

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

Partie I. Consommation spécifique de l'ozone dans un réacteur

Effect of water composition on organic micropollutant removal by ozonation

Part I. Specific consumption of ozone in a reactor

M.T. ORTA DE VELASQUEZ¹, F. SERVANT², N. MARTIN³ et A. LAPLANCHE^{2*}

Reçu le 28 juillet 1993, accepté le 27 février 1994**.

SUMMARY

From the numerous reactions between ozone and other components of raw water in a drinking water plant, we obtain theoretical equations for hydroxy radical concentrations (1) and for the disappearance of ozone (2). Dissolved organic matter is divided in to four components: substances which react with ozone by a direct mechanism (Si), initiators, promoters, and scavengers of radical reactions ($S_{I,i}$, $S_{P,i}$, $S_{S,i}$). We also take into account the reactions between hydrogen peroxide, ozone, and free radicals to simulate advanced oxidation processes.

$$[\text{OH}^\circ] = \frac{[\text{O}_3] \{2k_1 \cdot 10^{\text{pH}-14} + 2k_2 \cdot 10^{\text{pH}-11,6} [\text{H}_2\text{O}_2] + \sum k_{\text{DI},i} [S_{I,i}]\}}{k_{\text{D}}[\text{P}] + [\text{HCO}_3^-] (k_9 + k_{10} \cdot 10^{\text{pH}-10,25}) + \sum k_{\text{DS},i} [S_{S,i}]} \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \{k_{\text{D}}[\text{P}] + \sum k_{\text{D},i} [\text{Si}] + \sum k_{\text{DI},i} [S_{I,i}] + 3k_1 \cdot 10^{\text{pH}-14} + k_2 \cdot 10^{\text{pH}-11,6} [\text{H}_2\text{O}_2]\} [\text{O}_3] + [\text{OH}^\circ] \{k_8 [\text{O}_3] + [\text{H}_2\text{O}_2] (k_2 \cdot 10^{\text{pH}-11,6} + K_7) + \sum k_{\text{DP},i} [S_{P,i}]\} \quad (2)$$

For 56 natural water samples, we measured the disappearance of ozone directly in a completely stirred batch reactor. Water samples were characterized by pH, TOC, 254 nm UV absorbance and alkalinity. Kinetics were first order with respect to ozone

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -w [\text{O}_3]$$

with w : specific ozone disappearance rate.

1. Instituto de Ingeniería, Ed.5, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional, Autónoma de México, 04511 Coyoacán, México, D.F.
2. Laboratoire Chimie des Nuisances et Génie de l'Environnement, ENSCR, avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes Beaulieu.
3. Trailgaz, Compagnie Générale de l'Ozone, 29-31 boulevard de la Muette, 95145 Garges-Les-Gonnesse.

* Correspondance.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 janvier 1995.

Each term of equation 2 is discussed and, based on the experimental values of w , a simplified equation 3 obtained :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{[O_3](\sum k_{DI}S_{1,i})(\sum k_{IDP,i}[S_{P,i}])}{[HCO_3^-](k_9 + k_{10} 10^{pH-10,25})}$$

The TOC parameter can represent $[S_{P,i}]$ because radical reactions are non selective, whereas the 254 nm UV absorbance can represent $[S_{1,i}]$ because organic matter (Fulvic and Humic acid) can react directly with ozone via its constituent aromatic rings.

Using the data set of 56 w values measured in natural water samples, mathematical correlations can be calculated :

$$\log_{10} w = -3,93 + 0,24pH + 0,75 \log_{10} \text{UV Absorbance (254 nm)} \\ + 1,08 \log_{10} \text{COT} - 0,19 \log_{10} \text{alcalinity}$$

A strong correlation between experimental measurements and predicted w values is obtained.

Key-words : ozone, potable water, ozonation, kinetics, organic matter.

RÉSUMÉ

A partir des réactions possibles entre l'ozone, les radicaux et les principaux composants d'une eau à potabiliser, des formules théoriques de formations de radicaux et de décomposition de l'ozone sont établies.

La matière organique est schématisée par les composés qui réagissent avec l'ozone (S_i), les initiateurs, les promoteurs et les inhibiteurs de la réaction radicalaire ($S_{1,i}$, $S_{P,i}$, $S_{S,i}$). La décomposition de l'ozone est ensuite mesurée pour 56 eaux naturelles caractérisées par les analyses suivantes (pH, Absorbance à 254 nm, COT, Alcalinité). En se basant sur les connaissances acquises et les valeurs expérimentales du taux spécifique de consommation de l'ozone w , l'équation théorique est simplifiée et on obtient :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{[O_3](\sum k_{DI}S_{1,i})(\sum k_{IDP,i}[S_{P,i}])}{[HCO_3^-](k_9 + k_{10} 10^{pH-10,25})}$$

En prenant le COT comme représentatif des $[S_{P,i}]$ (attaque radicalaire non sélective) et l'absorbance à 254 nm comme représentative de $S_{1,i}$ (attaque directe sur les cycles aromatiques), une analyse multifactorielle permet d'obtenir l'expression :

$$\log_{10} w = -3,93 + 0,24 pH + 0,75 \log_{10} \text{Absorbance à 254 nm} \\ + 1,08 \log_{10} \text{COT} - 0,19 \log_{10} \text{alcalinité}$$

L'équation ainsi obtenue peut être utilisée dans tous les modèles prédictifs faisant appel aux bilans massiques sur l'oxydant.

Mots clés : ozone, consommation de l'ozone dissous, taux spécifique de consommation d'ozone.

1 – INTRODUCTION

Dans le traitement des eaux de consommation, la modélisation des réacteurs d'oxydation utilisant l'ozone a pour but de calculer les concentrations en espèces oxydantes (O_3 , OH°) dans la phase aqueuse en tous points du réacteur et d'utiliser ces valeurs pour déterminer l'efficacité du contacteur vis-à-vis de matières organiques ou de micro-organismes.

Les bases des modèles sont les bilans massiques effectués sur chaque phase et la prise en compte du type de réacteur (idéal, réel...). Pour répondre à un critère de simplicité des calculs, il est souvent pratiqué d'assimiler un petit élément de volume du contacteur à un réacteur parfaitement agité et l'équation générale de bilan en phase aqueuse s'écrit : (unité : moles/s)

ozone à la sortie = ozone à l'entrée + ozone transféré – ozone consommé

Pour résoudre ce bilan, il est donc nécessaire de calculer la quantité d'ozone consommé. Cette consommation dépend des réactions directes avec les matières organiques et minérales oxydables ainsi que de l'auto-décomposition de l'oxydant qui est une réaction en chaîne, initiée par les ions hydroxyles OH^- , autocatalysée par les radicaux hydroxyles OH° formés et limitée par les inhibiteurs de radicaux libres comme les carbonates et les bicarbonates (TOMIYASU *et al.*, 1985 ; STAHELIN et HOIGNE, 1982 ; GORDON, 1987 ; DORE, 1989).

La cinétique de cette décomposition de l'ozone a fait l'objet de nombreuses publications. Pour des conditions expérimentales de pH, de température et de milieu différentes, l'ordre de la réaction varie entre 1 et 2 selon les auteurs. Dans un tableau récapitulatif, SENS *et al.* (1982) rapportent les mesures de ALDER (1950), CZAPSKI *et al.* (1968), FORNI *et al.* (1982), HEWES (1969), KILPATRICK *et al.* (1956), ROTH et SULLIVAN (1983), ROTHMUD et BURGSTALLER (1913), STUMM (1959).

Vis-à-vis des composés organiques, les réactions sont généralement d'ordre 1 par rapport à l'oxydant et d'ordre 1 par rapport au soluté. Les constantes cinétiques dépendent beaucoup de la structure du composé (DORE, 1989 ; LANGLAIS *et al.*, 1991).

Dans un modèle, il est inconcevable de prendre en compte tous les composés présents dans l'eau à traiter et il est nécessaire d'utiliser une équation globale, s'appuyant sur des paramètres simples à mesurer.

Pour cela, une première approche a été réalisée par YURTERI et GUROL (1988) qui, en utilisant la méthode de l'état stationnaire, proposent en l'absence de composés organiques l'expression suivante :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 3k_1[OH^-][O_3] + \frac{4k_1k_8[OH^-]}{\sum k_{IDS,i}[S_{S,i}]}[O_3]^2 \quad (1)$$

Selon les conditions de pH et de concentration en inhibiteurs de radicaux libres $[S_{S,i}]$, la cinétique peut avoir un ordre compris entre 1 et 2. SENS *et al.*

(1990) montrent également qu'en l'absence de matières organiques, seul le couple « carbonates + bicarbonates » entre dans le calcul de $S_{S,i}$, car aux teneurs habituellement rencontrées dans les eaux à potabiliser, le rôle des nitrates, sulfates, borates, silicates et phosphates est négligeable.

En allant plus loin dans leur démarche, en travaillant sur des eaux synthétiques où le COT est obtenu par ajout d'acide humique commercial, YURTERI et GUROL (1988) proposent une équation générale prenant en compte 3 paramètres principaux : le pH, le COT et l'alcalinité :

$$\bullet \frac{d[O_3]}{dt} = -w[O_3] \quad (II)$$

$$\text{avec : } \log_{10} w = -3,98 + 0,66 \text{ pH} + 0,61 \log_{10} \text{COT} - 0,42 \log_{10} \frac{\text{alcalinité}}{10}$$

Cette équation constitue une première approche très intéressante de la prédiction du taux spécifique de consommation de l'ozone w .

Pour conforter et pour compléter cette démarche, le travail présenté ici se fonde sur une approche théorique plus systématique de la matière organique. Elle utilise deux paramètres pour la caractérisation de cette matière organique (le COT et l'absorbance UV à 254 nm) et est réalisée expérimentalement sur des eaux réelles issues de différentes filières d'eau d'alimentation.

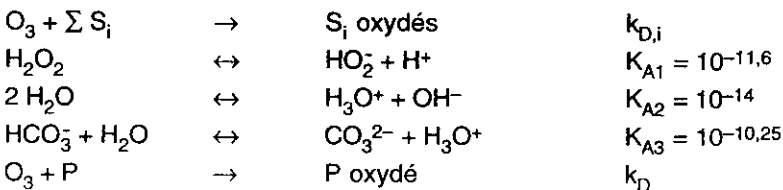
2 - APPROCHE THÉORIQUE DE LA CONSOMMATION DE L'OZONE

2.1 Les réactions de l'ozone dans l'eau

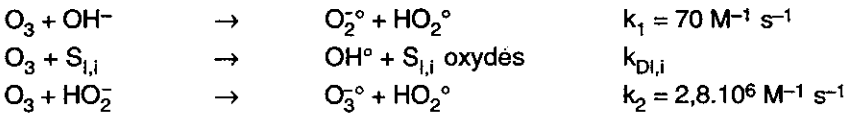
Les éléments de l'eau pris en compte sont le pH (initiateurs OH^-) ; le T A C (essentiellement les bicarbonates) ; S_i (substances qui réagissent directement avec l'ozone) ; $S_{i,i}$ (substances qui peuvent initier la réaction radicalaire) ; $S_{p,i}$ (substances qui peuvent promouvoir la réaction radicalaire) ; $S_{S,i}$ (substances qui peuvent inhiber la réaction radicalaire) ; P (micropolluant à éliminer) ; H_2O_2 (eau oxygénée qui peut être ajoutée ou formée dans les réactions d'oxydation).

Les réactions se divisent en 4 groupes :

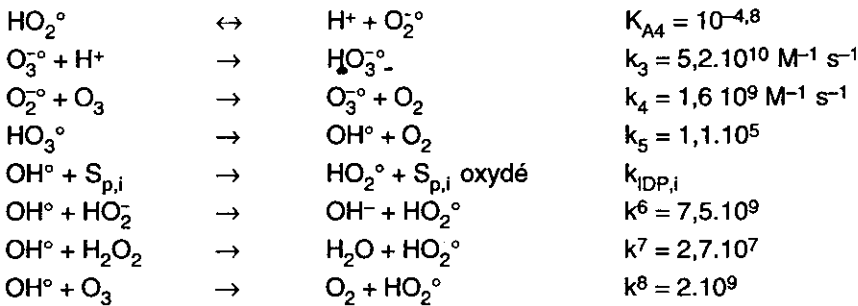
2.1.1 Les réactions qui ne font pas intervenir des radicaux libres



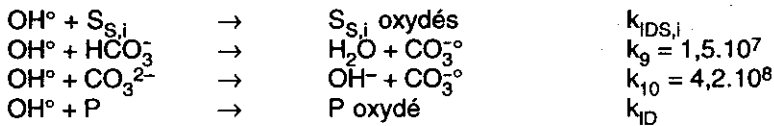
2.1.2 Les réactions d'initiation de la réaction radicalaire



2.1.3 Les réactions de promotion de la réaction radicalaire



2.1.4 Les réactions d'inhibition de la réaction radicalaire



Les réactions qui font intervenir 2 espèces radicalaires comme $\text{OH}^{\circ} + \text{OH}^{\circ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ne sont pas retenues car leur influence sera négligeable par rapport aux autres réactions compte tenu des concentrations très faibles en radicaux.

L'ozone est donc consommé par les composés organiques oxydables contenus dans l'eau Si, $\text{S}_{i,i}$, P, les espèces anioniques OH^- , HO_2^- et les espèces radicalaires O_2° et OH° .

Appliquée aux équations précédentes, la théorie de l'état stationnaire permet d'obtenir les expressions de $[\text{HO}_3^{\circ}]$, $[\text{O}_3^{\circ}]$, $[\text{O}_2^{\circ}]$ et d'arriver à une expression de OH° .

Compte tenu des pH des eaux naturelles et des équations d'équilibre, pour ne garder qu'une expression simple, les approximations suivantes justifiées sont effectuées :

$$[\text{HCO}_3^-] \# [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2] \# [\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-]$$

$$\text{d'où } [\text{OH}^{\circ}] = \frac{[\text{O}_3] \{ 2k_1 \cdot 10^{\text{pH}-14} + 2k_2 \cdot 10^{\text{pH}-11,6} [\text{H}_2\text{O}_2] + \sum k_{\text{DI},i} [\text{S}_{i,i}] \}}{k_{\text{ID}} [\text{P}] + [\text{HCO}_3^-] (k_9 + k_{10} \cdot 10^{\text{pH}-10,25}) + \sum k_{\text{IDS},i} [\text{S}_{s,i}]} \quad (\text{III})$$

En partant des mêmes équations de départ, l'équation de consommation de l'ozone s'écrit :

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[O_3]}{dt} = & \{k_D[P] + \sum k_{D,i}[Si] + \sum k_{D,i}[S_{i,j}] + 3k_1 10^{pH-14} \\
 & + k_2 10^{pH-11.6} H_2O_2\} [O_3] + [OH^\circ] \{k_8 [O_3] \\
 & + [H_2O_2] (k_6 10^{pH-11.6} + k_7) + \sum k_{IDP,i} [S_{P,i}]\}
 \end{aligned}
 \tag{IV}$$

3 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Principe de l'expérience

En travaillant sur un réacteur discontinu parfaitement agité, nous avons mesuré les vitesses de disparition de l'ozone dans les eaux naturelles avec comme paramètres de la réaction le pH, l'alcalinité, le carbone organique total et l'absorbance à 254 nm. L'exploitation statistique des résultats obtenus permet de dégager une relation générale de la consommation de l'oxydant.

3.2 Le pilote expérimental

Le montage utilisé est schématisé par la figure 1. Il est constitué d'un réacteur de 0,75 litre agité à la fois par une pale en son milieu et par un barreau magnétique au fond. Un échantillon prélevé au cœur du réacteur est mis en contact dans une bobine de mélange avec une solution d'acide indigo sulfonique (Norme I.O.A., 1989 ; BADER et HOIGNE, 1981). Le passage du mélange dans la cuve à circulation d'un spectrophotomètre réglé à 600 nm et relié à un enregistreur, permet de connaître à tout moment la concentration en ozone dans le réacteur. Les distances et le temps de transit entre le réacteur et la mesure sont réduits au minimum et les liaisons sont assurées par du tube Teflon 1/16" et par des raccords en verre. Les expériences n'ont pas été thermostatées mais la plage des températures de travail a une amplitude réduite ($20^\circ C \pm 2$)

3.3 Le protocole expérimental

Pour la majorité des cas, à environ 0,6 litre d'eau naturelle, on ajoute rapidement environ 0,15 l d'eau bidistillée et déjà ozonée pendant au moins 1 heure. Ceci permet d'éliminer la consommation due à l'eau bidistillée et de faire varier les concentrations initiales en oxydant en modifiant la concentration de l'ozone dans l'oxygène.

La mesure des paramètres initiaux (pH, COT, absorbance à 254 nm (cuve de 5 cm) et alcalinité) est faite sur le mélange eau naturelle-eau bidistillée non ozonée dans des proportions à peu près identiques. Une mesure réalisée sur l'échantillon d'eau bidistillée ozonée permet de connaître la concentration de l'ozone dans l'eau ajoutée et d'approcher au temps zéro la quantité d'ozone introduite.

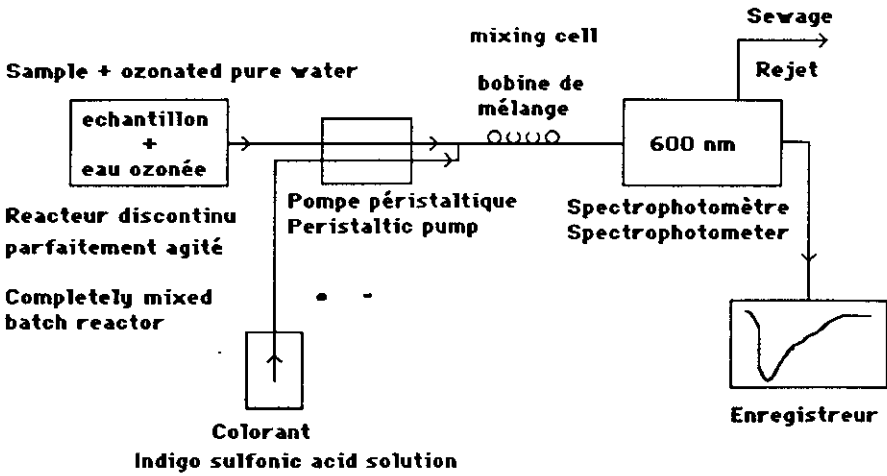


Figure 1 Schéma du montage expérimental.
Experimental scheme.

Dans nos expériences, on a privilégié le facteur « temps » de façon à obtenir des mesures le plus rapidement possible après le mélange de l'eau ozonée avec l'échantillon. Ceci s'est fait au détriment de la précision sur les volumes mis en jeu. De plus, au départ de l'expérience, le réacteur est complètement rempli de façon à ce que le dégazage de l'ozone dans le volume résiduel au-dessus du liquide soit le plus petit possible et ne vienne pas perturber les mesures. Ce choix est justifié par le fait que les points expérimentaux les plus significatifs sont ceux proches du temps $t = \text{début de l'expérience}$.

3.4 Les eaux naturelles utilisées

Nous avons utilisé les eaux naturelles provenant de différentes filières de traitement de la région de Rennes (Rennes IV, Bruz, Cesson-Sévigné, réservoir des Galets), de la région parisienne (Mery/Oise) et d'Amiens.

Dans le cas des eaux filtrées de Rennes IV, une variation du pH et/ou de l'alcalinité est obtenue par l'ajout d'HCl 0,1 N, de NaOH 0,1 N et d'une solution de bicarbonate de sodium.

Le COT est mesuré à l'aide d'un appareil « Dohrmann Carbon Analyser » après acidification de l'échantillon à $\text{pH} = 2$ et stripping du CO_2 issu des carbonates et des bicarbonates.

La densité optique à 254 nm est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV – visible Philips muni d'une cuve de 5 cm.

L'alcalinité est mesurée selon la norme française NF T90-036.

4 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

4.1 Résultats

En partant de l'hypothèse que la cinétique est d'ordre 1 par rapport à l'ozone, la consommation d'oxydant s'écrit : $\frac{d[O_3]}{dt} = -w[O_3]$ w étant le taux de consommation spécifique de l'ozone. Si cette hypothèse est exacte, pour chacune des 56 expériences réalisées, la représentation de $-\ln \frac{[O_3]}{[O_3]_{t=0}}$ en fonction du temps doit donner une droite dont la pente a la valeur w .

La figure 2 montre un exemple des tracés expérimentaux obtenus en prenant comme origine soit le minimum de la densité optique à 600 nm qui correspond à la concentration maximale en oxydant mesurée, soit la valeur calculée en prenant comme référence la concentration de l'ozone dans l'eau distillée.

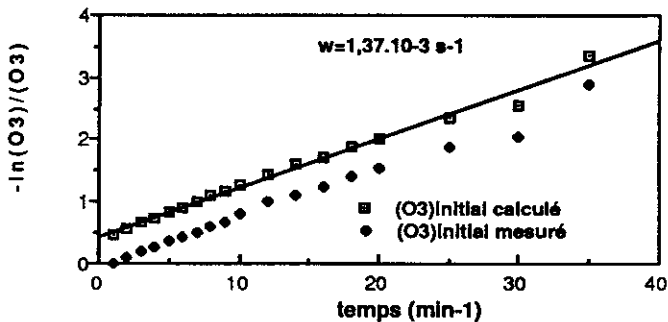


Figure 2 Détermination de w selon les deux origines (expérience 7 Q).
Ozone consumption according to starting point (7 Q experiment).

En effet, le minimum mesuré ne correspond pas au point de départ réel de l'expérience, mais à une concentration homogène maximale obtenue environ 60 secondes après l'introduction de l'eau ozonée. Pour éliminer toute spéculation due à cette imprécision, la figure 2 montre que l'exploitation de la valeur calculée ne change pas la pente de la droite d'où est tiré « w ».

Les paramètres expérimentaux ainsi que les valeurs mesurées et calculées du taux de consommation spécifique d'ozone w sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 Résultats expérimentaux.

Table 1 Experimental results.

Expérience	(O3) mg/l	Wexp. 10-3 s-1	log Wexp	pH	DD (254nm)	COT mg/l	slc mg CaCO3/l	log(Wcalc.)	log(Wcalc.) Yurteri
EAU BRUTE DE RENNES IV									
1A	1,14	11,5	-1,939	7,4	0,34	5,43	52	-2,505	-2,038
2A	1,75	6,66	-2,176	7,5	0,304	5,46	54	-2,444	-2,051
3A	1,25	20	-1,699	7,6	0,378	4,97	60	-2,422	-2,009
4A	1,18	15,2	-1,818	7,7	0,384	5,8	56	-2,303	-1,901
5A	1,64	7,17	-2,144	7,66	0,29	3,96	66	-2,460	-2,195
6A	1,14	15,9	-1,799	7,67	0,37	4,76	59	-2,385	-2,018
7A	2,46	6,53	-2,185	7,05	0,31	4,51	58	-2,805	-2,248
8A	2,6	6,55	-2,184	7,19	0,304	4,65	58	-2,704	-2,206
9A	1,3	14,9	-1,829	7,56	0,432	5,84	56	-2,369	-1,885
10A	2,02	6,13	-2,212	7,49	0,28	4,25	56	-2,524	-2,201
11A	1,54	14,2	-1,848	7,61	0,35	4,29	58	-2,449	-2,098
12A	1,27	2,99	-2,524	7,66	0,293	3,47	50	-2,445	-2,231
13A	1,48	12,05	-1,919	7,34	0,251	4,95	58	-2,589	-2,204
14A	1,3	3,57	-2,447	7,34	0,263	5,47	56	-2,556	-2,139
EAU DECANTEE DE RENNES IV									
1B	1,65	1,37	-2,863	7,58	0,159	3,37	42	-2,473	-2,448
EAU OZONEE DE RENNES IV									
1C	1,72	2,08	-2,682	7,69	0,064	2,82	53	-2,490	-2,821
2C	0,93	2,67	-2,573	7,48	0,101	3,31	37	-2,521	-2,618
EAU REFOULEE DE RENNES IV									
1D	1,91	0,9	-3,046	7,71	0,07	3,37	44	-2,396	-2,688
EAU DU RESEAU DE RENNES IV									
1E	1,58	1,42	-2,848	7,76	0,152	2,72	39	-2,398	-2,514
EAU FILTREE DE LA VILLE D'AMIENS									
1F	2,04	0,29	-3,538	7,69	0,057	2,32	252	-2,827	-3,079
EAU FILTREE DE LA VILLE DE CESSON SEVIGNE									
1G	1,9	0,89	-3,051	7,57	0,085	3,02	44	-2,518	-2,710
EAU DECANTEE DE LA VILLE DE MERY SUR OISE									
1H	1,22	2,82	-2,55	8,15	0,171	2,57	199	-2,453	-2,543
1K	1,48	3,08	-2,511	8,12	0,281	3,32	240	-2,439	-2,284
EAU FILTREE SABLE DE LA VILLE DE MERY SUR OISE									
1I	0,96	5,65	-2,248	8,08	0,178	2,4	209	-2,528	-2,583
1L	2,07	1,79	-2,747	7,82	0,123	5,34	192	-2,470	-2,384
EAU FILTREE CHARBON ACTIF DE LA VILLE DE MERY SUR OISE									
1J	1,19	0,93	-3,031	8,1	0,087	2,02	202	-2,552	-2,890
1T	2,06	1,06	-2,975	7,31	0,132	1,56	245	-3,177	-3,081
EAU STOCKEE DE LA VILLE DE MERY SUR OISE									
1M	2,08	1,44	-2,842	8,22	0,158	2,83	222	-2,401	-2,516
EAU OZONEE DU RESERVOIR DES GALETS (RENNES)									
1N	0,91	3,33	-2,481	8,3	0,2	2,27	60	-2,168	-2,416
EAU AVANT OZONATION DU RESERVOIR DES GALETS (RENNES)									
1O	0,54	2,22	-2,654	7,47	0,18	3,01	70	-2,669	-2,529
EAU FILTREE SABLE DE LA VILLE DE BRUZ									
1P	0,85	1,48	-2,83	8,3	0,035	1,09	267	-2,635	-3,451
EAU FILTREE SABLE DE LA VILLE DE RENNES									
1Q	1,37	4,52	-2,344	7,79	0,12	3,53	38	-2,304	-2,460
2Q	1,02	7,95	-2,225	7,51	0,14	3,87	37	-2,460	-2,431
3Q	1	1,51	-2,819	8,66	0,13	3,08	34	-3,066	-2,759
4Q	1,33	1,26	-2,9	6,38	0,118	2,6	31	-3,279	-2,930
5Q	0,7	4,72	-2,325	7,61	0,119	2,96	35	-2,455	-2,581
6Q	0,54	5,88	-2,23	7,6	0,128	3,22	34	-2,434	-2,518
7Q	1,51	1,37	-2,883	7,52	0,078	2,74	31	-2,512	-2,767
8Q	1,78	3,1	-2,509	7,56	0,084	2,45	33	-2,527	-2,754
9Q	2,15	3,96	-2,402	7,65	0,081	2,93	35	-2,431	-2,702
1R	1,46	2,66	-2,575	7,1	0,106	3,66	50	-2,800	-2,671
2R	1,58	2,83	-2,548	7,54	0,05	3,82	84	-2,593	-2,833
3R	1,35	3,94	-2,405	7,69	0,126	2,98	84	-2,560	-2,613
4R	1,57	2,67	-2,573	8,04	0,066	3,2	160	-2,427	-2,759
5R	1,36	2,41	-2,617	7,96	0,107	3,33	235	-2,540	-2,634
6R	2,93	2,78	-2,556	8,13	0,131	3,14	331	-2,506	-2,583
7R	0,71	0,26	-2,033	8,7	0,128	4,21	109	-1,849	-2,224
8R	1,07	2,23	-2,651	8,52	0,079	2,95	403	-2,301	-2,700
9R	0,74	4,09	-2,388	8,21	0,15	3,54	203	-2,332	-2,423
10R	-	2,15	-2,666	8,4	0,143	3,35	356	-2,324	-2,465
11R	-	6,54	-2,182	8,52	0,169	2,93	167	-2,142	-2,382
12R	-	2,19	-2,658	6,63	0,167	3,81	78	-3,181	-2,654
13R	1,13	1,11	-2,954	6,98	0,11	3,3	25	-2,780	-2,679
14R	-	1,7	-2,77	6,89	0,117	3,26	140	-3,157	-2,828
15R	-	3,41	-2,468	8,79	0,156	5,9	374	-3,245	-2,562
1S	1,62	1,14	-2,943	7,28	0,111	2,47	35	-2,720	-2,768

4.2 Discussion des résultats

4.2.1 Simplification de l'équation de consommation de l'ozone

Il est possible de simplifier l'équation IV en analysant les conditions expérimentales :

- il n'y a pas d'eau oxygénée dans la manipulation. Même s'il y en a eu de formée, la quantité sera relativement faible et il y aura des réaction avec les espèces oxydantes. La concentration dans le réacteur pourra être négligée,
- les résultats des expériences montrent que les cinétiques expérimentales sont du 1^{er} ordre par rapport à l'ozone. Les termes en $[O_3]^2$ seront donc négligés,
- aucun micropolluant particulier n'a été ajouté ou mesuré et de ce fait, le terme $k_D [P]$ ne sera pas pris en compte.

L'équation simplifiée est donc en explicitant OH° :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = [O_3] \left\{ \sum k_{D,i} [Si] \sum k_{D,i} [S_{i,j}] + 3k_1 10^{pH-14} + \left[\frac{2k_1 (k_1 10^{pH-14} + \sum k_{D,i} [S_{i,j}]) (\sum k_{IDP,i} [S_{P,i}])}{[HCO_3^-] (k_9 + k_{10} 10^{pH-10,25}) + \sum k_{IDS,i} [S_{S,i}]} \right] \right\} \quad (V)$$

En faisant l'analyse les différents termes de cette équation, d'autres simplifications peuvent être obtenues :

- l'action directe de l'ozone étant spécifique et les constantes $k_{D,i}$ étant généralement peu élevées (DORE, 1989 ; LANGLAIS *et al.*, 1991), les termes $\sum k_{D,i} [Si]$ et $\sum k_{D,i} [S_{i,j}]$ sont négligeables devant les valeurs de w qui sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} ,
- la valeur de k_1 étant faible ($70 M^{-1} s^{-1}$) et le pH des eaux naturelles proche de la neutralité, le terme $2 k_1 10^{pH-14}$ vaut environ 10^{-5} et à $pH \approx 7$, il est donc négligeable devant w . En revanche, pour des pH proches de 9 (très rares avec des eaux naturelles), le terme $2 k_1 10^{pH-14}$ prend des valeurs de l'ordre de 10^{-3} . Dans cette zone, le pH aura une importance et il faudra en tenir compte.

- Si on considère bicarbonates, pour des teneurs comprises entre 30 et 500 mg/l de $CaCO_3$, la valeur du terme $[HCO_3^-] (k_9 + k_{10} 10^{pH-10,25})$ oscille entre $5 \cdot 10^2$ et 10^5 avec des valeurs moyennes autour de 10^4 . Les concentrations en composés organiques $[S_{S,i}]$ étant *a priori* beaucoup plus faibles que les concentrations en bicarbonates, il est possible de négliger les autres inhibiteurs par rapport à $[HCO_3^-]$.

- Même pour pH élevés, l'expression $k_1 10^{pH-14} / [HCO_3^-] (k_9 + k_{10} 10^{pH-10,25})$ varie entre 10^{-5} et 10^{-7} et peut se négliger devant w .

- Il nous reste donc :

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{[O_3] (\sum k_{D,i} [S_{i,j}]) (\sum k_{IDP,i} [S_{P,i}])}{[HCO_3^-] (k_9 + k_{10} 10^{pH-10,25})} \quad (VI)$$

L'espèce $[S_{P,i}]$ promoteur de la réaction radicalaire réagit avec les radicaux de manière non sélective. Un moyen d'atteindre sa valeur est de dire qu'elle

est proportionnelle à une fraction du COT qui représente l'ensemble de la matière organique $[S_{p,i}] = f_1 [\text{COT}]$.

L'espèce $[S_{i,i}]$ constitue les initiateurs de la réaction radicalaire par action directe de l'ozone. Les espèces qui constituent l'essentiel de la matière organique des eaux à potabiliser sont les acides humiques et fulviques. Dans leur structure, les sites réactifs à l'ozone par action directe sont les groupes aromatiques qui pourront être pris en compte par l'intermédiaire de l'absorbance à 254 nm, $[S_{i,i}] = f [\text{aromatiques}] = f_2 [\text{Absorbance à 254 nm}]$.

De plus, il a été montré par HOIGNE *et al.* (1983 a et b) que la vitesse d'attaque directe de l'ozone sur les composés aromatiques augmentait avec la concentration en $[\text{OH}^-]$. Pour les phénols, ils donnent les valeurs $k = 1,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les composés non dissociés et $k = 1,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour les phénolates.

Si on essaye de la relier aux paramètres physico-chimiques de l'eau, on aura donc pour w l'expression :

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{f_1 f_2 [\text{H}_3\text{O}^+] (\sum k_{D,i} [\text{Aromatiques}]) (\sum k_{IP,i} [\text{COT}])}{[\text{HCO}_3^-] (k_9 + k_{10} 10^{\text{pH}-10,25})} [\text{O}_3] = w [\text{O}_3] \quad (\text{VII})$$

En passant à la forme logarithmique, on devrait obtenir une expression de la forme :

$$\log_{10} w = a_0 + \text{pH} + \log_{10} \text{absorbance} + \log_{10} \text{COT} - \log_{10} \text{alcalinité} \quad (\text{VIII})$$

Comme il est assez illusoire de trouver une équation avec un bon coefficient de corrélation qui soit compatible avec cette première expression, pour relier les valeurs des paramètres physico-chimiques de l'eau aux valeurs expérimentales de w , l'équation plus générale suivante est prise en compte :

$$\log_{10} w = a_0 + a_1 \text{pH} + a_2 \log_{10} \text{absorbance} + a_3 \log_{10} \text{COT} - a_4 \log_{10} \text{alcalinité} \quad (\text{IX})$$

4.2.2 Etude statistique des résultats expérimentaux

Pour obtenir les coefficients (a_0 à a_4) de l'équation précédente, un programme d'analyse multiparamétrique disponible au centre de calcul de l'université de Rennes est utilisé.

Les valeurs du pH, du COT (mg.l^{-1}), de l'absorbance à 254 nm et de l'alcalinité (mg.l^{-1} de CaCO_3) sont celles mesurées avant l'expérience. L'ensemble de toutes ces valeurs se trouve dans le tableau 1.

Après calculs, l'expression obtenue est :

$$\log_{10} w = -3,93 + 0,24 \text{pH} + 0,75 \log_{10} \text{abs à 254 nm} + 1,08 \log_{10} \text{COT} - 0,19 \log_{10} \text{alcalinité} \quad (\text{X})$$

Le coefficient de corrélation est de 0,82 et l'erreur standard est de 0,22.

La visualisation de l'accord entre $\log w$ mesuré et calculé est donnée par la figure 3.

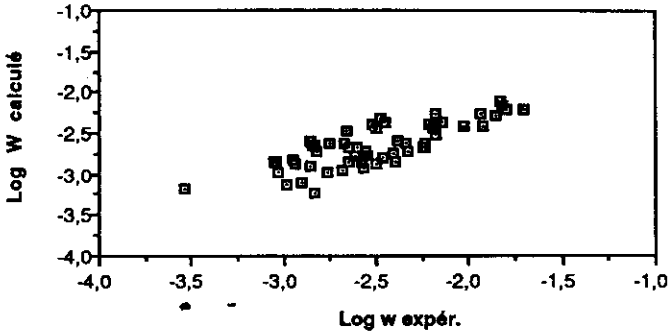


Figure 3 Visualisation entre logw mesuré et logw calculé.

Comparison of the predicted with the experimental measurements of log w.

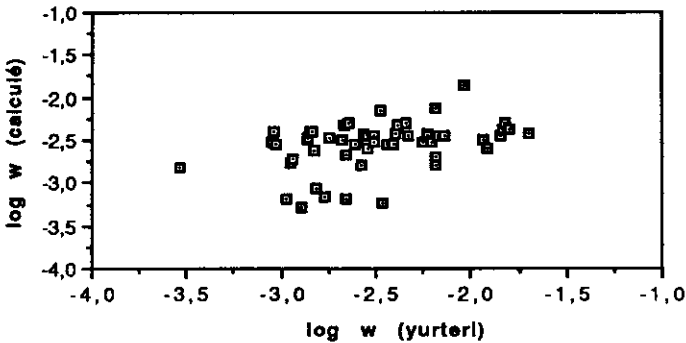


Figure 4 Comparaison entre les deux formules semi empiriques.

Comparison between the two semi-empirical formulas.

En comparant les coefficients a_1 à a_4 obtenus aux coefficients unités théoriques de l'équation VIII, il est possible de faire les remarques suivantes :

- le coefficient $a_1 = 0,24$ pour le pH peut trouver son explication dans le fait que le terme pH entre en fait implicitement dans chacun des autres paramètres (constantes de vitesse, ionisation des différentes espèces organiques avec des pK différents...),

- les coefficients a_2 et a_3 qui caractérisent la matière organique $S_{p,i}$ et $S_{i,i}$ ont des valeurs acceptables vis-à-vis de l'unité et vérifient en quelque sorte les hypothèses faites. En particulier, le coefficient obtenu pour le COT (1,08) est d'un point de vue théorique beaucoup plus satisfaisant que celui obtenu par YURTERI et GUROL (0,61),

- le coefficient $a_4 = 0,19$ qui caractérise l'alcalinité ne correspond pas du tout (comme dans le travail de YURTERI et GUROL où $a_4 = 0,42$), à l'approche théorique. Ce résultat n'a pas pour le moment d'explication rationnelle.

Enfin, si nous comparons cette équation à celle obtenue par YURTERI et GUROL, nous pouvons constater que l'erreur est du même ordre de grandeur et

que le coefficient de corrélation obtenu sur seulement 56 valeurs contre 96 est satisfaisant car généralement, ce coefficient augmente avec le nombre de mesures. Enfin, si nous représentons nos valeurs de w vis-à-vis de celles obtenues par YURTERI et GUROL (fig. 4), une bonne concordance entre les deux formules semi-empiriques est observée. Les mesures étant réalisées dans des conditions différentes (eaux synthétiques et naturelles), avec une approche théorique différente, cela conforte la possibilité d'utiliser ces relations pour simuler les consommations d'oxydants dans les réacteurs d'ozonation.

CONCLUSION

Le travail effectué nous permet donc d'obtenir une équation semi-empirique donnant le taux de consommation spécifique de l'ozone en fonction des paramètres physico-chimiques de l'eau à traiter. Cette équation ne comporte que des termes facilement mesurables sur une station. Le travail complète l'approche faite par YURTERI et GUROL en confirmant, tout d'abord, sur des eaux naturelles, qu'il est possible de prévoir avec une assez bonne précision la décomposition de l'ozone dans l'eau. Ensuite, bien que l'approche théorique proposée ici semble plus rationnelle par l'introduction de deux mesures globales (COT et Abs UV à 254 nm) représentatives des deux fractions différentes de la matière organique ($S_{I,i}$ et $S_{P,i}$), il est tout à fait possible d'utiliser l'une ou l'autre des deux expressions pour le calcul de w . Ces équations permettent ensuite d'établir des bilans sur l'oxydant dans n'importe quel élément de volume d'un réacteur d'ozonation en faisant l'hypothèse que les paramètres ne varient pratiquement pas au cours du traitement, ce qui est démontré pour le COT, le pH et l'alcalinité. Un exemple de leur utilisation pratique va être développé dans la partie II.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALDER M., 1950. The kinetics and mechanism of hydroxyde ion catalysed ozone decomposition in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 184.
- BADER H., HOIGNE J., 1981. Détermination of ozone in water by the indigo method. *Wat. Res.*, 15 (4), 449.
- CZAPSKI G., SAMUNI A., YELLIN R., 1968. The disappearance of ozone in alkaline solutions. *Israel J. Chim.*, 6, 969.
- DORE M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Tech. & Doc, Lavoisier, Paris.
- FORNI L., BANNEMANN D., HART E., 1982. Mechanism of the hydroxide ion, initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 86, 255.
- GORDON G., 1987. The very slow decomposition of aqueous ozone in highly basic

- solutions. *Proc. 8th Ozone World Congress, IOA, Zürich, Switzerland.*
- HEWES C., 1969. Ozone decomposition in water solutions. MS Thesis, Texas, A et M University.
- HOIGNE J., BADER H., 1983. Rate constant of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-a) Part I, non dissociating organic compounds ; b) Part II, dissociating organic compounds. *Wat. Res.* 17,173.
- KILPATRICK M., HERRICH C., KILPATRICK M., 1956. The decomposition of ozone in a aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1784.
- LANGLAIS B., RECKOW D., BRINK D., 1991. Ozone in water treatment - Application and Engineering, Lewis Publishers.
- NORME I.O.A., 1989. Méthode colorimétrique pour la détermination de l'ozone résiduel dans l'eau - Norme I.O.A. n° 004/89 - BRUXELLES).
- ROTH J., SULLIVAN D., 1983. Kinetics of ozone decomposition in water. *Ozone Sci. Eng.*, 5, 1, 37.
- ROTHMUD V., BURGSTALLER R.A., 1913. Decomposition of ozone in aqueous solutions. *J. Chem.*, 34, 665.
- SENS M., LE SAUZE N., LAPLANCHE A., LANGLAIS B., 1990. Effets des anions minéraux sur la décomposition de l'ozone dans l'eau. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, 325-341.
- STAEHELIN, HOIGNE J., 1982. Decomposition of ozone in water rate of Initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxyde. *Env. Sci. Technol.*, 16 (10), 676. .
- STUMM W., 1959. Der Zerfall von ozon in Wassringer losung. *Helv. Chemica Acta*, 37, 337.
- TOMIYASU H., FUKUTOMI H., GORDON G., 1985. Kinetics and mechanisms of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 24, 2962.
- YURTERI C., GUROL N.D., 1988. Ozone consumption in natural water ; effects of background organic matter, pH and carbonates species. *Ozone Sci. Eng.*, 10, 277-290.