

Oxydation humide des polluants organiques par l'oxygène moléculaire activée par le couple H_2O_2/Fe^{2+} : optimisation des paramètres opératoires

Wet air oxidation of organic pollutants using molecular oxygen: determination of the operating parameters for the optimum promoting effect of hydrogen peroxide and ferrous salts

M. CHAKCHOUK¹, E. PUECH-COSTES², J.N. FOUSSARD¹
H. DEBELLEFONTAINE^{1*}

Reçu le 12 avril 1994, accepté le 2 septembre 1994**.

SUMMARY

Wet air oxidation (WAO) is a liquid phase oxidation process using molecular oxygen at high temperature (250-300°C) and high pressure (50-150 bar). It can help treating toxic organic aqueous wastes from chemical industries with efficiencies up to 98% after 1 hour. The process can also help treating sludges from domestic sewage treatment facilities. It is usually very cost effective because of the very high operating pressure.

This paper deals with the promoted wet air oxidation of acetic acid, model compound for refractory wastes, and succinic acid, model for readily oxidized wastes. The study was conducted in order to determine the promoting effect when adding small dosages of hydrogen peroxide (with iron salts) during oxidation by molecular oxygen. It was previously shown that the initiating step is very temperature dependent (Reaction I) and limits the overall oxidation process. The addition of small amounts of H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton's reagent) can promote the formation of very reactive OH^\bullet radicals able to develop R^\bullet radicals (Reaction IV), even at a low temperature. Then, the oxidation (Reactions VI and VII) continues using molecular oxygen, but the peroxide should be added continuously during a batch test in order to maintain the initiating step.

An optimal design methodology was used in order to assess the dependency of the oxidation efficiency on the various parameters and mainly on the promoters. At first, a Plackett and Burman design of experiments (PE1) was used to screen the most important variables among those likely to have an effect. The design of experiments, the conditions of the runs and the results (tables 1 to 3) allowed the

1. Laboratoire d'Ingénierie du Traitement et de l'Épuration des Eaux, Département de Génie des Procédés Industriels, INSA, Complexe Scientifique de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex (France).
2. Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique Université Paul Sabatier, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex (France).

* Correspondance.

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

determination of a new experimental domain and the selection of the four most important variables for the further design of experiments. At the same time, the effect of an addition of phenol (able to reduce iron to the ferrous species, more efficient) was considered. For succinic acid oxidation, a central composite optimal design (PE2) was used (tables 4 and 5). The results allowed us to establish a predictive model (Relationship IX, table 6 and figure 2) and typical results are presented in figures 3 and 4. Approximately 50% oxidation efficiencies could be obtained at 200°C; without peroxide addition, only 5% efficiency is obtained under similar conditions. Moreover, it was observed that the optimum temperature is around 205°C and that phenol is not compatible with peroxide as a promotor. A third optimal design (PE3) was used to predict the efficiency of the method for the treatment of acetic acid, a model for a refractory waste. It is composed only of a fractional factorial design (table 7 and 8) and the bias corresponds to the main quadratic effect of temperature (Relationship XIII and table 10). The optimum temperature is also 205°C and greater than 20% oxidation efficiencies are obtained; at such a temperature, acetic acid cannot be oxidized with the conventional process.

The results obtained for the two model compounds validate this oxidation technique. The addition of about 10 ppm of ferrous iron and of less than 20% of the stoichiometric amount in hydrogen peroxide can turn a high pressure WAO process into a medium pressure one.

Key-words : wet air oxidation, hydrogen peroxide, promoting effect, optimal design methodology, organic aqueous wastes.

RÉSUMÉ

L'oxydation humide par l'oxygène moléculaire (procédé WAO) activée par le couple (H_2O_2/Fe^{2+}) a été mise en œuvre pour l'oxydation de la pollution organique aqueuse à travers deux composés modèles, l'acide succinique, normalement oxydable, et l'acide acétique, réputé réfractaire. L'influence des différents facteurs a été étudiée par la planification d'expériences. Après leur recensement, une étape préliminaire de criblage a été menée à bien en utilisant une matrice de Plackett et Burman. Seuls les paramètres les plus influents ont été gardés pour l'étape ultérieure d'établissement de modèles prévisionnels à partir d'une matrice composite centrée orthogonale. Les modèles établis ont été validés et ont permis de déterminer les conditions optimales de fonctionnement. L'effet de la température fait apparaître un optimum, à environ 200 °C, au-delà duquel la décomposition du peroxyde devient trop rapide. L'effet de la quantité de peroxyde d'hydrogène introduit est déterminant et l'ajout de moins de 20 % de la quantité stœchiométrique permet d'obtenir à 200 °C, avec environ 10 ppm de sels de fer, une efficacité de traitement d'environ 70 % pour un composé normalement oxydable. Dans des conditions analogues, le procédé conventionnel sans promoteur conduit à une efficacité inférieure à 5 %.

Mots clés : oxydation en voie humide, peroxyde d'hydrogène, effet promoteur, planification d'expériences, pollution organique aqueuse.

INTRODUCTION

L'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène moléculaire à température et pression élevées (250-320 °C et 50-150 bar) répond aux problèmes posés par les déchets organiques aqueux toxiques non traitables par les procédés

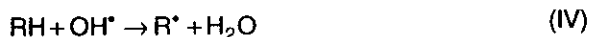
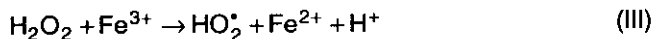
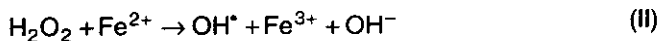
conventionnels. Connue sous le nom de « Wet Air Oxidation » ou procédé « Zimmermann » (ZIMMERMANN et DIDDAMS, 1960), cette technique conduit, à 320 °C, à des rendements d'oxydation atteignant 98 % pour un temps de séjour d'une heure (FOUSSARD, 1983). Elle consiste à favoriser le contact de l'oxygène avec la solution aqueuse, dans des conditions de température et de pression telles que les composés organiques soient convertis en dioxyde de carbone et eau. Le procédé est principalement appliqué à des effluents insuffisamment concentrés pour être incinérés dans des conditions économiques. Il s'agit le plus souvent des eaux mères provenant des procédés de fabrication chimique ou des boues obtenues lors de l'épuration biologique des eaux usées.

Bien qu'efficace et conduisant souvent à un bilan énergétique excédentaire (CHOU et VERHOFF, 1981), cette méthode est peu développée. La pression de fonctionnement suppose un investissement lourd et une technologie très stricte qui constituent un handicap économique. Aussi, de nombreux auteurs ont fait appel à la catalyse pour tenter d'abaisser les conditions de température et de pression. En phase hétérogène, l'utilisation de certains oxydes métalliques (INOUE *et al.*, 1986 ; IMAMURA *et al.*, 1987) constitue une voie prometteuse conduisant lors de l'oxydation de certains composés modèles à des résultats spectaculaires. En catalyse homogène, les sels de cuivre conduisent à de bons résultats (CIBA GEIGY, 1990 ; IMAMURA *et al.*, 1982). Toutefois, une étape supplémentaire de traitement est alors nécessaire pour éviter la pollution secondaire engendrée par certains complexes du cuivre restés en solution. CHOWDHURY et ROSS 1975, ont montré l'effet promoteur du peroxyde d'hydrogène associé à des sels de fer. Les travaux d'IMAMURA et OKUDA 1981, établissent que l'ajout de peroxyde d'hydrogène, additif non toxique, augmente l'efficacité du traitement par l'oxygène moléculaire ainsi que la vitesse d'oxydation. Ces raisons ont motivé l'étude des performances du couple (H_2O_2/Fe^{2+}) pour promouvoir l'oxydation radicalaire par l'oxygène. DEBELLEFONTAINE *et al.* 1992, ont mis en évidence sa capacité à transformer le procédé haute pression en un procédé moyenne pression (< 50 bar). L'introduction en continu de peroxyde d'hydrogène en faible quantité conduit, dans le cas du phénol à 160 °C, à une efficacité supérieure à celle obtenue à 220 °C lors de l'oxydation conventionnelle.

Cet article traite de l'étude de l'influence des paramètres opératoires lors de l'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène moléculaire des acides acétique et succinique, molécules modèles de pollutions organiques réfractaire et normalement oxydable. Les essais ont été conduits dans un réacteur batch et de faibles quantités de peroxyde d'hydrogène étaient introduites en continu, à débit constant, de façon à entretenir la propagation des espèces oxydantes. L'effet des divers paramètres susceptibles d'intervenir dans le procédé et leur contribution au rendement global de dépollution ont été étudiés par la méthodologie de la recherche expérimentale (MRE) en utilisant dans un premier temps une matrice de PLACKETT et BURMAN (PLACKETT et BURMAN, 1946). Les facteurs les plus influents retenus à la suite de cette étape préliminaire ont permis de restreindre le domaine expérimental et l'utilisation d'autres stratégies pour étudier ces facteurs a permis d'affiner les conditions optimales du procédé et d'étudier l'effet de paramètres supplémentaires.

CHIMIE DE LA RÉACTION

L'oxydation en phase liquide de composés organiques du type RH par l'oxygène moléculaire a lieu selon une réaction radicalaire en chaîne dans laquelle l'étape d'initiation, défavorable à basse température, est limitante. Cette étape de formation du radical R^{*} (Réaction I) par voie thermique est caractérisée par une énergie d'activation très importante (FOUSSARD, 1983). Le déclenchement de la réaction d'oxydation selon cette méthode nécessite donc des températures et des pressions partielles d'oxygène importantes qui sont à l'origine des contraintes du procédé WAO. La formation du radical R^{*}, étape clé pour initier la réaction d'oxydation (URI, 1961), peut être assurée, selon la réaction IV, par attaque électrophile sur un composé organique d'un radical hydroxyle OH^{*}, en raison de sa très grande affinité électronique. Dans une moindre mesure, le radical perhydroxyle HO₂^{*} conduit au même résultat (Réaction V). Ces radicaux sont facilement obtenus par décomposition, selon la réaction de FENTON (BISHOP *et al.*, 1968 ; FEUERSTEIN *et al.*, 1981), du peroxyde d'hydrogène en présence de sels de fer en milieu acide (Réactions II et III). L'insertion de l'oxygène se produit ensuite par couplage avec le radical R^{*}, selon une réaction très rapide (Réaction VI), jusqu'à la formation d'hydroperoxydes (URI, 1961). Ces hydroperoxydes se décomposent ensuite en alcools et en cétones, elles-mêmes facilement oxydées en acides carboxyliques et dioxyde de carbone (REICH et STIVALA, 1969 ; FOUSSARD *et al.*, 1980). Parmi les acides, l'acide acétique joue un rôle important en raison de sa stabilité. Seules des conditions de température sévères permettent son attaque, suivie d'une décomposition en dioxyde de carbone et méthanal, lui-même facilement dégradé. Afin d'assurer initiation et entretien de la réaction d'oxydation par l'oxygène moléculaire, il paraît judicieux de maintenir le peroxyde d'hydrogène en faible concentration dans le milieu et une injection continue permet l'établissement d'un état stationnaire pour cette concentration.



MÉTHODOLOGIE DE LA RECHERCHE EXPÉRIMENTALE

L'étude de tous les facteurs maîtrisables permet un fonctionnement optimal du procédé et l'utilisation de la planification d'expériences permet d'obtenir le maximum d'informations pour un investissement expérimental donné. Afin d'établir un modèle prévisionnel, chacun des facteurs U_i doit être étudié au moins à trois niveaux à l'intérieur du domaine expérimental. Chaque facteur a sa propre unité et son propre domaine de variation ; on fait donc correspondre à chacun une variable X_i codée adimensionnelle, ce qui rend les influences directement comparables. Le passage de U_i à X_i s'effectue par la Relation (VIII) où $U_i(0)$ est la valeur de la variable naturelle au centre du domaine. À $U_i(-)$ et $U_i(+)$ correspondent les valeurs de X_i respectivement égales à (-1) et $(+1)$, notées $(-)$ et $(+)$ par convention.

$$U_i = U_i(0) + X_i \cdot \frac{U_i(+)-U_i(-)}{2} \quad (\text{VIII})$$

En méthodologie de la recherche expérimentale, les modèles postulés sont des polynômes de degré un ou deux, sauf exception. Habituellement, on postule d'abord un modèle de degré un avec interactions du premier ordre, dit synergique, selon la Relation IX avec $b_{ii} = 0 \forall i$. La stratégie expérimentale de choix est alors celle d'une matrice factorielle, complète ou fractionnaire, où chaque facteur ne prend que les niveaux $(-)$ et $(+)$. Une série d'essais au centre du domaine complète cette matrice. Dans une matrice factorielle complète, l'utilisation de toutes les combinaisons possibles conduit à un nombre N_f d'essais égal à 2^k pour k facteurs. Pour cette étude ($k = 5$), le nombre d'essais, important devant le nombre de coefficients du modèle, peut être réduit tout en conservant un nombre de degrés de liberté suffisant ; on utilise alors seulement la moitié de la matrice complète, soit une matrice factorielle fractionnaire contenant 2^{5-1} essais. Un modèle synergique est valide quand la différence entre la moyenne des valeurs expérimentales obtenues à partir de la matrice factorielle (b_0) et celle des essais au centre du domaine (\bar{y}_0) n'est pas significative. Dans le cas contraire, on postule un modèle de degré deux, dit quadratique, selon la Relation IX, en attribuant le biais ($b_0 - \bar{y}_0$) à la somme des coefficients des termes carrés ($\sum b_{ii}$). Il est alors nécessaire d'ajouter aux expériences précédentes (matrice factorielle et essais au centre) une matrice de $2k$ essais répartis par paire à une distance α de part et d'autre du centre du domaine expérimental (tabl. 5) qui est alors une hypersphère de rayon α . BOX et DRAPER, 1986, ont montré que la meilleure valeur de α est $\sqrt[4]{N_f}$, soit 2 dans le cas présenté. L'estimation des coefficients de ce modèle quadratique se fait par régression multilinéaire en utilisant l'ensemble des essais et sa validation se fait par méthode statistique et/ou par points test.

$$Y = b_0 + \sum_i b_i X_i + \sum_{i,j} b_{ij} X_i \times X_j + \sum_i b_{ii} X_i^2 \quad (\text{IX})$$

Cependant, en raison du nombre important de facteurs susceptibles d'avoir une influence sur la réponse, il est nécessaire, en étape préliminaire, de trier ceux qui ont un poids effectif. L'établissement d'un modèle prévisionnel à partir des facteurs retenus est alors entreprise seulement dans une deuxième étape. Une matrice de PLACKETT et BURMAN (PLACKETT et BURMAN, 1946) permet l'étude préliminaire simultanée, en première approximation, des effets de k facteurs avec un nombre N d'essais vérifiant les deux conditions de la Relation (X). La réponse est, dans ce cas, représentée par un modèle polynomial additif (Relation XI) où b_0 est la valeur moyenne des résultats expérimentaux relatifs aux essais effectués. Les coefficients b_i représentent le poids de chaque facteur étudié et sont estimés par la méthode des moindres carrés. On admet, dans cette stratégie, que les interactions entre les divers facteurs biaisent peu les valeurs des effets principaux. Nous avons retenu, pour cette étude préliminaire, un composé difficilement oxydable, l'acide acétique, peu susceptible de produire une interaction entre les paramètres température (T) et quantité de peroxyde injecté (Q_i/Q_s). CHAKCHOUK, 1993, a en effet constaté, dans le cas du phénol, composé facilement oxydable, que l'effet catalytique pouvait être masqué par celui de la température.

$$N \geq k + 1 \text{ et } N \equiv 0 \pmod{4} \quad (X)$$

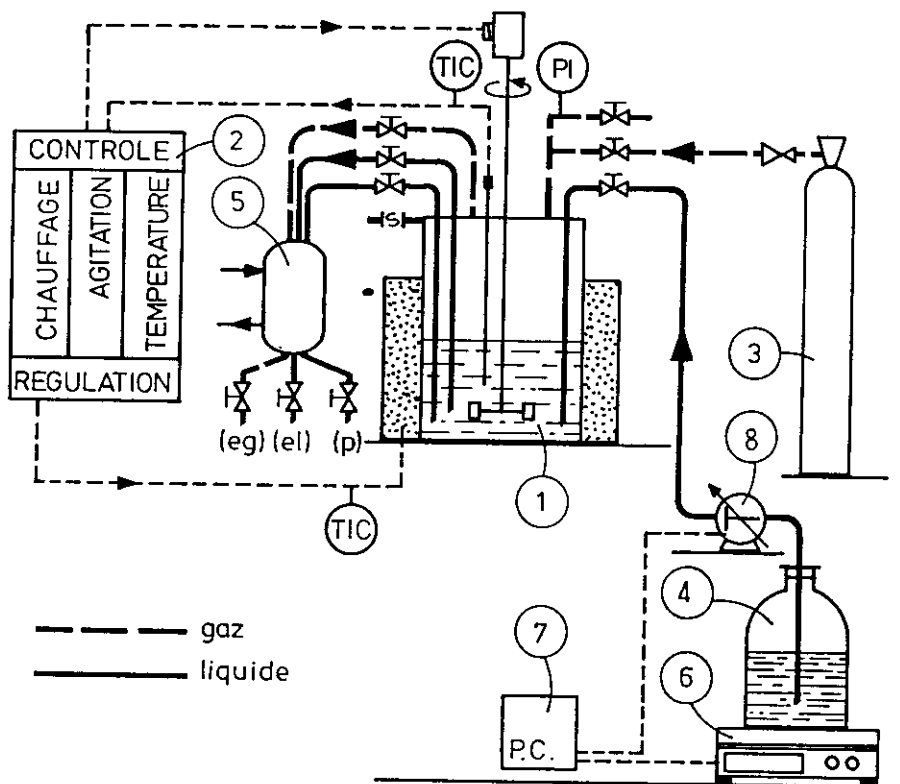
$$Y = b_0 + \sum_i b_i X_i \quad (XI)$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage et mode opératoire

Les essais ont été réalisés en discontinu dans un réacteur autoclave infiniment mélangé, en acier inoxydable (316 SS) et représenté sur la figure 1. Le protocole expérimental, décrit par CHAKCHOUK, 1993, est repris ci-après et les valeurs des différents paramètres sont indiquées dans les tableaux 1, 4 et 7.

- Introduction dans le réacteur d'un volume de 1,5 l d'une solution à : 6 g/l d'acide acétique (plan PE1), 4 à 12 g/l d'acide acétique (plan PE3) ou 3 g/l d'acide succinique (plan PE2). Cette solution contient du sulfate ferreux et son pH est ajusté par de l'acide sulfurique dilué.
- Chauffage jusqu'à atteindre la valeur de la température fixée pour l'essai.
- Introduction instantanée de l'oxygène gazeux, en excès par rapport à la quantité stœchiométrique afin de s'affranchir de la limitation par l'étape physique de transfert et mise en route de l'agitation. La pression partielle PO_2 introduite vaut en général 27 bar.
- Injection continue à débit constant d'une quantité Q_i de peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse. La teneur en H_2O_2 de la solution dépend du volume à injecter et du rapport Q_i/Q_s mis en œuvre, Q_s est la quantité stœchiométrique nécessaire à l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène de la charge organique en CO_2 et H_2O .



- (1) - Réacteur. *Reactor.*
 (2) - Armoire de contrôle. *Control panel.*
 (3) - Bouteille d'oxygène. *Oxygen cylinder.*
 (4) - Eau oxygénée. *Hydrogen peroxide.*
 (5) - Réfrigérant. *Sample cooler.*
 (6) - Balance. *Scale.*
 (7) - Micro-ordinateur type PC. *Personal computer.*
 (8) - Pompe doseuse. *Dosing pump.*

- (TIC) - Régulateur de température.
 - *Temperature control.*
 (PI) - Indicateur de pression.
 - *Pressure indicator.*
 (p) - Purge. *Drain.*
 (el) - Échantillon liquide.
 - *Liquid sampling.*
 (eg) - Échantillon gaz. *Gas sampling.*

Figure 1 Montage expérimental.

Sketch diagram of the experimental setup.

Réponses expérimentales et techniques analytiques

L'avancement de la réaction est suivi par prélèvements de la phase liquide. Le contrôle s'opère par la mesure des grandeurs ci-après, exprimées en corrigeant les valeurs brutes de la dilution liée à l'introduction de la solution de peroxyde d'hydrogène (CHAKCHOUK, 1993).

- Rendement d'élimination du carbone organique total (COT), mesuré par analyseur IONICS 1254 et retenu comme réponse expérimentale pour le plan PE1.

- Rendement d'élimination des acides acétique et succinique qui représentent la réponse expérimentale au cours des plans PE2 et PE3. Les concentrations sont mesurées par chromatographie liquide haute pression, par un chromatographe Spectra-Physics SP8800, avec détecteur UV-Visible SP200, colonne Sarasep (WA1 7,8 x 300 mm) et éluant eau-acide sulfurique 0,003 N.

PLAN D'EXPÉRIENCES PE1

Choix des facteurs et de leurs domaines de variation

Les informations de la littérature ainsi que les essais préliminaires ont conduit à retenir 8 facteurs, répertoriés dans le tableau 1 avec leurs domaines expérimentaux, régissant le fonctionnement du procédé. Or, pour satisfaire les conditions de la Relation (X), il a fallu construire une matrice de Plackett et Burman pour 11 facteurs (PLACKETT et BURMAN, 1946). Les colonnes supplémentaires, X_1 , X_6 et X_{11} dans ce cas, sont donc attribuées à des variables fictives, dites muettes, U_1 , U_6 et U_{11} . Cette matrice, qui ne contient que des éléments égaux à (-1) ou $(+1)$, est reportée dans le tableau 2. À chaque ligne correspond une expérience.

Tableau 1 Domaine expérimental du plan d'expériences PE1.
 ([Acide acétique]₀ = 6 g/l).

Table 1 Design of experiments PE1. Experimental domain.
 ([Acetic acid]₀ = 6 g/l).

Facteur U_i	Niveau	
	-1	+1
U_1 : variable muette		
U_2 : pH initial ; pH_0	2	3,5
U_3 : concentration initiale en fer II : $[Fe^{2+}]_0$ (mg/l)	2	6
U_4 : vitesse d'agitation ; V_a (t/mn)	350	650
U_5 : rapport PO_2/PO_{2s} (rapport stoechiométrique)	4	6
U_6 : variable muette		
U_7 : volume de H_2O_2 injecté ; V_{inj} (ml)	150	300
U_8 : rapport Q_r/Q_s ; (%)	5	15
U_9 : température ; T (°C)	200	260
U_{10} : temps de réaction ; $\tau_{réaction}$ (mn)	60	90
U_{11} : variable muette		

Tableau 2 Matrice d'expériences du plan PE1**Table 2** Design of experiments PE1. Conditions of the runs.

Essai n°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁
1	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
2	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+
3	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-
4	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-	-
5	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+	-
6	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	+
7	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+
8	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-	+
9	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+	-
10	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+	+
11	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La réponse expérimentale pour chaque essai ainsi que les coefficients b_i estimés à l'aide du logiciel NEMROD (MATHIEU et PHAN-TAN-LUU, 1992) sont rassemblés dans le tableau 3. Les coefficients des trois variables muettes permettent d'estimer l'écart type s_b sur les effets selon la Relation (XII). La comparaison des effets des facteurs à l'écart type s_b permet de les classer en trois catégories. On distingue un facteur négligeable, (V_a), des facteurs peu influents ($[Fe^{2+}]_0$, PO_2/PO_{2s} , $\tau_{réaction}$) et des facteurs influents (pH_0 , V_{inj} , Q_f/Q_s , T). La température et le temps de réaction présentent des coefficients négatifs ; contre toute attente, le rendement chute si la variable température est à son niveau supérieur. Il semble qu'avant de prendre part, par son effet promoteur, à l'oxydation de la matière organique, le peroxyde d'hydrogène subisse une décomposition thermique significative dans le tube d'injection (fig. 1). TAKAGI *et al.*, 1985, ont mesuré la cinétique de décomposition thermique entre 100 et 250 °C et montré qu'une élévation de la température favorise cette décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène. L'effet positif très marqué du facteur V_{inj} montre que le débit d'injection doit être le plus grand possible afin de s'affranchir de cette décomposition parasite prématurée en minimisant le temps de séjour dans la tubulure d'injection.

$$s_b = \sqrt{\frac{b_1^2 + b_6^2 + b_{11}^2}{3}} = 0,71 \quad (XII)$$

Tableau 3 Résultats expérimentaux et coefficients b_i du plan d'expérience PE1.**Table 3** Design of experiments PE1. Experimental results and coefficients b_i .

Essai n°	% du COT éliminé	Facteur	Coefficients b_i
1	10,0	U_1	-0,87
2	21,8	pH ₀	1,53
3	17,4	$[Fe^{2+}]_0$	1,00
4	18	V_a	0,56
5	8,9	PO_2/PO_{2s}	1,42
6	8	U_6	0,29
7	* 15,6	V_{inj}	2,50
8	9,5	Q_f/Q_s	1,87
9	8	T	-2,22
10	15,7	$\tau_{réaction}$	-1,27
11	8,1	U_{11}	0,81
12	6,7		$b_0 = 12,30$

PLAN D'EXPÉRIENCES PE2. ACIDE SUCCINIQUE

Les résultats précédents permettent de redéfinir, pour la suite des essais, un nouveau domaine expérimental et de fixer certaines variables à une valeur déterminée (tabl. 4). Des essais supplémentaires (CHAKCHOUK, 1993) effectués en fixant la vitesse d'agitation à son niveau supérieur et le rapport PO_2/PO_{2s} à son niveau moyen montrent que l'étape physique de transfert de l'oxygène n'est pas limitante. Ces facteurs sont éliminés et la pression partielle PO_2 est maintenue fixe. Seuls quatre des paramètres du plan PE1 sont finalement gardés dans l'étape ultérieure. De nouveaux domaines expérimentaux, en dessous de la borne inférieure initiale, sont explorés pour la température et le temps de réaction, facteurs ayant un coefficient b_i négatif. Les facteurs

Tableau 4 Domaine expérimental du plan d'expériences PE2.**Table 4** Design of experiments PE2. Experimental domain.

Variables réelles	Variables codées	Niveau	
		-1	+1
Température T(°C)	X_1	170	200
Q_f/Q_s (%)	X_2	5	15
$[Fe^{2+}]_0$ (ppm)	X_3	10	30
$[\varphi OH]_0$ (mg/l)	X_4	200	600
$\tau_{réaction}$ (mn)	X_5	30	60
$[Acide succi.]_0$ (g/l)		3 (constant)	
pH ₀		3,5 (constant)	
PO_2 (bar)		27 (constant)	
PO_2/PO_{2s}		5 (constant)	
V_a (t/mn)		700 (constant)	

$[Fe^{2+}]_0$ et Q/Q_s qui décrivent la charge catalytique, caractéristiques de cette technique, sont aussi retenus afin de quantifier leurs interactions éventuelles avec la température, paramètre déterminant du procédé WAO conventionnel.

Par ailleurs, WILLMS *et al.*, 1987, ainsi que STRIOLO 1992, ont montré que l'ajout du phénol peut améliorer l'oxydation et régénérer l'espèce Fe^{2+} , forme la plus active vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène (BISHOP *et al.*, 1968). L'étude de cet effet cocatalytique se traduit donc par l'introduction d'un cinquième facteur, la concentration initiale en phénol. À la suite de tests préliminaires, l'acide succinique a été choisi comme composé modèle représentatif d'une pollution organique industrielle normalement oxydable. Le tableau 4 répertorie les paramètres retenus et leurs domaines de variation. Les matrices d'expériences et les résultats expérimentaux correspondants sont rassemblés, en variables codées, dans le tableau 5.

Tableau 5 Matrices d'expériences du plan PE2, points tests et résultats expérimentaux.

Table 5 Design of experiments PE2. Runs, test points and experimental results.

Essai n°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	% d'élimination de l'acide succinique
1	-	-	-	-	+	24,6
2	+	-	-	-	-	22,6
3	-	+	-	-	-	44,4
4	+	+	-	-	+	60,0
5	-	-	+	-	-	17,3
6	+	-	+	-	+	26,3
7	-	+	+	-	+	47,3
8	+	+	+	-	-	56,3
9	-	-	-	+	-	18,2
10	+	-	-	+	+	28,2
11	-	+	-	+	+	42,7
12	+	+	-	+	-	52,0
13	-	-	+	+	+	22,5
14	+	-	+	+	-	25,7
15	-	+	+	+	-	40,8
16	+	+	+	+	+	56,2
17-18-19-20-21-22-23	0	0	0	0	0	38,8-35,2-39,5-38,9-36,5-40,6-39,8
24	-2	0	0	0	0	20,4
25	+2	0	0	0	0	45,3
26	0	-2	0	0	0	13,0
27	0	+2	0	0	0	63,2
28	0	0	-2	0	0	41,4
29	0	0	+2	0	0	37,0
30	0	0	0	-2	0	44,5
31	0	0	0	+2	0	36,2
32	0	0	0	0	-2	32,6
33	0	0	0	0	+2	42,2
P1	+0,25	+1,75	+0,5	-1,25	+0,25	63,7
P2	-0,5	-0,5	-1,5	+1,5	+1,5	28,7
P3	+0,5	+0,5	-0,75	-1,75	+0,75	56,8
P4	-1,5	+0,75	+0,5	-1,5	-0,25	36,8

Modélisation de la réponse

L'exploitation des résultats expérimentaux à l'aide du logiciel NEMROD (MATHIEU et PHAN-TAN-LUU, 1992) permet d'estimer les effets principaux b_i , les effets d'interaction b_{ij} ainsi que les termes carrés b_{ii} pour chaque facteur (tabl. 6). Le facteur Q_f/Q_s a une influence positive considérable, (13,11) conforme à son rôle promoteur (susceptible d'activer la réaction d'oxydation en présence d'une faible concentration en fer (10 ~ 15 ppm)). La connaissance des divers coefficients (tabl. 6) permet d'établir un modèle quadratique reliant la réponse expérimentale aux facteurs étudiés (Equation IX). Ce modèle a été testé pour quatre points, éloignés le plus possible de ceux ayant permis son établissement. La figure 2 compare, avec (33 - 21 = 12) degrés de liberté, les valeurs des réponses expérimentales et simulées et valide ce modèle. À titre d'exemple, des courbes d'isoréponse, en 2 et en 3 dimensions sont présentées figures 3 et 4. Le cercle pointillé indique la limite du domaine du modèle compte tenu des niveaux fixés des autres variables. La figure 3 (influence de la température et du temps de séjour) montre que l'augmentation de la température n'est plus intéressante au-delà de 210 °C environ. Au vu des courbes d'isoréponse et du coefficient b_{11} (- 1,55), on assisterait, hors du domaine expérimental de l'étude, à une chute du rendement d'élimination liée

Tableau 6 Coefficients du modèle prévisionnel relatif à l'acide succinique (plan PE2).

Table 6 Coefficients of the predictive model for succinic acid oxidation (design PE2).

	Facteur ou interaction	Coefficients	Valeur
Constante b_0		b_0	38,6
T	X_1	b_1	4,97
Q_f/Q_s	X_2	b_2	13,11
$[Fe^{2+}]$	X_3	b_3	- 0,38
$[\varphi OH]_0$	X_4	b_4	- 1,21
$\tau_{réaction}$	X_5	b_5	2,07
T - Q_f/Q_s	$X_1 - X_2$	b_{12}	1,82
T - $[Fe^{2+}]$	$X_1 - X_3$	b_{13}	0,23
T - $[\varphi OH]_0$	$X_1 - X_4$	b_{14}	0,39
T - $\tau_{réaction}$	$X_1 - X_5$	b_{15}	- 0,14
Q_f/Q_s - $[Fe^{2+}]$	$X_2 - X_3$	b_{23}	0,21
Q_f/Q_s - $[\varphi OH]_0$	$X_2 - X_4$	b_{24}	- 1,25
Q_f/Q_s - $\tau_{réaction}$	$X_2 - X_5$	b_{25}	- 0,32
$[Fe^{2+}]$ - $[\varphi OH]_0$	$X_3 - X_4$	b_{34}	0,53
$[Fe^{2+}]$ - $\tau_{réaction}$	$X_3 - X_5$	b_{35}	- 0,38
$[\varphi OH]_0$ - $\tau_{réaction}$	$X_4 - X_5$	b_{45}	- 0,29
T - T	$X_1 - X_1$	b_{11}	- 1,55
Q_f/Q_s - Q_f/Q_s	$X_2 - X_2$	b_{22}	- 0,23
$[Fe^{2+}]$ - $[Fe^{2+}]$	$X_3 - X_3$	b_{33}	- 0,04
$[\varphi OH]_0$ - $[\varphi OH]_0$	$X_4 - X_4$	b_{44}	0,33
$\tau_{réaction}$ - $\tau_{réaction}$	$X_5 - X_5$	b_{55}	- 0,41

à une diminution de l'efficacité catalytique du peroxyde. Ce résultat est conforme à la conclusion de l'étude préliminaire (plan PE1) qui suggérait de ne pas opérer à des températures rappelant celles du procédé conventionnel. Seule la température possède un terme quadratique significatif, les autres paramètres manifestent un effet quasiment linéaire sur la réponse, tel l'effet de la quantité de peroxyde visualisé sur la figure 4. Ces résultats sont à rapprocher du rendement d'oxydation inférieur à 5 % (CHAKCHOUK, 1993) obtenu à 200 °C sans promoteur.

La même analyse montre que le phénol introduit pour jouer le rôle de cocatalyseur a une influence négative sur le rendement d'élimination. Ceci paraît contredire les prévisions initiales, basées sur la connaissance de la chimie de la réaction, ainsi que les résultats de la littérature. Mais le résultat de l'action du phénol est probablement masqué par le facteur Q_r/Q_s car le calcul de la quantité stœchiométrique Q_s ne tient pas compte de la charge organique relative au phénol. Or sa présence occasionne une consommation significative de peroxyde d'hydrogène pour promouvoir sa propre oxydation avant qu'il n'intervienne comme cocatalyseur. Et, de plus, sa propre oxydation entraîne la formation d'acide succinique (DELVIN et HARRIS, 1984) affectant d'autant plus le rendement d'élimination global que la concentration initiale en phénol est

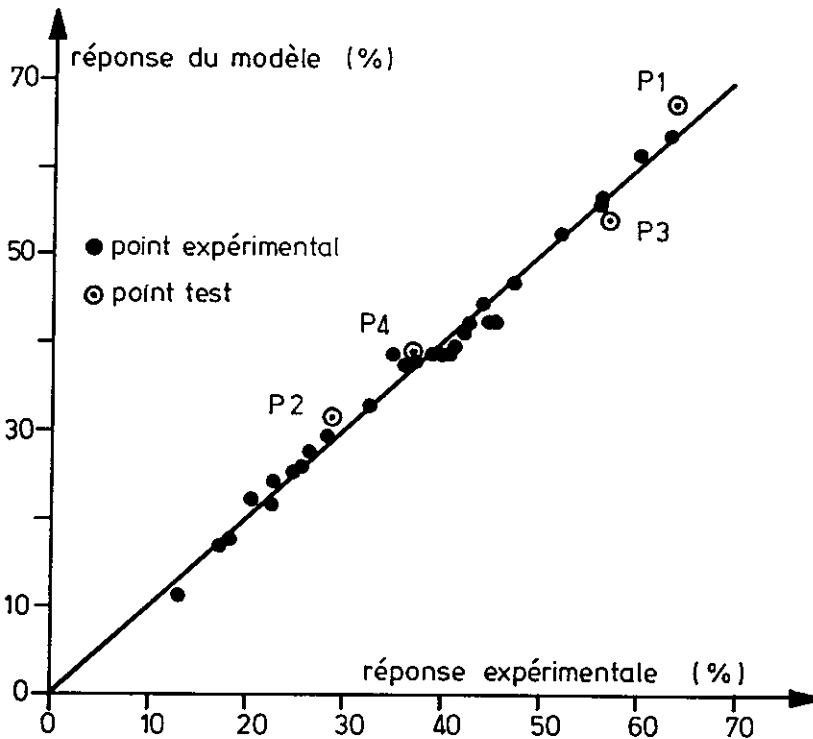
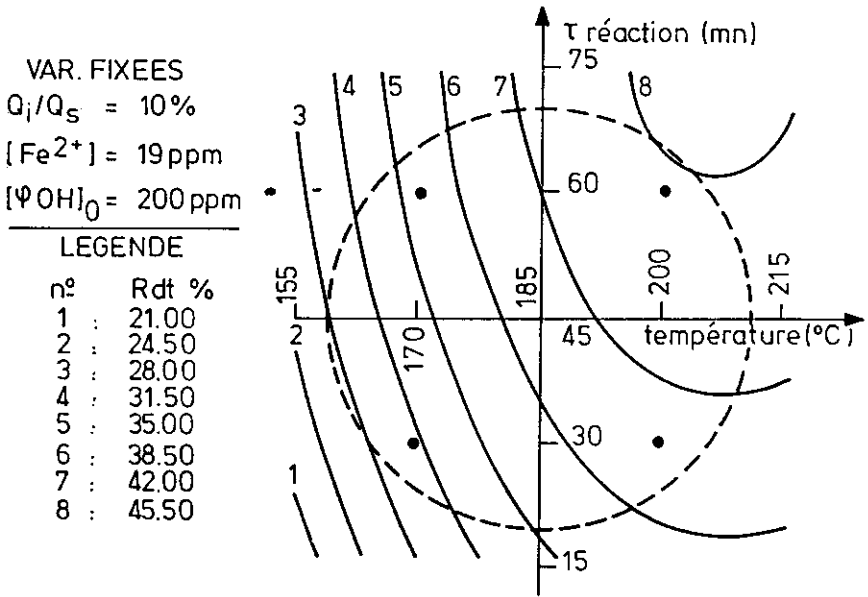


Figure 2 Validation du modèle prévisionnel (plan PE2).
Design of experiments PE2. Validation of the predictive model.

grande. L'effet observé (effet principal et interactions) montre finalement que le phénol et le couple (H_2O_2/Fe^{2+}) ne sont pas des promoteurs d'oxydation compatibles, sauf au prix d'une consommation excessive de peroxyde.



VAR. FIXEES
 $Q_i/Q_s = 10\%$
 $[Fe^{2+}] = 19\text{ ppm}$
 $[\Psi OH]_0 = 200\text{ ppm}$

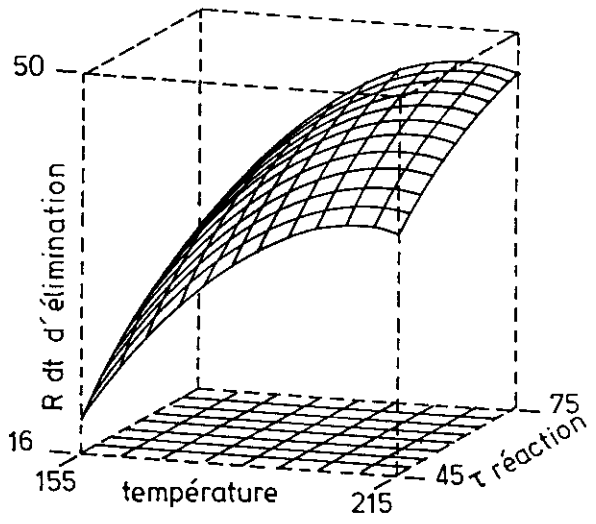
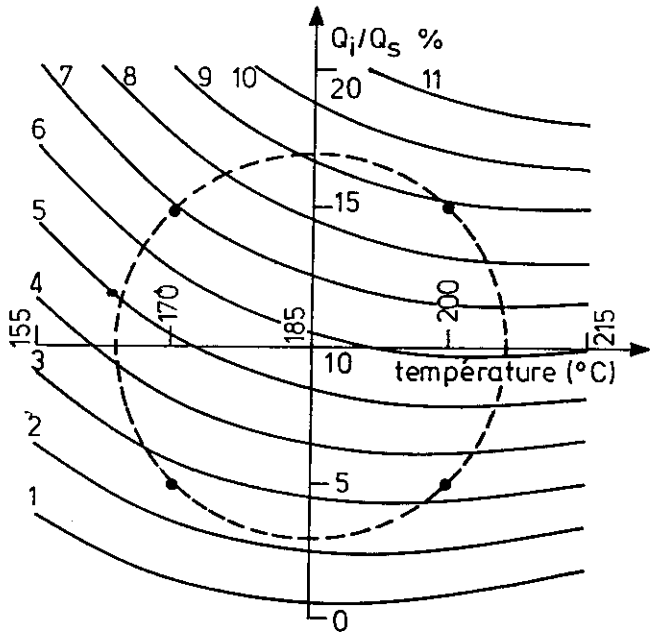


Figure 3 Étude de la réponse expérimentale en fonction des variables T et $\tau_{\text{réaction}}$. Plan PE2.
 Dependency of experimental response on the variables T and τ_{reaction} . Design PE2.

VAR. FIXEES
 $[Fe^{2+}] = 19\text{ppm}$
 $[\Psi OH]_0 = 120\text{ppm}$
 $\tau_{\text{réaction}} = 42\text{mn}$

LEGENDE

n°	Rdt %
1	13.00
2	19.00
3	25.00
4	31.00
5	37.00
6	43.00
7	49.00
8	55.00
9	61.00
10	67.00
11	73.00



VAR. FIXEES
 $[Fe^{2+}] = 19\text{ppm}$
 $[\Psi OH]_0 = 120\text{ppm}$
 $\tau_{\text{réaction}} = 42\text{mn}$

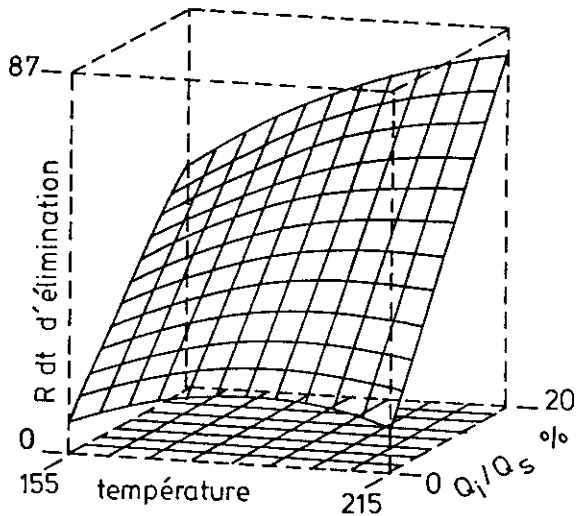


Figure 4 Étude de la réponse expérimentale en fonction des variables T et Q_i/Q_s . Plan PE2.

Dependency of experimental response on the variables T and Q_i/Q_s . Design PE2.

PLAN D'EXPÉRIENCES PE3. ACIDE ACÉTIQUE

Afin de tester le procédé vis-à-vis d'une pollution plus réfractaire à l'oxydation, une étude analogue a été effectuée en utilisant à nouveau l'acide acétique comme substrat modèle. Ce composé est toujours présent en fin d'oxydation des diverses charges organiques, manifestant ainsi son caractère réfractaire (FOUSSARD, 1983 et IMAMURA *et al.*, 1987). Les facteurs étudiés sont inchangés, à l'exception du temps de réaction, fixé à 1 heure. Une nouvelle variable, la concentration en-acide acétique, est introduite afin d'étudier l'effet de la charge organique sur le rendement du procédé. Les facteurs, dont le nombre est inchangé sont présentés tableau 7, ainsi que leurs domaines de variation. La pression partielle d'oxygène initiale PO_2 est de 18 à 55 bar, selon la charge organique. En considérant les informations déjà obtenues, nous avons effectué tout d'abord une matrice factorielle fractionnaire 2^{5-1} avec quatre essais au centre du domaine. La matrice des 20 essais et les résultats sont présentés dans le tableau 8.

Le traitement des données expérimentales, (logiciel NEMROD, MATHIEU et PHAN-TAN-LUU, 1992) a permis de calculer les effets des divers facteurs ainsi que leurs interactions mutuelles, sur la base d'un modèle synergique. Les résultats reportés dans le tableau 9 montrent une bonne concordance avec ceux du plan PE2, avec à nouveau un effet très positif pour le peroxyde d'hydrogène ainsi que l'influence négative d'une addition de phénol. Par contre l'influence de la température est manifestement plus faible que celle observée dans le cas d'une pollution normalement oxydable (plan PE2). Mais les tests statistiques montrent que l'écart observé entre b_0 et y_0 est significatif au seuil de 10 %. Le modèle synergique n'est donc pas valide et la détermination de termes carrés est nécessaire afin d'ajuster la fonction réponse Y (Relation 9) à la réponse expérimentale. Les résultats des plans PE1 et PE2 et la chimie de la réaction permettent de penser que l'effet de la température n'est probablement pas linéaire dans tout le domaine. Si on affecte toute la valeur du biais ($b_0 - y_0$) à l'effet carré de la variable Température, le coeffi-

Tableau 7 Domaine expérimental du plan d'expériences PE3.

Table 7 Design of experiments PE3. Experimental domain.

Variables réelles	Variables codées	Niveau	
		-1	+1
Température T(°C)	X ₁	170	200
Q ₁ /Q _s (%)	X ₂	10	15
[Fe ²⁺] ₀ (ppm)	X ₃	6	10
[φOH] ₀ (mg/l)	X ₄	350	1 050
[Acide acétique] ₀ (mg/l)	X ₅	4 000	12 000
PO ₂ /PO _{2s}		5 (constant)	
pH ₀		3,5 (constant)	
τ _{réaction} (mn)		60 (constant)	
PO ₂ (bar)	18 à 55 (lié à X ₅ et PO ₂ /PO _{2s})		

Tableau 8 Matrices d'expériences du plan PE3 et résultats expérimentaux.**Table 8** Design of experiments PE3. Runs and experimental results.

Essai n°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	% d'élimination de l'acide acétique
1	-	-	-	-	+	20,2
2	+	-	-	-	-	13,7
3	-	+	-	-	-	17,5
4	+	+	-	-	+	18
5	-	-	+	-	-	15,7
6	+	-	+	-	+	24,9
7	-	+	+	-	+	21,8
8	+	+	+	-	-	18,7
9	-	-	-	+	-	15,0
10	+	-	-	+	+	23,4
11	-	+	-	+	+	17,3
12	+	+	-	+	-	10,5
13	-	-	+	+	+	15,4
14	+	-	+	+	-	10,5
15	-	+	+	+	-	18,9
16	+	+	+	+	+	21,5
17-18-19-20	0	0	0	0	0	19,6-17,1-21,7-17,9

Tableau 9 Effets calculés relatifs à l'acide acétique (plan PE3).**Table 9** Calculated effects for acetic acid oxidation (design PE3).

	Facteur ou interaction	Coefficients	Valeur
Constante b ₀		b ₀	17,68
T	X ₁	b ₁	0,74
Q/Q _s	X ₂	b ₂	2,62
[Fe ²⁺]	X ₃	b ₃	-0,04
[φOH] ₀	X ₄	b ₄	-1,12
[Acide ac.] ₀	X ₅	b ₅	0,34
T - Q/Q _s	X ₁ - X ₂	b ₁₂	-0,15
T - [Fe ²⁺]	X ₁ - X ₃	b ₁₃	0,51
T - [φOH] ₀	X ₁ - X ₄	b ₁₄	-0,72
T - [Acide ac.] ₀	X ₁ - X ₅	b ₁₅	1,46
Q/Q _s - [Fe ²⁺]	X ₂ - X ₃	b ₂₃	1,67
Q/Q _s - [φOH] ₀	X ₂ - X ₄	b ₂₄	0,21
Q/Q _s - [Acide ac.] ₀	X ₂ - X ₅	b ₂₅	-1,00
[Fe ²⁺] - [φOH] ₀	X ₃ - X ₄	b ₃₄	-0,05
[Fe ²⁺] - [Acide ac.] ₀	X ₃ - X ₅	b ₃₅	-0,81
[φOH] ₀ - [Acide ac.] ₀	X ₄ - X ₅	b ₄₅	0,15

cient b_{11} prend la valeur de ce biais et le modèle s'écrit selon la Relation (XIII). Pour valider cette hypothèse, trois points test, présentés tableau 10 ont été effectués. Ils montrent que la précision du modèle devient alors satisfaisante aux erreurs expérimentales près. Dans des conditions analogues de température (< 200 °C) et de pression, FOUSSARD (1983) a conclu que le procédé conventionnel n'était pas susceptible de conduire, avec ces temps de réaction, à une oxydation mesurable de l'acide acétique. Les résultats des tableaux 8 et 10 valident donc l'utilisation du peroxyde d'hydrogène associé aux sels de fer en tant qu'agent promoteur de l'oxydation.

$$Y = b_0 + \sum_1^5 b_i X_i + \sum_{i,j} b_{ij} X_i \times X_j + b_{11} X_1^2 \text{ avec } b_{11} = -1,39 \quad (\text{XIII})$$

Tableau 10 Points tests pour le plan PE3.

Table 10 Design of experiments PE3. Run tests.

Points tests	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Réponse expérimentale	Réponse calculée
Test 1	0,50	0,67	0,40	-0,37	+1	20,6	21,5
Test 2	-0,54	-0,67	0,20	-0,36	-1	18,5	18,7
Test 3	0,75	-0,33	0,80	-0,65	0	19,5	20,5

CONCLUSION

L'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène moléculaire constitue un procédé performant pour épurer les effluents chargés en matières organiques. L'introduction en continu d'une faible dose de peroxyde d'hydrogène en présence de sel ferreux permet en abaissant de façon significative les conditions de température (~ 200 °C) et donc de pression totale (< 50 bar) de ce procédé de le rendre beaucoup plus facilement accessible. En effet, la décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par une faible quantité de sels de fer (10 ~ 15 ppm) est susceptible de favoriser, dans le milieu, la présence d'espèces radicalaires (OH[•], HO₂[•]) capables de promouvoir la réaction d'oxydation. Les outils méthodologiques utilisés ont permis, à travers l'oxydation de molécules modèles représentatives de pollution organique, de faire ressortir les potentialités de cette technique et de quantifier de façon originale l'influence des principaux paramètres régissant le fonctionnement du procédé. Parmi ceux-ci, la température, la quantité de peroxyde d'hydrogène introduite et le pH de la solution jouent un rôle prépondérant. L'efficacité du procédé est optimale à pH = 3,5 ; valeur à laquelle la décomposition du peroxyde d'hydrogène est du type radicalaire. L'augmentation de la dose de peroxyde d'hydrogène est du type radicalaire. L'augmentation de la dose de peroxyde d'hydrogène est du type radicalaire.

xyde d'hydrogène a un effet très positif sur l'efficacité du traitement. Cependant, son rôle étant uniquement de promouvoir la réaction d'oxydation par l'oxygène moléculaire, le peroxyde ne doit être, pour des raisons économiques, introduit qu'en faible quantité, ceci exclue l'utilisation simultanée d'un autre promoteur, le phénol. La température atteint sa valeur optimale à environ 205 °C, valeur au-delà de laquelle la décomposition parasite du peroxyde d'hydrogène devient importante et entraîne une chute du rendement du procédé.

La validation des modèles mathématiques établis, reliant la réponse expérimentale aux facteurs étudiés, permet d'effectuer des simulations et montre qu'on peut atteindre des degrés d'oxydation d'environ 25 % pour une pollution difficilement oxydable et d'environ 70 % pour une pollution normalement oxydable. Avec de telles conditions opératoires, la technique d'oxydation conventionnelle (sans promoteur d'oxydation) conduirait à des efficacités proches de 0 et 5 % respectivement. Ainsi, le procédé WAO activé par le couple (H_2O_2/Fe^{2+}) constitue une solution efficace de traitement des rejets industriels aqueux.

NOMENCLATURE

- [Acide ...]₀ : Concentration initiale en acide acétique ou succinique (g/l).
: *Initial concentration of acetic or succinic acid (g/l).*
- b_i, b_{ii} : Effet principal et quadratique du facteur i .
: *Main and quadratic effect for the factor i .*
- b_{ij} : Effet d'interaction du facteur i avec un autre facteur j .
: *Interaction effect between factors i and j .*
- b_0 : Valeur moyenne des résultats de la matrice factorielle.
: *Mean value of the responses for a factorial design.*
- COT : Carbone organique total (mg C/l). *Total organic carbon (mg C/l).*
- [Fe^{2+}]₀ : Concentration initiale en fer II (mg/l).
: *Initial concentration of iron II (mg/l).*
- k : Nombre total de variables dans une matrice d'expériences.
: *Total number of variables in a design of experiments.*
- N : Nombre d'essais effectués dans une matrice d'expériences.
: *Number of runs for a design of experiments.*
- N_f : Nombre d'essais effectués dans une matrice factorielle d'expérience.
: *Number of runs for a factorial design of experiments.*
- PO_2 : Pression d'oxygène (bar). *Oxygen partial pressure (bar).*

- PO_{2s} : Pression d'oxygène nécessaire pour une oxydation stœchiométrique (bar).
: *Oxygen partial pressure necessary for a stoichiometric oxidation (bar).*
- Q_i : Quantité totale de peroxyde d'hydrogène introduite (mole).
: *Total amount of hydrogen peroxide introduced (mol).*
- Q_s : Quantité de H_2O_2 nécessaire pour une oxydation stœchiométrique (mole).
: *Amount of H_2O_2 necessary for a stoichiometric oxidation (mol).*
- s_b : Estimation de l'erreur sur les effets. *Estimated error on the effects.*
- T : Température (°C). *Temperature (°C).*
- $U_i(-, 0, +)$: Valeur de la variable naturelle du facteur i aux niveaux inférieur, moyen et supérieur du domaine expérimental.
: *Value of the real variable for the factor i at the lower, medium and upper levels of the experimental domain.*
- V_a : Vitesse d'agitation (t/mn). *Mixing velocity (rpm).*
- V_{inj} : Volume de peroxyde injecté au cours d'un essai (l).
: *Volume of peroxide injected during a run (l).*
- X_i : Valeur de la variable codée du facteur i .
: *Value of the coded variable for the factor i .*
- Y : Réponse expérimentale suivie. *Experimental response observed.*
- \bar{y}_0 : Valeur moyenne des résultats de la matrice d'expériences au centre.
: *Mean response for the runs conducted at the center of the domain.*
- α : Rayon de l'hypersphère du domaine d'intérêt pour le plan composite.
: *Radius of the hypersphere corresponding to a central composite design.*
- $[\varphi OH]_0$: Concentration en phénol de la solution initiale (mg/l).
: *Initial concentration of phenol for the test solution (mg/l).*
- $\equiv 0(\text{mod } 4)$: Multiple de 4. *Multiple of 4.*
- $\tau_{réaction}$: Temps de réaction (mn). *Reaction time (min).*

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BISHOP D.F., STERN G., FLEISCHMAN M., MARSHALL S., 1968. « Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters », *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 7, 110-117.
- BOX G.E.P., DRAPER N.R., 1986. « Empirical model building and response surfaces », Wiley éditeur, New York (USA), ISBN 0-471-81033-9.

- CHAKCHOUK M., 1993. « Oxydation de la pollution organique aqueuse par l'oxygène moléculaire à haute température : Effet promoteur de H_2O_2 », Thèse de Doctorat, n° 245, INSA de Toulouse, chap. 2, 4 et 5.
- CHOU C.L., VERHOFF F.H., 1981. « Process for power generation from wet air oxidation with application to coal gasification wastewater », *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 12-19.
- CHOWDHURY A.K., ROSS L.W., 1975. « Catalytic wet oxidation of strong wastewaters », *AIChE Symp. Ser.*, 71 (151), 46.
- CIBA GEIGY, 1990. « Oxydation par voie humide : une arme absolue contre la pollution organique », *Information Chimie*, n° 323, 188-191.
- DEBELLEFONTAINE H., STRIOLO P., CHAKCHOUK M., FOUSSARD J.N., BESOMBES-VAILHE J., 1992. « Nouveaux procédés d'oxydation chimique pour éliminer des rejets aqueux phénolés », *Revue des Sciences de l'Eau*, 5, 555-572.
- DELVIN H.R. HARRIS I.J., 1984. « Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen », *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 387-392.
- FEUERSTEIN G., GILBERT E., EBERLE J.H., 1981. « Model experiments for the oxidation of aromatic compounds by hydrogen peroxide in wastewater treatment », *Vom Wasser*, 56, 35-54.
- FOUSSARD J.N., TALAYRACH B., BESOMBES-VAILHE J., 1980. « Oxydation en phase aqueuse de l'acétate de sodium par l'oxygène moléculaire à température et à pression élevées », *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 11-12, 1.427-1.433.
- FOUSSARD J.N., 1983. « Étude de l'oxydation en phase aqueuse à température et à pression élevées : transfert de l'oxygène moléculaire et cinétique de dégradation des acides carboxyliques légers », Thèse de Docteur Ingénieur, n° 105, INSA de Toulouse.
- IMAMURA S., OKUDA K., 1981. « Effect of additives on the wet oxidation of phenol and acetic acid », *J. Techniques for Water Treatment Jpn.*, 22, (3), 201-208.
- IMAMURA S., NISHIMURA H., ISHIDA S., 1987. « Preparation of Mn/Ce composite oxide catalysts for the wet oxidation of acetic acid and their catalytic activities », *Sekiyu Crakkaishi*, 30, 199-202.
- IMAMURA S., SAKAI T., IKUYAMA T., 1982. « Wet oxidation of acetic acid catalyzed by copper salts », *J. Japan Petrol. Inst.*, 25, (2), 74-80.
- INOUE H., KOMIYAMA M., TANAKA H., TAMURA N., MATSUO M., MORISHITA T., MIYAZAWA J., 1986. « Treatment of pollutants in wastewater by catalytic wet oxidation », *World Congress III of Chemical Engineering*, Tokyo, 13b-153, 596-599.
- MATHIEU D., PHAN-THAN-LUU R., 1992. « New Efficient Methodology for Research using Optimal Design (logiciel NEMROD), LPRAI, Centre St Gérome, Université d'Aix-Marseille.
- PLACKETT R.L., BURMAN J.P., 1946. « The design of optimum multifactorial experiments », *Biometrika*, 33, 305-325.
- RECH L., STIVALA S.S., 1969. « Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins », Marcel Dekker, Ed., Chap. 2, New York.
- STRIOLO P., 1992. « Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température. Procédé WPO® », Thèse de Doctorat, n° 178, INSA de Toulouse.
- TAKAGI J., ISHIGURE K., 1985. « Thermal decomposition of hydrogen peroxide and its effect on reactor water monitoring of boiling water reactors », *Nuclear Science and Engineering*, 89, 177-186.
- URI N., 1961. « Autoxidation and antioxidants », W.V. LUNDBURG, Ed., Vol. 1, Chap. 2, Interscience, New York.
- WILLMS R.S., BALINSKY A.M., REIBEL D.D., WETZEL D.M., HARRISSON D.P., 1987. « Aqueous phase oxidation. The intrinsic kinetics of single organic compounds », *Ind. Engng. Chem. Res.*, 26, 148-154.
- ZIMMERMANN F.J., DIDDAMS D.G., 1960. « The Zimmermann process and its applications in the pulp and paper industry », *TAPPI*, 43, 710-715.