson, Ariz.)* 1998, vol. 18, p. 539-546.
- [12] Sciences T. N. A. o. *Using Supercritical Water Oxidation to Treat Hydrolysate from VX Neutralization.* 1998. p.
- [13] Desmare G. W. and Cates D. M. **DMSO/Base hydrolysis method for the disposal of high explosives and related energetic materials.** *US 6388164.* 2002.
- [14] Kirk R. E., Othmer D. F., Kroshwitz J. I. and Howe-Grant M. (ed.). *Encyclopedia of chemical technology.* 4<sup>th</sup> ed. New York: J. Wiley, 1991-1998. vol. 8 p. ISBN 0-471-52695-9.





**Chapitre IV : Etude cinétique sur  
l'oxydation hydrothermale de molécules  
modèles**



## 1 Introduction

La validation au niveau des pilotes de laboratoires du procédé d'oxydation hydrothermale pour les produits de SME ayant été réalisée, nous allons maintenant étudier les paramètres cinétiques de ce procédé. Ces données cinétiques permettront ensuite de paramétrer les logiciels de simulation de génie des procédés.

Nous allons étudier le comportement de molécules modèles plus ou moins facilement oxydables qui permettront par combinaison de simuler le comportement d'un déchet réel.

Après un bref rappel sur la réactivité chimique dans l'eau supercritique, les différentes approches de détermination des paramètres cinétiques de l'oxydation des molécules étudiées seront présentées. Les résultats issus de ces méthodes de détermination seront comparés entre eux et par rapport aux résultats mentionnés dans la littérature.

## 2 Réactivité chimique dans l'eau supercritique

Pour bien comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu dans les réactions d'oxydation hydrothermale, il faut pouvoir appréhender la dépendance de la vitesse de réaction en fonction de la concentration des espèces, du pH, de la force ionique, de la nature du solvant, de la température et de la pression.

Les réactions d'oxydation hydrothermale de polluants organiques mettent généralement en jeu des mécanismes réactionnels complexes. C'est donc des modèles cinétiques globaux qui ont été proposés pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'oxydation hydrothermale. Ces modèles reposent sur une réaction simplifiée englobant l'ensemble des réactions élémentaires.

L'expression cinétique de la réaction globale d'oxydation hydrothermale est classiquement représentée par la relation suivante:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a [Ox]^b [H_2O]^c \quad (\text{équ.5})$$

La constante cinétique k suit une loi de type Arrhenius :

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{équ.6})$$

[A] : la concentration en composé organique en mol.l<sup>-1</sup> (ou DCO ou COT),

[Ox] : la concentration en oxydant (mol.l<sup>-1</sup>),

k<sub>0</sub> : le facteur pré-exponentiel ((mol.l<sup>-1</sup>)<sup>1-a-b-c</sup>.s<sup>-1</sup>),

$E_a$  : l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

$R$  : la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$a, b, c$  : les ordres de réaction respectivement par rapport au composé organique, à l'oxydant et à l'eau.

Remarque : La concentration en eau est incluse dans la vitesse de réaction globale ( $k=k_0[\text{H}_2\text{O}]^c$ ). Ce terme prend en compte les effets de l'eau sur la vitesse de la réaction à travers la solvation, l'hydrolyse...

D'autres modèles globaux tendent à mieux représenter la réalité expérimentale. Ils divisent le déchet en différentes familles de composés. Par exemple, Li et Col. [1] ont proposé un modèle cinétique généralisé pour l'oxydation hydrothermale des déchets.

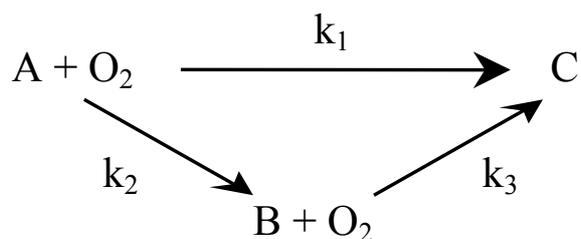


Figure 36 : Modèle global proposé par Li et Col.

A : la concentration initiale en composés organiques (ou intermédiaires autres que B),

B : la concentration en produits intermédiaires dont l'oxydation est cinétiquement limitante,

C : la concentration en produits finaux,

$k_1, k_2,$  et  $k_3$  : les constantes cinétiques des différentes réactions.

Le tableau 1 explicite, pour ce modèle, la nature des composés A, B, C :

A	B	C
CHO	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>
CHON	NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
CHOX	CH <sub>3</sub> X(CH <sub>3</sub> OH)	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , HX

Tableau 11 : Oxydation hydrothermale de familles de molécules

Les familles de molécules CHO, CHON et CHOX représentent respectivement les molécules constituées d'atomes de carbone/hydrogène/oxygène, d'atomes de carbone/hydrogène/oxygène/azote et d'atomes de carbone/hydrogène/oxygène avec un hétéroatome tel que F, Cl, Br, I, S, P,....

Dans la plupart des études réalisées, la cinétique de la réaction d'oxydation en milieu hydrothermal admet un ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et un ordre voisin de zéro par rapport à la concentration en oxydant ( $0 \leq \beta \leq 0,5$ ) [2], de même pour la concentration en eau. Les mécanismes d'hydrolyse et d'oxydation, au travers de l'étude des principales familles de molécules CHO, CHOX, CHON, permettent de rendre compte de la nature des produits de réaction obtenus dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale qui sont : H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et HX.

Dans le cadre de cette étude, il était nécessaire de mettre en place un modèle utilisable sur des déchets réels. La plus grosse difficulté pour la détermination de ces cinétiques est l'analyse des nombreux composés de départ et intermédiaires. C'est pourquoi nous avons opté pour une méthode globale, en déterminant les cinétiques de réaction en fonction de la concentration en composé organique, exprimé en quantité d'oxygène nécessaire pour former du dioxyde de carbone, soit la demande chimique en oxygène [3-5].

### 3 Etudes cinétiques

Afin de déterminer l'expression de la vitesse de réaction, il est nécessaire d'établir le bilan de matière dans le réacteur.

L'écoulement est considéré comme turbulent quand le nombre de Reynolds est supérieur à 2000:

$$Re = \frac{\rho \cdot U_{\text{moy}} \cdot \phi}{\mu} > 2000 \quad (\text{équ.7})$$

$\rho$  : masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>),

$U_{\text{moy}}$  : vitesse moyenne du fluide (m.s<sup>-1</sup>),

$\phi$  : diamètre du tube (m),

$\mu$  : viscosité dynamique (Pa.s ou kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).

Si on prend l'exemple de l'eau pure à 400°C et 25 MPa on obtient:

$$\rho = 166 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\mu = 29,1 \cdot 10^{-6} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$U_{\text{moy}} \cdot \phi > 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq.8})$$

Dans notre cas, si l'on considère un débit de pompe de  $1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  (approximativement  $11 \cdot \text{h}^{-1}$ ) et un diamètre interne de réacteur de  $1,6 \text{ mm}$  :

La vitesse du fluide est de :

$$U_{\text{moy}} = \frac{D_v}{S} = 0,83 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq.9})$$

$D_v$  : débit volumique en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

$S$  : surface de la section du tube en  $\text{m}^2$ .

Le nombre de Reynolds vaut:

$$\text{Re} = 7600$$

L'écoulement peut donc être considéré comme turbulent.

Le réacteur étant un tube cylindrique (diamètre interne :  $1,6 \text{ mm}$ ) et le régime étant turbulent, nous pouvons faire l'hypothèse que l'écoulement est piston.

Si on considère une zone réactionnelle (dans notre cas un élément de volume) siège d'une transformation chimique et susceptible d'échanger de la matière avec l'extérieur (flux d'entrée/sortie), le bilan de matière sur cette tranche appliqué à un constituant ( $A_j$ ) est le suivant :

Flux		Débit de		Flux		Débit	
de	+	production	=	de	+	d'accumulation	(éq.10)
$A_j$ entrant		de $A_j$		$A_j$ sortant		de $A_j$	

Pour écrire le bilan de matière du constituant  $A_j$ , on considère un petit élément de volume  $dV_R$  ( $\text{m}^3$ ) du réacteur.

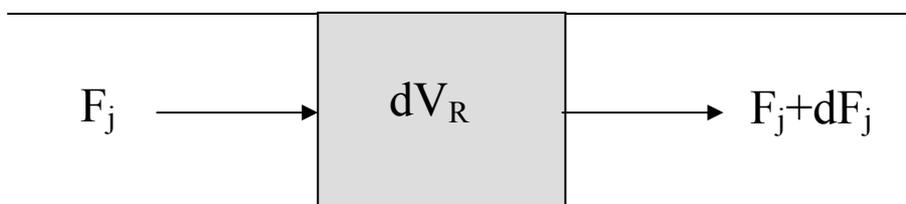


Figure 37 : Elément de volume du réacteur

Le bilan instantané en flux s'écrit :

$$\underbrace{F_j}_{\text{entrée}} + \underbrace{R_j dV_R}_{\text{production}} = \underbrace{F_j + \frac{\partial F_j}{\partial V_R} dV_R}_{\text{sortie}} + \underbrace{\frac{\partial C_j}{\partial t} dV_R}_{\text{accumulation}} \quad (\text{équ.11})$$

$F_j$  : flux molaire du constituant  $A_j$  (mole.s<sup>-1</sup>),

$R_j$  : débit de production chimique du constituant  $A_j$  (mole.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>),

$C_j$  : concentration du constituant  $A_j$  (mol.m<sup>-3</sup>).

C'est à partir de ces considérations que vont être développées les différentes approches de détermination des données cinétiques. La première consiste à imposer un grand excès d'oxygène dans le réacteur par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire à la minéralisation complète de la charge organique, ceci en vue de considérer un ordre zéro par rapport à la concentration en oxygène dans l'équation de vitesse (équation 5). La seconde, quant à elle, consiste à déterminer l'ordre par rapport à la concentration en oxygène en réalisant les expériences d'oxydation hydrothermale en défaut d'oxygène.

#### 4 Etude cinétique avec excès d'oxygène

L'introduction d'une quantité d'oxygène dans le réacteur largement supérieure à la quantité stoechiométrique nécessaire à l'oxydation totale de la charge organique permet de considérer un ordre un par rapport à la concentration en oxygène dans l'équation de vitesse, qui devient:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 [Ox]^0 \quad (\text{équ.12})$$

Dans notre cas, cette quantité d'oxygène est dix fois supérieure à la quantité stoechiométrique pour l'ensemble des expériences réalisées.

##### 4.1 Présentation du modèle

C'est à partir de l'équation 5 que ce modèle a été développé, en considérant que le terme d'accumulation s'obtient en écrivant que l'élément de volume  $dV_R$  contient  $dn_j = C_j dV_R$ . A partir de l'équation 11 on obtient:

$$\frac{\partial F_j}{\partial V_R} + \frac{\partial C_j}{\partial t} = R_j \quad (\text{équ.13})$$

En régime d'écoulement permanent, l'état du mélange n'est plus fonction que de la seule variable d'espace  $V_R$ .

$$\frac{dF_j}{dV_R} = R_j \quad (\text{équ.14})$$

$$\frac{dF_j}{dV_R} = -kC_j^\alpha \quad (\text{équ.15})$$

Si l'on prend comme hypothèse que l'ordre global est égal à 1 par rapport au déchet, ce qui est généralement admis pour les cinétiques d'oxydation hydrothermale :

$$Q \frac{dC_j}{dV} = -kC_j \quad (\text{équ.16})$$

$$\frac{dC_j}{C_j} = -k \frac{dV}{Q} \quad (\text{équ.17})$$

Q = débit volumique (l.s<sup>-1</sup>)

Après intégration à température constante:

$$\text{Ln} \left( \frac{C_j}{C_{j0}} \right) = -k \frac{V}{Q} = -k \frac{\rho V}{Q_m} \quad (\text{équ.18})$$

k : constante cinétique (s<sup>-1</sup>)

avec

$$\frac{\rho V}{Q_m} = \tau \quad (\text{équ.19})$$

τ : temps de séjour (s)

ρ : masse volumique (g/l)

Q<sub>m</sub> : débit massique (g.s<sup>-1</sup>).

Comme nous l'avons discuté précédemment, pour que notre modèle soit utilisable sur des déchets réels, nous exprimons la concentration en composé organique en fonction de la demande chimique en oxygène :

$$\boxed{\text{Ln} \left( \frac{[DCO]}{[DCO]_0} \right) = -k\tau} \quad (\text{équ.20})$$

Cette dernière expression permet donc de déterminer en fonction de la concentration initiale et finale de la DCO, mais aussi du temps de séjours du fluide dans le réacteur considéré comme "quasi adiabatique" la valeur de la constante de vitesse global k.

La constante cinétique k suit une loi d'Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{équ.21})$$

On peut, pour chaque température, tracer  $\ln(k) = f(1/T)$  et déterminer ainsi les paramètres cinétiques  $k_0$  et  $E_a$  :

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{équ.22})$$

## 4.2 Conditions opératoires

Cette étude a été menée sur des molécules modèles telles que le méthanol, l'acide acétique et le glucose. Les solutions traitées avaient une DCO initiale de 1 g/l afin de limiter la production d'énergie et conserver ainsi une température constante le long du réacteur. De même, une quantité d'oxygène dix fois supérieure à la quantité stoechiométrique a été injectée. Au cours de ces expériences, la température appliquée le long du réacteur ainsi que le temps de séjour ont été modulées.

Dans le cas de l'acide acétique, l'étude a été réalisée pour les températures suivantes : 350°C, 400°C, 425°C, 450°C, 475°C et 510°C, les temps de séjours étant compris entre 20s (température et débits de pompe les plus élevés) et 490s (température et débits de pompe les plus faibles). La présence de temps de séjours élevés est due au fait que les points expérimentaux réalisés à 350°C ne se trouvent pas dans le domaine supercritique car la température est inférieure à la température critique ( $T < 374^\circ\text{C}$ ) ce qui correspond à des masses volumiques élevées.

L'étude du méthanol a été réalisée pour les températures suivantes : 400°C, 430°C, 450°C, 470°C et 500°C. Les temps de séjours, quant à eux, étaient compris entre 20s (température et débits de pompe les plus élevés) et 120s (température et débits de pompe les plus faibles).

Et pour finir, le glucose étant un composé facilement oxydable, son étude a nécessité des températures de traitement plus faibles que dans le cas de l'acide acétique et le méthanol. L'étude a été réalisée pour les températures suivantes : 200°C, 250°C, 300°C et 350°C, les

temps de séjours étant compris entre 150s et 680s. Dans le cas du glucose, toutes les températures de traitement sont inférieures à la température critique de l'eau pure ( $T < 374^{\circ}\text{C}$ ).

### 4.3 Résultats

Pour une température donnée, à partir des DCO initiales et finales et du temps de séjours, nous avons déterminé grâce à l'équation 20 la valeur de  $k$ . Les différentes valeurs de  $k$  obtenues pour chacune des températures sont reportées sur un graphique représentant  $\text{Ln } k$  en fonction de  $1/T$  (figure 38).

Ces points expérimentaux permettent d'obtenir une droite de régression linéaire d'équation  $y=ax+b$ , avec:

$$y = \text{Ln } k$$

$$x = 1/T,$$

$$a = -Ea/R,$$

et

$$b = \text{Ln}(k_0)$$

Elles permettent de déterminer ainsi les valeurs de  $Ea$  et  $k_0$ .

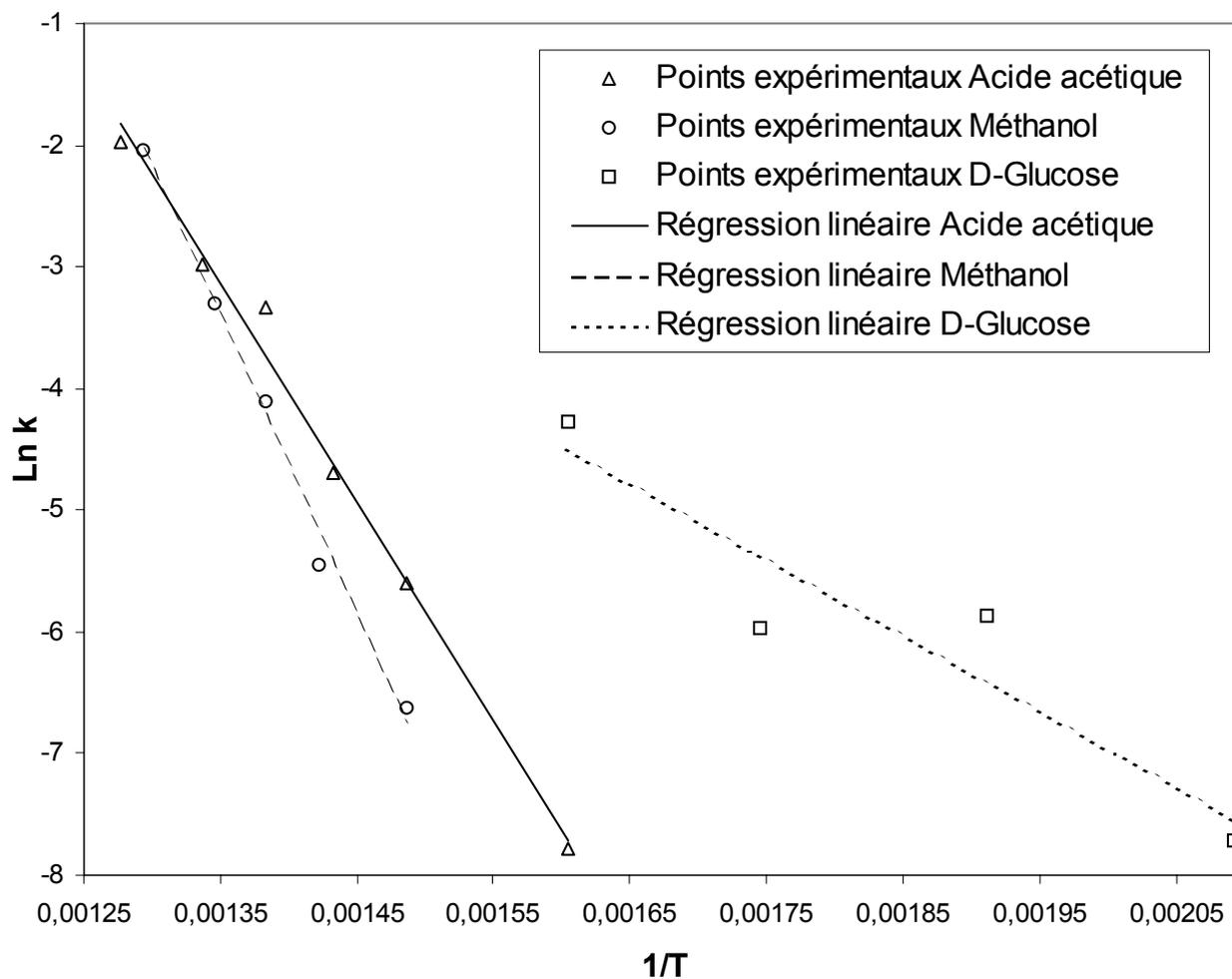


Figure 38 : Représentation de  $k=f(1/T)$  pour l'acide acétique, méthanol et D-Glucose

L'ensemble des résultats issus de l'exploitation des graphiques représentant  $\ln k$  en fonction de  $1/T$  est reporté dans le tableau 12 :

Composé	Régression $\ln K = f(1/T)$	Corrélation $R^2$	A $S^{-1}$	Ea $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Acide Acétique	$-17985 x + 21,150$	0,99	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{+9}$	$149 \pm 20$
Méthanol	$-24412 x + 29,54$	0,99	$(6,7 \pm 1,2) \cdot 10^{+12}$	$203 \pm 30$
D-Glucose	$-6273 x + 5,574$	0,87	$(2,64 \pm 6,2) \cdot 10^{+2}$	$52 \pm 59$

Tableau 12 : Données cinétiques déterminées en excès d'oxygène

Dans le cas du méthanol et de l'acide acétique, les droites obtenues par régression linéaire ont un bon facteur de corrélation égal à 0,99 par rapport aux points expérimentaux, ce qui permet de valider le modèle cinétique utilisé.

En revanche dans le cas du glucose, le facteur de corrélation est de 0,87. Ceci peut s'expliquer par le fait que le mécanisme d'oxydation passe par la formation de nombreuses molécules intermédiaires [6] plus ou moins réfractaires, notamment avant l'injection de l'oxydant, au niveau du préchauffeur. Pour le glucose, il est donc difficile d'appréhender la cinétique d'oxydation par une méthode globale telle que la mesure de DCO. Néanmoins, cette série d'expériences sur le glucose valide le fait que ce composé est facilement oxydable et permet néanmoins d'avoir une approximation de sa cinétique d'oxydation.

#### 4.3.1 Discussion

Au vu des résultats obtenus après traitement numérique, on peut en conclure que le méthanol est des trois molécules modèles celle qui a l'énergie d'activation la plus élevée, donc qui est la plus difficile à oxyder, suivie de l'acide acétique et du glucose.

Ce modèle permet de déterminer les paramètres cinétiques pour l'oxydation d'un composé en considérant un ordre un par rapport au déchet et zéro par rapport à la concentration en oxygène. Le fait de considérer un ordre zéro par rapport à l'oxygène pose un problème pour simuler le réacteur multi injections au niveau de la première et deuxième zone du réacteur. En effet, dans ces deux zones, l'oxygène est en défaut par rapport à la quantité nécessaire à l'oxydation complète du déchet. Il est donc possible de consommer tout l'oxygène injecté, si la cinétique est assez rapide, avant d'atteindre l'injection suivante. Dans ce cas, le modèle devient obsolète puisque l'absence d'oxygène ne constitue pas un critère d'arrêt de la réaction d'oxydation de la matière organique vu que la cinétique de réaction ne dépend pas de la concentration en oxygène. C'est pourquoi il est primordial de déterminer l'ordre de la

réaction par rapport à la concentration en oxygène. Ceci nécessite la mise en œuvre d'expériences complémentaires pour parvenir à la détermination de cet ordre.

## **5 Détermination de l'ordre par rapport à la concentration en oxygène**

Pour déterminer l'ordre par rapport à l'oxygène il est nécessaire de réaliser des expériences complémentaires au cours desquelles l'oxygène ne sera plus en grand excès, mais en défaut par rapport à la quantité stoechiométrique, afin de ne plus considérer la concentration en oxygène comme étant constante au cours de l'oxydation de la matière organique.

Ces travaux ont été réalisés sur l'acide acétique et le méthanol tout comme les expériences en excès d'oxygène, mais le phénol a été préféré au glucose à cause de problème lié à l'oxydation partielle du glucose dans le préchauffeur.

### **5.1 Conditions opératoires**

Au cours de cette étude, on impose une température constante le long du réacteur et on fait varier le temps de séjours du fluide dans le réacteur en modulant le débit de la pompe. Une fois la température et le temps de séjours imposés, il faut faire varier la quantité d'oxygène introduit par la première injection du réacteur multi injections. Les différentes valeurs de débits d'oxygène imposées vont permettre de balayer une plage allant d'un grand défaut d'oxygène à un léger excès d'oxygène. Deux méthodes numériques ont été utilisées pour traiter les résultats obtenus:

Régression multi-linéaire,

Résolution d'une équation différentielle.

### **5.2 Présentation du modèle**

Pour déterminer l'expression cinétique de ce modèle, il est nécessaire de développer l'équation du bilan instantané en flux de matière (équation 11) du fluide et les équations relatives à une réaction chimique.

Si l'on considère une réaction :



$\alpha, \beta, \gamma, \delta$  : coefficients stoechiométriques.

l'avancement de la réaction  $\xi$  s'exprime:

$$\xi = -\frac{dn_a}{\alpha} = -\frac{dn_b}{\beta} = \frac{dn_c}{\gamma} \dots \quad (\text{éq.24})$$

et

$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{éq.25})$$

$n_j$  : nombre de moles du constituant j,

$\xi$  : avancement de la réaction (moles),

r : vitesse de la réaction (moles.s<sup>-1</sup>).

Pour un réacteur fermé :

$$n_j = n_j^0 + \nu_j \xi \quad (\text{éq.26})$$

Pour un réacteur ouvert en régime permanent :

$$F_j = F_j^0 + \nu_j \xi' \quad (\text{éq.27})$$

$\xi'$  : avancement en mol.s<sup>-1</sup>

$\nu_j$  : coefficient stoechiométrique du constituant j.

$$X' = \frac{\xi'}{Q_0} \text{ avancement en unité de concentration molaire volumique} \quad (\text{éq.28})$$

$Q_0$  = débit volumique initiale (l.s<sup>-1</sup>).

Pour un réacteur ouvert à écoulement piston, caractérisé par une composition non uniforme le long du tube en régime permanent on obtient:

$$n_j = cste \quad \text{et} \quad \frac{dn_j}{dt} = 0 \quad (\text{éq.29})$$

Le bilan de matière au niveau d'une tranche de réacteur de volume dV est:

$$F_j + R_j dV = F_j + dF_j \quad (\text{éq.30})$$

$$R_j = \frac{dF_j}{dV} \quad (\text{éq.31})$$

Sachant que

$$F_j = F_j^0 + \sum_{i=1}^s \nu_{ij} \xi'_i \quad (\text{éq.32})$$

j = constituant j.

i = réaction i.

avec

$$X' = \frac{\xi'}{Q_0} \quad (\text{équ.33})$$

$Q_0$  = débit volumique initiale ( $l.s^{-1}$ ).

En supposant que  $Q_0$  et  $F_j^0$  sont constantes on obtient par différentiation :

$$R_j = Q_0 \sum_i \nu_{ij} \frac{dX'_i}{dV} \quad (\text{équ.34})$$

or

$$R_j = \sum_i \nu_{ij} r_i \quad (\text{équ.35})$$

$r_i$  = débit de production chimique d'une réaction chimique  $i$  ( $\text{mole.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ).

donc

$$r = Q_0 \frac{dX'_i}{dV} \quad (\text{équ.36})$$

Puisque le temps de passage  $\tau$  est égal à:

$$\tau = \frac{V}{Q_0} \text{ si } Q_0 = \text{cste} \quad (\text{équ.37})$$

$$dV = Q_0 d\tau \quad (\text{équ.38})$$

d'où

$$r_i = \frac{dX'_i}{d\tau} \quad (\text{équ.39})$$

Nous obtenons à partir de l'équation 5 :

$$\frac{-d[DCO]}{d\tau} = k[DCO]^a [O_2]^b \quad (\text{équ.40})$$

C'est à partir de cette dernière équation que vont être traitées numériquement les données expérimentales.

### 5.3 Méthode de résolution numérique

Pour chacune des expériences réalisées, nous avons fixé la température le long du réacteur, le temps de séjours du fluide dans le réacteur, la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur, la DCO initiale et nous avons déterminé la DCO à la sortie du réacteur. La concentration en DCO initiale du déchet est fixée à 10 g par litre pour ne pas engendrer d'augmentation de la température le long du réacteur, due à l'exothermie de la réaction.

Cette résolution numérique de l'équation différentielle (équ.40) a été menée selon deux approches différentes. La première est basée sur des régressions linéaires et la deuxième sur un algorithme de calcul d'équation différentielle.

### 5.3.1 Régression multi linéaire

Si l'on considère comme hypothèse que l'ordre par rapport à la concentration en DCO est un, on obtient à partir de l'équation 32:

$$r = k [DCO]^1 [O_2]^b \quad (\text{équ.41})$$

Cette méthode de résolution est mise en œuvre par l'intermédiaire d'un tableur. Une fois les expériences réalisées, il faut regrouper entre elles les expériences ayant eu la même température de traitement et le même pourcentage d'oxygène injecté par rapport à la DCO initiale du déchet. Par la suite, nous représentons la concentration en DCO finale en fonction du temps de séjour. A partir de cette courbe, nous réalisons une régression linéaire de la forme exponentielle.

$$[DCO] = [DCO_0] e^{b\tau} \quad (\text{équ.42})$$

A partir des courbes  $[DCO]=f(\tau)$ , nous déterminons le temps de séjour nécessaire pour atteindre 20% d'abattement de la DCO initiale. Cette valeur de 20% a été choisie pour prendre en compte les expériences réalisées à basse température et temps de séjour faible.

A partir de l'équation 41

Il vient:

$$r = k'_0 * e^{-\frac{E_a}{RT}} [O_2]^b \quad (\text{équ.43})$$

avec

$$k'_0 = k_0 * [DCO] \quad (\text{équ.44})$$

et  $[DCO]=cste=0,2 DCO_0$

si l'on transforme l'équation en logarithme on obtient:

$$\ln r = \ln k'_0 + \frac{-E_a}{RT} + b * \ln [O_2] \quad (\text{équ.45})$$

or on peut aussi à partir de l'équation 42 exprimer la vitesse de la façon suivante:

$$r = -\frac{d[DCO]}{d\tau} = -[DCO]_0 b e^{b\tau} \quad (\text{équ.46})$$

Grâce aux équations 42 et 43, il est possible de déterminer les valeurs de  $k'_0$ ,  $E_a$ , et  $b$ , en appliquant une régression linéaire multiple, en utilisant les données expérimentales ( $\ln$  vitesse en fonction de  $1/T$ , et  $\ln [O_2]$ ). Cette fonction calcule les statistiques pour une droite par la méthode des moindres carrés, afin de calculer une droite qui s'ajuste au plus près des points expérimentaux.

Cette méthode de résolution permet de déterminer les valeurs cinétiques des différentes molécules modèles étudiées, mais engendre des contraintes supplémentaires. En effet, en plus de réaliser des expériences à température constante, il est nécessaire de garder les mêmes proportions d'oxygène injecté par rapport à la DCO initiale en fonction des différents temps de séjours, ceci afin de représenter  $[DCO] = f(\tau)$ . De même, il est nécessaire de recalculer le temps de séjour pour obtenir un abattement défini.

Toutes ces contraintes nous ont donc amenés à ne traiter que l'acide acétique de cette manière. Pour le méthanol et le glucose, les expériences ont été regroupées entre elles autour d'une valeur moyenne du pourcentage d'oxygène injecté par rapport à la demande chimique en oxygène.

### **5.3.1.1 L'acide acétique**

Pour l'étude de cette molécule considérée comme réfractaire, nous voulions déterminer la cinétique sur un intervalle de température allant de 400°C à 500°C. Les différentes mesures de DCO ont donc été réalisées à des températures de traitement de 400°C, 450°C et 500°C. Les quantités d'oxygène injectées étaient respectivement égales à la quantité stoechiométrique puis 80%, 60% et 40% de cette quantité. Les temps de séjours, quant à eux, variaient de 10s à 55s.

A partir des données expérimentales, nous avons tracé les courbes représentant l'évolution de la concentration en DCO en fonction du temps de séjours (figure 39).

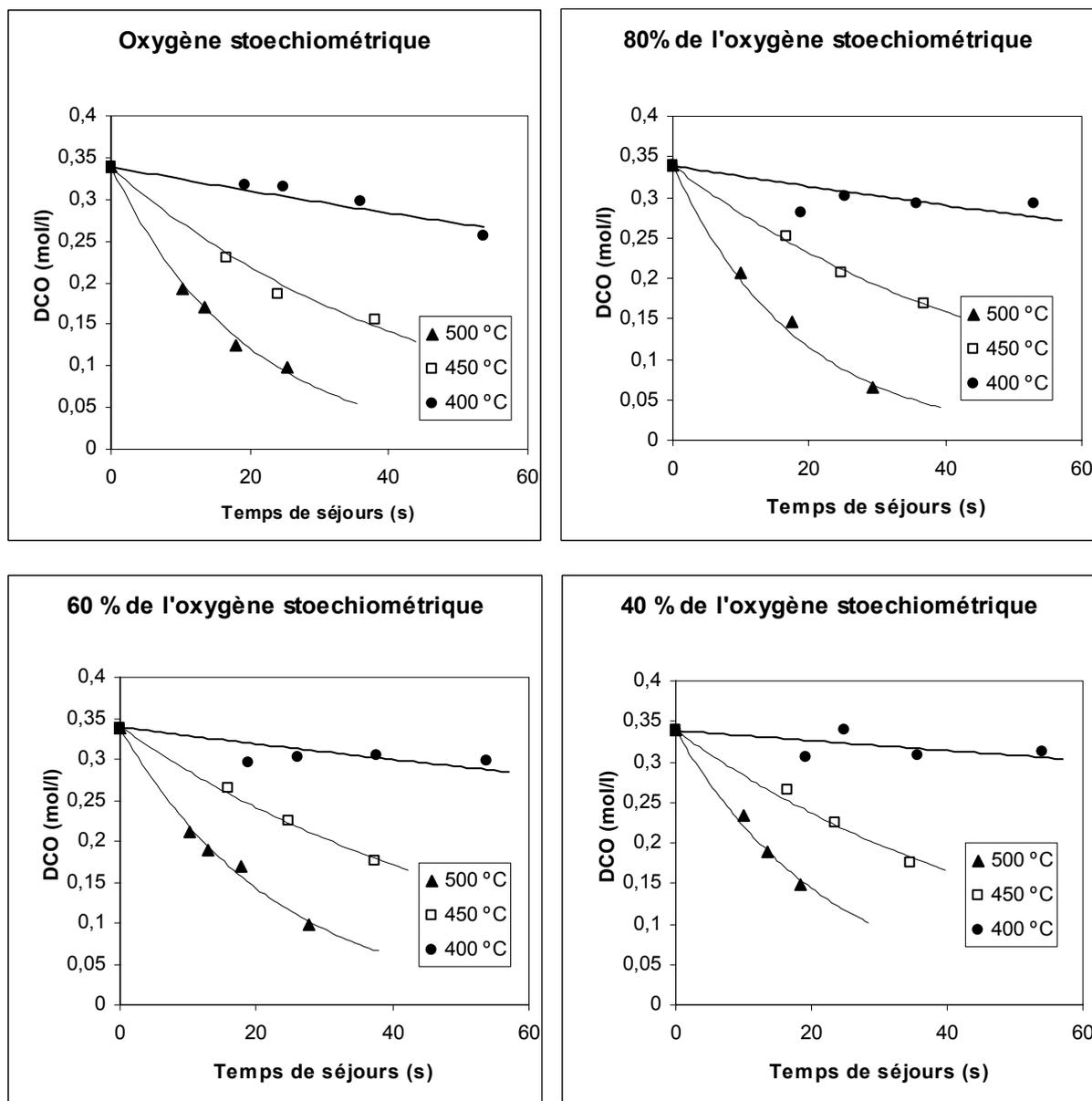


Figure 39 : Représentation de  $[DCO]=f(\tau)$

Les différentes régressions linéaires de la forme  $[DCO]=[DCO_0].e^{bx}$  déterminées par l'ensemble des graphiques ci-dessus vont nous permettre dans un premier temps d'extrapoler l'ensemble des données expérimentales, afin de connaître pour chacune d'elles le temps de séjours nécessaire au fluide dans le réacteur pour obtenir vingt pour cent d'abattement de la DCO initiale. Dans un second temps, on peut, par dérivation par rapport au temps de séjours, exprimer la vitesse de réaction.

L'ensemble des régressions linéaires est représenté dans le tableau 13:

Quantité d'oxygène.	500°C		450°C		400°C	
	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>
100%	$0,3388e^{-0,0514x}$	0,99	$0,3388e^{-0,0219x}$	0,97	$0,3388e^{-0,0045x}$	0,90
80%	$0,3388e^{-0,0541x}$	0,99	$0,3388e^{-0,0191x}$	0,99	$0,3388e^{-0,0039x}$	0,21
60%	$0,3388e^{-0,0434x}$	0,99	$0,3388e^{-0,0171x}$	0,99	$0,3388e^{-0,0031x}$	0,25
40%	$0,3388e^{-0,0428x}$	0,99	$0,3388e^{-0,0018x}$	0,98	$0,3388e^{-0,0019x}$	0,27

Tableau 13 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques  $[DCO]=f(\tau)$  de l'acide acétique

A partir de ces équations, nous avons appliqué une régression linéaire multiple. D'après l'équation 45, cette régression permet d'obtenir les valeurs de k, Ea et l'ordre par rapport à la concentration en oxygène qui sont reportées dans le tableau 14.

Ea kJ.mol <sup>-1</sup>	115 ± 6
k (mol.l <sup>-1</sup> ) <sup>-0,43</sup>	(7,6 ± 0,5) * 10 <sup>6</sup>
Ordre O <sub>2</sub>	0,43 ± 0,10
R <sup>2</sup>	0,98

Tableau 14 : Données cinétiques de l'acide acétique

### 5.3.1.2 Le méthanol

Nous avons déterminé la cinétique sur un intervalle de température allant de 400°C à 500°C. Les différentes mesures de DCO ont donc été réalisées à des températures de traitement de 400°C, 450°C et 500°C.

Les quantités d'oxygène injecté étaient comprises autour des valeurs moyennes de 130%, 100%, 60% et 40% de la quantité stoechiométrique. Les temps de séjours, quant à eux, varient de 10s à 60s.

De même que pour l'acide acétique, nous avons tracé à partir des données expérimentales les courbes représentant l'évolution de la concentration en DCO en fonction du temps de séjours.

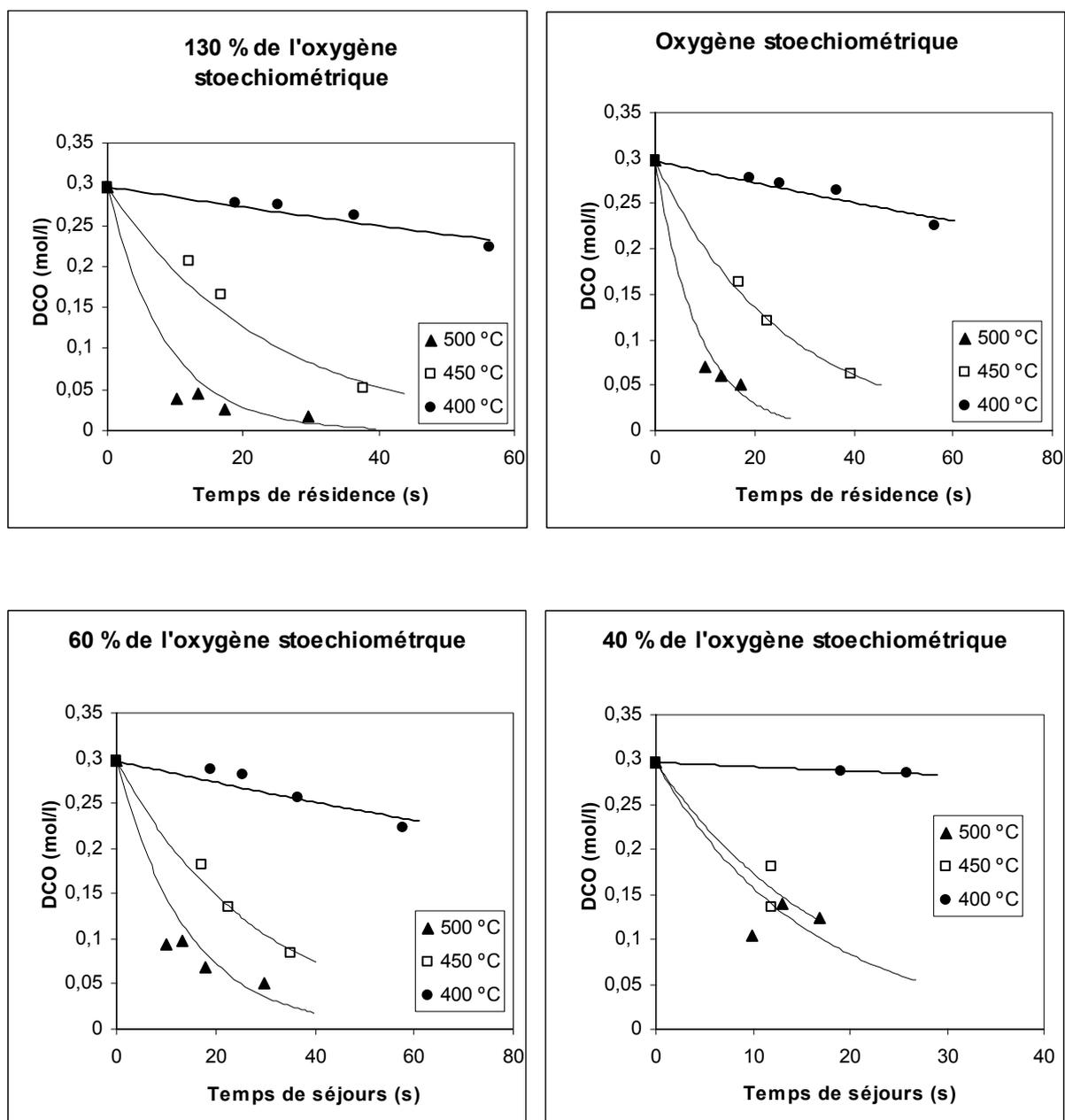


Figure 40 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques  $[DCO]=f(\tau)$  du méthanol

Les différentes régressions linéaires de la forme  $[DCO]=[DCO_0]*e^{br}$  déterminées par l'ensemble des graphiques ci-dessus sont reportées dans le tableau 15 :

Quantité d'oxygène.	500°C		450°C		400°C	
	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>
130%	$0,2969e^{-0,1177x}$	0,69	$0,2969e^{-0,0429x}$	0,97	$0,2969e^{-0,0043x}$	0,91
100%	$0,2969e^{-0,1146x}$	0,94	$0,2969e^{-0,0393x}$	0,99	$0,2969e^{-0,0042x}$	0,90
60%	$0,2969e^{-0,0704x}$	0,78	$0,2969e^{-0,0347x}$	0,99	$0,2969e^{-0,0042x}$	0,87
40%	$0,2969e^{-0,0635x}$	0,67	$0,2969e^{-0,0536x}$	0,86	$0,2969e^{-0,0016x}$	0,99

Tableau 15 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques  $[DCO]=f(\tau)$  du méthanol

A partir de ces équations, on peut appliquer une régression linéaire multiple. D'après l'équation 45, les résultats de cette régression multiple sont reportés dans le tableau 16.

Ea kJ.mol <sup>-1</sup>	125 ± 8
k (mol.l <sup>-1</sup> ) <sup>-0,31</sup>	(4,7 ± 0,4)*10 <sup>7</sup>
Ordre O <sub>2</sub>	0,31 ± 0,16
R <sup>2</sup>	0,96

Tableau 16 : Données cinétiques du méthanol

### 5.3.1.3 Le phénol

Pour l'étude de ce composé, considéré comme facilement réfractaire, nous avons déterminé la cinétique sur un intervalle de température allant de 250°C à 350°C. Les différentes mesures de DCO ont donc été réalisées à des températures de traitement de 250°C, 300°C et 350°C.

Les quantités d'oxygène injecté étaient comprises autour des valeurs moyennes de 130%, 100%, 60% et 40% de la quantité stoechiométrique. Les temps de séjour, quant à eux, varient de 65s à 225s.

Nous avons tracé à partir des données expérimentales les courbes représentant l'évolution de la concentration en DCO en fonction du temps de séjours.

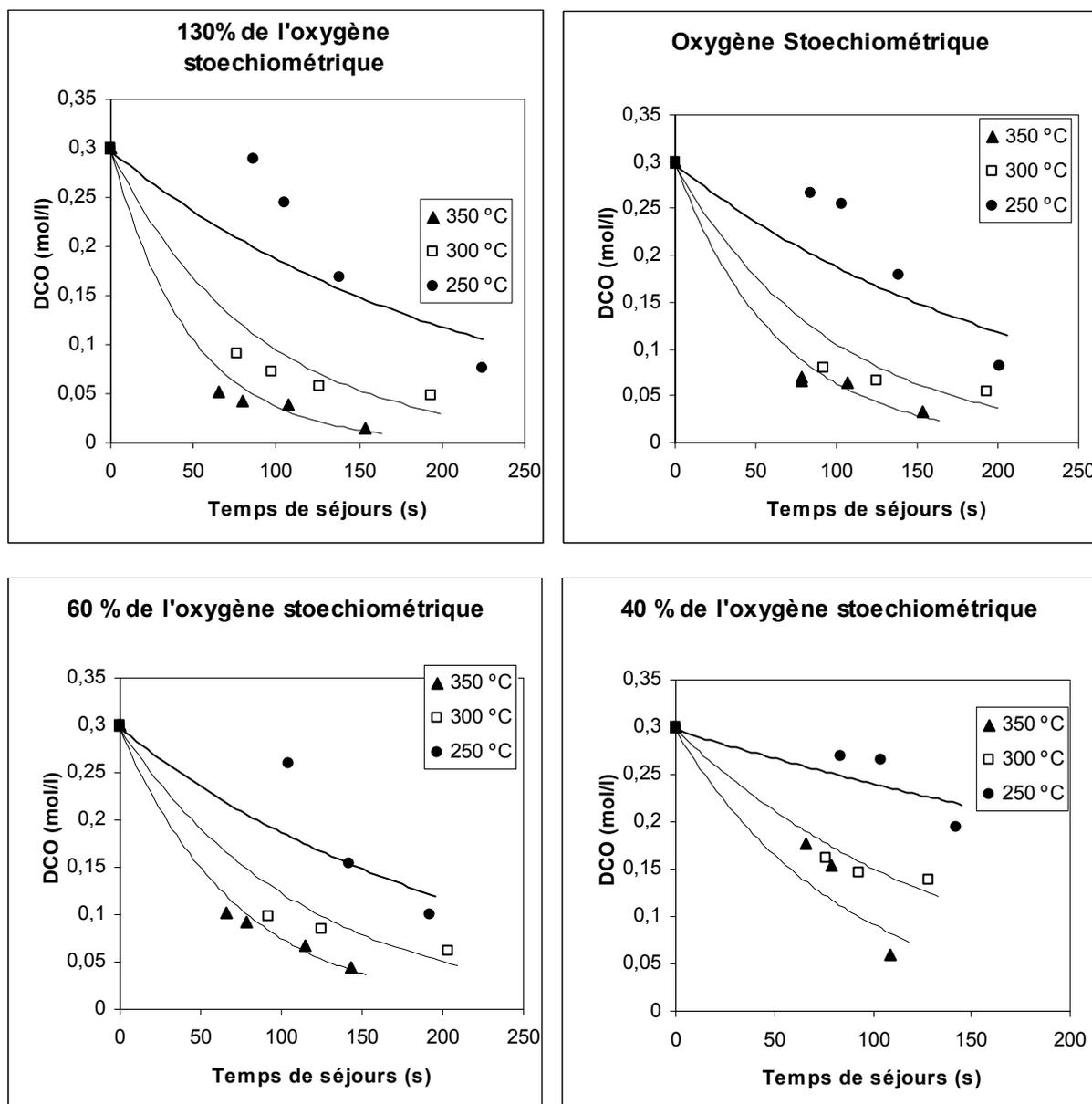


Figure 41 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques  $[DCO]=f(\tau)$  du Phénol

Les différentes régressions linéaires de la forme  $[DCO]=[DCO_0]*e^{b\tau}$  déterminées par l'ensemble des graphiques ci-dessus sont reportées dans le tableau 17.

Quantité d'oxygène.	350°C		300°C		250°C	
	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>	équation $y=ae^{(-bx)}$	R <sup>2</sup>
130%	$0,2969e^{-0,0209x}$	0,94	$0,2969e^{-0,0114x}$	0,81	$0,2969e^{-0,0046x}$	0,74
100%	$0,2969e^{-0,0155x}$	0,93	$0,2969e^{-0,0104x}$	0,86	$0,2969e^{-0,0046x}$	0,70
60%	$0,2969e^{-0,0138x}$	0,98	$0,2969e^{-0,0088x}$	0,88	$0,2969e^{-0,0046x}$	0,79
40%	$0,2969e^{-0,0117x}$	0,82	$0,2969e^{-0,0068x}$	0,93	$0,2969e^{-0,0021x}$	0,69

 Tableau 17 : Ensemble des régressions linéaires des graphiques  $[DCO]=f(\tau)$  du phénol

A partir de ces équations, nous avons appliqué une régression linéaire multiple. D'après l'équation 45, les résultats de cette régression sont reportés dans le tableau 18.

Ea kJ.mol <sup>-1</sup>	36 ± 3
k (mol.l <sup>-1</sup> ) <sup>-0,24</sup>	22 ± 7
Ordre O <sub>2</sub>	0,24 ± 0,06
R <sup>2</sup>	0,95

Tableau 18 : Données cinétiques du phénol

Cette méthode de résolution est applicable si certaines contraintes expérimentales sont prises en compte et il faut notamment injecter le même pourcentage d'oxygène en fonction du débit massique en déchet aqueux. Ceci implique, au niveau expérimental, de modifier la quantité d'oxygène en même temps que le débit massique de la phase aqueuse. Ces deux modifications simultanées entraînent une attente plus longue pour stabiliser le réacteur d'oxydation hydrothermale.

Ce temps est largement réduit si nous imposons un débit d'oxygène et que nous ne modifions que le débit massique du déchet (cas du méthanol et du phénol). Cette manière

d'opérer nous a donc amenés à développer une nouvelle méthode de traitement des résultats numériques pouvant prendre en compte des pourcentages d'oxygène injecté variables par rapport à la quantité stoechiométrique.

Cette méthode de résolution consiste à résoudre numériquement l'équation différentielle par l'algorithme de calcul Runge Kutta.

### 5.3.2 Résolution numérique de l'équation différentielle

➤ Détermination de l'équation différentielle

Si l'on considère l'équation 40, il est possible d'exprimer la concentration en oxygène en fonction de la concentration initiale en oxygène et de la concentration en DCO selon l'expression ci-dessous:

$$[O_2] = ([O_2]_0 - ([DCO]_0 - [DCO]))^b \quad (\text{équ.47})$$

on obtient donc l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{d[DCO]}{d\tau} = k[DCO]^a ([O_2]_0 - ([DCO]_0 - [DCO]))^b \quad (\text{équ.48})$$

en prenant comme hypothèse un ordre un par rapport à la concentration en déchet, il ne nous reste plus qu'à résoudre numériquement l'équation différentielle suivante.

$$-\frac{d[DCO]}{d\tau} = k[DCO]^1 ([O_2]_0 - ([DCO]_0 - [DCO]))^b \quad (\text{équ.49})$$

➤ Algorithme de résolution (annexe 2)

Afin de résoudre numériquement cette équation différentielle 49, nous avons utilisé la méthode Runge-Kutta d'ordre 4.

Nous résolvons numériquement:

$$DCO'(\tau) = f(\tau, DCO) \quad (\text{équ.50})$$

avec  $DCO(\tau=0) = DCO_0$  et  $\tau$  qui appartient à l'intervalle  $[0, \tau_{exp}]$

Le principe de cette détermination est de subdiviser l'intervalle d'intégration  $[0, \tau_{exp}]$  en N sous-intervalles de longueur égale  $h = (\tau_{exp}-0)/N$ , délimités par les points de subdivision  $\tau_n = nh, n = 0, \dots, N$ .

Pour chaque abscisse  $\tau_n$ , on calcule une valeur approchée de  $DCO_n$  de la vraie valeur  $DCO(\tau_n)$  de la fonction DCO.

Pour cela, on remplace dans la formule d'Euler la pente de la tangente  $f(\tau_n, DCO_n)$  par une moyenne de cette pente obtenue par trois valeurs corrigées successivement en trois points de l'intervalle  $[\tau_n, \tau_{n+1}]$ .

L'algorithme de calcul est le suivant:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= f(\tau_n, DCO_n) \\ k_2 &= f\left(\tau_n + \frac{h}{2}, DCO_n + h\frac{k_1}{2}\right) \\ k_3 &= f\left(\tau_n + \frac{h}{2}, DCO_n + h\frac{k_2}{2}\right) \\ k_4 &= f(\tau_n + h, DCO_n + hk_3) \\ DCO_{n+1} &= DCO_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \end{aligned} \right\} n = 0, \dots, N-1 \quad (\text{équ.51})$$

A partir de ces équations et après la N<sup>ème</sup> itération, nous obtenons la DCO finale théorique pour un  $\tau_{\text{exp}}$  donné. Cette valeur théorique est comparée à la valeur de la DCO expérimentale.

Cet algorithme est le noyau d'un programme développé sous Fortran qui permet de déterminer les valeurs de k et b et qui calcule les valeurs théoriques de la DCO les plus proches des valeurs expérimentales.

Pour cette étude nous avons étudié l'acide acétique, le méthanol et le phénol.

### 5.3.2.1 L'acide acétique

Le logiciel développé sous fortran permet, à partir des données expérimentales telles que la concentration en DCO initiale et finale, la concentration en oxygène et le temps de séjours, de déterminer les couples de valeurs permettant de minimiser l'écart entre la concentration en DCO théorique et expérimentale.

La valeur de b qui permet de minimiser cet écart est  $0,36 \pm 0,03$ . Les valeurs de k en fonction de la température sont reportées dans le tableau 19.

T (°C)	k (s <sup>-1</sup> .mol <sup>-0,36</sup> .l <sup>0,36</sup> )
500	0,11
450	0,037
400	0,0073

Tableau 19 : Constante k pour différentes températures d'oxydation de CH<sub>3</sub>COOH

Nous avons appliqué une régression linéaire de la forme  $k=a*e^b$  (figure 42).

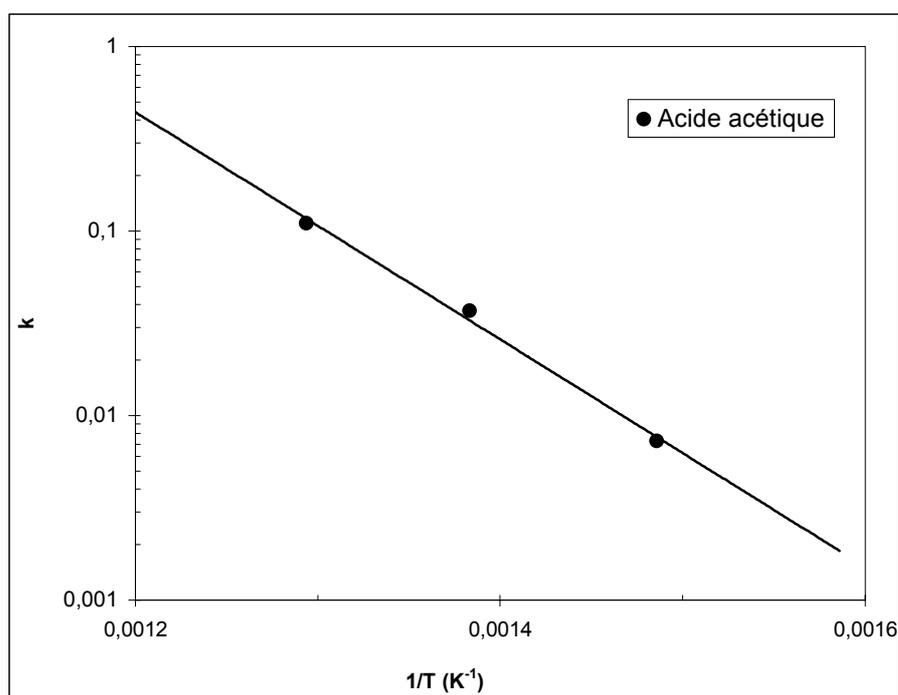


Figure 42 : Représentation de la variation de k en fonction de 1/T pour CH<sub>3</sub>COOH

L'équation de la droite de régression exponentielle vaut:

$y = 10,9456*10^{+7}*e^{-1,41884*10^{+4}}$  et le coefficient de corrélation est de: 0,99. La bonne valeur du coefficient de corrélation confirme que l'évolution de k suit une loi de type Arrhenius dont les valeurs de  $k_0$  et  $E_a$  sont les suivantes :

$k_0 = (10,9 \pm 1,3)*10^{+6}$  et  $E_a = 118 \pm 10$  kJ/mol.

### 5.3.2.2 Méthanol

Dans le cas du méthanol, les fichiers de données issus de la résolution numérique de l'équation différentielle ont permis de déterminer la valeur du coefficient b. Celle-ci est égale

à  $0,40 \pm 0,02$  pour minimiser l'écart entre la concentration de la DCO théorique et expérimentale. Les valeurs de  $k$  en fonction de la température sont reportées dans le tableau 20.

T (°C)	$k$ ( $s^{-1} \cdot mol^{-0,40} \cdot l^{0,40}$ )
500	0,29
450	0,063
400	0,005

Tableau 20 : Constante  $k$  pour différentes températures d'oxydation de  $CH_3OH$

Nous avons appliqué une régression linéaire de la forme  $k = a \cdot e^b$  (figure 43).

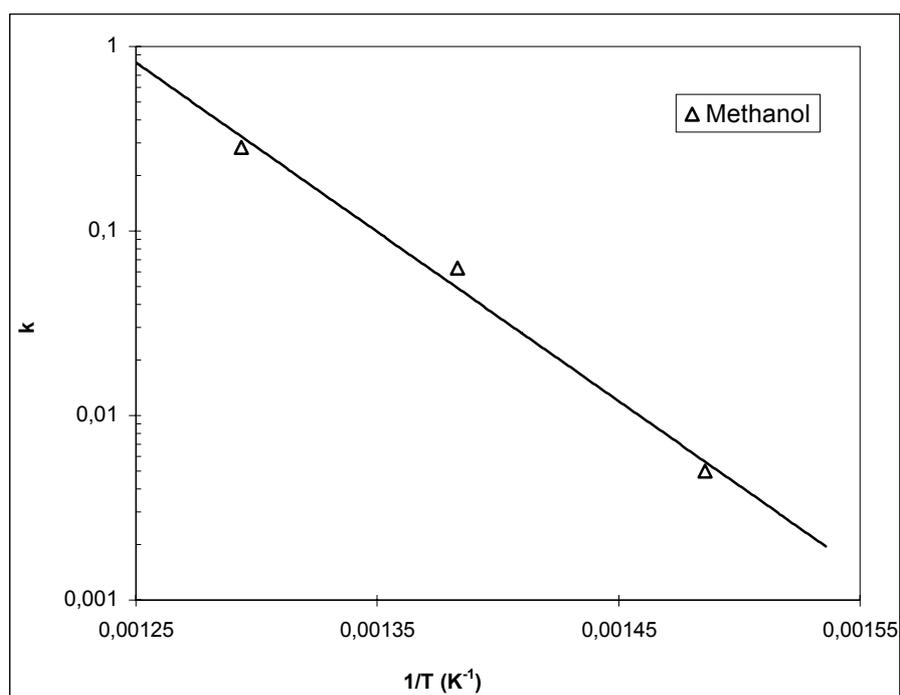


Figure 43 : Représentation de la variation de  $k$  en fonction de  $1/T$

L'équation de la droite de régression exponentielle vaut:

$y = 2,3962 \cdot 10^{+11} \cdot e^{-2,1122 \cdot 10^{+4} \cdot x}$  et le coefficient de corrélation est de: 0,99. Comme dans le cas de l'acide acétique, la bonne valeur du coefficient de corrélation confirme que l'évolution de  $k$  suit une loi de type Arrhenius dont les valeurs de  $k_0$  et  $E_a$  sont les suivantes:

$k_0 = (2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{+11}$  et  $E_a = 176 \pm 30$  kJ/mol.

### 5.3.2.3 Phénol

Dans le cas du phénol, les fichiers de données issus de la résolution numérique de l'équation différentielle ont permis de déterminer la valeur du coefficient  $b$ . Celle-ci est égale à  $0,22 \pm 0,05$  pour minimiser l'écart entre la concentration de la DCO théorique et expérimentale. Les valeurs de  $k$  en fonction de la température sont reportées dans le tableau 21.

T (°C)	$k$ ( $s^{-1} \cdot mol^{-0,22} \cdot l^{0,22}$ )
350	0,035
300	0,019
250	0,0023
200	0,00024

Tableau 21 : Constante  $k$  pour différentes températures d'oxydation du phénol

Nous avons appliqué une régression linéaire de la forme  $k = a \cdot e^b$  (figure 44).

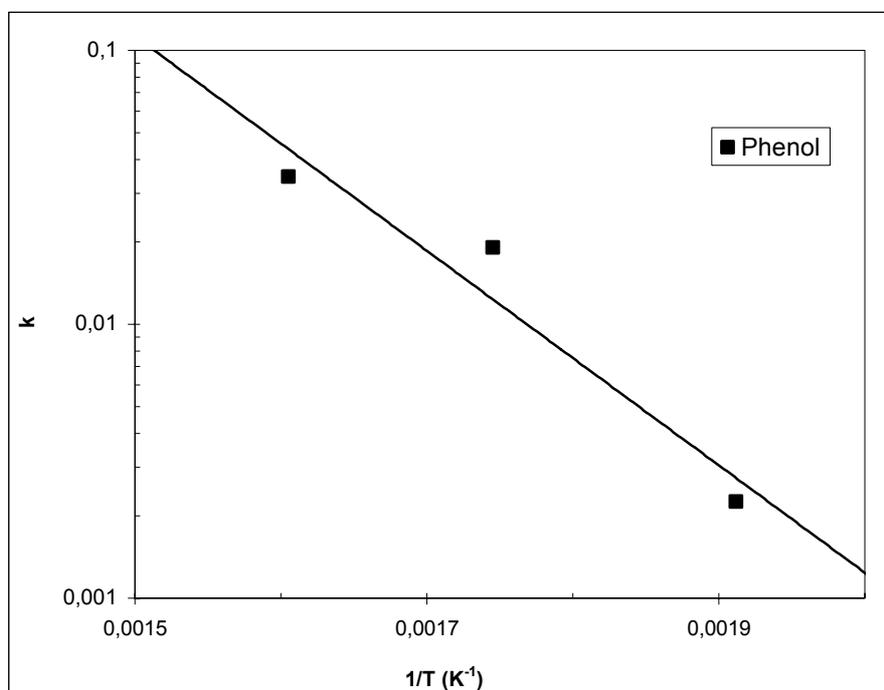


Figure 44 : Représentation de la variation de  $k$  en fonction de  $1/T$  pour le phénol

L'équation de la droite de régression exponentielle vaut:

$y = 6,1423 \cdot 10^{+5} \cdot e^{-1,0179 \cdot 10^{+4} \cdot x}$  et le coefficient de corrélation est de: 0,98. Dans ce cas aussi, la valeur élevée du coefficient de corrélation confirme que l'évolution de k suit une loi de type Arrhenius dont les valeurs de  $k_0$  et  $E_a$  sont les suivantes :

$k_0 = (6,1423 \pm 1,7) \cdot 10^{+5}$  et  $E_a = 85 \pm 14$  kJ/mol.

### 5.3.3 Comparaison des différents résultats

Nous allons dans cette partie comparer les résultats obtenus par les trois méthodes utilisées au cours de cette étude, mais aussi avec les données de la littérature sur l'oxydation hydrothermale non catalytique utilisant une installation fonctionnant en mode continu, à des pressions proches de 25 MPa et utilisant l'oxygène comme oxydant. L'ensemble des paramètres cinétiques est reporté dans le tableau 22.

Composés	$k_0$ ( $s^{-1}$ )	$E_a$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	a	b	c	T ( $^{\circ}C$ )	$DCO_0$ (g/l)	Référence
Acide acétique	$1,53 \cdot 10^9$	149	1	0	0	350-510	1	A
	$7,619 \cdot 10^6$	115	1	0,43	0	400-500	10	B
	$1,095 \cdot 10^7$	118	1	0,36	0	400-500	10	C
	$7,91 \cdot 10^{10}$	174	1	0	0	387-440		[7]
	$8,13 \cdot 10^4$	106	1	0	0	400-500	1,3-3,3	[8]
	$2,55 \cdot 10^{11}$	172,7	1	0	0	338-445	0,5	[9]
	$2,51 \cdot 10^{13}$	205	1	0	0	441-542		[10]
	$7,84 \cdot 10^9$	168	0,72	0,27	0	425-600		[10]
$9,82E+17$	231	1	1	0	338-445	0,5	[9]	
Méthanol	$6,72 \cdot 10^{12}$	203	1	0	0	400-500	1	A
	$4,723 \cdot 10^7$	125	1	0,31	0	400-500	10	B
	$2,396 \cdot 10^{11}$	176	1	0,40	0	400-500	10	C
	$1,585 \cdot 10^{26}$	408,4	1	0	0	450-550	<0,04	[11]
	$2,512 \cdot 10^{24}$	396	1	0	0	450-550		[12]
	$1,995 \cdot 10^{21}$	326	1	0	0	500-589	<0,009	[13]
	$2,512 \cdot 10^{24}$	396	1	0	0	400-500	23	[14]
	$6,309 \cdot 10^{27}$	448	0,89	0,12	0	450-550	<0,04	[11]
Phénol	22,4	39,2	1	0	0	400-500	0,1-1,2	[15]
	22,0	36,2	1	0,24	0	250-350	10	B
	$6,142 \cdot 10^5$	85	1	0,22	0	250-350	10	C
	$2,63 \cdot 10^5$	63,8	1	1	0	284-429	0,2-0,8	[9]
	218,8	51,8	0,85	0,5	0,42	420-480	<0,075	[16]
	$5,012 \cdot 10^{14}$	176,4	1,09	1,23	-0,05	420-480	<0,075	[17]
	$2,818 \cdot 10^4$	50,4	1	0,48	-0,45	420-480	<0,025	[18]
	$4,898 \cdot 10^8$	124,7	1	0,4	0	380-450	1-2	[19]

Tableau 22 : Paramètres cinétiques issus du travail de thèse et de la littérature

Les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $k_0$  et  $E_a$  correspondent aux équations 5 et 6.

A : Méthode utilisant le pseudo-premier ordre.

B : Méthode utilisant la régression multi-linéaire.

C : Méthode utilisant la résolution d'équation différentielle selon Runge Kutta.

Afin de pouvoir discuter entre elles les différentes études cinétiques qui ont été menées sur les différentes molécules, une simple comparaison des paramètres de l'équation d'Arrhénius (équation 6) n'est pas suffisante. En effet, l'expression de la cinétique d'une réaction chimique (équation 5) dépend de nombreux autres paramètres dont il est nécessaire d'évaluer les effets sur la cinétique. C'est pourquoi il est impératif de fixer les conditions opératoires pour permettre une meilleure analyse des résultats.

En d'autres termes, la température, la pression et les concentrations en déchets, oxygène et le cas échéant en eau ont été fixées pour calculer la vitesse de réaction à partir des données présentes dans le tableau 22.

Les figures suivantes représentent les valeurs des vitesses prédites par les différentes études cinétiques en considérant une DCO initiale de 10 g/l, 20% d'excès d'oxygène par rapport à la quantité stoechiométrique. Une température de 450°C a été choisie pour l'acide acétique (figure 45) et le méthanol (figure 46), et 300°C dans le cas du phénol (figure 47).

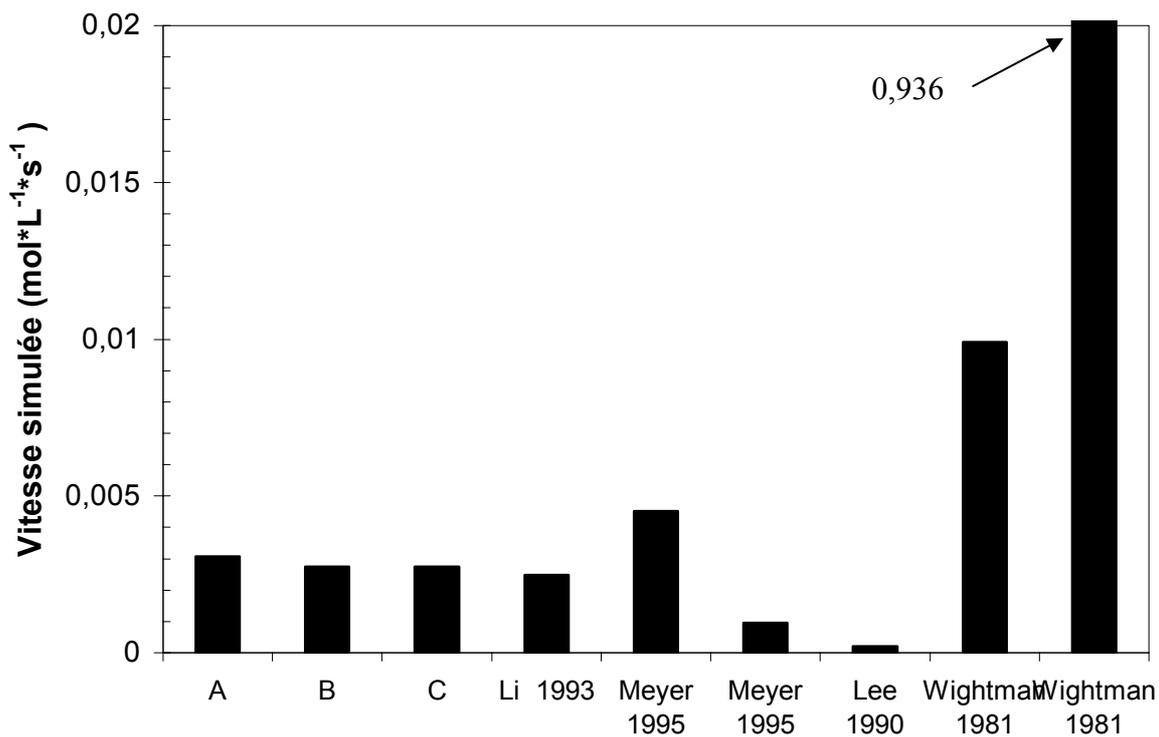


Figure 45 : Simulation de la vitesse d'oxydation de l'acide acétique à 450°C

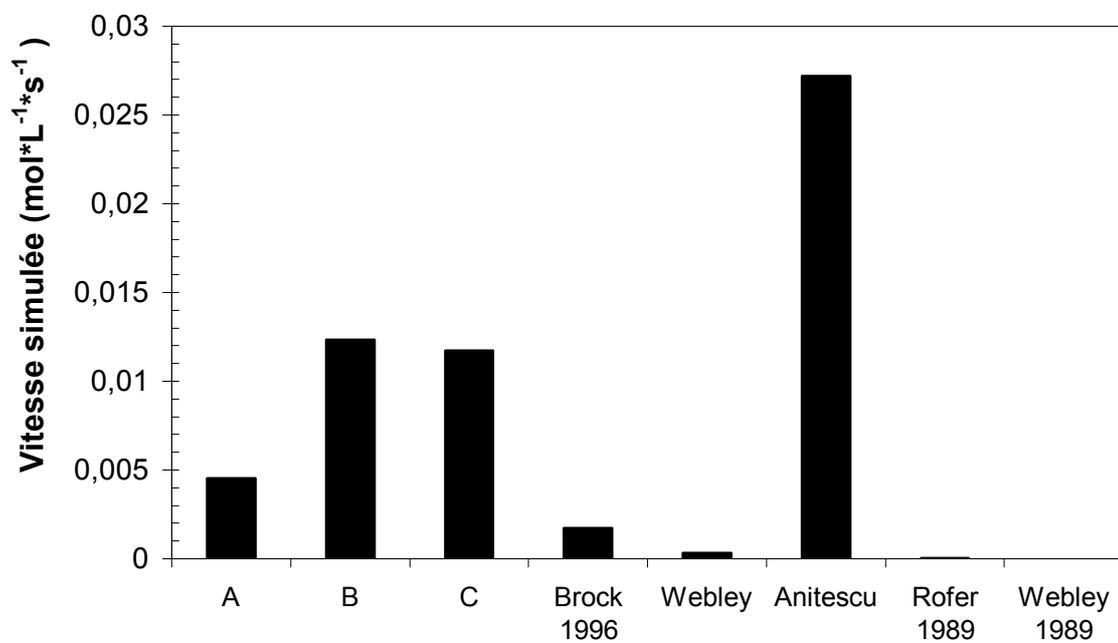


Figure 46 : Simulation de la vitesse d'oxydation du méthanol à 450°C

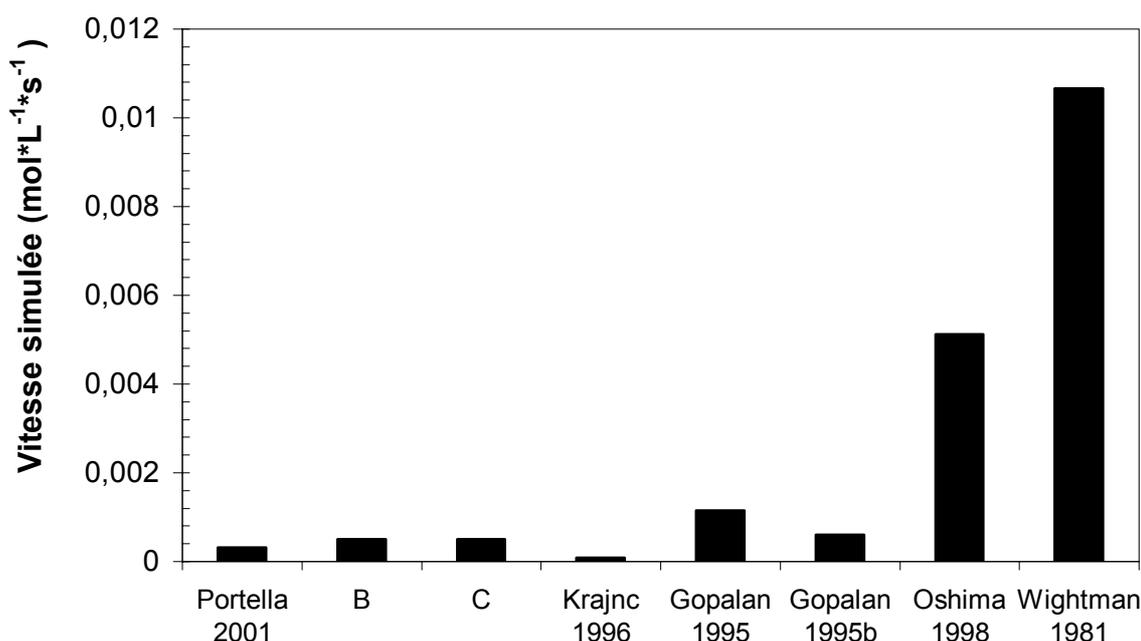


Figure 47 : Simulation de la vitesse d'oxydation du phénol à 300°C

Nous constatons que les trois méthodes utilisées au cours de notre étude permettent d'obtenir des résultats du même ordre de grandeur, pour la prédiction, de la vitesse de réaction que ceux mentionnés dans la littérature.

Cependant, il existe des différences entre les vitesses de réaction prédites par les différents auteurs. Ceci est dû au fait que l'expression cinétique doit être seulement considérée comme une équation décrivant une tendance générale issue des données expérimentales, mais ne peut pas être considérée comme prenant en compte tous les détails complexes de l'oxydation hydrothermale. En effet, l'ordre global de réaction est obtenu pour les conditions opératoires utilisées dans l'étude cinétique et la géométrie des injecteurs permettant le mélange entre la phase organique et l'oxygène [20, 21].

Dans le cas de notre étude, les méthodes B et C qui traitent les mêmes résultats expérimentaux donnent des valeurs de  $k$  très voisines. Cependant, la méthode B nécessite de faire plus d'approximation que la méthode C. Dans la suite de ce travail, nous exploiterons donc les résultats cinétiques obtenus par la méthode C.

## 6 Conclusion

Nous avons déterminé pour l'oxydation hydrothermale de l'acide acétique, le méthanol et le phénol l'énergie d'activation, la constante pré-exponentielle, et l'ordre par rapport à la concentration en oxygène. Ces valeurs ont été obtenues selon différentes méthodes de calcul.

La première d'entre elles consiste à réaliser les expériences en présence d'un fort excès d'oxygène afin de considérer un ordre zéro par rapport à la concentration en oxygène dans la loi de vitesse. Cette méthode a pour avantage d'être facilement mise en œuvre, mais son caractère simpliste démontre ses limites du point de vue de la simulation de procédés industriels. En effet, la concentration en oxygène n'étant pas prise en compte dans la loi de vitesse des réactions d'oxydation, celle-ci ne peut être utilisée pour simuler un procédé industriel.

Une deuxième méthode a donc été proposée afin de déterminer l'ordre par rapport à la concentration en oxygène. Pour cela, des expériences ont été réalisées pour différentes valeurs de temps de séjours, de température et d'oxygène injecté dans le réacteur. Les résultats obtenus ont été traités selon deux approches. La première est mise en œuvre à l'aide d'un tableur mais impose certaines contraintes expérimentales et notamment celle de réaliser des séries d'expériences ayant le même pourcentage d'oxygène injecté par rapport au composé étudié pour différentes températures. Il est donc nécessaire de modifier pour chaque temps de séjours la quantité d'oxygène injecté, ce qui engendre des temps de stabilisation du procédé assez longs. Une deuxième approche a donc été développée qui consiste à résoudre numériquement l'équation différentielle de vitesse à l'aide d'un algorithme de calcul Runge Kutta d'ordre quatre. Cette résolution ne nécessite plus d'avoir des pourcentages d'oxygène injecté identiques par rapport aux débits massiques du déchet aqueux

Il faut noter cependant que les lois de vitesses globales obtenues ne sont applicables, avec une bonne précision, que pour des dispositifs expérimentaux similaires à notre installation.

La détermination des données cinétiques globales des réactions d'oxydation hydrothermale, par l'intermédiaire de l'évolution de la demande chimique en oxygène, est une étape majeure pour le dimensionnement d'installation industrielle. Ces dernières, couplées aux enthalpies de réactions des différents composés, permettent de prévoir le comportement thermique du réacteur et prédire ainsi le profil de température le long de ce dernier.

Les données cinétiques obtenues vont nous permettre dans le chapitre suivant de tester le logiciel Prosim de simulation d'une installation.

## **Bibliographie**

- [1] Li L., Chen P. and F.Gloyna E. **Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds.** *AIChE J.* 1991, vol. 37, n° 11, p. 1687-1697.
- [2] Dutournie P. **Modélisation de réacteurs d'oxydation de déchets organiques en milieu aqueux supercritique.** Thèse de Doctorat: Génie des Procédés: Université de Pau et des Pays de l'Adour: 2000
- [3] Portela J. R., Nebot E. and Ossa E. M. d. I. **Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes.** *J. Supercrit. Fluids* 2001, vol. 21, p. 135-145.
- [4] Dell'Orco P., Eaton E., McInroy R., Flesner R., T.Walker and Muske K. **Hydrothermal Treatment of C-N-O-H Wastes: Reaction Kinetics and Pathways for Hydrolysis Products of High Explosives.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, vol. 38, p. 4585-4593.
- [5] Dhale A. D. and Mahajani V. V. **Treatment of distillery waste after bio-gas generation: Wet oxidation.** *Ind. j. of Chem. Technol.* 1999, vol. 7, p. 11-18.
- [6] Antal M. J. **Water: a traditional Solvent Pregnant With New Applications.** In: *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference of Properties Water and Steam, Orlando Florida, September 11-12, 1994.* ed. H. J. White. New York: Begell House, 1995. p. 24-32 .
- [7] Li L., Chen P. and Gloyna E. F. **Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds in Subcritical and Supercritical Water.** *ACS Symp. Ser.* 1993, vol. 514, p. 305-313.
- [8] Lee D.-s. and Gloyna E. F. **Efficiency of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> in Supercritical Water Oxidation of 2,4-Dichlorophenol and Acetic Acid.** *J. Supercrit. Fluids* 1990, vol. 3, p. 249-255.
- [9] Wightman T. J. **Studies in Supercritical Wet Air Oxidation.** Ph. D.: University of California, Berkeley: 1981
- [10] Meyer J. C., Maronne P. A. and Tester J. W. **Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water.** *AIChE J.* 1995, vol. 41, n° 9, p. 2108-2121.
- [11] Webley P. A. and Tester J. W. **Fundamental kinetics of methanol oxidation in supercritical water.** *ACS Symp. Ser.* 1989, vol. 406, p. 259-275.
- [12] Rofer C. K. and Streit G. E. *Phase II Final Report: Oxidation of Hydrocarbons and Oxygenates in Supercritical Water.* 1989. p.
- [13] Brock E. E., Oshima Y., Savage P. E. and Barker J. R. **Kinetics and Mechanism of Methanol Oxidation in Supercritical Water.** *J. Phys. Chem.* 1996, vol. 100, p. 15834-15842.

- [14] Anitescu G., Zhang Z. and Tavlarides L. L. **A kinetic Study of Methanol Oxidation in Supercritical Water.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, vol. 38, p. 2231-2237.
- [15] Portela J. R., Nebot E. and Martinez de la Ossa E. **Kinetic comparaison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol.** *Chem. Eng. J.* 2001, vol. 81, p. 287-299.
- [16] Gopalan S. and Savage P. E. **A Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water.** *AIChE J.* 1995, vol. 41, n° 8, p. 1864-1873.
- [17] Gopalan S. and Savage P. E. **Phenol Oxidation in Supercritical Water. From Global Kinetics and Product Identities to an Elementary Reaction Model.** *ACS Symp. Ser.* 1995, vol. 608, p. 217-231.
- [18] Oshima Y., Hori K., Toda M. and Chommanad T. **Phenol Oxidation Kinetics in Supercritical Water.** *J. Supercrit. Fluids* 1998, vol. 13, p. 241-246.
- [19] Krajnc M. and Levec J. **On the Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water.** *AIChE J.* 1996, vol. 42, n° 7, p. 1977-1984.
- [20] Phenix B. D., DiNaro J. L., Tester J. W., Howard J. B. and Smith k. A. **The Effects of Mixing and Oxidant Choice on Laboratory-Scale Measurements of Supercritical Water Oxidation Kinetics.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, vol. 41, p. 624-631.
- [21] Phenix B. **Hydrothermal Oxidation of Simple Organic Compounds.** Ph. D.: Massachusetts Institute of Technology, Cambridge: 1997





**Chapitre V : Simulation du procédé  
d'oxydation hydrothermale**



## **1 Introduction**

L'objet de ce chapitre est de valider le logiciel de simulation de génie chimique ProSim Plus [1] pour simuler le procédé d'oxydation hydrothermale, en intégrant les différents paramètres cinétiques déterminés au chapitre IV.

Le logiciel ProSim Plus, distribué par la société ProSim, permet de modéliser l'ensemble d'une unité industrielle par l'intermédiaire d'objets représentant les différentes opérations unitaires d'un procédé. Cet aspect modulaire, ainsi que la diversité des équipements modélisés, permet une utilisation conviviale de ce logiciel.

Cette démarche s'inscrit dans une volonté de réduire les coûts de production, ce qui nécessite plus de rigueur dans la conception et l'exploitation des procédés chimiques et plus généralement des procédés de transformation de la matière. C'est pourquoi depuis de nombreuses années des outils de simulation sont mis en œuvre pour concevoir des installations industrielles.

## **2 Logiciel ProSim Plus de simulation pour le procédé d'oxydation hydrothermale**

Le programme utilisé est un logiciel de simulation en régime permanent du fonctionnement continu d'un procédé chimique dans lequel diverses opérations de transformations de la matière peuvent se produire.

Les objectifs de cet outil sont les suivants:

- résoudre les équations de bilans matière et énergie pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé,
- calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) des courants en tout point de l'installation,
- effectuer un pré-dimensionnement des principaux équipements et fournir les éléments nécessaires au calcul complet de l'ensemble des appareils,
- optimiser les conditions de fonctionnement du procédé par rapport à divers critères (coût, fabrication, environnement...).

La simulation en régime permanent d'un procédé chimique requiert la connaissance:

- des constituants du système étudié,
- de l'évolution des propriétés thermodynamiques et des équilibres entre phases,

- du schéma réactionnel et des paramètres cinétiques de la ou des réactions étudiées,
- de l'agencement des différents équipements constituant le procédé,
- des caractéristiques géométriques et des conditions opératoires des équipements à modéliser.

Toutes ces informations sont nécessaires à la mise en œuvre du programme de simulation du procédé.

## 2.1 Représentation du procédé

Nous allons maintenant décrire de façon succincte les étapes nécessaires à la simulation du procédé d'oxydation hydrothermale avec le logiciel ProSim Plus.

La première étape consiste à décrire le synopsis de l'étude (titre, sujet, auteur, commentaire...). Ensuite, l'utilisateur choisit, dans des banques de données, les différents constituants présents dans le procédé au cours de la réaction d'oxydation hydrothermale. Ensuite, nous devons définir le modèle thermodynamique utilisé dans le procédé en fonction de la nature des constituants du mélange (hydrocarbures, électrolytes...), des conditions opératoires de pression et de température. Puis, à partir des constituants choisis, les différentes réactions chimiques susceptibles d'intervenir dans le procédé doivent être décrites (stœchiométrie, données cinétiques ...). Enfin, l'utilisateur construit son schéma de simulation.

## 2.2 Schéma de simulation du procédé

Le schéma de procédé doit être élaboré à partir d'opérations unitaires et de leur interconnexion afin d'aboutir à la fabrication d'un ou des produits désirés à partir de matières premières disponibles.

La figure 48 représente l'interface graphique du logiciel permettant de simuler le procédé d'oxydation hydrothermale continu utilisant un réacteur multi injections.

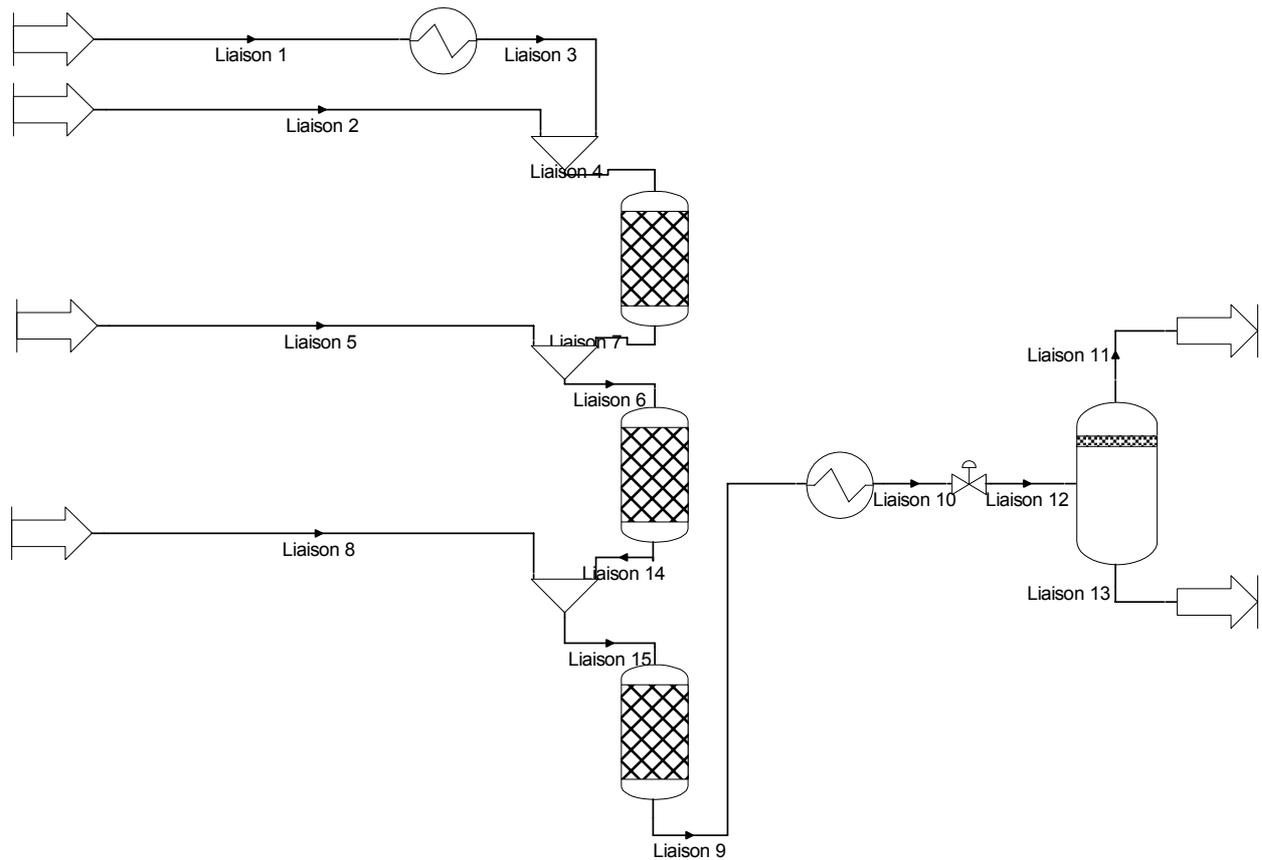
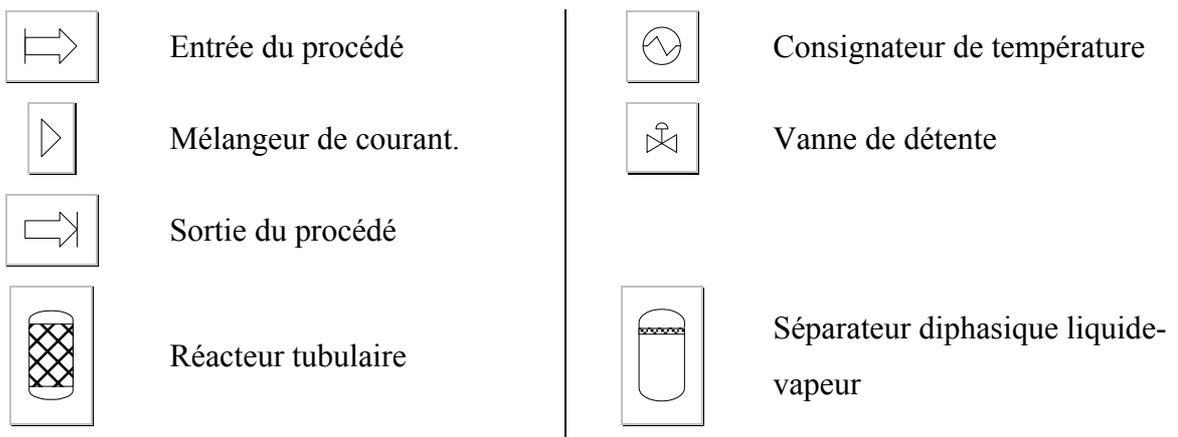


Figure 48 : Représentation graphique du procédé d'oxydation hydrothermale

Légende :



Chacun de ces modules doit être configuré (voir annexe 3). La description des modules se fait grâce aux cinq onglets suivants.

**identification** : description des connections (entrées/sorties) et choix du modèle thermodynamique.

**paramètres** : chaque module nécessite la description de paramètres de fonctionnement et/ou de dimensionnement. Cette description est propre à chaque type de module.

**paramètres avancés** : paramètres pouvant être spécifiés pour un sous-programme de Prosim.

**résultats** : résultats de la dernière exécution.

**notes** : commentaires de l'utilisateur.

Après avoir décrit toutes les étapes nécessaires à la représentation du procédé, et saisi les données relatives à chacun des modules constituant le schéma de l'installation d'oxydation hydrothermale (voir annexe 1), la simulation peut être afin activée.

### **3 *Traitement d'un déchet modèle: le méthanol***

Dans cette étude préliminaire, nous allons présenter les résultats obtenus lors du traitement par oxydation hydrothermale d'un déchet modèle, en l'occurrence le méthanol, dont les paramètres cinétiques ont été déterminés dans le chapitre IV. Le traitement a été réalisé en utilisant les trois injections d'oxygène du réacteur multi injections.

#### **3.1 Résultats expérimentaux**

La solution traitée est un mélange d'eau et de méthanol avec une valeur de DCO de 100 g/l, ce qui correspond à une composition en pourcentage massique de la solution Eau/MeOH de 6,67% en méthanol.

##### **3.1.1 Mode opératoire**

La mise en place de cette expérience a nécessité le réglage des différents éléments du procédé.

➤ Ligne d'injection du déchet:

Le débit de pompe d'alimentation en déchet du réacteur a un débit de 1 kg par heure. Le préchauffeur situé en amont de ce dernier permettait d'obtenir un flux d'entrée ayant une température de 430°C.

➤ Lignes d'injection de l'oxydant:

Les débits des trois débitmètres massiques, permettant d'introduire l'oxydant en trois points du réacteur, sont de 30 g/l d'oxygène pour le premier, 25 g/l d'oxygène pour le second, et enfin 70 g/l pour le dernier.

➤ Boucliers thermiques:

Les boucliers thermiques permettant de limiter les pertes de chaleur sont réglés de telle sorte, qu'en l'absence de réaction chimique, la température à l'intérieur du fluide soit en moyenne de 440°C.

Tous ces réglages permettent de démarrer le processus d'oxydation hydrothermale et d'atteindre un régime permanent stable.

### 3.1.2 Profil de température expérimental

Le profil de température obtenu le long du réacteur d'oxydation multi injections est représenté sur la figure 49.

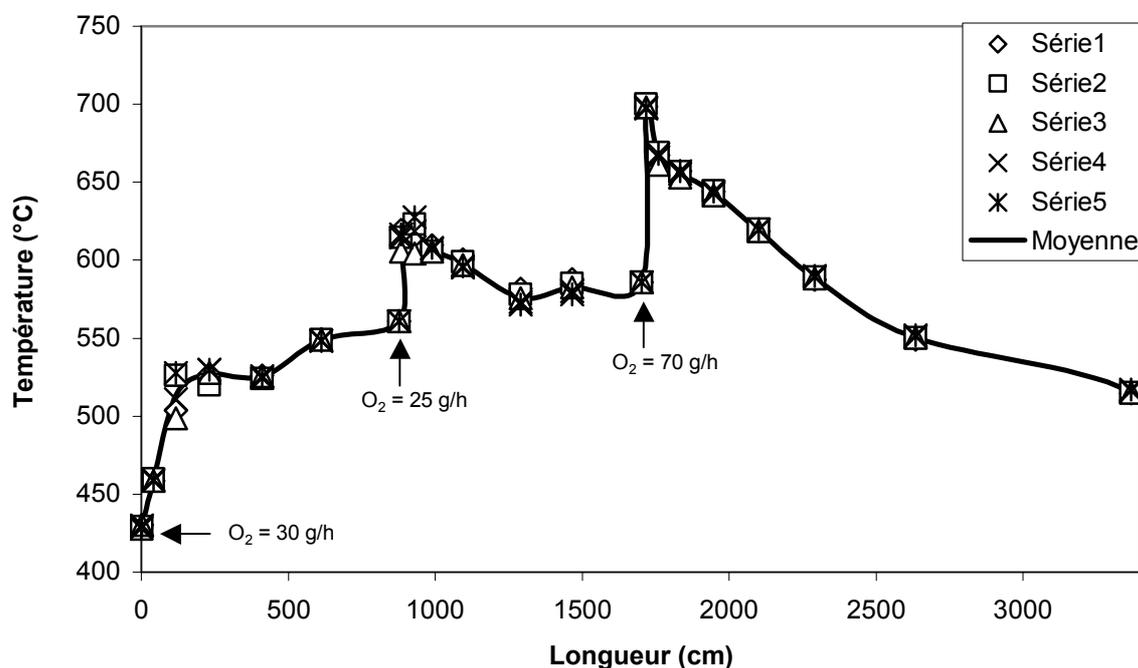


Figure 49 : Profil de température le long du réacteur multi-injections (P=25 MPa)

Ce profil, obtenu en régime permanent, va être comparé au profil obtenu lors de la simulation avec le logiciel ProSim Plus.

## 3.2 Simulation du procédé d'oxydation hydrothermale

### 3.2.1 Paramètres utilisés

#### 3.2.1.1 Données cinétiques

Les données cinétiques concernant la réaction d'oxydation du méthanol sont celles obtenus dans le chapitre IV par la méthode utilisant l'algorithme Runge Kutta.

Soit une équation de la forme:

$$r = k[CH_3OH]^1 [O_2]^{0,4} \quad (\text{équ.52})$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{équ.53})$$

avec

$$E_a = 176 \pm 30 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } k_0 = (2,4 \pm 0,40) * 10^{11} \text{ mol}^{-0,4} . \text{l}^{0,4} . \text{s}^{-1}.$$

#### 3.2.1.2 Energie libérée par la réaction

Dans la littérature, il y a peu de données précises sur les enthalpies de réaction. P.Chen et al. [2] proposent d'utiliser  $-435 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la plupart des composés organiques et  $870 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour l'acide acétique. Il est possible de déterminer ces grandeurs expérimentalement, mais également à l'aide de logiciel de procédé ou encore à partir de données thermodynamiques recueillies dans des tables.

Or, dans ces tables, seuls quelques produits sont relativement bien décrits. Ceci est notamment le cas pour l'eau, le méthane, l'oxygène et le dioxyde de carbone.

Le calcul de l'enthalpie de réaction se réalise à partir de l'équation suivante:

$$\Delta_r H(T, P) = \sum_i \nu_i \Delta^F H(T, P) \quad (\text{équ.54})$$

avec l'enthalpie de formation à T et P qui se calcule de la manière suivante:

$$\Delta^F H(T, P) = \Delta^F H(T^0, P^0) + (h(T, P) - h(T^0, P^0)) \quad (\text{équ.55})$$

h : enthalpie ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

$\Delta_r H$  : enthalpie de réaction ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

$\Delta^F H$  : enthalpie de formation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

$\nu$  : coefficient stoechiométrique.

i : i<sup>ème</sup> constituant.

Dans notre cas, nous avons utilisé le logiciel ProPhy Plus, qui se trouve au sein du logiciel Prosim, qui permet le calcul des propriétés thermophysiques et d'équilibre entre phases. Pour le méthanol,  $\Delta rH_{TP}$  (pour  $T=400^\circ\text{C}$  et  $P=25\text{ MPa}$ ) vaut  $-685\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Thermodynamiquement, l'enthalpie de réaction est une fonction de la température et de la pression. Elle est donc déterminable pour un couple pression/température donné. L'énergie que libère la réaction est quant à elle une valeur globale de l'enthalpie de réaction moyennée sur l'amplitude de la variation de la température.

### 3.2.1.3 *Choix du modèle thermodynamique*

Le logiciel Prosim Plus comporte une bibliothèque de données et des équations d'états telles que Soave, Peng-Robinson, Lee-Kesler-Plöcker, Redlich-Kwong... Notre choix s'est porté sur le modèle thermodynamique SRK (Soave, Redlich et Kwong) au regard d'une étude [3] réalisée sur le comportement thermodynamique des différents modèles disponibles dans la bibliothèque Prosim Plus. Cette étude a permis de valider le modèle SRK dans des domaines de pression et de température identiques aux nôtres.

### 3.2.1.4 *Perte thermique*

La chaleur échangée par convection entre le fluide et l'extérieur s'exprime de la façon suivante :

$$q = h' A(T_{ext} - T_{fluide}) \quad (\text{équ.56})$$

avec

$h'$  : coefficient de transfert global ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )

$A$  : surface d'échange ( $\text{m}^2$ )

On suppose  $h$  constant sur le domaine de température de notre étude.

Ce terme de coefficient de transfert global a été déterminé en collaboration avec le "Laboratoire Transfert Énergétique et Procédé" (LaTEP), à partir des données de puissance de chauffe des différents boucliers thermiques ainsi que des profils de température correspondants à celui de l'eau pure. Pour cela, nous avons utilisé un code développé par Stéphanie Vielcazals [4].

Ce terme a été estimé à  $14 \pm 1\text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

A partir de l'équation 56 nous pouvons écrire que:

$$q = h' A((T_{ext} - T_{paroi}) + (T_{paroi} - T_{fluide})) \quad (\text{équ.57})$$

Soit

$$q_1 = h' A(T_{paroi} - T_{fluide}) \quad (\text{équ.58})$$

$q_1$  correspond à la chaleur échangée par convection entre le système et le fluide.

Pour les modules des réacteurs tubulaires, nous considérons le mode à température de paroi fixée, avec comme température de paroi  $T=430^\circ\text{C}$  et comme coefficient d'échange

$$h' = 14 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}.$$

### **3.2.2 Simulation du profil de température pour l'oxydation hydrothermale du méthanol**

Les différents paramètres utilisés vont être modulés afin d'évaluer leur influence sur les simulations des profils de températures.

#### **3.2.2.1 L'énergie d'activation**

L'énergie d'activation utilisée est celle déterminée expérimentalement soit  $176 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec une incertitude de plus ou moins  $30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La

figure 50 représente les profils de température obtenus pour différentes valeurs de l'énergie d'activation de la réaction, comprises dans le domaine d'incertitude.

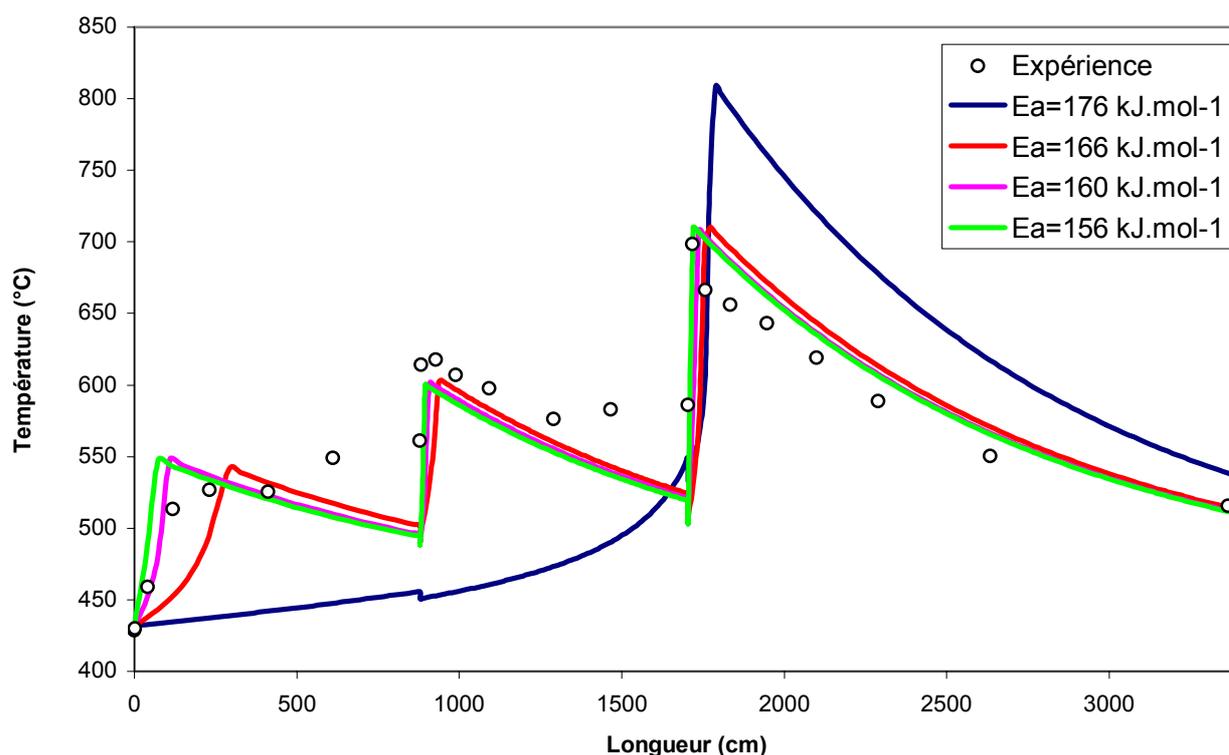


Figure 50 : Profil de température simulé pour différentes valeurs de l'énergie d'activation ( $P=25$  MPa et l'énergie échangée lors de la réaction  $=-685$  kJ.mol<sup>-1</sup>)

On peut constater que notre valeur moyenne de l'énergie d'activation de 176 kJ.mol<sup>-1</sup> déterminée au chapitre IV ne permet pas de décrire au mieux le profil de température. La cinétique étant trop lente en dessous de 500°C, nous avons diminué la valeur de l'énergie d'activation. Une variation de 10 kJ.mol<sup>-1</sup> ( $E_a = 166$  kJ.mol<sup>-1</sup>), permet de se rapprocher significativement du comportement observé expérimentalement. Une valeur de 156 kJ.mol<sup>-1</sup> quant à elle entraîne une cinétique trop rapide au niveau de la première injection de dioxygène.

Nous pouvons donc observer que l'énergie d'activation est un paramètre très sensible, et que la valeur la mieux adaptée, pour simuler le comportement de notre procédé au niveau des trois injections de dioxygène, est de 160 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur étant comprise dans le domaine d'incertitude de plus ou moins 30 kJ.mol<sup>-1</sup>, nous avons donc validé l'expression cinétique de l'oxydation du méthanol.

Un autre paramètre important concerne l'énergie libérée par la réaction d'oxydation hydrothermale du méthanol.

### 3.2.2.2 Energie de réaction

La quantité d'énergie libérée lors de la réaction pour les simulations précédentes (figure 50) était de  $-685 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nous avons fait varier cette valeur de plus ou moins  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La

figure 51 représente les résultats des différentes simulations.

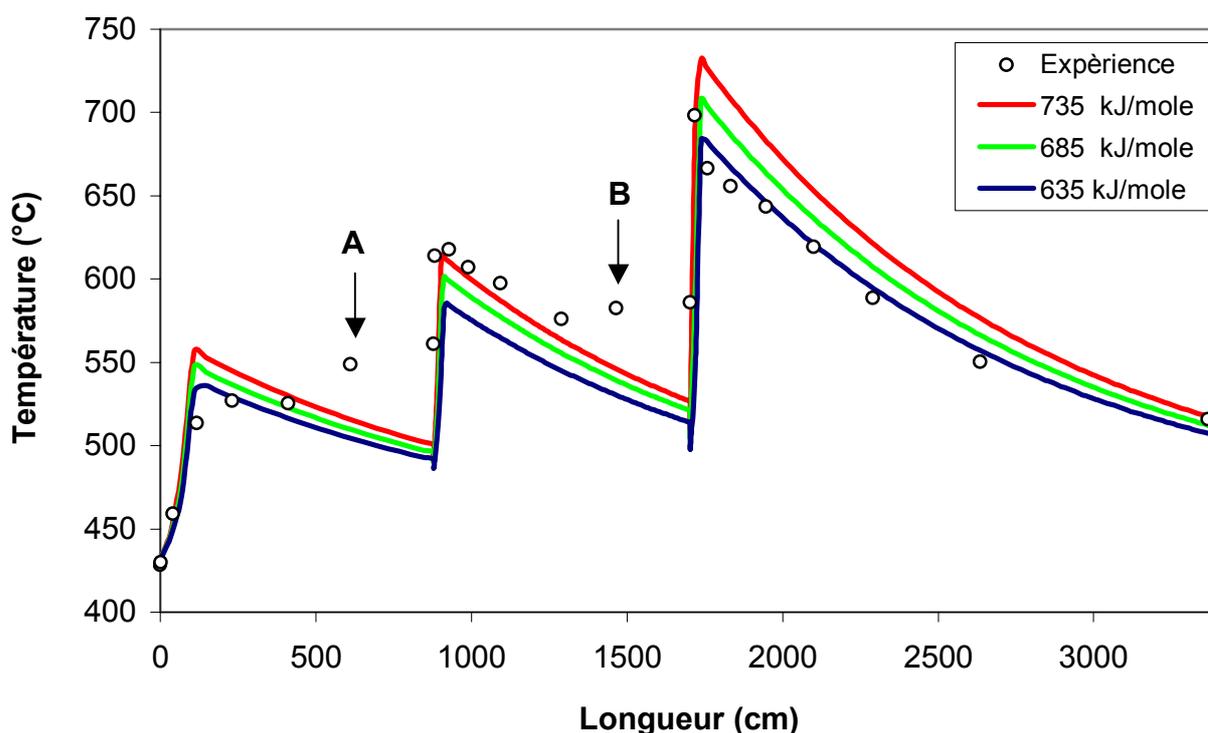


Figure 51 : Profil de température simulé pour différentes valeurs de l'énergie échangée lors de la réaction ( $P=25 \text{ MPa}$  et l'énergie d'activation =  $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Nous pouvons remarquer que la valeur de  $-685 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  permet d'obtenir par simulation un profil de température proche de l'expérimentation. Une valeur de  $-635 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  permet seulement un bon accord au niveau de la première injection d'oxygène et une valeur de  $-735 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  seulement au niveau de la deuxième injection.

Si l'on compare plus spécifiquement la simulation réalisée avec une énergie d'activation de  $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et une énergie libérée de  $-685 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , nous obtenons un très bon accord avec l'expérimentation. Cependant, les températures relevées avant la deuxième et la troisième injection d'oxygène sont supérieures aux valeurs obtenues par simulation. Ce

comportement peut être expliqué par la présence d'un fort gradient de température après les injections d'oxygène, ceci induisant une élévation de température par conduction thermique le long du réacteur. Cette conduction n'étant pas prise en compte dans notre simulation.

### 3.2.2.3 Coefficient d'échange

Notre réacteur de laboratoire a un rapport surface sur volume très grand (2,5) au regard des installations industrielles futures (0,08). Les pertes thermiques sont donc très supérieures d'un ordre de grandeur à celles d'une unité d'une capacité de  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ . Pour évaluer l'énergie que peut emmagasiner le procédé, nous avons comparé notre simulation du procédé d'oxydation hydrothermale avec le cas idéal où le réacteur tubulaire serait adiabatique.

La figure 52 représente les profils de température avec et sans perte de chaleur.

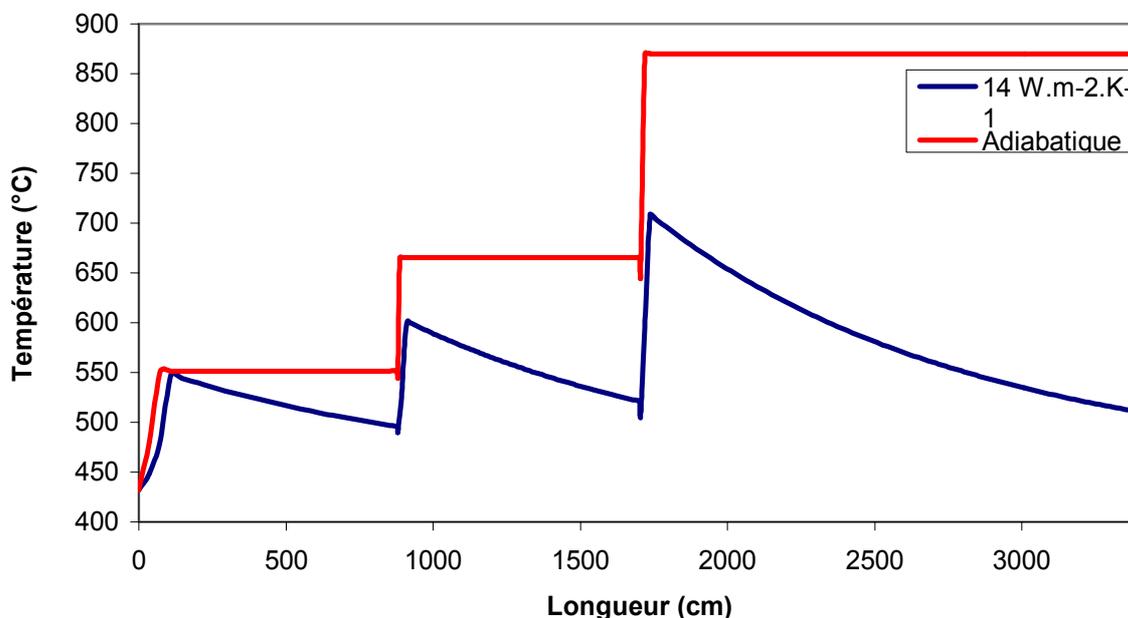


Figure 52 : Profil de température simulé pour une perte de chaleur de  $14 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  et en mode adiabatique ( $P=25 \text{ MPa}$  et  $E_a=160 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )

Dans le cas idéal d'un réacteur adiabatique, nous constatons que la température maximale atteinte est de  $870^\circ\text{C}$  soit un gain de température de  $440^\circ\text{C}$  par rapport à la température d'entrée. Par contre, pour le réacteur de l'ICMCB, celle-ci n'est que de  $278^\circ\text{C}$  à cause des pertes de chaleur.

Pour une installation de type industrielle, les pertes thermiques seront moins importantes (rapport surface sur volume du réacteur plus favorable), le profil de température sera donc compris entre ces deux courbes.

#### **4 Conclusion**

Le logiciel de génie chimique ProSim Plus a été validé pour la première fois pour décrire le procédé d'oxydation hydrothermale. Cet outil nous a permis de déterminer, à partir des profils de températures obtenues sur les pilotes de l'ICMCB (3 kg/h), les cinétiques réactionnelles, les quantités de chaleur produites lors des réactions d'oxydation pour des déchets réels. Cet outil de simulation peut donc être utilisé sur le pilote d'étude de SME d'une capacité de 100 kg/h (unité PIOS) pour prédire le comportement des effluents qui seront traités.

Par ailleurs, nous avons validé les données cinétiques déterminées dans le paragraphe précédent par la méthode de résolution de l'équation différentielle utilisant l'algorithme Runge Kutta ainsi que la quantité de chaleur produite lors de l'oxydation hydrothermale du méthanol. Sur la base de ces données, nous sommes donc capables de dimensionner des installations de taille industrielle.

## **Bibliographie**

- [1] ProSim. *Process Solutions : BatchColumm (1.3.616), ProsimPlim (1.5.2.14), ProPhy Plus (3.1.3.0 / 1.3.3), BatchReactor (1.2..8.16)*. [logiciel]. ProSim, 18 Décembre 2001. Site internet : <http://www.prosim.net> p.
- [2] Chem P., Li L. and Gloyna E. F. **Simulation of a concentric-tube reactor for supercritical water oxidation**. *Innovations in Supercritical Fluids* 1995, vol. 24, p. 348-363.
- [3] Hicham Z. **Simulation du procédé d'oxydation hydrothermale**. Mémoire de stage d'Ingénieur: Société HOO: 2002
- [4] Vielcazals S. Thèse de Doctorat en cours : co-tutelle LaTEP-ICMCB en partenariat avec la société HOO: Université des Pays de l'Adours: 2004



# **Conclusion générale**



L'objet de ce travail était d'évaluer pour les matériaux énergétiques la technologie d'oxydation hydrothermale et les outils permettant le dimensionnement d'une unité industrielle.

Dans un premier temps, nous avons dressé un état de l'art de l'oxydation hydrothermale, tant du point de vue technique, avec l'analyse des différents réacteurs d'oxydation hydrothermale et les solutions qu'ils apportent, que du point de vue du développement en répertoriant l'ensemble des principales unités pilotes et industrielles. Ceci a permis de mettre en avant le fait que la technologie HOPS<sup>5</sup> est arrivée à maturité mais doit être couplée à d'autres techniques de traitement des phases gaz, liquide et solide en sortie de procédé. En revanche, la technologie HOTS<sup>6</sup> est dans sa phase de développement notamment au niveau des matériaux mis en œuvre dans la réalisation des différents réacteurs d'oxydation hydrothermale. La technologie HOTS permet quant à elle un rejet en milieu naturel des phases gaz et liquide.

Dans le cadre du développement de la technologie HOTS, nous avons mis en place deux pilotes d'oxydation hydrothermale. Le premier, présent sur le site industriel de SME fonctionne avec un réacteur de type réservoir chemisé avec du Titane et fonctionnent en mode fermé. Il a permis de réaliser des études de faisabilité sur des produits réels. Ces expériences ont eu pour but de valider pour le traitement par oxydation hydrothermale de matériaux énergétiques que les produits pyrotechniques étaient flegmatisés dans ces conditions de traitement et qu'il n'y avait pas d'emballement de la réaction lors du traitement.

Dans un second temps, le pilote continu présent à l'ICMCB, fonctionnant avec un réacteur tubulaire permettant une triple injection d'oxydant a permis d'aller plus loin dans la compréhension du phénomène d'oxydation et dans la détermination des données cinétiques nécessaires au dimensionnement d'installation industrielle.

Nous avons démontré pour la première fois que le traitement d'un produit pyrotechnique (RDX), avec un procédé fonctionnement en mode continu, est stable et donc que le produit est flegmatisé dans ces conditions opératoires.

Nous avons développé une méthode et des outils de calculs permettant d'accéder aux grandeurs cinétiques et notamment à l'ordre par rapport à la concentration en oxygène dans la loi de vitesse globale d'oxydation hydrothermale de différents composés modèles. Cette étude a été menée sur trois molécules modèles: le phénol (facilement oxydable), l'acide acétique

---

<sup>5</sup> Oxydation hydrothermale partiellement soluble

<sup>6</sup> Oxydation hydrothermale totalement soluble

(sous produits de réactions) et le méthanol (difficilement oxydable). Les paramètres cinétiques obtenus au cours de ces travaux sont globalement en accord avec ceux décrits dans la littérature. Cependant, il ressort de ces résultats que la détermination des données globales des réactions d'oxydation est applicable avec une bonne précision que pour des dispositifs expérimentaux similaires, c'est-à-dire ayant la même géométrie de réacteur et d'injection d'oxydant.

Les données cinétiques obtenues nous ont permis, de valider pour la première fois le logiciel Prosim Plus de simulation d'une installation, pour décrire le procédé d'oxydation hydrothermale. Cet outil doit permettre à l'avenir de déterminer à partir des profils de températures obtenues sur les pilotes de l'ICMCB ( $3 \text{ kg.h}^{-1}$ ) et de SME ( $100 \text{ kg.h}^{-1}$ ) les cinétiques réactionnelles, les quantités de chaleur produites lors des réactions d'oxydation pour des déchets réels. Sur la base de ces données, nous disposons des outils pour dimensionner des installations de taille industrielle.

# Annexe 1

## Composition en % massique de quelques alliages à haute teneur en nickel et de deux aciers inoxydables

	I-718	I-625	I-686	C276	G-30	690	C22	Ferralium	316-L
C	0,033	0,1	0,01	0,01	0,03	0,023	0,015	0,04	0,03
Nb	5,270	4,0			0,8				
Cr	17,950	21,5	20,4	15,5	29,5	28,640	22	24-27	16-18
Fe	Bal.	5 max	1,3	5,5	15,0	10,230	3 max		
Mo	2,980	9,0	16,42	16,0	5,5		13,0	2-4	2-3
Ni	53,670	62,0	57,42	57,0	43,0	Bal.	56,0	4,5-6,5	10-14
Si	0,070	0,5	0,02	0,08	1,0	0,256	0,08	1,0	1,0
W			4,06	4,0	2,5		3,0		
P	0,006		0,006			0,020		0,04	0,045
Mn	0,040		0,23			0,300		1,5	2,0
S	0,002		0,001			0,005		0,03	0,03
Cu	0,100		0,01					1,5-2,5	
N								0,1-0,25	
B	0,005								
Co	0,040								
Al	0,520					1,270			
Ti	0,920					0,261			

## Composition en % massique de quelques alliages titane

Nom	Ti	Ni	Mo	Al	V	Cr	Zr	C	N	O	H	Fe	Reste
Grade 1	bal.							0,1	0,03	0,18	0,015	0,2	
Grade 2	bal.			0,03				0,01	0,01	0,15	0,015	0,07	0,01 Si
Grade 3	bal.							0,1	0,05	0,35	0,015	0,3	
Grade 4	bal.							0,06	0,05	0,35	0,013	0,3	
Grade 5	bal.			6	4			0,1	0,05	0,2	0,015	0,3	
Grade 7	bal.							0,01	0,01	0,14	0,001	0,04	0,16 Pd
Grade 9	bal.			3	2,5								
Grade 11	bal.							0,1	0,03	0,18	0,01	0,2	0,2 Pd
Grade 12	bal.	0,8	0,3					0,08	0,03	0,25	0,02	0,3	
β-C	bal.		4	3	8	6	4	0,05	0,03	0,14		0,03	

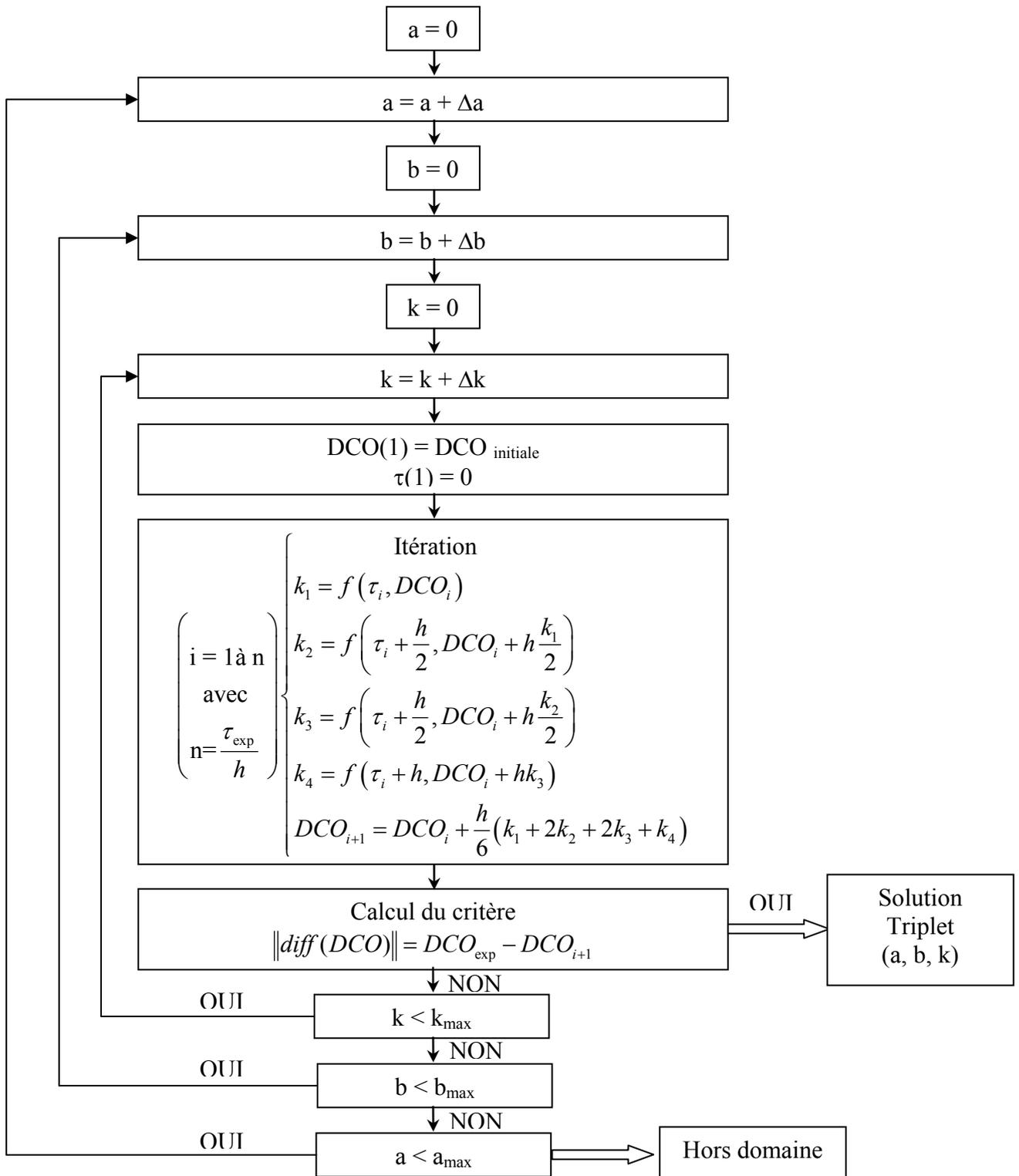
bal. : balance.

# Annexe 2

## Algorithme de résolution de l'équation différentielle

Initialisation ( $DCO_{\text{initiale}}$ ,  $DCO_{\text{expérimentale}}$ ,  $\tau_{\text{expérimentale}}$ )

Calculs:



# Annexe 3

## Module ProSim Plus



Entrée du procédé :

n°	1	2	3	4
Courant de sortie	liaison 1	liaison 2	liaison 5	liaison 8
Température	25°C	25°C	400°C	450°C
Pression	25 MPa	25 MPa	25 MPa	25 MPa
Débit massique	1 kg/h	30 g.h <sup>-1</sup>	25 g.h <sup>-1</sup>	70 g.h <sup>-1</sup>
Composition	93,33% massique eau 6,67% massique méthanol	oxygène	oxygène	oxygène



Consignateur de température 1 :

n°	1	2
Courant d'entrée	liaison 1	liaison 9
Courant de sortie	liaison 3	liaison 10
mode	Température de sortie imposée par l'utilisateur	
Température	440°C	20°C



Mélangeur de courant.



Réacteur tubulaire :

n°	1	2	3
Courant d'entrée	Liaison 4	Liaison 6	Liaison 15
Courant de sortie	Liaison 7	Liaison 14	Liaison 9
Longueur	878 cm	900 cm	1700 cm
Diamètre interne	1,6 mm	1,6 mm	1,6 mm
Fonctionnement	Coefficient d'échange $14 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	Coefficient d'échange $14 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	Coefficient d'échange $14 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Température de paroi	430°C	430°C	440°C

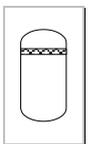


Vanne de détente 1 :

Flash à température et pression donnée ( $T = 20^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ )

Courant d'entrée : liaison 10

Courant de sortie : liaison 12



Séparateur diphasique liquide-vapeur 1 :

Pression la plus faible des alimentations

Température du mélange adiabatique des alimentations



Sortie du procédé :

n°	1	2
Courant d'entrée	Liaison 11	Liaison 13
Température	20°C	20°C
Pression	1 atm	1 atm

### Impression des courants du logiciel Prosim Plus

NOM DU COURANT	Liaison 1	Liaison 2	Liaison 3	Liaison 4	Liaison 5	Liaison 6	Liaison 7	Liaison 8
DE	Déchet	Entrée 2	Consignateur	Mélangeur 1	Entrée 3	Mélangeur 2	Réacteur 1	Entrée 4
VERS	Consignateur	Mélangeur 1	Mélangeur 1	Réacteur 1	Mélangeur 2	Réacteur 2	Mélangeur 2	Mélangeur 3
PHASE	LIQUIDE	VAPEUR	VAPEUR	VAPEUR	VAPEUR	VAPEUR	VAPEUR	VAPEUR
CONSTITUANTS (KG/HR)								
WATER	0,9333	0	0,9333	0,9333	0	0,955836	0,955836	0
OXYGEN	0	3,00E-02	0	3,00E-02	2,50E-02	2,50E-02	0	7,00E-02
CARBON DIOXIDE	0	0	0	0	0	2,75E-02	2,75E-02	0
METHANOL	6,67E-02	0	6,67E-02	6,67E-02	0	4,67E-02	4,67E-02	0
DEBIT TOTAL (KG/HR)	1	3,00E-02	1	1,03	2,50E-02	1,05502	1,03002	7,00E-02
TEMPERATURE (C)	25	25	438	431,896	25	488,646	497,118	25
PRESSION (BAR)	250	250	250	250	250	250	250	250

NOM DU COURANT	Liaison 9	Liaison 10	Liaison 11	Liaison 12	Liaison 13	Liaison 14	Liaison 15
DE	Réacteur 3	Consignateur	Séparateur	Vanne 1	Séparateur	Réacteur 2	Mélangeur 3
VERS	Consignateur	Vanne 1	Sortie	Séparateur	Sortie	Mélangeur 3	Réacteur 3
PHASE	VAPEUR	LIQ/VAP	VAPEUR	LIQ/VAP	LIQUIDE	VAPEUR	VAPEUR
CONSTITUANTS (KG/HR)							
WATER	1,00831	1,00831	8,91E-04	1,00831	1,00742	0,974806	0,974806
OXYGEN	2,54E-02	2,54E-02	2,54E-02	2,54E-02	7,15E-07	0	7,00E-02
CARBON DIOXIDE	9,16E-02	9,16E-02	9,15E-02	9,16E-02	1,08E-04	5,07E-02	5,07E-02
METHANOL	0	0	0	0	0	2,98E-02	2,98E-02
DEBIT TOTAL (KG/HR)	1,1253	1,1253	0,117771	1,1253	1,00753	1,05529	1,12529
TEMPERATURE (C)	510,252	20	20	20	20	519,699	504,57
PRESSION (BAR)	250	250	1,01325	1,01325	1,01325	250	250





## **RESUME :**

Les procédés d'oxydation hydrothermale en milieu fluide supercritique offrent une alternative innovante à la gestion des matériaux énergétiques en "fin de vie" et des rebus de production. Afin d'évaluer et de promouvoir le développement de cette technologie, deux pilotes d'oxydation hydrothermale ont été mis en place.

Le premier fonctionne en mode fermé et utilise un réacteur chemisé titane. Il est dédié aux études de faisabilité sur des produits réels tels que des propergols et les différents éléments qui les composent (liants, charges énergétiques...).

Le second quant à lui fonctionne en mode continu et utilise un nouveau concept de réacteur permettant une multi injection d'oxygène le long du réacteur d'oxydation hydrothermal. Il est dédié à la détermination des données nécessaires au dimensionnement des réacteurs industriels.

Des molécules modèles telles que l'acide acétique, le méthanol et le phénol ont été étudiés. Une méthode de calcul a été développée et validée afin d'accéder aux grandeurs cinétiques et notamment à l'ordre par rapport à la concentration en oxygène dans la loi de vitesse globale d'oxydation hydrothermale.

Sur la base des données cinétiques obtenues, nous avons validé le logiciel de génie des procédés, Prosim Plus, pour simuler le procédé d'oxydation hydrothermale.

## **MOTS CLES :**

Oxydation hydrothermale, fluide supercritique, propergol, RDX, cinétique, simulation, acide acétique, méthanol, phénol.

## **SUMMARY :**

Hydrothermal oxidation processes in supercritical fluid provide an innovating alternative for the management of energetic materials at the end of their "lifetime" and of the production's wastes. In order to evaluate and promote the development of this technology, two hydrothermal oxidation pilots were built.

The first set up in batch mode; the reactor is protected by a lined titanium. It is dedicated to feasibility studies on real products such as propellants and the various elements of their composition.

Concerning the second one, it operates in a continuous mode based on a new concept of reactor : a multi injection of oxygen along the hydrothermal oxidation reactor. This facility is devoted to the determination of data necessary to scale industrial reactors.

Model molecules such as acetic acid, methanol and phenol were studied. A calculation method was developed to obtain reaction kinetics parameters, in particular the order compared to oxygen concentration.

On the basis of these kinetics data the software "Prosim Plus" was validated to simulate the hydrothermal oxidation process.

## **KEYWORDS :**

Hydrothermal oxidation, supercritical fluid, properlant, RDX, kinetic, simulation, acetic acid, methanol, phenol.