

Conception et optimisation d'un procédé de décomposition thermique de solutions d'acide peracétique

Auteur : Limpach, Juliette

Promoteur(s) : Toye, Dominique

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master en ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée

Année académique : 2021-2022

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/14420>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Conception et optimisation d'un procédé de décomposition thermique de solution d'acide peracétique

écrit par

Limpach Juliette

Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention du grade de :
Ingénieur civil en Chimie et Sciences des Matériaux

Promoteurs :

BRUYERE Damien

TOYE Dominique

!! Les données contenues dans ce travail sont confidentielles. Toute consultation doit être soumise au consentement des promoteurs !!

Institution :	Université de Liège
Faculté :	Faculté des sciences appliquées
Année académique :	2021 - 2022



Remerciements

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont soutenue et ont permis la réalisation de ce travail de fin d'études.

Tout d'abord, mon plus profond respect est dirigé vers mon maître de stage et son collaborateur, monsieur Bruyère et monsieur Graindorge. Attentifs, disponibles et bienveillants, ils m'ont apporté de précieux conseils et m'ont soutenue dans les moments de doute. Au sein de leur équipe, je me suis épanouie.

Je suis reconnaissante envers l'ensemble du personnel de Revatech. Comme l'équipe de la R&D, ils m'ont accueillie à bras ouverts.

Ensuite, toute ma gratitude se dirige vers ma promotrice et professeure, Madame Dominique Toye, pour ses conseils avisés, sa disponibilité et sa bienveillance. A travers son rôle de tutrice, ses remarques m'ont permis d'améliorer mon travail et de toujours aborder ce dernier de façon positive. Je me suis trouvée dans les meilleures conditions pour réaliser ce travail.

De plus, je veux également remercier l'équipe enseignante des sciences appliquées et plus particulièrement les enseignants du master en chimie et sciences des matériaux. Ils m'ont apporté toutes les connaissances nécessaires à la réalisation de ce travail et ont toujours été soucieux de l'épanouissement de leurs élèves. Je tiens plus particulièrement à remercier Monsieur Grégoire Léonard et Madame Angélique Léonard pour l'honneur qu'ils me font d'être membres de mon jury de thèse.

Je souhaite aussi remercier mes camarades de classes, Loris Baggio, Antoine Rouxhet et Esra Ihlan. Ces trois rencontres ont été les plus belles de toutes mes études. Ensemble, nous nous sommes continuellement soutenus et nous avons partagé de très bons moments.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur soutien inconditionnel durant ces cinq dernières années. Ils m'ont toujours aidée à concrétiser tout ce que j'ai entrepris et m'ont permis de réaliser ces belles études. Je tiens également à remercier Paul Bertholet, ami de mon grand-père et presque membre à part entière de la famille, d'avoir relu ce travail.

"Les meilleures choses qui arrivent dans le monde de l'entreprise ne sont pas le résultat du travail d'un seul Homme. C'est le travail de toute une équipe."

Steve job

Résumé

L'acide peracétique (PAA) est un peroxyde organique de formule chimique CH_3COOOH . Il peut être employé comme désinfectant, agent de blanchiment ou initiateur de polymérisation. Son principal atout réside dans son caractère désinfectant : la désinfection par l'acide peracétique ne génère pas de sous-produits nocifs, à l'inverse de l'eau de javel. Néanmoins, le PAA reste un composé nuisible à l'environnement, corrosif, irritant et inflammable, ce qui le rend dangereux. Actuellement, la seule voie de traitement des déchets d'acide peracétique est l'incinération. Cette procédure n'est en aucun cas avantageuse, sa seule fonction est de détruire le PAA. Dans une optique de valorisation responsable, il est essentiel de mettre en place un réel processus de décomposition des déchets de solution d'acide peracétique.

Dans ce contexte, l'entreprise Revatech, réputée pour son expertise dans le domaine du traitement des déchets industriels dangereux et non dangereux, a décidé de prendre en charge le traitement de ce composé à grande échelle. Ce manuscrit présente le travail réalisé en collaboration avec l'entreprise : un procédé de décomposition de solution de PAA est élaboré.

Tout d'abord, une étude de la thermodynamique et de la cinétique réactionnelle est menée sur base d'expériences en laboratoire et de données issues de la littérature. Les résultats fournissent les données nécessaires à la modélisation du procédé en vue de son extrapolation à l'échelle industrielle. De plus, différents impacts sur le procédé sont mis en avant : les principales variables opératoires sont le rapport massique entre les réactifs et la manière d'ajout des réactifs. Ensuite, un modèle mathématique est réalisé via le logiciel Matlab et validé par les résultats expérimentaux. Après cette validation, pour pouvoir exécuter le traitement à grande échelle, les échanges de chaleur et la procédure du traitement sont finalement étudiés. Il est défini que l'utilisation d'une double enveloppe de refroidissement est nécessaire et que le traitement doit s'effectuer par ajout successif d'un des réactifs dans l'autre pour un meilleur contrôle de la décomposition.

La finalité de ce travail est la présentation d'un procédé discontinu de décomposition d'un volume de 400 L de solution d'acide peracétique dans un réacteur "fed batch" muni d'une double enveloppe de refroidissement. Ce procédé permet d'obtenir une solution contenant moins de 30 mg/L de peroxydes organiques : cette solution pourra en partie être traitée dans une station d'épuration biologique.

Abstract

Peracetic acid (PAA) is an organic peroxide with the chemical formula CH_3COOOH . It can be used as a disinfectant, bleaching agent or polymerisation initiator. Its main asset lies in its disinfectant nature : disinfection with peracetic acid does not generate harmful by-products, unlike bleach. Nevertheless, PAA remains an environmentally harmful, corrosive, irritating and flammable compound, which makes it dangerous. Currently, the only way to treat peracetic acid waste is incineration. This procedure is in no way advantageous ; its only function is to destroy the PAA. From a responsible valuation perspective, it is essential to set up a real decomposition process for peracetic acid solution waste.

In this context, Revatech company, well-known for its expertise in the treatment of hazardous and non-hazardous industrial waste, has decided to assume the treatment of this compound on a large scale. This manuscript presents the work performed in collaboration with the company : a process for the decomposition of PAA solution has been developed.

First, a study of the thermodynamics and reaction kinetics is carried out based on laboratory experiments and data from the literature. The results provide the necessary data for modeling the process with a view to its extrapolation to an industrial scale. In addition, different impacts on the process are highlighted : the main operating variables are the mass ratio between the reactants and the way the reactants are added. Then, a mathematical model is built using Matlab software and validated by the experimental data. Finally, to be able to execute the treatment on a large scale, the heat exchange and the treatment procedure are finally studied. It is determined that the use of a double cooling jacket is necessary, and that the treatment must be carried out by successive addition of one of the reactants in the other for a better control of the decomposition.

The aim of this work is to present a discontinuous process for the decomposition of a 400 L volume of peracetic acid solution in a "fed batch" reactor equipped with a double cooling jacket. This process allows to obtain a solution containing less than 30 mg/L of organic peroxides : this solution could be partly valorized in a biological purification plant.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte	1
1.2	Objectifs	2
2	À propos de Revatech	4
3	État de l'art	5
3.1	Thermodynamique	5
3.1.1	Réactions	5
3.1.2	Mécanismes réactionnels	7
3.1.3	Données numériques	9
3.2	Cinétique des réactions	10
3.2.1	Influence du pH	12
3.2.2	Influence de la température	12
4	Équipements	14
4.1	ICP-OES	14
4.2	Analyseur COT	15
4.3	Spectrophotomètre	16
4.4	Titrateur automatique	17
4.5	Test de dégradations biologiques	18
5	Partie expérimentale	19
5.1	Caractérisation des réactifs utilisés dans le procédé	19
a.	Matériel & Réactifs	19
b.	Méthode	19
c.	Résultats expérimentaux	22
5.2	Sélection du procédé de décomposition	24
a.	Matériel & Réactifs	24
b.	Méthode	24
c.	Résultats	26
5.3	Détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques	26
5.3.1	Enthalpie de la réaction de dismutation de H_2O_2	27
a.	Matériel & Réactifs	27
b.	Méthode	29
c.	Pertes de chaleur	30
d.	Résultats expérimentaux	32
5.3.2	Cinétique de la réaction	36
5.3.2.1	Ordre de la réaction	36

a. Matériel & Réactifs	36
b. Méthode	36
c. Résultats expérimentaux	37
5.3.2.2 Constante cinétique de la réaction	39
a. Matériel & Réactifs	39
b. Méthode	39
c. Résultats expérimentaux	41
5.3.3 Évolution du pH de la réaction	45
a. Matériel & Réactifs	46
b. Méthode	47
c. Résultats expérimentaux	47
5.4 Impact de la modification des paramètres expérimentaux	48
5.4.1 Ajouts successifs des réactifs	49
a. Matériel & Réactifs	49
b. Méthode	49
c. Résultats expérimentaux	49
5.4.2 Rapport entre les concentrations de peroxydes et de chaux	51
a. Matériel & Réactifs	51
b. Méthode	51
c. Résultats expérimentaux	53
5.4.3 Procédé de décomposition de solutions de PAA réalisé à pH constant.	57
a. Matériel & Réactifs	58
b. Méthode	58
c. Résultats expérimentaux	59
6 Modélisation du procédé expérimental	60
6.1 Description du modèle considéré	60
6.1.1 Choix du réacteur.	62
6.1.2 Équations du modèle	62
6.1.3 Ajustement mathématique de la cinétique de dismutation de H_2O_2	65
6.1.3.1 Valeur de la constante pré-exponentielle A	65
6.1.4 Validation du modèle.	68
7 Mise à l'échelle & Simulation	73
7.1 Procédure de la décomposition catalysée en milieu basique	74
7.2 Mise à l'échelle du modèle du procédé expérimental	76
7.2.1 Échanges de chaleur	76
7.2.1.1 Convection par l'air	77
7.2.1.2 Double enveloppe de refroidissement : convection par l'eau	79
7.2.1.3 Résultats de simulations	83
7.2.2 Volumes traités	85
7.3 Pilote	87
8 Conclusions & perspectives	91
Table des figures	94
Liste des tableaux	96

A Fonctions de distributions	99
B Réactions acide-base	100
C Informations supplémentaires sur les équipements	101
C.1 Notion relative à l'utilisation de l'ICP-OES	101
C.2 Description de la méthode du titrateur automatique	102
D Mesures expérimentales	104
E Méthode des moindres carrés	106
F Propriétés physiques	107
F.1 Propriétés physiques de l'air	107
F.2 Propriétés physique de l'eau	108
F.3 Propriétés physique de l'inox 318	108
G Procédures de calcul des coefficients de chaleur	109
G.1 Convection de l'air	109
G.2 Convection de l'eau	110
H Codes Matlab	114

Chapitre 1

Introduction

1.1 Contexte

Les peroxydes organiques sont des produits chimiques composés d'une liaison oxygène-oxygène : leur structure est de type H-O-O-H, R-O-O-H ou R-O-O-R'. Souvent, ils sont considérés comme des dérivés alkyles ou acyles du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, qui est la plus simple structure peroxyde. L'utilisation des peroxydes est très répandue : les industries chimique, textile et alimentaire les utilisent. En effet, la liaison covalente qui relie les oxygènes dans la molécule rend ceux-ci très réactifs et donc très utiles. Cette liaison, peu stable en raison du degré d'oxydation (-I) de l'oxygène, induit une forte réactivité mais est également source de danger. Les peroxydes organiques peuvent être la cause d'une simple irritation de la peau mais aussi d'un incendie ou d'une explosion. Les dangers attribués aux différents peroxydes sont fonction de la catégorie à laquelle ils appartiennent. On note 7 catégories : de A à G (*Organic peroxides* 2022).

L'acide peracétique (PAA, acronyme pour *peracetic acid*) est un peroxyde organique de formule CH₃CO₃H. L'obtention d'acide peracétique "pur", dit anhydre, se fait à partir d'acétaldéhyde et d'oxygène en présence d'un catalyseur (acétate de cobalt ou manganèse). L'acide peracétique est pourtant plus souvent commercialisé sous forme de solution en raison de son instabilité. Ces solutions sont produites par réaction de l'acide acétique avec le peroxyde d'hydrogène : la réaction est fréquemment catalysée avec un acide minéral tel que de l'acide sulfurique. En conséquence, dans le commerce, l'acide peracétique se trouve majoritairement sous forme de solution aqueuse à 40% en équilibre avec un mélange d'acide acétique, de peroxyde d'hydrogène et d'eau. Des traces d'acide sulfurique sont également présentes. De plus, on ajoute à cette solution de PAA des anticorrosifs et/ou des tampons tels que l'acide phosphorique ainsi que des agents stabilisateurs comme des chelateurs (HEDP, acide dipicolinique) qui se lient aux métaux pour inhiber les impacts de ceux-ci sur la solution. Il a été défini que le peroxyde organique à base d'acide peracétique à 35% non stabilisé est de type F, dont la vitesse de combustion est comprise entre 10 et 60 kg/min. A noter que le pourcentage en acide peracétique dans la solution impacte ce classement (VINCENT et al. 2005) (CAMPO et al. December 2018) (WALLING 1962).

Au fil des années, l'utilisation de l'acide peracétique a augmenté. Il est employé comme désinfectant, agent de blanchiment, initiateur de polymérisation, agent de réticulation ou

encore pour le traitement de l'eau. Sa commercialisation croissante est principalement due à sa propriété de désinfectant idéal. En effet, le PAA est hautement toxique pour les micro-organismes, désodorisant, efficace à température ambiante et peut être stocké. Par-dessus tout, son utilisation ne génère pas de sous-produits dangereux. Il a d'ailleurs contribué à réduire l'emploi d'eau de javel qui peut générer des composés organochlorés, nocifs pour les êtres vivants et l'environnement (BINETTI et ATTIAS December 2007). Néanmoins, la demande des peroxydes organiques est fluctuante. Les surplus de solutions inutilisés en raison d'une offre supérieure à la demande génèrent des déchets.

Dans ce contexte, la nécessité de mettre en place la gestion des déchets d'acide peracétique est primordiale d'un point de vue environnemental mais aussi économique. Actuellement, ces déchets sont incinérés. Les concentrations étant assez basses, le pouvoir calorifique est très faible. La gestion de ces déchets n'est donc pas efficace ; la mise en place d'un procédé plus élaboré de gestion des déchets est nécessaire. Dans cette optique, Revatech a décidé d'étudier la dégradation de l'acide peracétique pour revoir cette gestion.

1.2 Objectifs

Ce travail porte sur l'étude de la dégradation de solutions d'acide peracétique par décomposition thermique en milieu basique. L'objectif principal est de réduire au maximum la concentration en peroxyde organique d'une solution de concentration élevée (environ 30% massique de la solution). Ainsi, la composition finale de la solution pourra être utilisée lors d'un traitement biologique classique sans compromettre la viabilité des micro-organismes. Développer ce procédé pour le traitement de solutions concentrées est nécessaire pour permettre l'application du procédé sur une large gamme de solutions d'acide peracétique. Toute solution de concentration différente à celle étudiée pourra être directement traitée par ce processus en adaptant les concentrations qui permettent d'accélérer la décomposition de la solution.

Le procédé sera développé sur base de la littérature, d'expérimentations et de simulations. Le procédé obtenu devra non seulement être efficace mais aussi sans danger et économiquement rentable. Les échanges de chaleur et la consommation des réactifs devront être étudiés.

La littérature permettra de comprendre l'instabilité des peroxydes organiques et plus particulièrement de l'acide peracétique. L'application de ces connaissances au procédé de dégradation sous forme d'expérimentations au laboratoire contribuera à la détermination des paramètres thermodynamiques manquants de la réaction. L'enthalpie de la réaction, la vitesse de réaction des composés, la caractérisation des produits obtenus, l'évolution de température et du pH au cours de la réaction seront traités. Sur base de ces résultats, la température maximale à ne pas dépasser durant la réaction, la manière d'ajouter les réactifs et le rapport entre les quantités de PAA et de base utilisées devront être optimisés. L'objectif est d'obtenir une décomposition contrôlée des peroxydes avec le minimum de base tout en restant dans des conditions opératoires sécurisées.

L'étude menée à petite échelle (moins de 1L au total) devra servir de base pour la réalisation des simulations. En effet, les données fournies par les expériences ont pour but de

permettre l'élaboration d'un modèle de décomposition de solutions d'acide peracétique. Ce modèle est un modèle dit "de connaissance", par opposition aux modèles de type "boîtes noires". Il doit prendre en compte l'ensemble des phénomènes chimiques (réactions) et physiques (échange de chaleur) ayant lieu lors des expériences menées au laboratoire.

La finalité de ces étapes est d'optimiser le procédé afin de permettre son application à grande échelle, i.e. d'abord à l'échelle pilote (réacteur de 1m^3), dans des conditions réelles. Au cours de ce projet, le domaine de la cinétique et de la thermodynamique ainsi que les transferts de chaleur de la réaction seront des points essentiels.

Chapitre 2

À propos de Revatech

Revatech est une entreprise spécialisée dans le regroupement, le prétraitement et le traitement des déchets industriels dangereux et non-dangereux. Elle gère jusqu'à 200 000 tonnes de déchets par an. Leur spécialité est le traitement physico-chimique. Ce traitement comprend la stabilisation, le recyclage et la valorisation des déchets. Par ailleurs, des procédés plus spécifiques sont aussi mis en œuvre au sein de l'entreprise. Parmi les déchets traités, on peut citer le gypse, certains acides et bases, les piles alcalines ou encore les verres de laboratoire ; cette liste n'est pas exhaustive. Revatech cherche constamment à élargir ses activités ; 450 k€ d'investissements annuels sont attribués à la recherche et au développement. Concernant la situation géographique de l'entreprise, elle se situe près de Liège et se divise en deux sites de traitement : un localisé à Engis et l'autre à Monsin.

Le site d'Engis est spécialisé dans le traitement des déchets minéraux liquides, boueux et solides. Y sont effectués le traitement physico-chimique de déchets de faible teneur organique ainsi que le recyclage de métaux non ferreux par traitement hydrométallurgique. Par ailleurs, le site comprend deux laboratoires : l'un dédié à la recherche et au développement et l'autre pour contrôler la production journalière.

Concernant le site de production situé à Monsin, ses activités sont plus variées. On y pratique le traitement biologique des acides organiques, des alcools ou encore de l'eau. S'ajoutent à celui-ci, le traitement physico-chimique de déchets biodégradables, une unité de traitement des combustibles pour la cimenterie, une unité de stabilisation et une de broyage. Une partie du site est également dédiée à la filière de recyclage des piles alcalines et salines ainsi qu'au recyclage des déchets de verrerie de laboratoire. Enfin, une station d'épuration biologique y est localisée. Elle est un avantage indispensable pour le traitement de solutions d'acide peracétique.

Chapitre 3

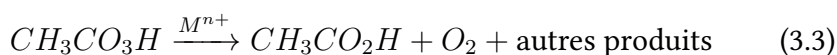
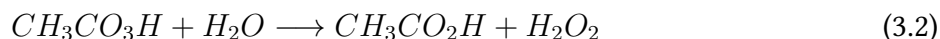
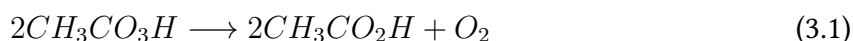
État de l'art

Les peroxydes organiques sont des composés chimiques dotés d'une liaison covalente oxygène-oxygène. Le degré d'oxydation (-I) de cette liaison rend les peroxydes très instables, donc très réactifs. L'acide peracétique (CH_3COOOH) est un composé organique de la famille des peroxydes. En raison du caractère instable de l'acide peracétique, les solutions de PAA contiennent en réalité du PAA, du peroxyde d'hydrogène, de l'eau et de l'acide acétique. Des traces d'acides forts y sont également présentes pour stabiliser davantage la solution ou en raison du procédé de fabrication qui utilise de l'acide fort comme catalyseur, tel que de l'acide sulfurique. De ce fait, ce travail porte sur la décomposition de deux peroxydes : le peroxyde d'hydrogène et l'acide peracétique. C'est uniquement en considérant la décomposition de ces deux composés qu'il est possible d'obtenir un déchet compatible avec le traitement biologique ultérieur. En effet, le PAA et l'eau oxygénée, même à basse teneur, sont néfastes pour les micro-organismes. La concentration à atteindre doit être inférieure à 30 ppm en peroxyde pour ne pas compromettre la viabilité de ces êtres vivants.

3.1 Thermodynamique

3.1.1 Réactions

Dans la littérature (YUAN, NI et VANHEININGEN February 1997(a))(YUAN, NI et VANHEININGEN February 1997(b)), trois réactions de décomposition de solutions d'acide peracétique sont mentionnées : une décomposition spontanée (équation 3.1), une hydrolyse (équation 3.2) et une décomposition catalysée par les métaux de transition (équation 3.3).



Ces équations stoechiométriques montrent que la présence d'eau et de métaux impacte la décomposition d'acide peracétique. Ces paramètres ne sont pourtant pas les seuls à influencer ces réactions. Par ailleurs, ces équations sont incomplètes : ce sont des équations globales basées sur des demi-réactions qui n'ont pas encore été présentées. Par exemple, l'équation 3.1 n'est pas logique : le PAA n'est pas un réducteur mais un oxydant, son nombre d'oxydation ne peut donc pas augmenter lors de la réaction. Cette dernière est sans doute une combinaison de

différentes réactions au sein de solutions de PAA. De ce fait, les trois voies de décomposition de la molécule d'acide peracétique, présentées ci-dessus, ne sont pas encore exploitables. En réalité, pour comprendre leur signification et les utiliser, il convient d'y ajouter la réaction de dismutation de l'eau oxygénée (équation 3.4). Surtout si l'objectif est la décomposition totale des composés peroxydés présents dans les solutions d'acide peracétique. Dès lors, pour une meilleure compréhension de ces réactions et de ce qui les impacte, toutes les réactions d'oxydoréduction et acide/base impliquant les composés de solutions d'acide péracétique sont définies.

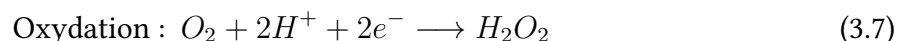
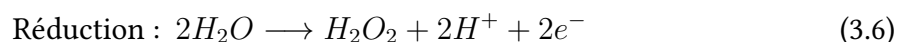


Le PAA et l'acide acétique forment un couple redox. L'oxydant est l'acide peracétique et le réducteur est l'acide acétique, deux électrons sont mis en jeu :

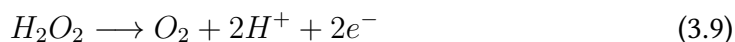


Ces deux composés ont également un caractère acide défini par des valeurs de pKa respectivement égales à 4,76 et 8,20 (WIKÉPÉDIA : L'ENCYCLOPÉDIE LIBRE 2022a) (WIKÉPÉDIA : L'ENCYCLOPÉDIE LIBRE 2022b).

Concernant le peroxyde d'hydrogène, son groupe peroxy lui permet d'occuper les rôles d'oxydant et de réducteur. Il a deux couples redox : H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2 . Il se réduit en eau lorsqu'il agit comme oxydant et son oxygène passe d'un degré d'oxydation de (-I) à (-II), tandis qu'il s'oxyde en oxygène lorsque le degré d'oxydation de l'oxygène devient nul.



Il existe une région dans laquelle le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse se décompose spontanément en eau et oxygène suite à la présence simultanée de ces deux réactions d'oxydoréduction. On parle d'un domaine de double instabilité : H_2O_2 agit comme oxydant et comme réducteur. Ce domaine regroupe l'ensemble des potentiels relatifs à l'instabilité de la solution pour chaque pH, en fonction de la concentration de la solution. Pour ces valeurs, l'eau oxygénée subit une dismutation :



La figure 3.1 illustre les différentes formes de prédominance ou d'existence de chaque espèce dans une solution de peroxyde d'hydrogène. C'est le diagramme de Pourbaix basé sur l'équation de Nernst qui relie le potentiel redox et le pH. Ce type de diagramme dépend de la concentration de la substance étudiée. La figure 3.1 représente une concentration de 1mol/L de peroxyde d'hydrogène. Sur cette figure, la zone entre les lignes bleue et rouge représente le domaine d'instabilité de l'eau oxygénée, c'est-à-dire que dans cet intervalle, le peroxyde d'hydrogène n'est thermodynamiquement pas stable et peut se décomposer en eau et dioxygène.

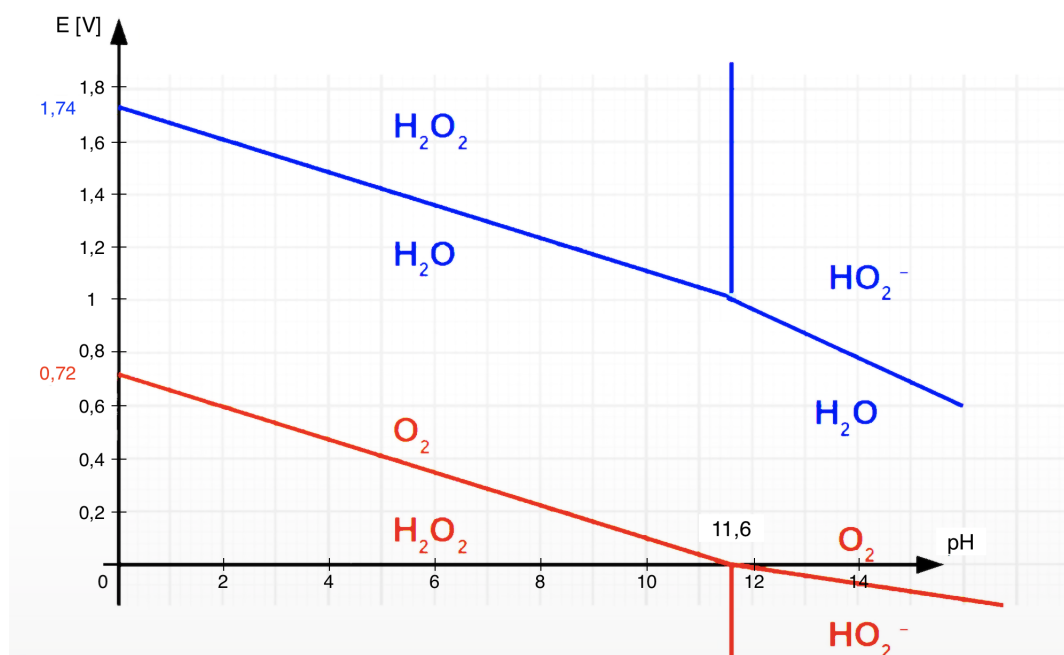


FIGURE 3.1 – Diagramme de Pourbaix du peroxyde d'hydrogène (YOUTUBE 2000)

En définitive, la prise en compte des réactions impliquant H_2O_2 et CH_3COOOH , présentées ci-dessus, permet de redéfinir les réactions 3.1, 3.2 et 3.4. Il est désormais accepté que le pH et le peroxyde d'hydrogène vont jouer un rôle essentiel dans la décomposition des peroxydes, tout comme l'eau et les métaux. Pour approfondir cette réflexion, il est opportun d'étudier la cinétique de ces réactions. Les réactions mises en jeu pour l'obtention d'une décomposition catalysée par les métaux (équation 3.3) n'ont pas été détaillées. Cette décomposition ne fera pas l'objet d'une étude approfondie dans ce travail, seule une brève explication est présentée dans la section 5.2.

3.1.2 Mécanismes réactionnels

Comme rapporté dans le chapitre, l'acide peracétique est actuellement décomposé par incinération. Ce processus n'apporte aucun avantage hormis la décomposition de la solution de PAA. En conséquence, le but de cette section est de mettre en avant les autres procédés possibles de décomposition plus efficaces. Tout l'enjeu de cette recherche est de permettre l'utilisation d'un des processus afin qu'il soit rentable et sécurisé. A l'heure actuelle, quatre procédés, en dehors de l'incinération, existent pour décomposer l'acide peracétique (WALLING 1962).

Le premier type de procédé se base sur la décomposition thermique qui permet de décomposer les radicaux des peroxydes. Cette décomposition consiste à réaliser une montée en température pour atteindre l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition. La scission des liaisons O-O requiert une énergie comprise entre 20 et 40 kcal/mol. En conséquence, l'augmentation de la température permet de fournir suffisamment d'énergie pour casser ces liaisons et ainsi décomposer les molécules d'acide peracétique et de peroxyde d'hydrogène.

Le deuxième type de procédé utilise la décomposition photochimique. Il emploie le rayonnement ultraviolet pour transformer les peroxydes en oxygènes actifs. L'absorption de radiations inférieures à 300 nm permet de décomposer les peroxydes organiques. Des radicaux $\text{RO}\cdot$ ou $\cdot\text{OH}$ sont obtenus (WALLING 1963).

Une troisième famille de procédé se base sur des réactions d'oxydoréduction en présence d'ions métalliques qui catalysent la réaction. Un procédé bien connu implique la réaction de Fenton. Celle-ci permet de décomposer les peroxydes en radicaux hydroxyles par utilisation d'ions de fer (Fe^{2+} , Fe^{3+}) ou de cuivre (Cu^{2+}). Cette réaction est expliquée dans la section 5.2.

Enfin, un processus réalisé au sein de notre corps humain permet de réduire les peroxydes. Ce processus implique deux enzymes : la glutathion peroxydase (GPx) et la catalase. Elles permettent la réduction en eau de l'eau oxygénée produite par le corps humain. En effet, la GPx est une enzyme qui joue le rôle de catalyseur pour les réactions d'oxydoréduction. Elle catalyse la production d'un puissant antioxydant présent dans les cellules (la protéine glutathion) afin que celui-ci puisse détruire les composés oxygénés tel que le peroxyde d'hydrogène. La forme réduite GHS de la protéine glutathion réduit le dioxygène pour former de l'eau. De plus, la GPx permet la réduction des hydroperoxydes organiques en leur alcool correspondant. La catalase va jouer un rôle similaire à la GPx (NUTRALICA 2001 - 2021) (DRINGEN, PETRA et HIRRLINGER 2005).

Parmi ces procédés, deux sont retenus : les réactions d'oxydoréduction, comme la réaction de Fenton, et la décomposition thermique. Pour l'entreprise Revatech, ces mécanismes de décomposition des peroxydes ont de meilleurs atouts. En effet, les procédés impliquant l'utilisation d'ions métalliques ou la gestion de la température sont d'usage courant. A l'inverse, l'emploi d'ultraviolets ou de la glutathion peroxydase/catalase est plus complexe à réaliser à grande échelle. Ces composés sont difficiles à se procurer et coûteux. Ainsi, dans la section des résultats, nous n'exploiterons que la décomposition thermique et plus brièvement la réaction de Fenton.

Un dernier point à relever est l'impact du sel sur les peroxydes. Dans la littérature, une étude de l'utilisation du sel dans l'eau est réalisée pour observer son impact sur la décomposition de solutions de PAA. Le sel permettrait un meilleur rendement de la décomposition des peroxydes lorsqu'un ratio de sel plus faible de Mg^{2+} et Ca^{2+} par rapport au Na^+ et K^+ est utilisé. L'étude réalisée prouve qu'utiliser de l'utilisation d'une eau contenant entre 10 et 30g/L de sel accélère la décomposition. Cependant, le chlorure de sodium est un composant qui endommage les équipements et des normes de rejet dans les eaux usées concernent le chlore : à Monsin, cette norme est de maximum 10 g/L de Cl dans les eaux rejetées. Il est donc préférable de l'exclure du procédé.

3.1.3 Données numériques

La modélisation des réactions impliquées et de leur mise en œuvre dans un réacteur implique l'utilisation de nombreuses données thermodynamiques. Cette section regroupe les données fournies par la littérature.

Les données sont :

- La masse molaire
- La capacité thermique en phase aqueuse ou l'état liquide pur
- Les enthalpies de réaction de certaines réactions de décomposition du PAA et du peroxyde d'hydrogène
- Les enthalpies de formation des composés impliqués dans les réactions acide/base

Ces données sont reprises dans les tableaux ci-dessous. La validité de ces données sera discutée dans les sections ultérieures, notamment dans la partie expérimentale.

	H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ O ₂	PAA	AA	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
MM [g/mol]	18,02	64,093	34,01	76,05	60,05	98,08	97,994

TABLE 3.1 – Masses molaires des composants du système

	H ₂ O(l) (INCROPERA 2017)	Ca(OH) ₂ (aq) (HATTOND et AL 1959)	Verre(s) (MAKELTFROM 2020)	Ferrite(s) (FERROXCUBE 2022)
Cp [J/kg·K]	75,258	1187,914	830	750

	H ₂ O ₂ (l) (DEAN 1956)	AA(aq) (ASPENTECH 2020)
Cp [J/mol·K]	89	169,7

TABLE 3.2 – Capacités thermiques des composants du système

	Hydrolyse du PAA
ΔH [kJ/mol]	13,7

TABLE 3.3 – Enthalpies de réaction (DUL'NEVA et MOSKVIN 2005)

	Ca(OH) ₂ (aq)	CH ₃ COOH (aq)	H ₃ PO ₄ (aq)	H ₂ SO ₄ (aq)	Ca(CH ₃ COO) ₂ (s)	Ca ₃ PO ₄ (s)	CaSO ₄ (aq)	H ₂ O (l)
ΔH_f° [kJ/mol]	-1002,82	-484,93	-1288,34	-909,27	-1479,5	-4120,8	-1425,2	-285,10

TABLE 3.4 – Enthalpies de formation (DEAN 1956)

3.2 Cinétique des réactions

L'acide peracétique

YUAN et al. ont étudié la cinétique des réactions de décomposition spontanée et d'hydrolyse (YUAN, NI et VANHEININGEN February 1997(a)) (YUAN, NI et VANHEININGEN February 1997(b)). Ils ont réalisé leurs mesures en utilisant un agent de chélation pour éliminer l'action de la réaction (3.3) (cf. p. 5). Cet agent stabilisateur a le même rôle que l'HEDP pouvant être présent dans la solution de PAA. Ils ont d'abord étudié l'impact du pH sur la décomposition spontanée et l'hydrolyse. Ensuite, ils ont déterminé les paramètres cinétiques de chacune de ces réactions. Cette étude a été faite par titrage : les quantités de peroxyde d'hydrogène et de PAA ont été mesurées au cours du temps pour déterminer les variations de concentrations et donc la cinétique.

Au départ, les expériences menées ont étudié l'impact de l'évolution du pH sur les réactions de décomposition. Il est observé qu'en fonction du pH, la décomposition s'effectue différemment : en fixant une certaine gamme de pH, il est possible d'analyser indépendamment les deux réactions. En effet, pour les plus petites valeurs de pH, i.e. pour un pH compris entre 5,5 et 8,2, la décomposition spontanée est la réaction dominante tandis que l'hydrolyse est négligeable. A l'inverse, pour des valeurs plus élevées, c'est-à-dire pour un pH égal ou supérieur à 9,5, l'hydrolyse est la réaction dominante : la décomposition spontanée est négligeable. Enfin, lorsque le pH se trouve dans la gamme intermédiaire de ces valeurs (au-dessus de 8,2 et en dessous de 9,5), les deux réactions coexistent.

La suite de leurs expériences vise à déterminer la cinétique des réactions pour chaque gamme de pH. Les résultats de YUAN et al. permettent d'obtenir la cinétique ci-dessous :

Pour $\text{pH} \in [5,5;8,2]$:

$$-\frac{d[CH_3CO_3H]_t}{dt} = \underbrace{\frac{2 \frac{[H^+]}{K_a}}{(1 + \frac{[H^+]}{K_a})^2}}_{f_2} * \underbrace{9,21 * 10^{13} * \exp \frac{-11338,7}{T}}_{f_1} * [CH_3CO_3H]_t^2 \quad (3.11)$$

Pour $\text{pH} \in [8,2;9,5]$:

$$\begin{aligned} -\frac{d[CH_3CO_3H]_t}{dt} = & 9,21 * 10^{13} * \exp \frac{-11338,7}{T} * \frac{2 \frac{[H^+]}{K_a}}{1 + (\frac{[H^+]}{K_a})^2} * [CH_3CO_3H]_t^2 \\ & + \left(2,32 * 10^8 * \exp \left(\frac{-7588,68}{T} \right) \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right. \\ & \left. + 1,19 * 10^9 * \exp \left(\frac{-5903,40}{T} \right) \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \right) [OH^-][CH_3CO_3H]_t \quad (3.12) \end{aligned}$$

Pour pH supérieur à 9,5 :

$$-\frac{d[CH_3CO_3H]_t}{dt} = \left(\underbrace{2,32 * 10^8 * \exp\left(\frac{-7488,68}{T}\right)}_{f_1^*} \underbrace{\frac{K_a}{K_a + [H^+]}}_{f_2^*} + \underbrace{1,19 * 10^9 * \exp\left(\frac{-5903,40}{T}\right)}_{f_1^{**}} \underbrace{\frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}}_{f_2^{**}} \right) [OH^-][CH_3CO_3H]_t \quad (3.13)$$

La décomposition spontanée est une réaction dont la cinétique est d'ordre 2 par rapport à la concentration en acide peracétique. La constante cinétique associée k_{obs} est le produit de deux facteurs f_1 et f_2 : f_1 est un facteur qui ne dépend que de la température (loi d'Arrhenius) et f_2 est un facteur faisant intervenir le pH. f_2 dépend donc du pK_a lié au couple CH_3CO_3H et $CH_3CO_3^-$. Ainsi, en fixant le pH et la température, la valeur f_2 est imposée et le facteur f_1 est déterminé en mesurant la cinétique de la réaction à différentes températures.

Deuxièmement, la réaction d'hydrolyse de l'acide peracétique possède un premier ordre de réaction par rapport à la concentration en PAA. Sa cinétique se décompose en un mécanisme à deux étapes dont k_{1obs} et k_{2obs} sont les constantes cinétiques. A nouveau, les constantes cinétiques s'expriment comme des produits de deux facteurs : les facteurs f_1^* et f_2^* décrivent k_{1obs} et les facteurs f_1^{**} et f_2^{**} décrivent k_{2obs} .

En somme, si le pH est inférieur à 8,2, seule la cinétique de décomposition spontanée, de deuxième ordre par rapport à la concentration en PAA, est considérée. Si le pH est supérieur à 9,5, la cinétique de l'hydrolyse définit la vitesse de décomposition du PAA. Si le pH possède une valeur intermédiaire, la cinétique de l'hydrolyse est additionnée à celle de la décomposition spontanée. Un premier terme prend donc en compte une cinétique de premier ordre par rapport à la concentration en PAA, tandis qu'un deuxième terme considère une cinétique de deuxième ordre.

Le peroxyde d'hydrogène

La dismutation du peroxyde d'hydrogène est une réaction lente lorsqu'elle s'effectue à basse température sans catalyseur. Dans la littérature (TAKAGI et ISHIGURE (1985))(LIU et al. 2014), la majorité des articles traitant de la dismutation du peroxyde d'hydrogène font référence à des réactions catalysées ou à très haute température. Dans le cadre du procédé étudié chez Revatech, il n'est ni question de réactions catalysées, ni de procédés à très haute température. En conséquence, aucune cinétique donnée par la littérature ne peut être utilisée dans le but de décrire la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Sa cinétique est étudiée expérimentalement dans les sections suivantes.

3.2.1 Influence du pH

L'évolution du pH au cours de la réaction joue un rôle essentiel dans les réactions de décomposition de solution de PAA. Il faut donc déterminer quel pH permet une décomposition optimale des solutions d'acide peracétique.

Pour l'acide peracétique, le pH influence différemment chaque décomposition. D'une part, la décomposition spontanée atteint sa vitesse de réaction maximale pour un pH de 8,2. Lorsque cette valeur est dépassée, l'augmentation du pH engendre une diminution de l'efficacité de la décomposition spontanée. D'autre part, pour les vitesses de réaction où l'hydrolyse intervient, les vitesses augmentent avec le pH : plus le pH est basique, plus l'hydrolyse est rapide. D'ailleurs, dans l'équation 3.13, augmenter la concentration en protons H^+ , i.e. diminuer le pH, réduit la vitesse de décomposition. A l'inverse, si la concentration en groupements OH^- augmente alors cette vitesse augmente. Par conséquent, la combinaison des résultats de la décomposition spontanée et de l'hydrolyse motive l'utilisation d'un pH entre 8,2 et 14 pour accélérer la vitesse de décomposition de l'acide peracétique.

Étudier l'impact de l'évolution du pH sur les peroxydes d'hydrogène est plus complexe : les informations fournies par la littérature concernent uniquement les différentes formes prises par le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse, en fonction du pH et du potentiel. Ces informations, illustrées sur la figure 3.1 (*cf.* section 3.1.1), ne sont pas suffisantes pour caractériser l'impact du pH sur la réaction, la figure indique uniquement une réaction de dismutation possible dans toute la gamme de pH, si le potentiel redox est adéquat. Pour compléter cette information, il faudrait connaître la cinétique de dismutation de H_2O_2 . Si la cinétique était connue, il serait envisageable de déterminer si un pH permet d'accélérer la vitesse de la réaction. En raison du manque d'informations fournies par la littérature, ce choix ne peut pas être fait. En conséquence, le pH utilisé sera fixé sans tenir compte de la dégradation du peroxyde d'hydrogène. Une fois ce pH fixé, la concentration résiduelle en H_2O_2 sera mesurée *a posteriori* pour vérifier que la dismutation s'est produite.

En conclusion, la décomposition du PAA est plus efficace lorsque le pH est basique et n'importe quel pH peut engendrer la dismutation du peroxyde d'hydrogène bien que les données ne permettent pas de montrer comment le pH impacte la vitesse de la réaction. Par conséquent, il est préférable de travailler à pH basique pour élaborer le procédé de décomposition de solutions d'acide peracétique. Ainsi, l'acide peracétique et le peroxyde d'hydrogène seront décomposés simultanément. Concernant la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les résultats obtenus par expériences dans ce travail, permettent de vérifier que ce composé est bien décomposé à pH basique. Ces expériences sont présentées dans le chapitre suivant.

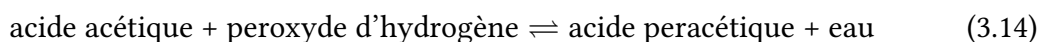
3.2.2 Influence de la température

Dans toute réaction chimique, la température influence les constantes cinétiques. Cette influence est prise en compte par l'équation d'Arrhenius. Dans le cas de l'acide peracétique, les cinétiques de l'hydrolyse et de la décomposition spontanée (YUAN et al.) montrent qu'une augmentation de température réduit le temps nécessaire à la décomposition de l'acide peracétique. Concernant l'eau oxygénée, bien qu'aucune cinétique de réaction n'est présentée

actuellement, la littérature permet de dire qu'une augmentation de température va également jouer un rôle favorable à l'augmentation de vitesse de la réaction de la dismutation de H_2O_2 .

Pour caractériser les risques de l'augmentation de température sur le système, le deuxième facteur à considérer est la température d'ébullition ou la tension de vapeur de chaque composé présent dans la solution de PAA. A 20°C , les valeurs des tensions de vapeur sont égales à 1,57 kPa pour l'acide acétique, 0,37 kPa pour le peroxyde d'hydrogène, 2,3 pour l'eau et estimées entre 1,42 et 1,7 pour l'acide peracétique. En parallèle, afin de permettre une meilleure compréhension de ces valeurs, les températures d'ébullition sont également citées. Elles valent 118°C pour de l'acide acétique pur, $150,2^\circ\text{C}$ pour le peroxyde d'hydrogène et sont estimées supérieures à 105°C pour des solutions composées à 35% en PAA (KAZMIERCZAK et VICOT 2014) (INRS 2021) (INRS 2018). Concernant l'eau, elle bout à 100°C . Dès lors, l'acide acétique et l'acide peracétique sont les composés les plus volatils, avec l'eau, de la solution de PAA. Néanmoins, la molécule de PAA est plus lourde que celle de l'acide acétique et la liaison peroxyde du PAA va lui permettre une meilleure liaison avec l'eau. L'acide acétique est par conséquent supposé comme le plus volatil, en écartant l'eau. Lors du procédé, il faut donc limiter la température et ne pas dépasser les 100°C pour empêcher la production de vapeurs acides et éviter la modification de concentrations suite à l'ébullition de l'eau.

Il est également important de considérer qu'un équilibre règne entre l'acide peracétique et acétique :



Par conséquent, si une température supérieure à 100°C est atteinte, il y aura passage de l'acide acétique de la phase liquide à la phase vapeur. En raison de l'équilibre, ceci aura pour conséquence de réduire la quantité d'acide acétique dans la solution et donc de déplacer l'équilibre vers la gauche. L'acide peracétique sera consommé.

En résumé, l'évolution de la température est un des paramètres les plus importants à contrôler pendant le procédé. Il va déterminer si la réaction est efficace et sans danger. La température devra être suffisamment élevée pour accélérer la décomposition de la solution de PAA, mais aussi limitée pour éviter l'évaporation des composés et une production de mousse.

Chapitre 4

Équipements

Ce chapitre présente les différentes techniques et appareils de mesures utilisés pour réaliser ce travail. Il est question de quatre outils : l'ICP-OES, l'analyseur COT, le spectrophotomètre et les titrateurs automatiques. L'ICP-OES est utilisé pour caractériser les métaux contenus dans les échantillons. L'analyseur COT permet la mesure du carbone organique total, du carbone inorganique et du carbone total. Les titrateurs automatiques titrent les composés sujets à des réactions acide-base ou des réactions d'oxydoréduction. Le spectrophotomètre peut, quant à lui, être utilisé pour obtenir une mesure de la concentration d'un échantillon par absorbance. Cet appareil est plus précis pour certains composés que l'ICP-OES. L'ensemble de ces équipements est utilisé pour déterminer les compositions des réactifs et des produits du procédé. Pour chaque appareil, une erreur de 10% entre les valeurs détectées et les standards est acceptée.

4.1 ICP-OES

L'ICP-OES, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry", en français "Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif", est un appareil de chimie analytique. Il permet de mesurer la composition de la substance analysée par spectroscopie d'émission optique (EPPE 2021) (CEFOCHIM December 2018). Les composés détectés dans les échantillons analysés sont les métaux : par exemple, le magnésium, le calcium ou le bélium (métaux alcalino-terreux), l'argent (métal précieux) ou encore le cuivre et le potassium. La détection ne s'effectue que dans des échantillons liquides. Si l'échantillon est solide, il faut réaliser une attaque puis filtrer pour éliminer toutes traces de particules solides.

Chez Revatech, 37 éléments sont calibrés via deux étalons multiéléments et un étalon monoélément (le soufre est le monoélément). Les limites de détection supérieure et inférieure de la mesure dépendent de l'élément analysé. En général, pour les métaux, les concentrations doivent être comprises entre 0,5 et 10 mg/L. Dans le cadre de ce travail, l'ICP-OES est principalement utilisée pour mesurer le calcium, le soufre et le phosphore. Leurs limites de détection sont respectivement [1;20] mg/L, [10;100] mg/L et [0,5;10] mg/L. Au vu de ces limites, les échantillons liquides sont préparés par dilution. En général, trois dilutions d'un même échantillon sont effectuées : 10, 100 et 1000 fois dilués. Ces dilutions sont insérées à la suite l'une de l'autre par ordre décroissant (i.e. de la plus grande à la plus petite) afin de ne pas fausser les résultats. L'ICP-OES chez Revatech est calibré tous les jours et, comme cité

auparavant, une erreur de 10% entre les valeurs détectées et les standards est acceptée. Les résultats obtenus en fin d'analyse par l'ICP de Revatech retournent directement une valeur de concentration en tenant compte du facteur de dilution implémenté dans l'appareil.

La figure 4.1 représente les différentes étapes subies par l'échantillon lors de l'ICP. Ces étapes sont :

1. Mise en solution de l'échantillon : ajout d'eau si l'échantillon est soluble sinon ajout d'eau et d'acide
2. Entraînement de l'échantillon par une pompe péristaltique jusqu'au nébuleur
3. Passage à travers le nébuleur : transformation de l'échantillon en aérosol et mélange avec de l'argon
4. Passage à travers la torche à plasma : évaporation des micro-gouttelettes de l'échantillon sous l'effet de la température et atomisation des molécules par ce gain d'énergie suivie d'une ionisation
5. Émission de lumière par les atomes afin de revenir à leur état stable

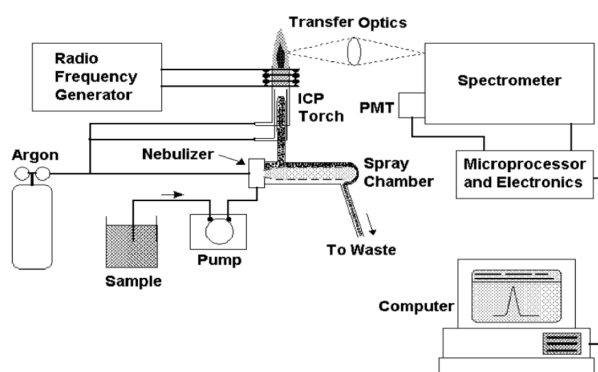


FIGURE 4.1 – ICP-OES (EPPE 2021)

Enfin, une brève description du plasma et de la différence entre l'état fondamental et l'état excité est présentée dans l'annexe. Ainsi que les étapes subies par la lumière produite lors de l'atomisation de l'échantillon C.

4.2 Analyseur COT

Mesurer la COT consiste à déterminer la quantité totale de matière organique, exprimée en carbone, contenue dans une solution. L'analyseur COT permet le calcul de cette mesure. Chez Revatech, deux analyseurs sont utilisés : l'un qui analyse les composés en phase aqueuse et l'autre les composés solides. Ces analyseurs mesurent la COT mais également le carbone inorganique (IC) et le carbone total (CT) de l'échantillon. La différence entre le carbone organique et inorganique est leur degré d'oxydation. Le carbone organique a un degré d'oxydation négatif (-4) et le carbone inorganique un degré d'oxydation positif (+2 ou +4). Parmi les carbones inorganiques, on retrouve principalement le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et les carbonates. En réalité, la COT est la différence entre le carbone total et le carbone inorganique total d'un échantillon.

Les analyseurs COT, de l'entreprise Revatech, utilisent une oxydation thermique en phase gazeuse. La mesure du carbone total (CT) est effectuée grâce à l'oxydation du carbone en CO_2 . Ce dioxyde de carbone est quantifié par absorption infrarouge non dispersive (NDIR). Pour déterminer la part du carbone inorganique (IC) dans le CT, et donc effectuer la mesure du COT, de l'acide est ajouté à l'échantillon. Cet acide permet d'atteindre un pH inférieur ou égal à 2, et de transformer les carbones inorganiques en acides carboniques qui se dissocient en eau et dioxyde de carbone. Le CO_2 associé à ce carbone inorganique est également quantifié par absorption infrarouge non dispersive (NDIR). Lors de l'analyse d'échantillons solides, il faut ajouter l'acide manuellement, tandis que pour les échantillons liquides, l'équipement "s'occupe" de l'ajout. La limite de détection supérieure de l'appareil pour les échantillons liquides est de 1000 mg/L et la limite inférieure de 10 mg C/L. Pour la COT solide, la limite inférieure est évaluée à 0,1% C sur la masse sèche. L'erreur relative attribuée à ces appareils est de 3.96 mg/L avec un intervalle de confiance de 95% (SHIMADZU EUROPA 2022).

La méthode utilisée pour préparer les composés avant de pouvoir utiliser l'analyseur COT diffère en fonction de la phase de l'échantillon. S'il est solide, il faut broyer l'échantillon, le peser pour ne pas dépasser la limite de détection et analyser deux fois un même échantillon : une mesure du CT et l'autre de l'IC. L'échantillon liquide doit être préparé par dilution pour ne pas dépasser la limite de détection. Son analyse est faite sous forme continue en une fois.

Les résultats obtenus en fin d'analyse par les analyseurs de COT chez Revatech retournent directement une valeur de concentration (mg/L) en tenant compte du facteur de dilution implémenté dans l'appareil, si l'échantillon est liquide. Pour les échantillons solides, les résultats sont obtenus en pourcentage de masse sèche de la quantité insérée. Il est important de spécifier que la valeur du COT n'indique pas la nature des composés organiques. L'analyseur donne donc une mesure non spécifique.

4.3 Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un appareil de mesure qui permet le dosage de solutions selon la loi de Beer-Lambert (équation 4.1); sa méthode de mesure est basée sur l'absorbance. Cette loi relie la quantité de lumière absorbée par l'échantillon à sa concentration en tenant compte de la longueur traversée par la lumière, i.e. de "la taille de l'échantillon". En effet, cet appareil mesure la lumière absorbée par un standard puis mesure la lumière absorbée par l'échantillon analysé, et grâce à la relation de Beer-Lambert, calcule la concentration de l'échantillon. Il faut préciser que la relation de Beer-Lambert est valide uniquement dans le cas où la radiation incidente est monochromatique, où le milieu est non fluorescent et où la gamme de concentration est suffisamment faible pour respecter la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration (EPPE 2021).

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (4.1)$$

où A est l'absorbance, C la concentration de la solution, ϵ le coefficient d'absorption molaire, L la longueur de solution à traverser et $\frac{I}{I_0}$ la transmittance de la solution.

Pour la réalisation de ce TFE, le spectrophotomètre est utilisé pour déterminer la DCO des produits du procédé et la quantité de sulfate contenue dans la solution de PAA.

La mesure de la DCO est réalisée par la mesure de l'absorbance des ions chromiques (Cr(III) ou Cr(VI)). Ces ions sont préalablement obtenus par oxydation des composés organiques oxydables de l'échantillon, avec du dichromate de potassium en milieu acide et chauffé. Cette procédure réduit les ions dichromates en ions chromiques. L'absorbance mesurée des ions obtenus est directement liée à la DCO (COMPANY 2021a).

La mesure des sulfates de l'échantillon analysé est réalisée par ajout de baryum et d'un agent stabilisant. Le baryum réagit avec les sulfates pour former un précipité de sulfates de baryum. La suspension de ces colloïdes est stabilisée par l'agent stabilisant. Elle crée un trouble dans l'échantillon. Cette turbidité, mesurée, est proportionnelle à la concentration en sulfate (COMPANY 2021b).

Les limites de détections attribuées à ces composés sont :

$$S \in [0; 70]mg/L$$

$$DCO \in [0 : 150]mg/L$$

4.4 Titrateur automatique

Les titrages sont des manipulations qui ont pour objectif d'utiliser une solution de concentration connue pour déterminer la concentration inconnue d'une autre solution. Une réaction chimique a lieu entre les deux espèces : la stoechiométrie joue un rôle essentiel dans cette détermination.

Il est possible de réaliser un titrage manuellement. Il doit être effectué au moins trois fois pour obtenir une redondance des résultats et donc valider la concentration déterminée. Cette validation ainsi que la mise en place initiale du dispositif demandent beaucoup de temps. De plus, ces manipulations manquent de précision. Les titrateurs automatiques pallient ces problèmes. Ces dispositifs permettent une mesure de concentration automatisée. Les seules étapes à suivre sont :

1. Remplir le titrateur avec la solution de concentration connue A
2. Placer la solution de concentration inconnue B en dessous du doseur et de la sonde
3. Actionner l'appareil

La description détaillée de la méthode utilisée par le titrateur automatique est faite dans l'annexe C.

Sur le site d'Engis, deux titrateurs sont utilisés. Un titrateur acide-base muni d'une solution d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium, et un titrateur redox utilisant une solution de $K_2Cr_2O_7$. Dans le cadre de ce travail, le titrateur acide-base est utilisé pour titrer le $Ca(OH)_2$ du lait de chaux ainsi que le PAA, l'acide acétique et les acides forts de la solution de PAA. Le titrateur redox est utilisé pour calculer les concentrations des solutions de sulfate ferreux et d'hydrogénosulfite de sodium, préparées au laboratoire. Ces solutions sont nécessaires pour réaliser deux titrages manuels (direct et retour) qui visent à titrer le peroxyde d'hydrogène et le PAA.

Une erreur relative de 0,1 % est attribuée à la mesure du titrateur automatique pour une quantité de matière recommandée.

4.5 Test de dégradations biologiques

Les tests de dégradations biologiques consistent à mesurer la vitesse de variation de la DCO d'un échantillon lorsqu'il est mis dans un milieu composé de micro-organismes. Cette variation permet de tester la compatibilité de l'échantillon avec les micro-organismes.

Avant tout, pour réaliser des tests de dégradations biologiques, il faut mesurer la DCO de l'échantillon. Cette mesure permet de déterminer la quantité maximale à insérer dans les micro-organismes car une DCO maximum est autorisée pour la digestion du filtrat par les micro-organismes (1500 mg/L de solution). La mesure de la DCO de l'échantillon est faite par prélèvement d'un peu de solution dans des tubes de tests spécifiques, insertion de ces tubes dans un système chauffant puis utilisation du spectrophotomètre pour déterminer la DCO de l'échantillon (*cf.* section 4.3).

Suite à ce premier calcul, les tests peuvent débuter. Ces tests consistent à laver les bactéries plusieurs fois avec de l'eau de ville pour éliminer les traces de charge organique et conditionner les bactéries, à insérer la quantité définie de filtrat dans celles-ci et à calculer à nouveau la DCO de la solution contenant le filtrat et les bactéries pour déterminer la DCO initiale "réelle". Ensuite, une alimentation en oxygène est insérée dans chaque solution. Cet oxygène permet d'obtenir un milieu aérobie nécessaire pour la fermentation et la respiration des bactéries. La DCO est alors mesurée tous les jours pour déterminer son évolution au cours du temps en se basant sur la mesure initiale de cette DCO préalablement mesurée.

Si la DCO diminue au cours du temps, l'échantillon est compatible avec les micro-organismes. Sinon, les micro-organismes ont été tués et l'échantillon n'est évidemment pas compatible.

Chapitre 5

Partie expérimentale

Cette section a pour but de présenter les manipulations effectués lors de la réalisation de ce TFE au sein de l'entreprise Revatech. Les choix opérés ainsi que les résultats obtenus pourront donc être discutés.

5.1 Caractérisation des réactifs utilisés dans le procédé

Durant la réalisation du traitement de l'acide peracétique, deux solutions sont utilisées : la solution de PAA nommée "Peroxy" et le lait de chaux produit par Revatech. Ces solutions sont de composition variable, l'utilisation de bidons de solution de grand volume est donc nécessaire pour conserver les mêmes concentrations. Ainsi, il sera possible de mener les réactions avec des solutions de compositions initiales identiques. Désormais, avant de réaliser ces réactions, il faut quantifier chaque concentration le plus précisément possible.

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée
- Solution d'hydrogénosulfite de sodium
- Solution de permanganate de potassium
- Solution de sulfate ferreux

Équipements

- Spectrophotomètre
- Tigettes
- Titracteur automatique
- ICP-OES
- Burette, statif, berlin, agitateur magnétique, sonde de potentiel

b. Méthode

Solution Peroxy

La solution de PAA, appelée solution "Peroxy", est une solution d'acide peracétique contenant évidemment de l'acide peracétique mais aussi du peroxyde d'hydrogène, des acides forts et de l'eau. Dans le but de déterminer la composition exacte de la solution, différentes méthodes sont utilisées :

Premièrement, des tigettes sont utilisées pour détecter les acides forts présents dans la solution. Ensuite, les quantités exactes de ces acides sont mesurées par ICP-OES et spectrophotométrie.

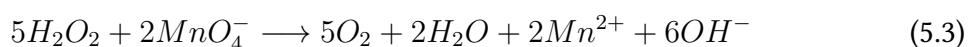
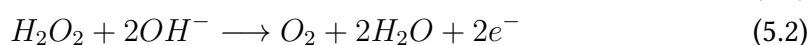
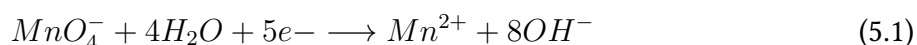
Deuxièmement, les concentrations en acide peracétique et en acide acétique dans la solution sont mesurées par titrage acide-base avec le titrateur automatique (solution titrante : NaOH 1M). Cet appareil permet de déterminer les sauts de pH et donc les concentrations en acide (référence section 4.4). C'est la première méthode qui permet de calculer la concentration en PAA.

Enfin, la concentration en eau oxygénée de la solution est mesurée. Cette méthode permet également de mesurer la concentration en PAA : c'est la deuxième méthode de calcul de la concentration de PAA. En effet, les étapes consistent à effectuer un titrage direct puis un titrage retour : le premier (titrage direct) titre H_2O_2 et le deuxième (titrage retour) titre le PAA et H_2O_2 ensemble. Ainsi, en supplément de la mesure de la concentration en peroxyde d'hydrogène, une nouvelle mesure de la concentration en PAA est obtenue par soustraction des résultats du titrage direct aux résultats du titrage retour.

Les titrages direct et retour requièrent une solution de permanganate de potassium, une solution d'hydrogénosulfite de sodium et une solution de sulfate ferreux. Ces solutions sont préparées au laboratoire et leurs concentrations exactes sont déterminées. Les concentrations des solutions de sulfate ferreux et d'hydrogénosulfite de sodium sont déterminées par le titrateur automatique qui emploie $K_2Cr_2O_7$ 0,1 eq/L¹. Puis, un titrage manuel avec la solution de sulfate ferreux, de concentration connue, détermine la concentration de la solution de permanganate. Ainsi, les titrages direct et retour peuvent être réalisés. Deux titrages sont utilisés pour faire intervenir des réactions différentes.

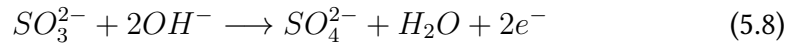
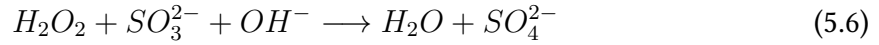
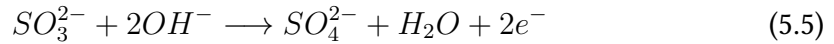
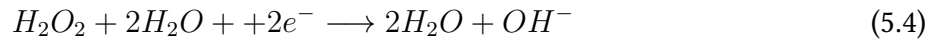
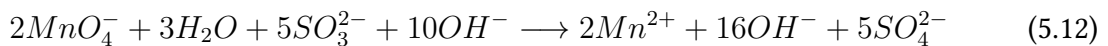
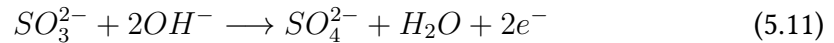
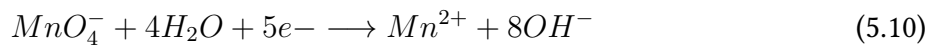
D'une part, le titrage direct titre la solution de PAA directement par $KMnO_4$ (équations 5.1 et 5.2). Dans ce cas, le $KMnO_4$ joue le rôle d'oxydant et oxyde le seul réducteur présent dans la solution, à savoir H_2O_2 . La concentration en H_2O_2 dans la solution est identifiée.

Titration direct :



D'autre part, lors du titrage retour, une réaction est effectuée entre les peroxydes de la solution de PAA (H_2O_2 et CH_3COOOH) et l'hydrogénosulfite de sodium en excès (équations 5.4, 5.5, 5.7 et 5.8). L'hydrogénosulfite joue le rôle de réducteur et réduit les oxydants de la solution. Après réaction, l'excès d'hydrogénosulfite de sodium est titré par le permanganate de potassium (équations 5.10 et 5.11). Sur base des quantités initiale et en excès de bisulfite, la quantité d'hydrogénosulfite qui a effectivement réagi avec les composés de la solution de PAA est déterminée. Par stoechiométrie, il est donc possible d'en déduire les quantités de peroxydes (peroxyde d'hydrogène et d'acide peracétique) initialement présentes dans la solution.

1. 0,1/6 mol/L en $K_2Cr_2O_7$

Réaction de réduction en excès :Titration retour :**Lait de chaux**

L'hydratation de chaux vive CaO permet l'obtention de chaux éteinte $Ca(OH)_2$. En général, une solution composée d'hydroxyde de calcium et d'eau avec un pourcentage massique en $Ca(OH)_2$ inférieur à 15% est appelée lait de chaux.

Au sein de l'entreprise Revatech, le lait de chaux est réalisé, en grandes quantités, avec de l'eau de Meuse, qui contient donc des impuretés. Par souci de rigueur durant les expériences, il est nécessaire d'utiliser du lait de chaux de concentration constante en $Ca(OH)_2$. Cependant, l'hydroxyde de calcium étant peu soluble dans l'eau, obtenir une solution homogène est donc difficile. En effet, la densité élevée de grains de chaux induit une décantation des grains dans la solution. Cette décantation crée une perte d'homogénéité de la solution. Afin de pallier ce problème, un bidon de 15 litres de lait de chaux est réalisé. Un mobile d'agitation tourne à vitesse constante dans ce bidon pour maintenir les grains en suspension. Ainsi, avant chaque opération, le lait de chaux est mis sous agitation pendant une heure minimum et est ensuite prélevé, également sous agitation. Le dispositif contenant le lait de chaux est présenté sur la figure 5.1. Dans le but de déterminer la concentration finale du lait de chaux utilisé durant les expériences, un titrage acide-base par HCl est réalisé.



FIGURE 5.1 – Bidon de lait de chaux

c. Résultats expérimentaux

Solution Peroxy

Deux acides forts sont détectés grâce aux tiges : l'acide sulfurique et phosphorique. Les concentrations de soufre et de phosphore sont alors calculées via l'ICP.

Le titrage acide-base de la solution Peroxy détecte trois sauts de pH. Ces sauts sont visibles sur la figure 5.2 : la ligne en pointillé représente l'évolution du pH et la ligne continue sa dérivée. Le premier saut est lié aux acides forts présents dans la solution. Il permet de calculer la somme des concentrations en acide sulfurique et phosphorique. Ces résultats concordent avec les résultats obtenus préalablement par l'ICP-OES/spectrophotométrie. Les deuxième et troisième sauts sont liés respectivement à l'acide acétique et l'acide peracétique.

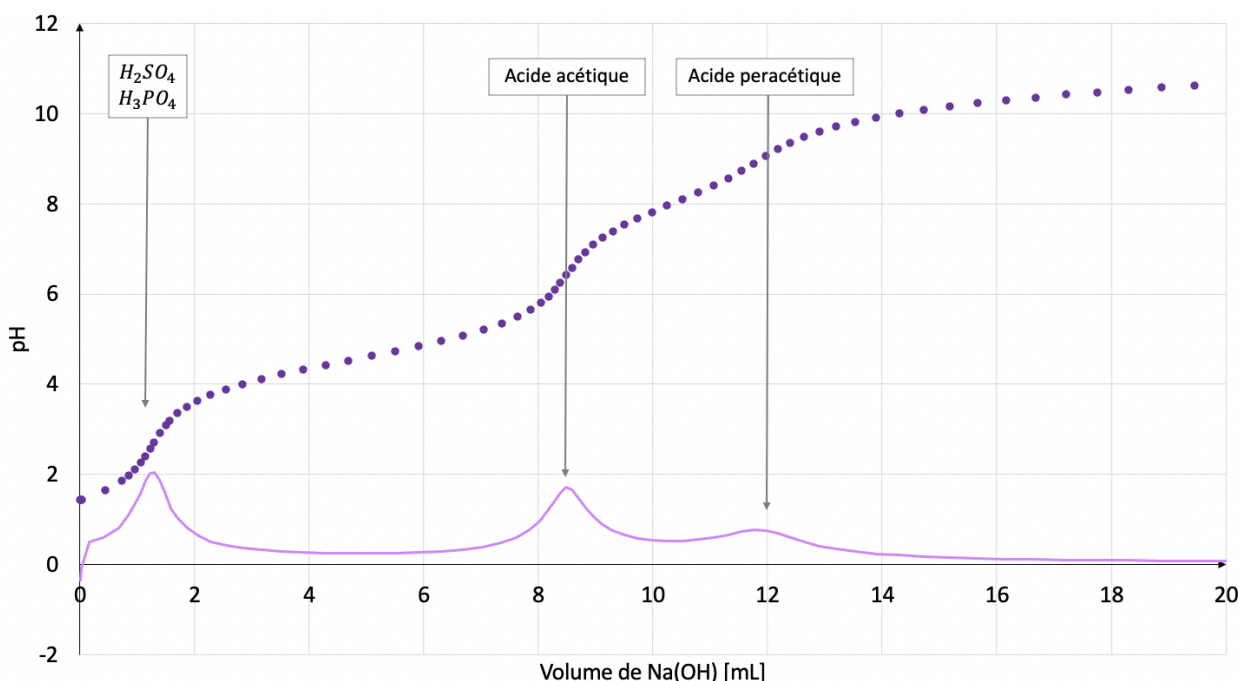
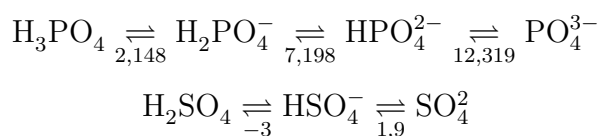


FIGURE 5.2 – Titrage acide-base de la solution de PAA par NaOH 1M

En principe, le volume de base détecté à un saut de pH, auquel est soustrait le volume du saut précédent s'il y en a un, contient le nombre de moles nécessaires pour obtenir une réaction stoechiométrique entre l'acide, lié à ce saut, et la base. Cependant, dans le cas de la solution Peroxy, les acides forts présents dans la solution de PAA interfèrent avec les sauts liés au PAA et à l'acide peracétique. En effet, H_3PO_4 et H_2SO_4 possèdent respectivement 3 et 2 couples acides-base avec chacun leur constante d'acidité. Les valeurs des pKa associées englobent les valeurs des pKa de l'acide peracétique et acétique :



$$pKa_{H_2SO_4/HSO_4^-} < pKa_{HSO_4^-/SO_4^{2-}} < pKa_{H_3PO_4/H_2PO_4^-} < pKa_{CH_3COOH/CH_3COO^-} < \\ pKa_{H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}} < pKa_{CH_3COOOH/CH_3COOO^-} < pKa_{HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}}$$

Il en découle que la perte de protons des acides forts s'effectue entre les sauts. Ces pertes de protons impactent donc les résultats des sauts 2 et 3. Par soucis de rigueur et pour éliminer l'impact de ces acides forts durant les sauts 2 et 3, les fonctions de distribution sont utilisées : elles permettent de calculer les quantités exactes de chaque espèce d'acide en présence dans la solution en fonction du pH. Dès lors, par soustraction des quantités d'acides forts au volume d'hydroxyde de sodium détecté au moment de chaque saut respectif, sont déterminées les quantités réelles de chaux impliquées dans les réactions avec l'acide acétique et le PAA. Les fonctions de distribution sont présentées à l'annexe A.

L'ensemble des concentrations déterminées par titrage, ICP et spectrophotométrie sont reprises dans le tableau 5.1. La mesure des concentrations des substances, déterminées par deux méthodes de détection, diffère en fonction de la méthode choisie. La suite du travail requiert de fixer les concentrations de la solution de PAA. En conséquence, si deux concentrations sont données, il faut choisir la mesure la plus appropriée même si les résultats des deux méthodes employées sont très proches. Concernant l'acide sulfurique, le spectrophotomètre est plus précis que la mesure à l'ICP. Pour le résultat de la concentrations en PAA, on utilise la soustraction de la concentration obtenue par le titrage retour moins la concentration du titrage direct. Cette mesure est plus précise que celle donnée par le titrage acide-base. Le titrage acide-base, bien que réalisé avec le titrateur automatique qui dispose d'une meilleure précision qu'un titrage manuel, titre les acides forts, le PAA et l'acide acétique. Le chevauchement des pics génère des imprécisions, surtout en raison des pKa de l'acide phosphorique.

	Titration Acide/base [mol/L]	ICP [mol/L]	Spectropho- tométrie [mol/L]	Titration direct-retour [mol/L]	Pourcentage massique [%]
CH ₃ COOH	1,39				7,38
H ₂ SO ₄		0,11	0,09		0,76
H ₃ PO ₄		0,05			0,44
∑ H ₂ SO ₄ + H ₃ PO ₄	0,26	0,16			/
PAA	0,64			0,635	4,31
H ₂ O ₂				direct :7,43	22,36
∑ H ₂ O ₂ + PAA				retour :8,06	/

TABLE 5.1 – Composition de la solution de PAA obtenue par titrage, ICP et spectrophotométrie

En résumé, la composition de la solution de Peroxy considérée est mise en évidence par les cases de couleur grise dans le tableau 5.1. La dernière colonne de celui-ci est allouée au pourcentage massique de chaque composé dans la solution, relatif aux concentrations dans ces cases. Elle a été calculée en considérant que la masse volumique de la solution est égale à 1130 g/L.

Lait de chaux

La solution finale de lait de chaux utilisée est caractérisée par une concentration de 2,37 eq/L, i.e. 1,185 mol/L de Ca(OH)_2 et un pH de 12. Or, de nombreux facteurs peuvent influencer cette concentration au cours du temps tels que le contact avec l'air lors de la mise en agitation (le CO_2 réagit avec Ca(OH)_2 pour former CaCO_3) ou l'insertion et le retrait de l'agitateur dans la solution. En conséquence, cette concentration doit être vérifiée au minimum tous les mois. Le lait de chaux contient également des traces de fer, de potassium et autres métaux mais leurs concentrations sont inférieures à 100 ppm. Ces métaux pourraient catalyser les réactions de décomposition des peroxydes, mais comme leurs concentrations sont négligeables, les stabilisateurs de la solution de PAA bloquent l'effet de catalyseur qu'ils pourraient avoir. La présence de ces ions métalliques sera donc négligée.

5.2 Sélection du procédé de décomposition

Dans la section 3.1.2, les différents procédés de dégradation de l'acide peracétique sont brièvement présentés. Il est mentionné que les procédés les plus intéressants sont la réaction d'oxydoréduction et la décomposition thermique. Afin de choisir entre ces deux procédés, chacun d'entre eux est réalisé. En réalité, la décomposition qui est testée à l'échelle du laboratoire n'est pas une décomposition thermique à proprement parlé mais une décomposition catalysée en milieu basique. Tout comme la décomposition thermique elle a recours à un gain de chaleur pour briser les liaisons O-O et accélérer la réaction, or la décomposition devient initialement significative grâce à l'augmentation de la concentration en hydroxyde au sein de la solution et non en raison d'un apport de chaleur externe. Ce procédé est expliqué davantage ci-dessous.

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée
- Chlorure de fer (III)

Équipements

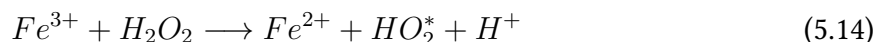
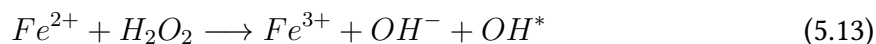
- Bécher de 600 mL
- Agitateur magnétique
- Entonnoir Büchner, filtre creuset, four
- ICP, analyseur COT, tigettes

b. Méthode

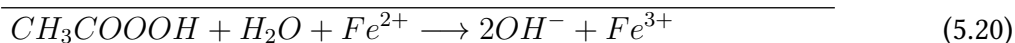
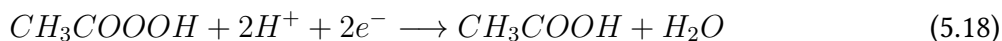
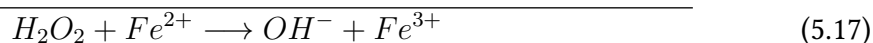
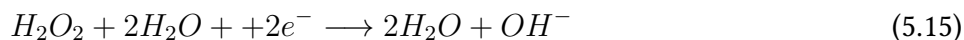
Réaction de Fenton

La décomposition des peroxydes par une réaction d'oxydoréduction est réalisée en reproduisant le procédé de Fenton. Ce procédé consiste à mettre en contact du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux. Deux réactions ont lieu. Dans un premier temps, les ions Fe^{2+} réagissent avec l'eau oxygénée pour donner des ions Fe^{3+} et des radicaux hydroxyles. Dans un deuxième temps, les ions Fe^{3+} réagissent à leur tour avec l'eau oxygénée. Ainsi, l'acide est décomposé.

Les équations ci-dessous présentent les réactions (FLOTTRON (2004)) :



Dans le but de mettre en place ce procédé au laboratoire, le chlorure de fer (III) ainsi que la solution de Peroxy de PA sont utilisés comme réactifs. Un volume total de solution de 70 mL est réalisé par ajout des réactifs en quantités stoechiométriques. Le rapport molaire est de 1 mole de peroxydes pour 1 mole de Fe^{3+} :



Décomposition catalysée en milieu basique

Le deuxième procédé employé met en jeu l'utilisation d'une base forte. Il a été admis qu'un pH basique et une température élevée accélèrent la décomposition des peroxydes. Initialement, la modification de la concentration en hydroxyde dans la solution par ajout de base impacte la cinétique : la base forte permet d'atteindre une cinétique de décomposition significative. L'augmentation de température liée à cette décomposition vient alors accroître davantage la cinétique (la dismutation est exothermique). Cette réaction a donc tendance à s'emballer étant donné sa dépendance à la température. Elle va s'accélérer jusqu'à appauvrissement des réactifs, i.e. des peroxydes dans la solution.

Revatech dispose de lait de chaux directement préparé sur leur site, cette base est donc exploitée. L'intérêt d'utiliser du lait de chaux est évidemment qu'elle contient du $Ca(OH)_2$. Cette base forte va donc modifier le pH de la solution initiale de PAA. De plus, comme dit précédemment, la réaction sera bien exothermique, ce qui permet d'atteindre la température nécessaire à la décomposition des peroxydes, sans faire appel à une source de chaleur supplémentaire. Enfin, le lait de chaux est, par nature, bon marché et, en plus, Revatech peut en disposer directement étant donné qu'une unité de leur site est dédiée à la production de cette solution, en grande quantité.

Initialement, toujours dans le but de déterminer le meilleur procédé entre la réaction de Fenton et cette décomposition thermique, est utilisé un volume total de 100 mL avec un rapport de 1 mol de $Ca(OH)_2$ pour 465 g de solution d'acide. Ces quantités ont été choisies arbitrairement à partir des précédentes expériences réalisées par l'entreprise Revatech, le rapport utilisé permet d'obtenir un pH et une température suffisamment élevés pour décomposer les peroxydes. Grâce à cette expérience, l'hydrolyse du PAA et la dismutation de l'eau oxygénée interviennent.

c. Résultats des tests préliminaires

Comparer les deux procédés étudiés, c'est-à-dire la décomposition catalysée en milieu basique et la réaction de Fenton, donne l'occasion d'observer une différence majeure entre ces deux réactions : la quantité de mousse produite par la réaction. Cette différence permet de privilégier l'utilisation d'un des deux procédés.

Lors de la réalisation des deux expériences, chacune des réactions mousse dès l'ajout du réactif dans les acides. Le volume de mousse produit par la réaction de Fenton fait déborder le mélange réactionnel du volume du berlin de 600 mL (cf. figure 5.3). Les quantités de solution utilisées sont pourtant petites : 70 ml de solution au total qui doivent théoriquement dégager en tout 4,5 litres d'oxygène si la réaction est totale. Pour la réaction par décomposition thermique, le volume de mousse produit est très petit et ne pose pas de problème. Ce volume est en effet nettement inférieur à celui produit par la réaction de Fenton. De ce fait, la réaction de Fenton peut d'ores et déjà être écartée des solutions envisagées pour traiter les peroxydes : cette réaction s'avère trop dangereuse que pour être réalisée à grande échelle.



FIGURE 5.3 – Réaction de Fenton

Néanmoins, il faut encore s'assurer de l'efficacité de la réaction entre la solution de Peroxy et la chaux pour pouvoir appuyer ce choix de procédé. Le produit de la réaction est donc filtré afin d'obtenir un gâteau et un filtrat pour analyser leurs compositions. L'ICP-OES, l'analyseur de COT et les tigettes de peroxydes mettent en évidence une réaction complète comme souhaitée : la composition du filtrat est principalement organique et la concentration en H_2O_2 est inférieure à 30 ppm. Dans le cadre de cette section, la composition finale des produits n'est pas détaillée car celle-ci fera l'objet de la sections (cf. section 5.4.2).

En conclusion, les expériences aboutissent à des résultats différents et permettent de conclure que la réaction avec le lait de chaux est plus adaptée pour traiter la solution Peroxy. La suite de ce travail sera donc axée sur la réaction de décomposition catalysée en milieu basique de la solution Peroxy avec du lait de chaux.

5.3 Détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques

Dans le but de réaliser un modèle représentant la réaction des peroxydes, il faut déterminer les paramètres manquants de la cinétique et de la thermodynamique. Les paramètres déjà connus sont la cinétique de dégradation du PAA, son enthalpie de réaction et l'enthalpie de réaction des réactions acides-base. Cette section vise donc à évaluer les paramètres restant, c'est-à-dire l'enthalpie de réaction de la dismutation du peroxyde d'hydrogène, la cinétique de cette dismutation, i.e. l'ordre de réaction ainsi que les constantes cinétiques et l'évolution du pH au cours de la réaction.

5.3.1 Enthalpie de la réaction de dismutation de H_2O_2

La dismutation de l'eau oxygénée est un phénomène complexe pour lequel la littérature donne des enthalpies de réaction variables. Pour réaliser un modèle cohérent, il faut déterminer expérimentalement cette enthalpie.

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée

Équipements

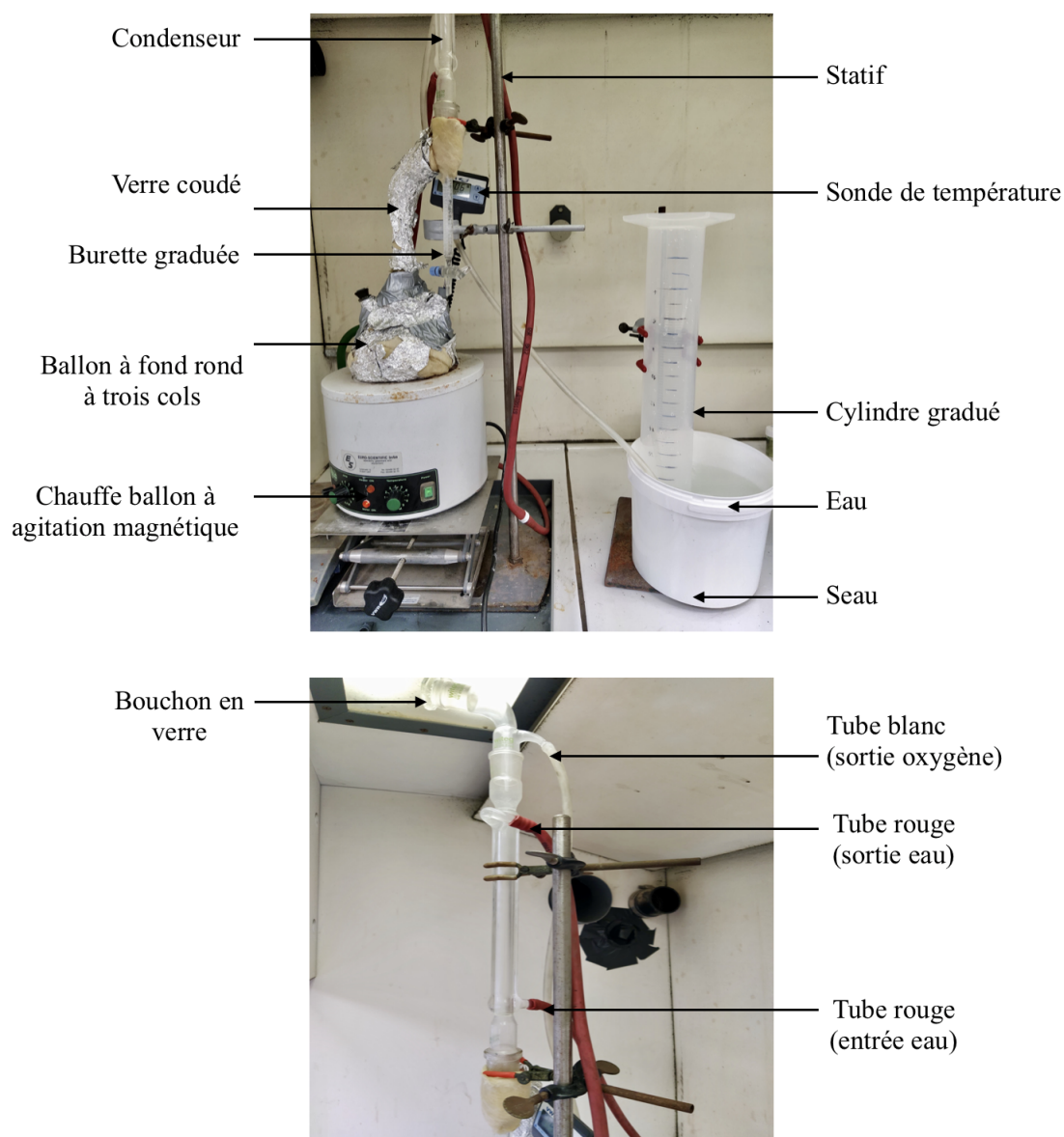
- Condenseur
- Verre coudé
- Burette graduée
- Ballon à fond rond tri cols
- Cylindre gradué
- Tube en silicone
- Statif
- Bouchon
- Seau
- Sonde de température
- Chauffe ballon à agitation magnétique
- Barreau magnétique
- Laine de roche

La figure 5.4 illustre le montage mis en œuvre pour étudier la réaction. Un ballon à fond rond à trois cols, d'un volume de 1 litre, est relié à un verre coudé qui permet d'unir ce ballon au condenseur et à la petite burette graduée. Le condenseur est bouché à son extrémité supérieure. Les deux tubes rouges permettent la sortie et l'entrée d'eau de refroidissement dans le condenseur. Le tube blanc fait la jonction entre la deuxième sortie du condenseur et le cylindre retourné. Des joints, une sonde de température et un seau sont aussi utilisés.

La jonction créée par le tube blanc permet de quantifier les gaz incondensables qui s'échappent pendant la réaction. En effet, le tube blanc véhicule les gaz jusqu'au cylindre. Celui-ci est disposé dans un seau qui contient un fond d'eau. Le cylindre gradué est préalablement rempli d'eau et retourné dans ce seau. Ainsi, lorsque des gaz sont dégagés au cours de la réaction et s'échappent du ballon, ils vont se diriger dans le haut du cylindre et pousser l'eau en dehors : les gaz vont s'accumuler dans ce cylindre. Les graduations du cylindre permettent d'observer l'évolution du volume des gaz dégagés.

Le condenseur joue un double rôle très important. D'une part, il refroidit les vapeurs d'eau pour les condenser et les récolter dans la burette graduée. D'autre part, il permet de refroidir les gaz afin que le volume de gaz produit et mesuré ne soit pas altéré.

Cette installation fonctionne uniquement si le dispositif est hermétique, tous les joints sont donc rendus étanches grâce à de la graisse de silicone inerte et la sortie du condenseur est fermée par un bouchon en verre. De plus, les deux plus petits cols du ballon sont également rendus étanches grâce à des bouchons en plastique. A noter qu'un des cols contient un bouchon avec une sonde de température pour étudier l'évolution de la température de la solution au sein du ballon. L'autre col permet d'ajouter le PAA à la chaux pour ensuite être fermé instantanément par un bouchon.

**FIGURE 5.4** – Dispositif

Enfin, pour limiter au maximum les déperditions thermiques et s'approcher davantage d'un système adiabatique, le ballon est recouvert de laine de roche et de feuilles d'aluminium. Cette couche d'isolants minimise au maximum les échanges de chaleur avec l'extérieur. En dessous du ballon, se trouve également un support : un chauffe ballon à agitation magnétique, dont la fonction chauffage n'est pas activée. Ce support ajoute au système une couche supplémentaire isolante.

Malgré la présence de ces isolants, le système est toujours sujet à des pertes de chaleur. Elles résultent à la fois du manque d'isolation mais également des dégagements gazeux de la réaction (principalement de la vapeur d'eau et du dioxygène). Il est considéré que les pertes de chaleur engendrées par les dégagements gazeux sont négligeables par rapport à la chaleur totale dégagée lors de la réaction. En effet, une mole de H_2O_2 dégage 80 kJ de chaleur (*cf.*

section 5.3.2), et produit 1/2 mole de dioxygène et une mole d' H_2O . La chaleur perdue par l'oxygène, supposé à 80°C (cas extrême), n'est que de 0,8 kJ, à peine 1% de la chaleur produite. Concernant la chaleur latente de vaporisation associée à une mole d'eau, elle est d'environ 40 kJ. Cette quantité de chaleur n'est pas négligeable, or suite à la réalisation des expériences, il est observé que la quantité d'eau vaporisée est inférieure à 1 mL : aucune quantité de liquide n'est recueillie par la burette associée au condenseur, et seule le verre coudé contient des petites gouttelettes d'eau. Par conséquent, la chaleur perdue par la vaporisation de l'eau est également peu significative par rapport au 80 kJ de chaleur produite. Concernant les pertes de chaleur associées à l'échange entre l'extérieur et le système ballon plus condenseur, elles seront estimées et ajoutées à chaque valeur de température mesurée. Par conséquent, les résultats obtenus par le système, après ajout des pertes, pourront être considérés comme des résultats associés à un système "pseudo-adiabatique".

Il est important de préciser que le but premier du support du ballon est la mise en agitation du barreau inséré dans le ballon. Cette agitation est indispensable pour homogénéiser le mélange réactionnel. Le travail associé à cette agitation est également négligé.

En résumé, grâce à ce montage, il est possible de remplir le ballon avec un des réactifs, de fermer le tout, d'ajouter l'autre réactif d'un coup et de fermer le col faisant office de dernière ouverture. Il est alors envisageable de quantifier les volumes de gaz et de liquide évaporés au cours du temps et de mesurer l'évolution de la température durant la réaction.

b. Méthode

Un volume de solution de lait de chaux est prélevé et mis dans le ballon. Le ballon est connecté au dispositif et l'agitateur magnétique présent dans le ballon est mis en rotation. A cette étape, avant toute nouvelle opération, il faut positionner la sonde de température, ouvrir l'arrivée d'eau du condenseur et remplir d'eau le cylindre gradué retourné. Le système est prêt à être exploité. Une seule ouverture demeure encore : le col gauche du ballon qui permet d'ajouter la solution de PAA. Il suffit de peser la quantité d'acide souhaitée et de l'ajouter en une fois à la solution avant de fermer rapidement le col grâce au bouchon en plastique. L'expérience a débuté.

Pour chaque expérience réalisée, le rapport entre la concentration du lait de chaux et la concentration en peroxydes au sein de la solution est conservé. Il est fixé de façon à utiliser un excès de chaux et à obtenir une concentration finale en peroxyde inférieure à 30 mg/L. Ce rapport sera étudié ultérieurement (référence section 5.4.2).

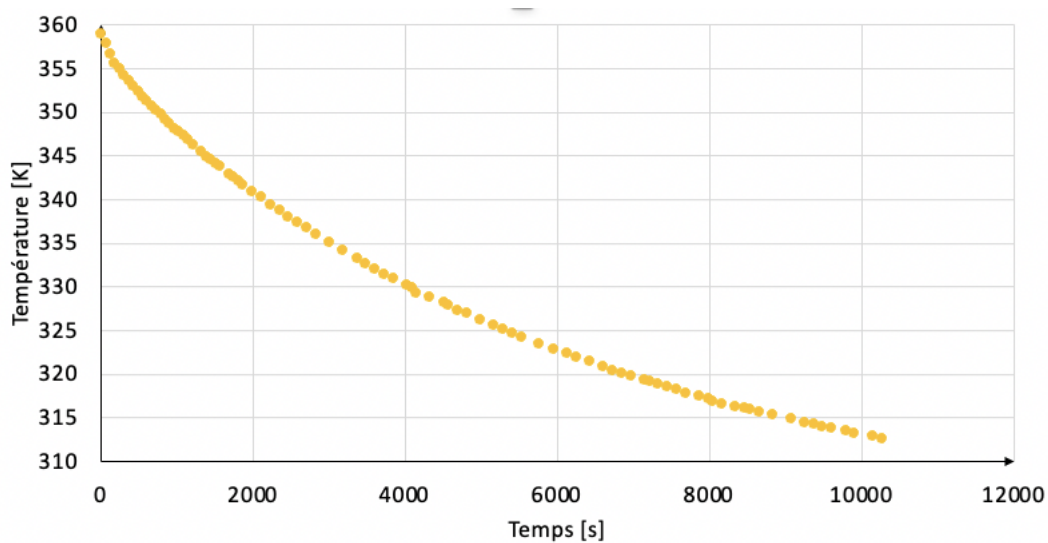
La finalité de ces expériences est de déterminer l'enthalpie de réaction de la décomposition de la solution de PAA et ainsi l'enthalpie de la dismutation du peroxyde d'hydrogène. Les quantités exactes ainsi que les concentrations utilisées pour ces expériences sont reprises dans le tableau 5.2. Lors de ces expériences, le cylindre gradué est trop petit pour étudier le volume des gaz. Toutefois, c'est sans importance pour la détermination de l'enthalpie.

Pour finir, il est important de noter que le mode opératoire, les volumes et concentrations utilisés ainsi que les résultats de ces expériences serviront de point de comparaison pour les expériences suivantes.

	Expérience A	Expérience B	Expérience C	Expérience D
$V_{\text{Péroxy}}$ [L]	0.095	0.094	0.102	0.125
$V_{\text{Lait de chaux}}$ [L]	0.174	0.176	0.226	0.227
$C_{\text{tot PAA}}$ [mol/L]	0.222	0.219	0.198	0.225
$C_{\text{tot H}_2\text{O}_2}$ [mol/L]	2.594	2.564	2.317	2.634
$C_{\text{tot Ca(OH)}_2}$ [mol/L]	0.759	0.762	0.815	0.765

TABLE 5.2 – Quantités de réactifs utilisés pour calculer l'enthalpie de réaction**c. Pertes de chaleur**

Dans le but de déterminer l'évolution de la température en condition adiabatique, il faut estimer les pertes de chaleur du dispositif. En effet, bien que rendu pseudo-adiabatique, le système échange toujours de la chaleur avec l'extérieur. L'évolution de la température au cours du temps d'un volume d'environ 350 mL d'eau au sein du système permet de calculer les pertes de chaleur dues à cet échange entre l'extérieur et le système. Le système est défini par le ballon et le condenseur. Le condenseur est également pris en compte dans ce système car il fonctionne pendant les mesures. Cette procédure permet de reproduire au mieux les conditions des expériences suivantes. L'évolution des températures est présentée à la figure 5.5. Pour mesurer cette diminution de température, l'eau est portée à ébullition avant son insertion : la température du système est initialement à 86°C.

**FIGURE 5.5** – Diminution de la température de l'eau au cours du temps

Sur base de cette évolution, il faut d'abord déterminer la vitesse de diminution de la température, i.e. sa dérivée au cours du temps [K/s]. La fonction pente de Excel permet ce calcul. Elle calcule la dérivée locale d'un point en considérant les deux points qui l'entourent :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_T = \left(\frac{\Delta T}{\Delta t_{ps}}\right)_T \quad (5.21)$$

Ces dérivées doivent ensuite être multipliées par la somme des produits de chaque masse du système par leur capacité thermique relative. Dans ce cas, le système est composé d'eau,

de verre (verre borosilicaté) et d'un agitateur magnétique (ferrite). Les capacités thermiques du système sont présentées dans la section 3.1.3 : il est considéré que les C_p du système ne dépendent pas de la température. Cette multiplication permet d'obtenir la quantité de chaleur perdue au cours du temps pour chaque température [J/s].

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_T = \left(\frac{dT}{dt}\right)_T \cdot \sum m_i C_{p_i} \quad (5.22)$$

où

$$\sum_i m_i C_{p_i} = \underbrace{0,35 \cdot 4181}_{\text{eau}} + \underbrace{0,35 \cdot 830}_{\text{verre}} + \underbrace{0,03 \cdot 750}_{\text{agitateur}} \quad (5.23)$$

Enfin, il faut diviser les quantités, en joules par seconde, par la surface de verre en contact avec le liquide pour déterminer les pertes de chaleur par seconde et par m^2 [J/s · m^2]. Cette surface permet de prendre en compte les échanges thermiques entre le liquide et le ballon dus à la conduction, les échanges engendrés par la vapeur ou le volume d'air sont considérés comme négligeables. La surface de contact entre le ballon et le liquide est déterminée sur base des dimensions du ballon à fond rond à trois cols (1L) et du volume de liquide inséré dans le ballon (350mL). Les équations utilisées sont :

$$\left(\frac{dQ}{dt dA}\right)_T = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_T / \text{Surface} \quad (5.24)$$

$$\text{Volume}_{\text{ballon}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{Rayon}^3}{3} \quad (5.25)$$

$$\text{Volume}_{\text{liquide}} = \pi \cdot \text{hauteur}^2 \cdot \left(\text{Rayon} - \frac{\text{hauteur}}{3}\right) \quad (5.26)$$

$$\text{Surface} = 2 \cdot \pi \cdot \text{Rayon} \cdot \text{hauteur} \quad (5.27)$$

Les pertes de chaleur [J/s · m^2] en fonction de la température sont donc obtenues. Le graphique 5.6 représente cette évolution. Lors de la réalisation de ce graphique, les trois premières températures sont exclues. En effet, 3 minutes sont nécessaires pour que toutes les conditions opératoires soient remplies : la mise en agitation de l'eau, l'isolation du système et l'insertion de la sonde de température.

A présent, une courbe de tendance de l'évolution des pertes de chaleur est extrapolée. En théorie, la chaleur échangée dépend de la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur du réacteur ($Q = U \cdot A \cdot [T_{in} - T_{out}]$). L'évolution de la perte de chaleur au cours du temps devrait donc être linéaire si U , A et la température extérieure sont constants. Sur ce graphique, la courbe représentée en pointillés noirs est pourtant une équation polynomiale de second ordre. En effet, l'évolution n'est pas linéaire, notamment en raison des pertes de chaleur à plus hautes températures. La déviation des mesures peut être attribuée aux pertes de chaleur du système qui sont non quantifiables. Par exemple, la vaporisation de l'eau dans le verre coudé : un petit volume de liquide s'échappe du ballon et condense directement dans le verre coudé. Il n'est pas possible de mesurer ce volume, et donc la chaleur perdue par cette vaporisation, comme il n'est pas recueilli dans la burette, destinée à cet effet. Par conséquent, étant donné ces pertes de chaleur non quantifiables, l'évolution des pertes de chaleur est

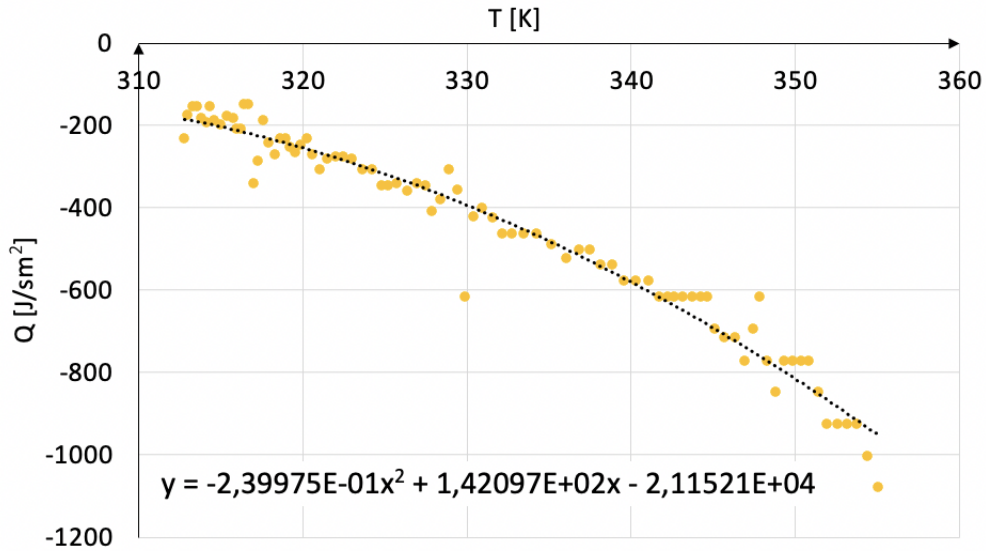


FIGURE 5.6 – Évolution des pertes de chaleur du système en fonction de la température de la solution

décrite dans la suite non pas par une droite linéaire mais par l'équation polynomiale. Pour chaque expérience, la correction apportée devra tenir compte de la capacité calorifique du système et de la surface d'échange entre le mélange réactionnel et la paroi. Il sera d'ailleurs observé que l'ajout de ces pertes de chaleur permet d'obtenir des résultats similaires à des résultats d'un système adiabatique. L'équation finale utilisée est donc :

$$Q[\text{J/s} \cdot \text{m}^2] = -2,39975 \cdot 10^{-1} \cdot T^2 + 1,42097 \cdot 10^2 - 2,11521 \cdot 10^4 \quad (5.28)$$

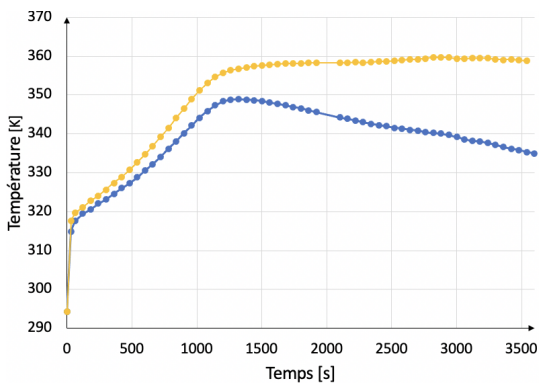
d. Résultats expérimentaux

Les résultats des expériences réalisées avec le lait de chaux et la solution de PAA apparaissent sur les figures 5.7 et 5.8. Sur chaque graphique, deux courbes sont représentées. Les courbes bleues illustrent l'évolution réelle de la température au cours du temps tandis que les courbes jaunes montrent l'évolution de températures qui serait obtenue si le système était adiabatique. La diminution de température due à l'échange de chaleur a été prise en compte et "annulée" en ajoutant cette chaleur échangée à l'enthalpie du fluide réactionnel. L'addition de ces pertes permet d'obtenir un système virtuellement adiabatique à partir du système quasi-adiabatique. D'ailleurs, chacune des courbes jaunes atteint un plateau. Ce dernier témoigne de la fin de la réaction et valide l'estimation des pertes de chaleur : la correction appliquée permet de retrouver l'allure de la courbe qui serait obtenue dans des conditions parfaitement adiabatiques.

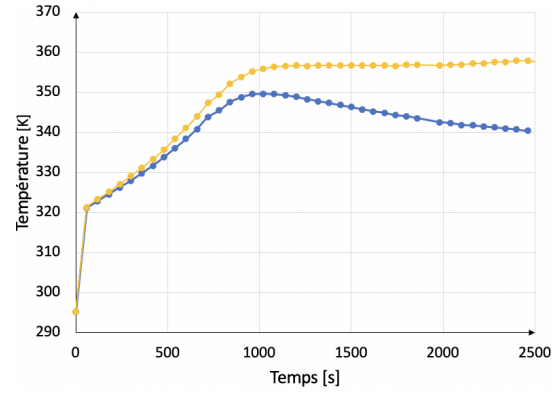
L'enthalpie standard d'une réaction à la température T est définie comme la somme des enthalpies des produits moins la somme des enthalpie des réactifs :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (5.29)$$

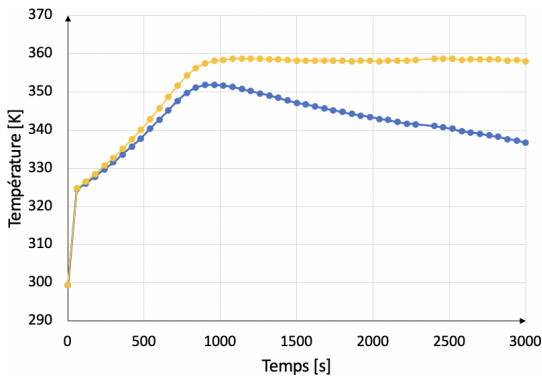
où ν_i sont les coefficients stœchiométriques ($\nu_i < 0$ pour les réactifs et > 0 pour les produits)



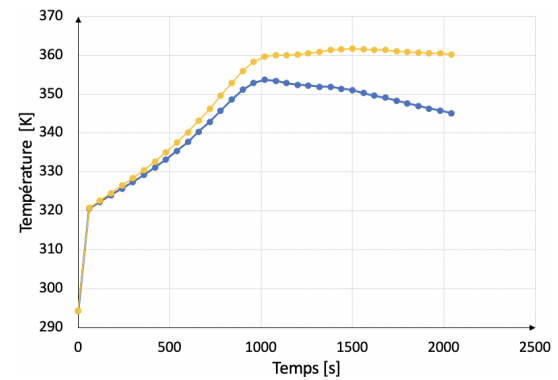
(a) Expérience A



(b) Expérience B

FIGURE 5.7 – Évolution de la température d'un volume de solution de 300 mL au cours du temps

(a) Expérience C



(b) Expérience D

FIGURE 5.8 – Évolution de la température d'un volume de solution de 350 mL au cours du temps

Dans le cas d'un réacteur batch adiabatique, le bilan de chaleur associé au bilan de matière lorsque les réactions sont considérées comme complètes permet d'exprimer l'enthalpie des réactions ayant lieu dans le réacteur. Elles peuvent être déduites de l'élévation de température mesurée, en tenant compte de la capacité calorifique du mélange réactionnel :

$$\Delta_r H = \left(\sum_i m_i \cdot C_{p_i} \right) \cdot \Delta T \quad (5.30)$$

Pour déterminer une enthalpie de réaction expérimentale, si le système est considéré Batch et adiabatique, il faut donc disposer des capacités thermiques du système, des masses des réactifs et du delta de température de la réaction.

Les masses du système sont connues et les différences de température des réactions sont calculées grâce à l'évolution de température au cours du temps. En effet, cette évolution fournit une température finale et initiale qui permettent de déterminer un delta de température. Les dernières données à obtenir sont les capacités thermiques. L'entreprise Revatech ne dispose pas d'un calorimètre, les données fournies par la littérature sont donc utilisées.

Les capacités thermiques à déterminer sont celles des composants impactant l'expérience, c'est-à-dire les composants de la solution de PAA, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, l'eau, le verre du ballon et l'agitateur magnétique. La laine de roche est négligée, elle est prise en compte avec la quantité de verre. Le verre du ballon est composé du verre borosilicaté et l'agitateur magnétique est considéré comme essentiellement composé de ferrite. Pour la majorité de ces capacités thermiques, la littérature fournit des valeurs. Cependant, pour la solution de PAA, sa capacité thermique s'obtient plus difficilement. Dans le but de simplifier le calcul, certaines approximations sont utilisées.

En premier lieu, il est considéré que la capacité thermique des acides forts n'intervient pas. Leurs concentrations respectives sont négligeables par rapport aux autres composants contenus dans la solution d'acide.

En deuxième lieu, la chaleur spécifique de l'eau oxygénée n'étant pas définie dans la littérature pour la phase aqueuse, sa capacité thermique est égalée à celle de la phase liquide (pure).

En dernier lieu, concernant les chaleurs spécifiques du PAA et de l'acide acétique, elles sont considérées comme identiques. En effet, la capacité thermique du PAA en phase aqueuse n'est pas donnée dans la littérature contrairement à celle de l'acide acétique, et $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ne diffèrent que d'une liaison O-O. De plus, la concentration en PAA de la solution est faible. Cette hypothèse est donc acceptable.

Les masses utilisées pour réaliser les expériences sont reprises dans le tableau 5.3. Les deltas de température, calculés sur base des courbes jaunes, donc auxquels les pertes de chaleur ont été additionnées, y sont aussi repris pour chaque expérience. Concernant les valeurs des C_p , ils sont présentés dans la section 3.1.3.

	Expérience A	Expérience B	Expérience C	Expérience D
Volume total [mL]	272,38	273,93	328,38	352,09
masse PAA [g]	107,47	106,82	115,72	141,03
masse lait de chaux [g]	184,96	186,81	239,53	240,93
masse eau [g]	2,78	3,17	/	/
masse verre [g]	350			
masse ferrite [g]	30			
$\Delta T (T+ Q(T))$ [K]	65,7	62,92	60,68	68,15

TABLE 5.3 – Données expérimentales des expériences A, B, C et D

Le calcul des enthalpies de réaction est réalisé. Sur base de ces résultats, il est possible de calculer l'enthalpie de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée encore inconnue, i.e. la quantité de chaleur dégagée par mole de H_2O_2 insérée dans le ballon lors de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée. Dans ce but, l'ensemble des réactions impliquées lors du procédé de décomposition de la solution de PAA doivent être considérées, c'est-à-dire les réactions acides-base, la réaction de décomposition du PAA et celle de l'eau oxygénée évidemment. En effet, les enthalpies calculées comprennent la chaleur dégagée par la dismutation mais aussi

celle des réactions acides-bases et de la décomposition du PAA tel que :

$$Q_{\text{dégagée}}[J] = \sum_i (\Delta H_{Ri}(T)) \cdot (n_i) \quad (5.31)$$

où $\Delta H_{Ri}(T)$ est l'enthalpie de réaction de la réaction i , et n_i le nombre de moles impliqués dans cette réaction

Dans le cas de la décomposition de solution d'acide peracétique, l'expression s'écrit :

$$Q_{\text{dégagée}}[J] = (\Delta H_{\text{hydro. PAA}}) \cdot (n_{\text{PAA}}) + (\Delta H_{\text{dism. H}_2\text{O}_2}) \cdot (n_{\text{H}_2\text{O}_2}) + \sum_i (\Delta H_{\text{A/B},i}) \cdot (n_{\text{Acides},i}) \quad (5.32)$$

Finalement, la manipulation de cette expression permet d'isoler le terme d'enthalpie de réaction de la dismutation de H_2O_2 que l'on souhaite déterminer :

$$\Delta H_{\text{dism. H}_2\text{O}_2} = \frac{Q_{\text{dégagée}} - (\Delta H_{\text{hydro. PAA}}) \cdot (n_{\text{PAA}}) - \sum_i (\Delta H_{\text{A/B},i}) \cdot (n_{\text{Acides},i})}{(n_{\text{H}_2\text{O}_2})} \quad (5.33)$$

La littérature fournit une enthalpie de réaction de l'hydrolyse dans le sens de la production du PAA : $-13,7 \text{ kJ/mol}$ (cf. 3.1.3) (DUL'NEVA et MOSKVIN 2005). L'enthalpie de décomposition du PAA est donc endothermique. Cette enthalpie est utilisée comme enthalpie de décomposition du PAA : l'hypothèse est faite que l'entièreté du PAA se transforme en H_2O_2 et subit ensuite la dismutation.

Concernant les enthalpies des réactions acide-base avec l'hydroxyde de calcium, elles se calculent par la loi de Hess. Il est considéré que ces enthalpies sont égales à $-313,64$ pour l'acide phosphorique, $-111,91 \text{ J/mol}$ pour l'acide sulfurique et $-152,98$, pour l'acide acétique et peracétique. En effet, pour CH_3COOH et CH_3COOOH , les enthalpies de la réaction sont identiques, pour les mêmes raisons que lors du calcul des capacités thermiques. Le détail de ces calculs est repris dans l'annexe B.

Finalement, le nombre de moles de chaque espèce présentes dans la solution peut facilement être déterminé sur base des volumes et des concentrations molaires des solutions utilisés. L'ensemble des données nécessaires aux calculs de l'enthalpie de la dismutation du peroxyde d'hydrogène sont donc connues ou peuvent être déterminées. Toutefois, il faut encore apporter une dernière précision pour pouvoir réaliser ce calcul. Cette précision concerne le nombre de moles de H_2O_2 ($n_{\text{H}_2\text{O}_2}$) considérée. Dans ce cadre, ce n'est pas la concentration initiale en H_2O_2 de la solution Peroxy qui permet de calculer cette quantité, c'est la concentration totale en peroxydes. En effet, il faut considérer les quantités de deux peroxydes présents dans la solution c'est à dire H_2O_2 et CH_3COOOH . Ainsi, on fait l'hypothèse que l'entièreté du PAA s'est hydrolysé en H_2O_2 et subit ensuite la dismutation. Pour rappel, les concentrations sont de $7,43 \text{ mol/L}$ en H_2O_2 et de $0,635 \text{ mol/L}$ en acide peracétique.

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 5.4. Comme souhaité ils sont proches : la quantité de chaleur dégagée par mole de peroxyde est du même ordre de grandeur pour chaque expérience. L'enthalpie de la réaction de dismutation est définie comme la moyenne de ces quatre valeurs dans la suite du travail. Ainsi, la valeur utilisée est 80 kJ/mol de peroxyde. Cette enthalpie se rapproche de celle mesurée pour la dismutation pure de H_2O_2 calculée

avec les enthalpies de formation (93 kJ/mol). Utiliser l'enthalpie d'hydrolyse du PAA donnée par la littérature, considérer que l'entièreté des moles d'acide peracétique se décomposent en moles de peroxyde d'hydrogène et faire intervenir la solution Peroxy non pure permettent de justifier la déviation de la valeur expérimentale par rapport à celle de la littérature.

	Expérience A	Expérience B	Expérience C	Expérience D
Enthalpie totale [J]	93 919	90 645	98 916	119 244
Enthalpie de dismutation [J]	62 815	59 738	65 434	78 438
Moles de peroxydes [mol]	0,767	0,762	0,826	1,006
Enthalpie de réaction [J/mol]	81 893	78 355	79 226	77 927
Moyenne de l'enthalpie avec I_c à 95% [J/mol]	$79351 \pm 3,57 \%$			

TABLE 5.4 – Expériences A, B, C et D - Calcul des enthalpies

5.3.2 Cinétique de la réaction

Dans la littérature, la cinétique suivie par la réaction de décomposition/de dismutation de l'eau oxygénée est souvent de premier ordre mais les avis s'opposent et les constantes cinétique de la réaction sont présentées pour des réactions catalysées. Il est donc nécessaire d'étudier ces paramètres. Ainsi, cette section a pour objectif de déterminer l'ordre et les constantes cinétiques de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène par expérimentation. Il est admis que la cinétique étudiée est celle de la réaction de dismutation de H_2O_2 et non celle de la décomposition du PAA car les quantités d'acide peracétique sont nettement inférieures à celles d'eau oxygénée dans la solution Peroxy. Les réactions impliquant le PAA sont donc "négligées" : la cinétique de décomposition du PAA fera l'objet d'une section ultérieure.

5.3.2.1 Ordre de la réaction

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée

Équipements

- Dispositif de la figure 5.4 (p. 28)

b. Méthode

Une expérience (E) est mise en place : le dispositif de la figure 5.4 est utilisé et le mode opératoire est identique à celui qui a permis de déterminer l'enthalpie de réaction, i.e. mise en place du lait de chaux dans le ballon, ajout de solution de PAA et mesure de la température au cours du temps. Seules les concentrations sont modifiées par ajout d'un volume supplémentaire d'eau distillée aux volumes initiaux de la solution de l'expérience B. Cette eau permet de diminuer les concentrations en peroxydes et en chaux impliquées lors de la réaction tout en gardant les mêmes quantités (nombres de moles dans la solution). A nouveau, l'évolution de la température est mesurée. L'ordre de la réaction peut être déterminé sur base de la courbe

d'élévation de la température au cours du temps. En effet, la comparaison des résultats de cette expérience avec ceux de l'expérience B permet de déduire l'impact de la concentration sur la montée de température et donc sur la vitesse de réaction. Les quantités mises en jeu lors de ces deux expériences (B et E) sont reprises dans le tableau ci-dessous pour mieux visualiser les différences.

	Expérience B	Expérience E
$V_{\text{Péroxy}} \text{ [L]}$	0,094	0,094
$V_{\text{Lait de chaux}} \text{ [L]}$	0,176	0,175
$V_{\text{Eau distillée}} \text{ [L]}$	0,003	0,2
$C_{\text{tot}} \text{ PAA} \text{ [mol/L]}$	0,219	0,127
$C_{\text{tot}} \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ [mol/L]}$	2,564	1,492
$C_{\text{tot}} \text{ Ca(OH)}_2 \text{ [mol/L]}$	0,762	0,442
$C_{\text{tot}} \text{ PAA} + \text{H}_2\text{O}_2 \text{ [mol/L]}$	2,78	1,62
$C_{\text{tot}} \text{ peroxyde}/C_{\text{tot}} \text{ Ca(OH)}_2$	3,652	3,664

TABLE 5.5 – Quantités de réactifs utilisés dans les expérience B et E

c. Résultats expérimentaux

Le graphique 5.9 illustre la variation de température du mélange réactionnel au cours du temps. Ces températures valent la somme des températures expérimentales et des valeurs absolues des pertes de chaleurs ($T + |Q(T)|$). Ce sont donc les températures qui seraient mesurées dans un système adiabatique .

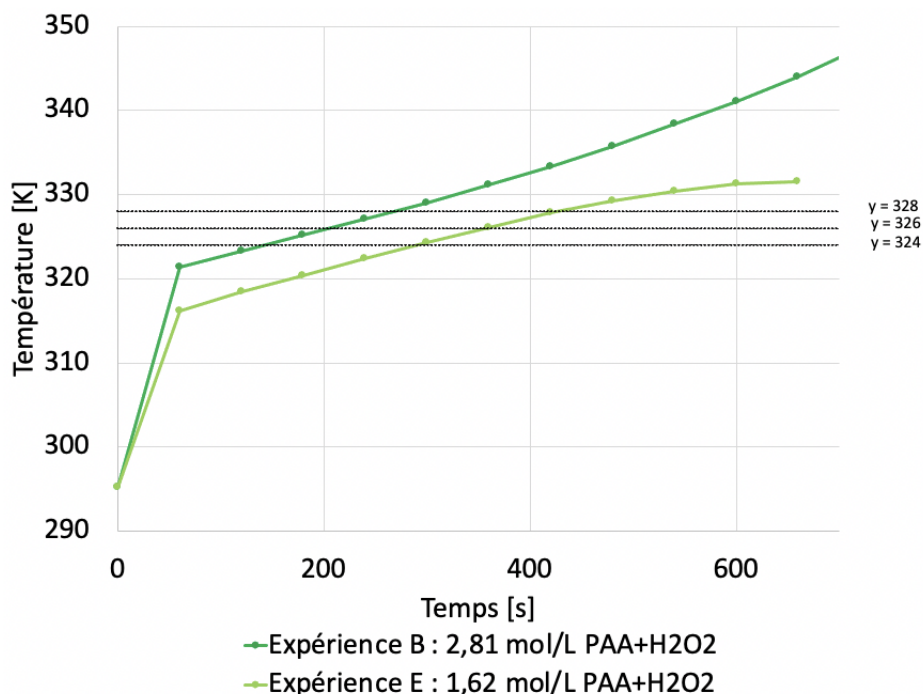


FIGURE 5.9 – Expériences B et E - Évolution de la température ($T + |Q(T)|$) au cours du temps

Le graphique montre que l'expérience réalisée avec la concentration la plus faible requiert un plus grand laps de temps, par rapport à l'autre expérience, pour atteindre une même température. Pour certaines températures, le rapport entre ces temps est calculé dans le tableau 5.6. Les points sont choisis dans la zone où la réaction de dismutation de l'eau oxygénée se déroule effectivement : les points mesurés à plus faible température sont potentiellement affectés par d'autres réactions, tandis que pour les points mesurés à plus haute température, la réaction est potentiellement terminée.

Températures [K]	Expérience B : t_B [s]	Expérience E : t_E [s]	t_E/t_B
T=324	144	292	2,03
T=326	207	360	1,74
T=328	268	428	1,60

TABLE 5.6 – Temps nécessaire pour atteindre une température lors des réactions B et E

Les résultats du tableau montrent un rapport du même ordre de grandeur entre les temps nécessaires pour obtenir une même température. Un rapport de 1,79 est considéré. Il correspond à la moyenne du rapport des temps nécessaires pour atteindre les températures 326, 328 et 323K. Désormais, grâce au bilan de chaleur, il est possible de relier ce rapport au rapport des concentrations des expériences B et E, pour justifier l'ordre de la réaction.

Le dispositif expérimental est décrit par un réacteur Batch adiabatique. Le bilan de chaleur associé à ce type de réacteur s'exprime :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_{generated} - Q_{removed}}{\sum m_i \cdot C_{pi}} \quad (5.34)$$

où

$$Q_{generated} = \sum_i (\Delta H_{Ri}(T)) \cdot (r_i \cdot V_{tot}) \quad (5.35)$$

$$Q_{removed} = 0 \quad (5.36)$$

Lors de ces expériences, une seule réaction a lieu : la réaction de dismutation de l'eau oxygénée. L'équation 5.34 pour cette réaction prend donc la forme :

$$\sum_i m_{,i} \cdot C_{p,i} \cdot \frac{dT}{dt} = -(\Delta H_{dismu}) \cdot r_{dismu} \cdot V \quad (5.37)$$

Dès lors, si on considère que les capacités thermiques ($\sum_i m_i \cdot C_{pi}$) et que l'enthalpie de réaction (ΔH_{dismu}) sont constantes, une relation directe existe entre la variation de température au cours du temps et la vitesse de réaction :

$$\frac{dT}{dt} = \underbrace{\frac{-\Delta H_{dismu}}{\sum_i m_{,i} \cdot C_{p,i}}}_{=constante=X} \cdot r_{dismu} \cdot V \quad (5.38)$$

Cette relation permet de vérifier l'ordre de réaction. Pour une réaction de premier ordre, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration ($r = k \cdot C$). L'insertion de cette expression dans l'équation 5.38 donne l'équation 5.39.

$$dT = X \cdot k \cdot C \cdot dt \cdot V \quad (5.39)$$

Sur base de ces équations, une relation directe est maintenant observée entre la variation de température, la concentration et la durée de l'expérience. Pour une réaction de premier ordre, si la concentration est divisée par 2, le temps doit être multiplié par 2 pour atteindre une même variation de température.

Les expériences présentent la proportionnalité d'une réaction de premier ordre : le rapport entre les concentrations en peroxydes est de 1,71 (cf. table 5.5) et le rapport entre les durées est de 1,79. La proportionnalité entre la vitesse de réaction et la concentration est quasiment unitaire.

En conclusion, dans la suite du travail, la réaction de dismutation de l'eau oxygénée est considérée d'ordre 1.

5.3.2.2 Constante cinétique de la réaction

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution d'eau oxygénée à 30%
- Lait de chaux
- Eau distillée

Équipements

- Dispositif de la figure 5.4 (p. 28)

b. Méthode

Lors de sa dismutation, l'eau oxygénée produit de l'oxygène et de l'eau. La réaction s'effectuant en dessous des 100°C, il n'est pas évident de déterminer l'évolution du volume d'eau au cours de la réaction. En revanche, l'oxygène est un gaz et sa production peut être calculée plus facilement : il faut un dispositif de capture des gaz. Comme expliqué lors de la description du dispositif de la figure 5.4, le cylindre retourné rempli d'eau permet cette capture et donc la mesure de la production d'oxygène. En conséquence, le dispositif et le mode opératoire initialement utilisés pour déterminer l'enthalpie de réaction sont à nouveau mis à profit. Toutefois, la solution de PAA n'est plus utilisée, les volumes de solution sont modifiés et en conséquence, un apport de chaleur extérieur est nécessaire pour permettre une réaction totale. Ces modifications sont expliquées ci-dessous.

Premièrement, une solution à 30% massique en eau oxygénée est employée. Le but est d'ajouter un volume d'eau oxygénée dans le lait de chaux de manière à garder un rapport identique aux expériences précédentes entre les concentrations de chaux et de peroxydes : pour rappel, environ 2,7 mol de peroxyde pour 0,8 mol de chaux. En réalité, il est considéré que l'acide peracétique de la solution ajoutée dans les expériences précédentes se décompose totalement et instantanément en H_2O_2 . La concentration en PAA s'ajoute donc à la concentration initiale d'eau oxygénée, i.e. une réaction contenant 2,6 mol/L d'eau oxygénée et 0,2 mol/L de PAA est

équivalente à une réaction avec une concentration de 2,8 mol/L d'eau oxygénée. L'entièreté de l' H_2O_2 subit la dismutation.

Deuxièmement, les volumes totaux de solution employés sont beaucoup plus petits que ceux des expériences A, B, C et D. La solution dans le système ne dépasse pas les 50 mL, lait de chaux et solution de H_2O_2 compris. Ce changement est effectué pour permettre la mesure du volume total de dioxygène dégagé par la réaction et donc la production de gaz au cours du temps. En effet, le cylindre retourné rempli d'eau, qui permet de capturer et mesurer le volume de gaz produit, a une capacité de 2L. Or, la stoechiométrie définit que la décomposition d'environ 0,1 mol de peroxyde d'hydrogène produit 1L de dioxygène, et une solution à 30% massique en H_2O_2 est employée. Il faut donc impliquer des réactions contenant moins de 0,2 mol de peroxyde d'hydrogène, i.e. des plus petits volumes de solution, pour ne pas dépasser le volume du cylindre. Le choix de deux volumes différents a été fait : l'un avec un total de 30 mL de solution pour produire environ 1L de dioxygène et l'autre avec un total de 47 mL pour produire environ 1,5 L de dioxygène.

Néanmoins, l'utilisation de tels volumes ne permet pas un apport de chaleur, provenant des réactifs, suffisant pour atteindre la température requise à la dégradation totale des peroxydes. Pour obtenir le "palier de température souhaité", le lait de chaux est donc chauffé dans le ballon jusqu'à 45°C par l'agitateur magnétique à plaque chauffante avant d'insérer l'eau oxygénée à 30% C. L'alimentation de chauffage de l'appareil est coupée quand la réaction atteint 60°C. Grâce à cet apport de chaleur extérieur, la dismutation de H_2O_2 obtenue est totale.

En résumé, ces modifications engendrent une autre utilisation du dispositif de la figure 5.4. Dans les expériences (1, 2 et 3), déterminant les constantes cinétiques, le paramètre important n'est plus l'évolution de température mais le volume des gaz dégagés par la réaction. Il est mesuré à l'aide du cylindre gradué. Les quantités de solution utilisées lors des expériences 1, 2 et 3 sont données dans le tableau 5.7. Dans un but comparatif, les concentrations de l'expérience B sont également transcrites. Les différences entre les expériences marqueurs et ces nouvelles expériences sont alors mises en avant.

	Expérience B	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
V_{tot} [L]	0,094	0,047	0,030	0,030
$V_{\text{solution H}_2\text{O}_2}$ [mL]	/	13,831	8,95	8,95
$V_{\text{lait de chaux}}$ [mL]	176,235	33,528	21,189	20,915
C_{tot} PAA [mol/L]	0,219	/	/	/
C_{tot} H_2O_2 [mol/L]	2,564	2,911	2,96	2,99
C_{tot} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [mol/L]	0,762	0,839	0,833	0,830
C_{tot} PAA + H_2O_2 [mol/L]	2,78	2,911	2,96	2,99
C_{tot} peroxyde/ C_{tot} $\text{Ca}(\text{OH})_2$	3,652	3,470	3,55	3,60

TABLE 5.7 – Quantités de réactifs utilisés dans les expériences 1, 2 et 3 et dans l'expérience B

c. Résultats expérimentaux

Grâce aux expériences 1, 2 et 3, la production d'oxygène au cours du temps est obtenue. Les graphiques 5.10 et 5.11 présentent l'évolution du volume d'oxygène et de la température au cours du temps. Les températures représentées sont celles modifiées pour éliminer artificiellement les pertes de chaleurs : la chaleur perdue par le système a été ajoutée aux valeurs expérimentales.

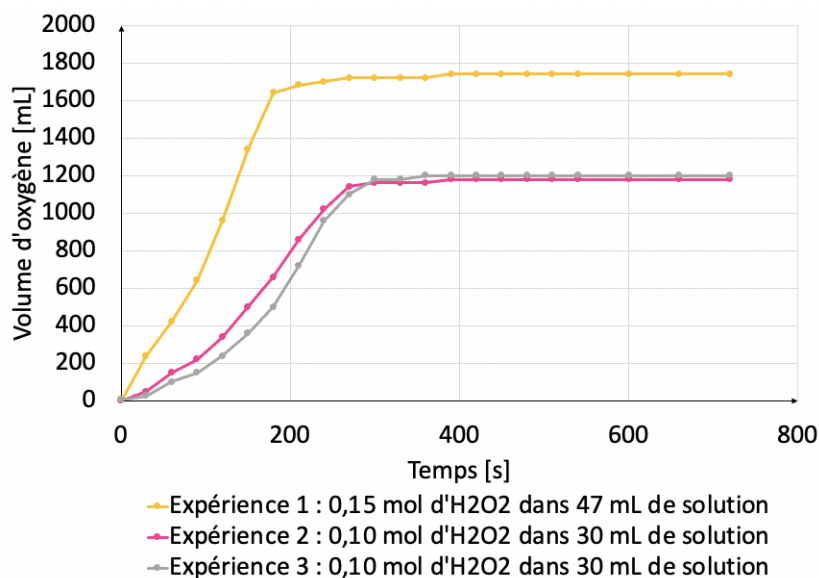


FIGURE 5.10 – Évolution du volume d'oxygène de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène au cours du temps

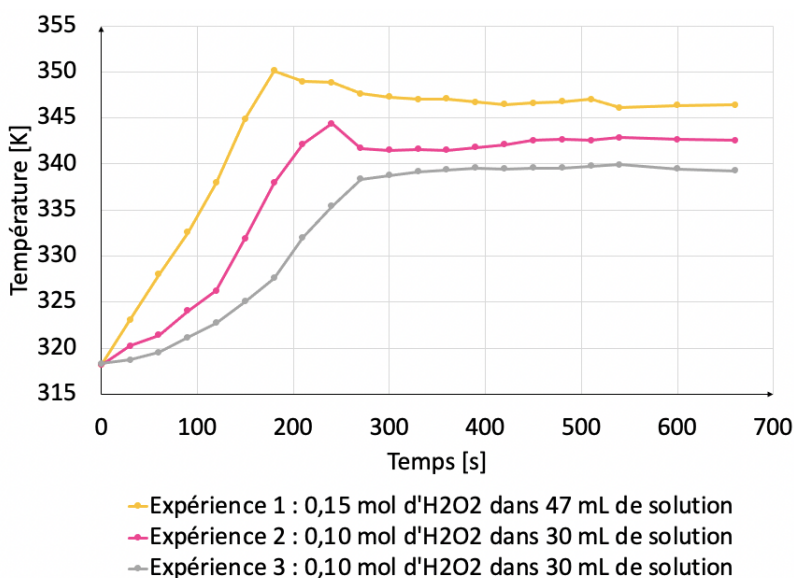


FIGURE 5.11 – Évolution de la température de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène sans perte de chaleur au cours du temps

Ajouter des pertes de chaleur ne génère pas directement un plateau de température : la température diminue puis stagne. D'une part, cette situation s'explique par la présence de l'enveloppe chauffante autour du ballon. Cette enveloppe dégage encore de la chaleur bien qu'éteinte à 50°. D'autre part, les pertes de chaleurs calculées sont expérimentales et les volumes étudiés sont très petits. Les pertes de chaleur sont donc légèrement faussées. Cet impact n'est toutefois pas considéré comme un frein à l'utilisation des résultats : les déviations restent acceptables. Sur chacun des graphiques, il y a trois courbes, une pour chaque expérience. Deux d'entre elles sont quasi-similaires et font intervenir les plus petits volumes de solution (expérience 2 et 3). La dernière courbe diffère par l'emploi d'un volume de solution plus important (expérience 1). Dès lors, sur base de ces courbes, on calcule que le volume final produit par les expériences 2 et 3 est de 1180 mL de dioxygène tandis que le volume produit par l'expérience 1 est de 1740 mL d'O₂. Comme attendu, la réaction avec la plus grande concentration en eau oxygénée produit le plus d'oxygène.

Le but réel de ces variations de volume et de température est de déterminer à la cinétique de la réaction de l'eau oxygénée. Dans cette optique, sur base des volumes de gaz produit, il faut déterminer l'évolution du nombre de moles d'oxygène. Le volume d'une mole de gaz parfait, dans les conditions de température et de pression expérimentales (45 °C et 101 325 Pa), étant égale à 26,106 L, la division du volume d'oxygène collecté par ce volume molaire donne l'évolution du nombre de moles d'oxygène au cours du temps. Une température de 45°C est considérée : c'est la température initiale de la solution de lait de chaux qui est en quantité plus importante que la quantité de solution Peroxy ajoutée. S'ensuit par stoechiométrie, le calcul de l'évolution du nombre de moles de peroxyde d'hydrogène ayant réagi. La dismutation définit un rapport de deux moles d'H₂O₂ pour une mole d'O₂. Par conséquent, la multiplication du nombre de moles d'O₂ par deux donne le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène consommé au cours du temps. Finalement, par calculs et par considération du volume total de solution, l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène est aisément obtenue ($n/V=C$). Ces variations de concentration permettent l'élaboration de la cinétique de dismutation. L'évolution de la concentration en H₂O₂ au cours du temps pour chacune des expériences est représentée sur la figure 5.12.

Cette figure permet de mettre en évidence un point essentiel qui n'a pas encore été abordé : les concentrations initiales calculées avec le volume de dioxygène maximum dégagé sont bien égales à celles calculées par les volumes et les concentrations théoriques des solutions (cf. table 5.7). Dès lors, même si les concentrations expérimentales et théoriques sont très proches, il faut décider de quelles concentrations initiales il faut tenir compte pour la suite des calculs. De ce cas, on fait l'hypothèse que les concentrations initiales dans la solution sont celles mesurées grâce aux volumes de dioxygène dégagé. Ainsi, n'interviennent pas les déviations de la composition de la solution de H₂O₂ par rapport à la composition théorique de 40%. Pourtant, choisir les mesures expérimentales revient à négliger la quantité de peroxyde restante en solution. Ces quantités sont en réalité négligeables étant donnée que la concentration résiduelle en eau oxygénée est inférieure à 30 ppm.

Désormais, les constantes de vitesses locales (k_{loc}) au cours du temps sont calculées par la relation 5.40 : le quotient de la dérivée de la concentration de l'eau oxygénée en fonction du temps par sa concentration au même temps donne les valeurs des k_{loc} . Cette relation est

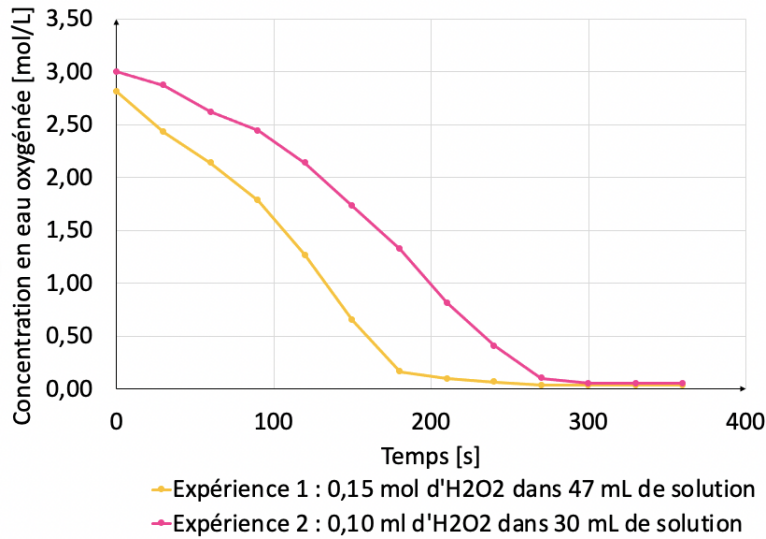


FIGURE 5.12 – Réaction de dismutation - Évolution de la concentration en H_2O_2 au cours du temps

applicable car il est considéré que la réaction de dismutation de l'eau oxygénée est de premier ordre par rapport à la concentration en H_2O_2 (cf. section 5.3.2.1).

$$-\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_t = k_{loc}[H_2O_2]_t \quad (5.40)$$

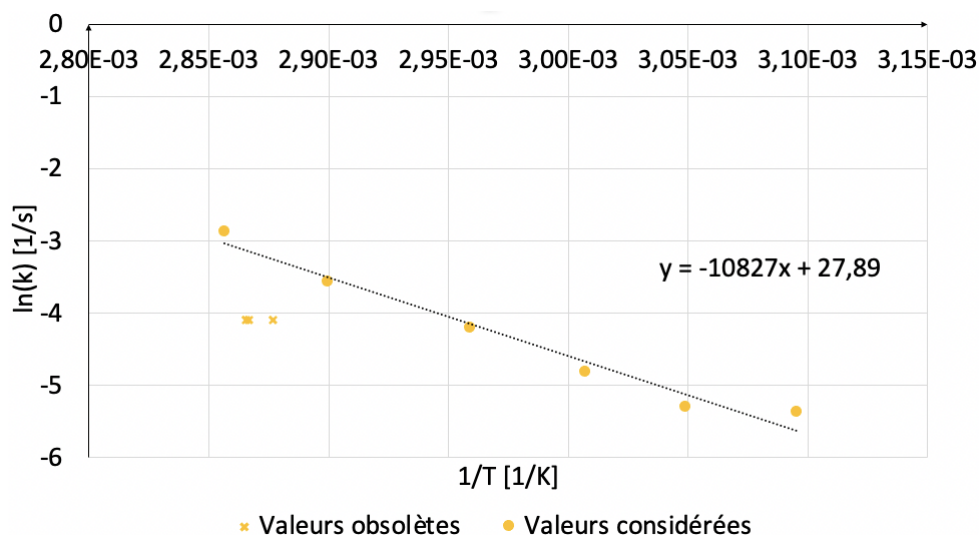
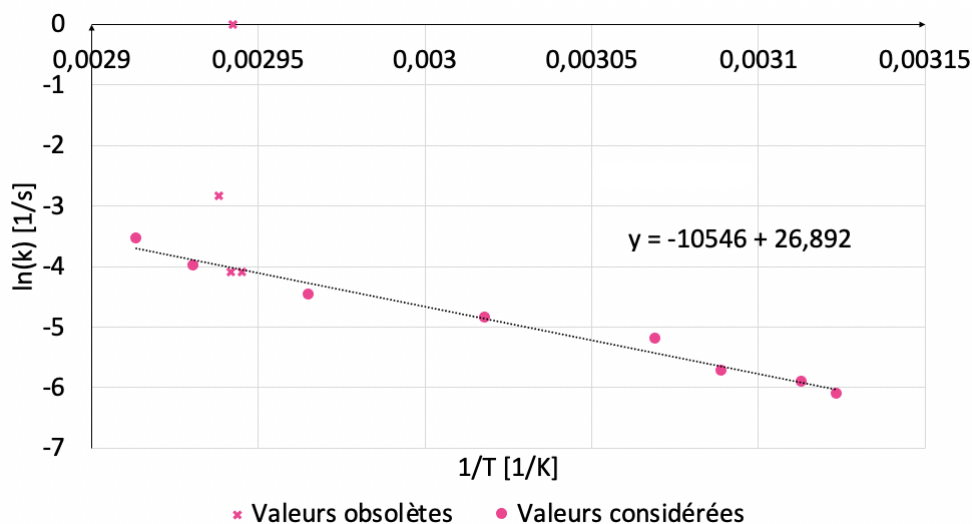
L'évolution de ces constantes k_{loc} peut être reliée aux variations de température. En effet, la loi d'Arrhenius stipule qu'il existe une relation exponentielle entre la température et la constante de vitesse k de la réaction :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.41)$$

$$\ln k = \ln A \cdot \frac{-E_a}{RT} \quad (5.42)$$

De cette relation, afin de pouvoir décrire la cinétique de réaction de dismutation de l'eau oxygénée, l'évolution des constantes préalablement calculées doit être reliée à l'évolution de température. Pour chaque expérience, la représentation graphique de l'évolution du logarithme des k_{loc} en fonction de l'inverse de la température doit présenter une relation linéaire. Ainsi, ce graphique permet d'obtenir les valeurs $\ln A$ et $-E_a/R$ de l'équation 5.42. En effet, si le graphique représente une droite, sa pente donne l'énergie d'activation sur la constante R et son ordonnée à l'origine fournit $\ln A$. Finalement, grâce à ces données, k peut être décrit pour n'importe quelle température.

Les résultats obtenus par cette approche sont repris sur les figures 5.13a et 5.13b. Celles-ci montrent l'évolution du logarithme de k en fonction de la température pour les expériences 1 et 2. Pour plus de détails quant à l'élaboration de ces graphiques, l'annexe D reprend l'ensemble des valeurs intermédiaires. Les résultats de l'expérience 3 ne sont pas présentés car cette expérience est en partie similaire à l'expérience 2 et ne fait pas apparaître d'informations supplémentaires.

(a) Expérience 1 : 0,15 mol d' H_2O_2 dans 47 mL de solution(b) Expérience 2 : 0,10 mol d' H_2O_2 dans 30 mL de solution**FIGURE 5.13** – Évolution de la constante locale de réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température

Sur ces graphiques, un alignement de points est observable. Toutefois, certains points s'écartent de cet alignement. Ces points sont les valeurs relevées à la fin des expériences. Afin d'obtenir une relation cohérente, les données en fin de réaction sont exclues (valeurs obsolètes). Pour l'expérience 1, cela signifie que l'on considère les mesures faites jusqu'à 3 minutes incluses et pour l'expérience 2 jusqu'à 4 minutes. Cette approximation est pertinente étant donné que les volumes de dioxygène dégagés après ces laps de temps sont «négligeables» par rapport aux volumes totaux dégagés par la réaction. À ce moment, la réaction est quasi à son terme.

Les points retenus permettent de représenter des courbes de tendances linéaires. Les valeurs finales de k obtenues grâce à ces équations linéaires sont :

$$k_{exp1} = -1,2956 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-90015}{R \cdot T}\right)$$

$$k_{exp2} = -4,7758 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-87679}{R \cdot T}\right)$$

En conclusion, les réactions aboutissent à des constantes de vitesses similaires, peu importe le volume impliqué dans l'expérience. Toutefois, bien que les résultats soient plausibles, les calculs effectués sont discutables. En principe, pour utiliser l'équation d'Arrhenius, il faut fixer des températures et effectuer une expérience pour chacune d'entre elles. Chaque expérience permet alors d'obtenir la constante de la réaction à une certaine température. Dans le cas de réactions exothermiques, comme la dismutation de H_2O_2 , l'utilisation de bains thermostatiques permet d'obtenir une température constante durant toute la réaction et donc l'utilisation de la relation d'Arrhenius. Revatech ne dispose pas de bains thermostatiques, une autre approche utilisant la relation d'Arrhenius est donc élaborée. Comme expliqué ci-dessus, elle détermine des constantes locales. Dans la section 5.4, la cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée est discutée. En réalité, il sera observé que la cinétique de la réaction est influencée par le pH et donc que le facteur d'Arrhenius A ne peut pas être fixé pour l'ensemble des réactions à une même valeur : ce facteur doit tenir compte du pH. La valeur obtenue sur base des vitesses locales, i.e dans cette section, ne pourra donc pas être considérée pour toute réaction. Toutefois, ces résultats sont quand même utiles : ils permettent de donner un premier ordre de grandeur du facteur d'Arrhenius et aboutissent à une énergie d'activation qui est conservée pour l'ensemble des réactions. Ils seront validés dans la section 6.1.4 après l'utilisation de la technique numérique mise en place pour définir A dans n'importe quelle situation, c'est-à-dire en fonction de la vitesse d'évolution du pH (cf. section 6.1.3). Il sera alors confirmé ou non que cette démarche est plausible et permet de déterminer A et E_a , A n'étant évidemment que valable dans le cadre de l'évolution du pH de la réaction étudiée ici.

5.3.3 Évolution du pH de la réaction

Dans cette section, l'évolution du pH au cours du procédé est étudiée. L'objectif de cette étude est de déterminer quelle cinétique est appropriée pour caractériser la décomposition du PAA durant le procédé. Attention, dans ce cas, il est uniquement question de la cinétique de décomposition de l'acide peracétique : celle du peroxyde d'hydrogène ne nous intéresse pas, elle a déjà été étudiée auparavant (cf. section 5.3.2).

Trois réactions caractérisent la décomposition du PAA : l'hydrolyse, la décomposition spontanée et la décomposition catalysée par les métaux (cf. section 3.2). Pour rappel, les expériences réalisées chez Revatech ne font pas intervenir la décomposition catalysée par les métaux : la mise en place de réactions comme la réaction de Fenton a été jugée trop dangereuse (cf. section 5.2). Seules l'hydrolyse et la décomposition spontanée peuvent donc être à l'origine de la décomposition du PAA dans la décomposition catalysée en milieu basique. Chaque réaction est caractérisée par une cinétique propre. Une différence majeure entre ces cinétiques est l'ordre de réaction par rapport à la concentration en acide peracétique. L'hydrolyse est de premier ordre tandis que la décomposition spontanée est de second ordre. De plus, selon YUAN,

le pH influence les réactions : la décomposition spontanée agit à plus bas pH que l'hydrolyse (YUAN, NI et VANHEININGEN February 1997(b)). Sur base de ces différences, il est possible de déterminer si les réactions d'hydrolyse et de décomposition spontanée sont toutes les deux à l'origine de la décomposition du PAA ou non. La différence mise à profit est l'évolution du pH durant la réaction : elle permet de démontrer quelle(s) réaction(s) décompose(nt) le PAA. L'ordre de la réaction n'est pas le paramètre exploité car la réaction majoritaire du procédé est la dismutation de H_2O_2 .

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée

Équipements

- Ballon à fond rond tri cols
- Statif
- Bouchon
- Sonde de pH
- Sonde de température
- Chauffe ballon à agitation magnétique
- Barreau magnétique
- Laine de roche

La figure 5.14 illustre le dispositif utilisé pour étudier l'évolution du pH au cours de la réaction. Pour réaliser cette expérience, il a été nécessaire de modifier le dispositif afin de pouvoir insérer une sonde pH dans le grand col, en remplacement de la colonne de réfrigération. En effet, les petits cols ne permettent pas à la sonde d'atteindre le liquide. Le dispositif n'est plus aussi isolé mais cela n'est pas significatif pour cette mesure : on s'intéresse surtout à l'évolution du pH et pas à celle de la température. Finalement, grâce à la gamme du pH balayée par la réaction, il est possible de déterminer les réactions qui impactent la décomposition du PAA et en conséquence la cinétique de cette décomposition.

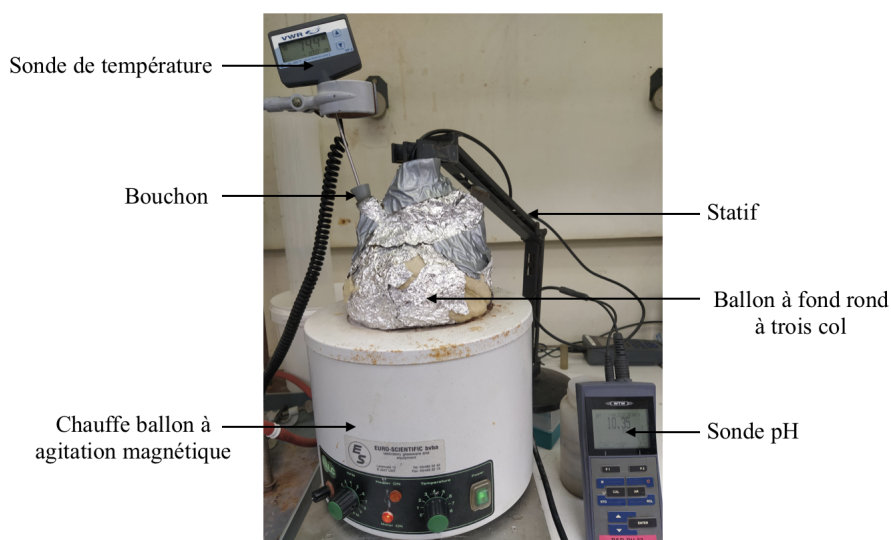


FIGURE 5.14 – Dispositif pour mesurer le pH

b. Méthode

Mis à part la modification du dispositif utilisé, le mode opératoire de cette expérience est le même que précédemment : il faut ajouter le lait de chaux dans le ballon, ensuite la solution de PAA et finalement boucher les petits cols grâce aux bouchons. Auparavant, il faut insérer la sonde pH et la sonde de température pour qu'elles soient en contact avec la solution. Ainsi, l'évolution du pH et de la température sont relevées.

Les concentrations employées durant la réaction sont identiques à celles des expériences A, B, C et D qui ont permis de déterminer l'enthalpie de la réaction de dismutation. Ces concentrations sont présentées dans le tableau ci-dessous.

	Expérience D	Expérience pour le pH
$V_{\text{Peroxy}} \text{ [L]}$	0,125	0,124
$V_{\text{Lait de chaux}} \text{ [L]}$	0,227	0,230
$C_{\text{tot}} \text{ PAA [mol/L]}$	0,225	0,222
$C_{\text{tot}} \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ [mol/L]}$	2,634	2,600
$C_{\text{tot}} \text{ Ca(OH)}_2 \text{ [mol/L]}$	0,765	0,77

TABLE 5.8 – Quantités de réactifs utilisés pour mesurer le pH du mélange réactionnel de la décomposition de la solution de PAA

c. Résultats expérimentaux

L'évolution du pH de l'expérience F au cours du temps est représentée sur le graphique 5.15. Cette évolution comprend des valeurs entre 8,5 et 12,37. Les deux types de réactions possibles pour le PAA, à savoir la décomposition spontanée et l'hydrolyse, se déroulent à des gammes de pH différentes. Cette courbe indique donc que la réaction prédominante change au cours du temps. La cinétique de ces deux réactions doit donc être considérée pour décrire correctement la décomposition du PAA.

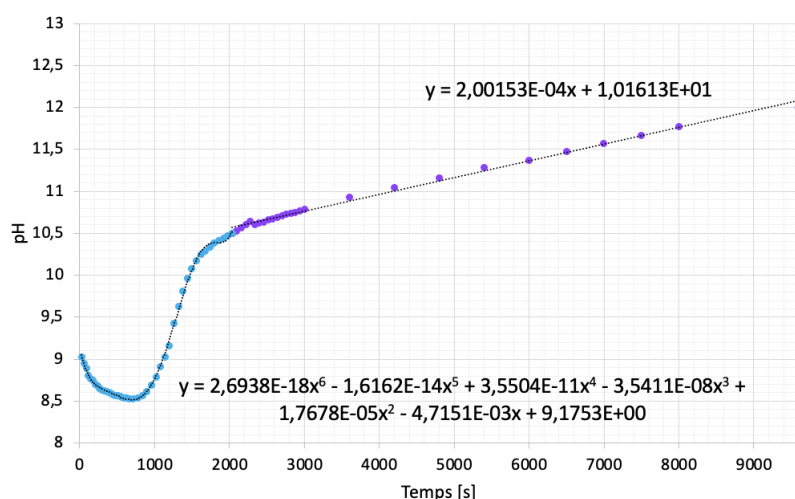


FIGURE 5.15 – Expérience F - Évolution du pH au cours du temps

Par ailleurs, pour décrire l'évolution du pH mathématiquement, la courbe de la figure 5.15 est partagée en deux. Ainsi, chaque partie peut être décrite par une courbe de tendance. Ces courbes ne sont pas exploitées dans cette section. Elles seront utilisées lors de la modélisation de la réaction sur Matlab.

En réalité, cette évolution du pH n'est pas représentative de toutes les expériences réalisées : le rapport entre les concentrations de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de peroxydes a un impact sur l'évolution. Cet impact, étudié dans la section suivante, montre que l'évolution du pH est très variable et ne peut pas être fixée pour toutes les réactions. Néanmoins, les résultats obtenus sont utilisés car ils constituent une bonne approximation. Ils comprennent l'ensemble des différents pH pouvant être mesurés pendant le procédé : $[8,5;12,5]$. De plus, l'erreur attribuée à la courbe d'évolution du pH ne pénalisera pas le modèle du procédé : l'évolution du pH ne sera utilisée que pour décrire la cinétique de décomposition du PAA et non la réaction de dismutation de l'eau oxygénée qui est la réaction majoritaire. Dès lors, toute modification de l'évolution du pH ne changera que très peu les résultats. Toutefois, si le temps l'avait permis, il aurait été possible d'améliorer les résultats en réalisant de nouvelles manipulations pour mesurer chaque évolution du pH en fonction des quantités insérées dans le système.

5.4 Impact de la modification des paramètres expérimentaux

La décomposition catalysée en milieu basique est un procédé qui doit être développé de façon à être le plus efficace possible mais également économiquement viable et sans danger. Il faut donc optimiser le procédé en vérifiant l'impact que certains paramètres pourraient avoir négativement ou positivement. Cette section vise à étudier deux impacts sur la réaction de décomposition : les ajouts successifs de solution Peroxy au lait de chaux, et la quantité de lait de chaux (à concentration constante) utilisée pour traiter un volume constant de solution Peroxy.

Dans un premier temps, lors des expériences antérieures, l'ajout de la solution Peroxy au lait de chaux a toujours été réalisé en une fois. Désormais, l'étude d'ajouts successifs de la solution de PAA est menée. Ajouter les peroxydes en plusieurs fois a pour but d'observer la température maximale atteinte et le temps mis pour atteindre cette température.

Dans un deuxième temps, durant les expériences précédentes, le rapport entre les concentrations a été fixé. Or, ce rapport a été choisi arbitrairement pour étudier la réaction et permettre la décomposition de la quasi-totalité des peroxydes de la solution de PAA. Il faut modifier ce rapport pour vérifier son impact. Un ratio optimal doit permettre l'utilisation d'un minimum de chaux pour traiter le maximum de peroxydes tout en réalisant une réaction maîtrisée.

Finalement, après l'étude de ces deux paramètres, une dernière expérience sera élaborée. Cette expérience utilise de l'hydroxyde de sodium, en plus du lait de chaux pour catalyser la réaction. Cette autre base permet de stabiliser le pH, et donc de réaliser une expérience à pH constant.

5.4.1 Ajouts successifs des réactifs

L'étude des ajouts successifs consiste à analyser deux expériences au cours desquelles la solution de PAA est ajoutée en deux fois pour l'une et trois fois pour l'autre.

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée

Équipements

- Dispositif de la figure 5.4 (p. 28)

b. Méthode

Deux expériences sont effectuées : les expériences 2X et 3X. Ces expériences sont réalisées avec le dispositif de la figure 5.4. Le mode opératoire est identique au mode opératoire utilisé pour la détermination de l'enthalpie de dismutation, mais la solution Peroxy est ajoutée en plusieurs fois. L'expérience 2X est réalisée par ajout de la solution Peroxy en deux fois et l'expérience 3X par un ajout en trois fois. Pour insérer chaque quantité de réactifs dans le ballon à trois cols, le bouchon du col gauche du dispositif est retiré puis rebouché quand l'ajout est terminé. Les ajouts successifs sont réalisés à chaque fois que la température atteint un maximum, i.e. quand l'ajout précédent ne génère plus de chaleur. L'expérience D sert de point de comparaison aux expériences 2X et 3X. En effet, au total, les mêmes quantités sont utilisées lors de ces trois expériences : 140g de solution Peroxy et 240g de lait de chaux. Le tableau 5.9 permet de comparer ces trois expériences.

	Expérience D	Expérience 2X	Expérience 3X
$V_{\text{Peroxy PA}} [\text{L}]$	0,125	0,062	0,042
$V_{2\text{Peroxy PA}} [\text{L}]$	/	0,062	0,041
$V_{3\text{Peroxy PA}} [\text{L}]$	/	/	0,042
$V_{\text{Lait de chaux}} [\text{L}]$	0,227	0,227	0,226
$C_{\text{tot}} \text{ Ca(OH)}_2 [\text{mol/L}]$	0,765	0,766	0,766
$C_{\text{tot}} \text{ PAA} + \text{H}_2\text{O}_2 [\text{mol/L}]$	2,859	2,849	2,868

TABLE 5.9 – Expériences 2X et 3X - Réactifs et concentrations

c. Résultats expérimentaux

Les figures 5.16a et 5.16b représentent l'évolution de température respective des expériences 2X et 3X. Chaque graphique illustre une courbe bleu et une jaune. Les courbes bleues montrent l'évolution réelle de la température au cours du temps tandis que les courbes jaunes montrent l'évolution de températures auxquelles s'ajoutent les pertes de chaleur du système ($T+|Q(T)|$). Ces graphiques sont comparés avec celui de l'expérience D.

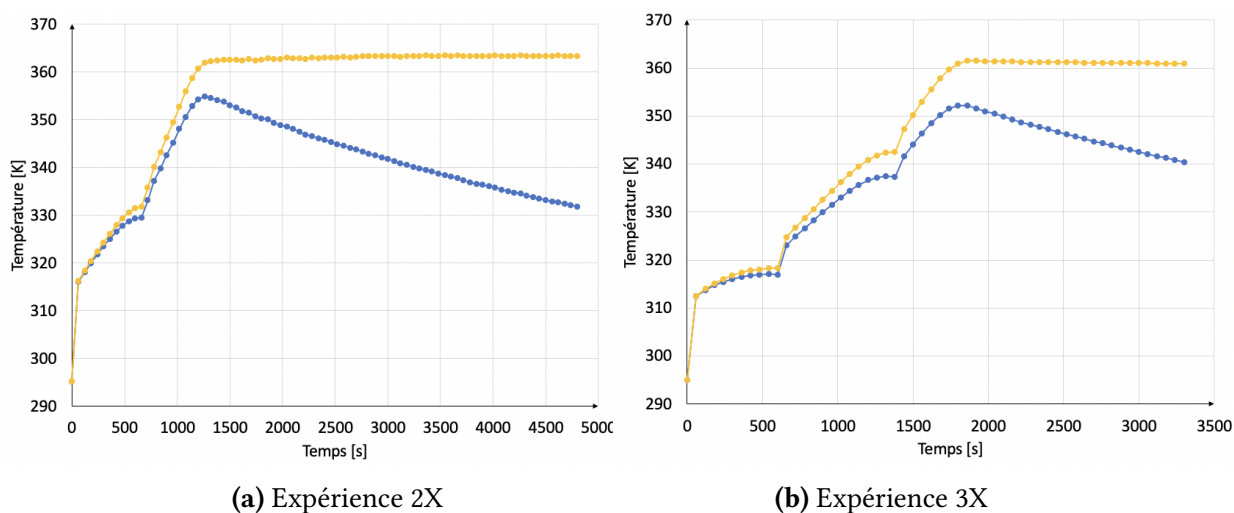


FIGURE 5.16 – Expériences par ajouts successifs - Évolution de la température ($T+|Q(T)|$) au cours du temps

Tout d'abord, le maximum de température atteint est observé, il vaut toujours environ 361K quelle que soit la manière d'ajouter la solution de Peroxy. Une plus importante variation est seulement observée pour l'expérience 2X : la température est deux unités plus grande (363K). Cette différence est justifiable : ces données sont expérimentales et les calculs pour ajouter la quantité de chaleur perdue le sont aussi, il est donc envisageable que des erreurs soient présentes. De plus, en raison des ajouts successifs, le produit des masses et des capacités thermiques changent au cours d'une même expérience ce qui engendre une quantité plus ou moins grande pour "capter" la chaleur produite. Il peut donc être considéré que cette différence n'est pas significative.

Ensuite, pour chaque expérience, les temps nécessaires pour obtenir une température de 360K sont présentés dans le tableau 5.10. L'analyse des résultats met en évidence une différence importante : même si les concentrations finales mises en jeu sont les mêmes, le temps nécessaire pour atteindre 360K varie en fonction de l'expérience. Ce temps augmente avec le nombre d'ajouts, i.e. l'ajout en 3 fois requiert plus de temps pour atteindre la température de 360K que l'ajout en 2 fois. De même pour l'ajout en 2 fois, il requiert plus de temps que l'ajout en une fois. Il en découle que les ajouts successifs permettent un meilleur contrôle du procédé et donc génère une réaction moins dangereuse. En effet, si la montée en température est moins rapide, la cinétique l'est aussi (*cf.* 3.2) telle que la réaction est plus lente et le dégagement d'oxygène au cours du temps est moins violent.

	Température [K]	Temps nécessaire pour atteindre la température [s]
Expérience D	360	1080
Expérience 2X	360	1200
Expérience 3X	360	1800

TABLE 5.10 – Temps nécessaires pour atteindre une température de 360K

En conclusion, il est remarqué que l'ajout des réactifs en plusieurs fois permet un meilleur contrôle du procédé. Il peut être intéressant d'élaborer un processus où une première montée en température favorable à la décomposition des peroxydes est atteinte par ajout de solution Peroxy au lait de chaux, puis de laisser le mélange refroidir légèrement jusqu'à une autre température choisie pour finalement insérer une nouvelle quantité de solution de PAA dans le mélange si la solution est toujours basique (le lait de chaux est encore en excès); la température augmenterait à nouveau mais la réaction serait moins dangereuse. Le procédé pourrait alors être élaboré "en continu" en considérant qu'une partie du lait de chaux serait renouvelée lorsque cela est nécessaire, i.e. quand le pH n'est plus basique. Cette procédure est étudiée dans la suite du travail (cf. chapitre 6).

5.4.2 Rapport entre les concentrations de peroxydes et de chaux

Antérieurement, un rapport constant entre les concentrations d'hydroxyde de calcium et de peroxydes dans les mélanges de chaque expérience a été utilisé. Ce rapport inclut le traitement d'un volume de 125 mL de solution de PAA par un volume de 225 mL de lait de chaux (concentration = 1.185 mol/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ce rapport a été utilisé pour permettre une décomposition de tous les peroxydes dans la solution. Il a été établi au départ d'expériences réalisées chez Revatech avant l'élaboration de ce travail de fin d'études. Désormais, pour optimiser la réaction, l'impact de ce rapport sur la décomposition de solutions de peroxydes est étudié i.e l'impact sur les produits obtenus mais aussi l'impact sur le procédé (sur la montée en température et le temps de réaction).

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée
- Acide sulfurique
- Acide phosphorique
- Micro-organismes

Équipements

- Dispositif de la figure 5.4 (p. 28)
- Entonnoir Büchner
- ICP
- COT
- Tigettes peroxydes
- Spectrophotomètre

b. Méthode

L'impact du rapport entre les concentrations est étudié en trois étapes. Premièrement, l'évolution de la température au cours de la réaction est mesurée. Deuxièmement, les produits de ces expériences sont analysés par ICP, COT et grâce aux tigettes de détermination des peroxydes. Troisièmement, le filtrat de chaque expérience subit un test de dégradation biologique réalisé à l'aide de la biomasse de la STEP à boues activées de Revatech Monsin. La description de chacune de ces étapes est faite ci-dessous.

Le mode opératoire des expériences et le dispositif de mesures utilisés sont identiques aux premières expériences, i.e. l'utilisation du système qui permet la mesure de la température et la condensation des gaz produits. Seules les concentrations impliquées dans chaque réaction sont modifiées : ces valeurs sont reprises dans le tableau ci-dessous. L'expérience B est

l'expérience témoin, elle traite un volume de 94 mL de solution Peroxy par 176 mL de lait de chaux de concentration égale à 1,185 mol/L de Ca(OH)_2 . Les deux nouvelles expériences sont les expériences F et G. L'une emploie un volume plus important d'hydroxyde de calcium et l'autre un volume moins important en comparaison du volume utilisé pour traiter les peroxydes de l'expérience témoin (B). Les expériences F et G utilisent respectivement 0,40 mol et 0,18 mol de Ca(OH)_2 pour traiter une mole de peroxydes tandis que l'expérience B utilise 0,27 mol de Ca(OH)_2 . L'utilisation de telles quantités permet d'obtenir des rapports entre les concentrations différents pour chaque expérience. Il est important de mentionner que, pour chacun de ces rapports molaires, la concentration finale atteinte est, comme souhaité, inférieure à 30 ppm. En addition, un point sur lequel il est essentiel d'appuyer pour pouvoir comprendre la suite de cette section concerne l'excès de lait de chaux. Chacune des réactions est évidemment réalisée de façon à avoir un excès de lait de chaux durant la réaction mais cet excès est différent. La concentration en hydroxyde de calcium dans le mélange est donc différente, en lien avec la quantité de grains de chaux disponibles dans la solution. Il sera observé que l'excès de Ca(OH)_2 a une influence sur le procédé. De plus, le Cp global des mélanges est également impacté par les concentrations du mélange et donc par la concentration en Ca(OH)_2 .

	Expérience B	Expérience F	Expérience G
V_{Peroxy} [L]	0,094	0,124	0,124
$V_{\text{Lait de chaux}}$ [L]	0,176	0,371	0,165
$C_{\text{Lait de chaux}}$ [eq/L]	2,37	2,17	2,17
$C_{\text{tot}} \text{Ca(OH)}_2$ [mol/L]	0,762	0,814	0,619
$C_{\text{tot}} \text{PAA} + \text{H}_2\text{O}_2$ [mol/L]	2,78	2,014	3,460
$C_{\text{tot}} \text{peroxydes}/C_{\text{tot}} \text{Ca(OH)}_2$	3,652	2,473	5,584
$C_{\text{tot}} \text{Ca(OH)}_2/C_{\text{tot}} \text{peroxydes}$	0,2741	0,404	0,179

TABLE 5.11 – Expériences B, F et G - Évolution de la température au cours du temps

Pour caractériser au maximum ces expériences et donc ces rapports de concentrations, les produits de chaque expérience sont analysés. Le filtrat et le gâteau sont séparés par utilisation d'un entonnoir Büchner. Le filtrat est alors directement analysé grâce aux tigettes de détection des peroxydes, par ICP et par COT liquide. En ce qui concerne le gâteau, il est d'abord mis dans une étuve 24 heures à 105 °C. Cette étape a pour but de le sécher et par conséquent de déterminer sa masse sèche. Après séchage, une partie de la matière sèche est analysée par COT solide tandis qu'une autre partie subit une attaque à l'eau régale et une nouvelle filtration pour être analysée par ICP. L'étude de la composition du gâteau et du filtrat détermine la quantité de matière organique, de métaux et de peroxydes dans le produit final de chaque expérience.

Pour terminer l'étude du rapport des concentrations, chaque filtrat subit un test de dégradations biologiques. En effet, le but de ce procédé est de réaliser une décomposition des peroxydes pour permettre ultérieurement un potentiel traitement biologique. Dans cette optique, on prône une concentration finale en peroxyde inférieure à 30 ppm, or il faut s'assurer grâce aux tests biologiques que cette concentration n'altère pas les micro-organismes.

c. Résultats expérimentaux

Tout d'abord, chaque expérience est décrite par son **évolution de température au cours du temps**. Ces évolutions sont représentées sur la figure 5.17. Les températures sont celles du modèle pseudo-adiabatique, c'est-à-dire pour lesquelles les pertes de chaleur subies par le système sont ajoutées aux températures expérimentales ($T+|Q(T)|$). Deux points importants sont relevés grâce ce graphique.

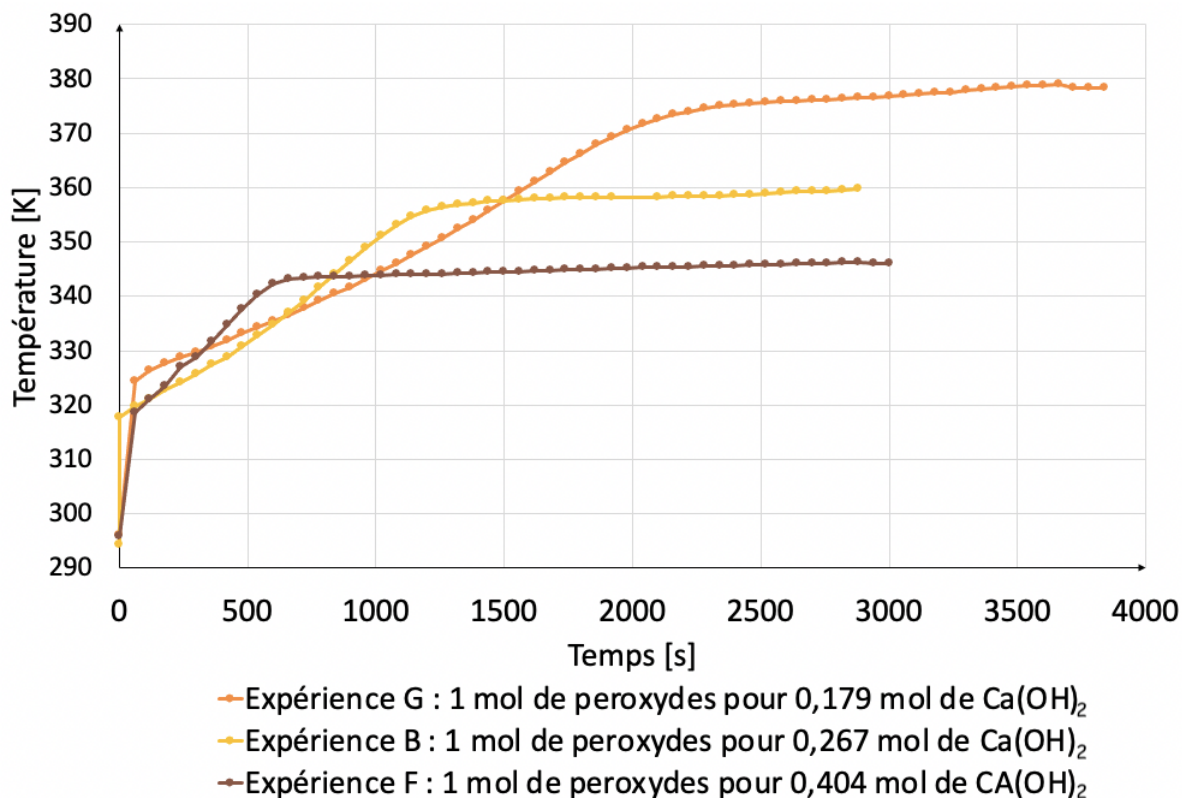


FIGURE 5.17 – Expériences B, F et G - Évolution de la températures ($T+|Q(T)|$) au cours du temps pour différentes dilutions (ordre croissant des dilution $G < B < F$)

Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium employée pour traiter un volume de solution de PAA diminue, i.e. lorsqu'un plus petit volume de lait de chaux est utilisé si sa concentration en Ca(OH)_2 est conservée, la température maximale du système augmente, et ce, même si les nombres de moles de peroxydes impliqués dans chaque expérience sont assez proches. En effet, utiliser moins de lait de chaux diminue le volume total de la solution, il y a donc une quantité de matière moins importante (C_p total réduit) pour absorber la chaleur produite par la réaction. Cela engendre une augmentation de la température maximale. Il est essentiel de considérer cette caractéristique car la température a un impact conséquent sur le procédé. Pour rappel, la température atteinte lors du processus doit être suffisamment élevée pour accélérer la décomposition des peroxydes mais également limitée pour éviter une évaporation.

Le deuxième point à relever sur ce graphique concerne la cinétique de la réaction. Le temps de réaction change en fonction du rapport entre les concentrations. Évidemment, les concentrations en peroxydes de la solution sont modifiées, ce qui impacte la vitesse de réaction (cf. section 3.2). Néanmoins, les concentrations restent assez proches, l'impact ne devrait donc pas être aussi grand. De plus, par observation des concentrations et en considérant la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée, qui est la réaction majoritaire du procédé, l'expérience F devrait avoir la cinétique la plus lente en raison de sa petite concentration en peroxydes, c'est pourtant la plus rapide. Un autre paramètre est donc à la source de cette modification : il s'agit de l'utilisation du lait de chaux. En effet, ces courbes montrent une dépendance de la cinétique de réaction avec le rapport entre les concentrations de peroxydes et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La cinétique est plus rapide lorsque l'excès de chaux augmente et inversement si l'excès diminue. La chaux aurait donc un impact considérable sur la cinétique de décomposition.

En réalité, cet impact est dû à la faible vitesse de solubilisation de la chaux liée notamment à sa faible solubilité (K_{ps}) et à la surface de contact limitée entre les grains de chaux et la solution. La concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donc le rapport entre la quantité de solution de Peroxy et la quantité de grains de chaux modifie cette vitesse, ce qui influence l'évolution du pH du procédé : comme observé sur la figure 5.18, déjà présentée dans une section précédente, le pH diminue suite à l'ajout de solution de PAA au lait de chaux, puis il remonte.

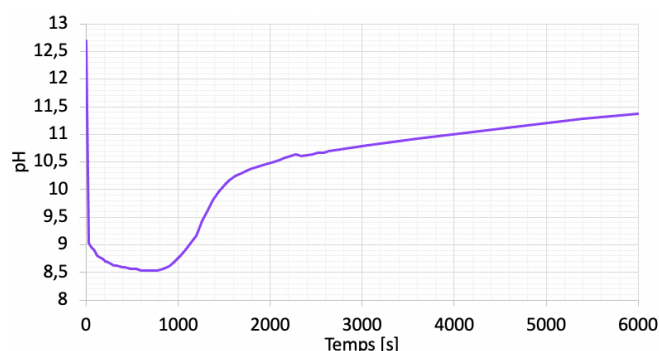


FIGURE 5.18 – Profil d'une évolution de pH de la décomposition catalysée en milieu basique

Cette évolution s'explique par la quantité de groupements OH^- directement disponibles dans la solution. En effet, d'abord le pH décroît en raison de l'ajout de la solution Peroxy. Une partie des groupements OH^- , présents en solution et issus suite à la dissolution de la chaux, sont consommés par les acides, et la valeur du pH est abaissée. Le pH remonte ensuite avec la dissolution progressive des grains de chaux dans la solution. Plus il y a de chaux par rapport à la solution de PAA, plus la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ augmente et accélère la solubilisation. Des groupements OH^- sont libérés plus rapidement et la vitesse de remontée du pH est alors accélérée.

Ainsi, modifier le rapport entre les réactifs modifie la vitesse de remontée du pH durant le procédé. Ces variations semblent jouer un rôle majeur dans la cinétique de décomposition des solutions de PAA. Par ailleurs, la présence de grains de chaux dont la densité est assez différente de la densité de l'eau provoque une décantation rapide de ces grains. Il est donc difficile de reproduire des expériences parfaitement identiques sachant que la concentration du lait de chaux n'est pas parfaitement identique d'un prélèvement à un autre.

Théoriquement, concernant la décomposition du PAA, il est admis dans la littérature que la concentration en Ca(OH)_2 impacte sa cinétique. Effectivement, une concentration en ions OH^- intervient dans cette cinétique. Ceci n'est cependant pas admis dans le cas de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène. Aucune concentration en OH^- n'intervient dans la cinétique de la réaction alors que celle-ci est la réaction majoritaire du traitement de solutions de PAA. Si le pH impactait la vitesse de réaction du procédé, cela devrait surtout être dû à la dépendance de la réaction principale du procédé avec le pH. Désormais, il faut vérifier si la concentration en Ca(OH)_2 dans la solution, qui permet une accélération de la remontée du pH plus rapide, est la cause de la variation de vitesse du procédé. Cela signifierait que le pH impacte la décomposition du peroxyde d'hydrogène et non pas uniquement la décomposition du PAA. La section suivante est consacré à cette vérification.

En résumé, on retiendra de ces évolutions de température au cours du temps que la variation du rapport entre les concentrations a un impact sur le temps de réaction et que la quantité de Ca(OH)_2 directement disponible, qui impacte la remontée du pH, a sans doute un impact majeur sur la cinétique de la réaction de dismutation. Cependant, l'étude approfondie de cet impact n'a pas été réalisée. Dans une perspective future, il faudra étudier cette cinétique plus rigoureusement pour améliorer la description de la réaction.

Ensuite, **le produit obtenu** en fin de chaque expérience est analysé : le gâteau et le filtrat de la réaction sont examinés. L'ensemble des résultats sont présentés dans l'annexe D. Seuls les résultats pertinents se trouvent dans les tableaux ci-dessous. Comme mentionné dans le mode opératoire, l'ICP, la COT et les tigettes ont permis de déterminer ces résultats.

	$C_{\text{tot}} \text{Ca(OH)}_2 / C_{\text{tot}} \text{peroxydes}$	Expérience B	Expérience F	Expérience G
Produits	Masse totale [g]	277,58	514,42	294,18
Filtrat	m filtrat/ m_{tot} solution [%]	88 %	89 %	88 %
	m H_2O_2 filtrat / m_{tot} H_2O_2 solution [%]	$6 \cdot 10^{-3}$ %	$3 \cdot 10^{-3}$ %	$1 \cdot 10^{-2}$ %
Gâteau	m gâteau sec/ m_{tot} solution [%]	2,2 %	2,8 %	2,4 %
	m calcium/m gâteau sec [%]	44 %	45 %	37 %
	m Ca(OH)_2 /m gâteau sec [%]	82 %	83 %	70 %

TABLE 5.12 – Expériences B, F et G - Composition des filtrats et des gâteaux

Les résultats ne montrent pas de différences majeures entre les produits obtenus. Sur base de la composition du produit, un rapport de concentration ne peut pas être privilégié. Seules quelques remarques sont apportées sur ces valeurs :

- Plus l'excès de chaux est important pour traiter une même quantité de peroxydes ($C_{\text{tot}} \text{Ca(OH)}_2 / C_{\text{tot}}$ élevé), plus la concentration finale en peroxydes est réduite : l'expérience F possède la plus basse concentration finale en H_2O_2 . Chaque expérience aboutit tout de même à une concentration finale inférieure à 30 ppm.
- Lors du procédé, les seules réactions qui impliquent le calcium de la solution sont les réactions acides-bases et la réaction entre l'hydroxyde de calcium et l'acide acétique qui forme des acétates et des ions Ca^{2+} . Par conséquent, la quantité de calcium dans la solution reste majoritairement sous forme solide. Le pourcentage massique du calcium

des gâteaux n'est donc pas impacté par la quantité de solution Peroxy utilisée dans le procédé. Les résultats montrent d'ailleurs que ce pourcentage massique est quasiment indépendant du rapport de concentrations choisi. Le gâteau est principalement composé d'hydroxyde de calcium (pourcentage massique : 80%). Il est important de préciser que l'expérience G possède un pourcentage un peu moins élevé. Cette différence est due à la mesure réalisée à l'ICP qui a été moins bien effectuée (légère faute dans les dilutions).

Finalement, **l'évolution de la DCO** lors du traitement biologique du filtrat, i.e la demande chimique en oxygène avant et après traitement, est représentée ci-dessous sous forme de deux graphiques pour chaque résultat. L'histogramme met en évidence la différence entre les concentrations initiale et finale de chaque expérience, et le graphique avec les droites permet une meilleure perception de la vitesse d'évolution des DCO grâce aux pentes. Les résultats sont rapportés à la concentration totale de mon filtrat. Par comparaison des résultats pour chaque filtrat, il est observé que peu importe la demande biologique initiale en oxygène, les concentrations finales sont similaires. D'ailleurs, plus la DCO initiale est importante, plus la pente des droites augmente, ce qui permet d'obtenir des concentrations résiduelles identiques. L'information principale apportée par ces deux graphiques est la compatibilité de chaque filtrat avec un traitement biologique ultérieur. En effet, en un jour la biomasse dégrade plus de 93% de la charge organique, le pouvoir désinfectant résiduel après décomposition est donc nul. Effectivement, même lorsque la DCO est plus élevée, les micro-organismes arrivent très vite à éliminer le carbone de la solution : un jour suffit. Ceci remplit un des buts souhaités, à savoir le traitement ultérieur du filtrat.

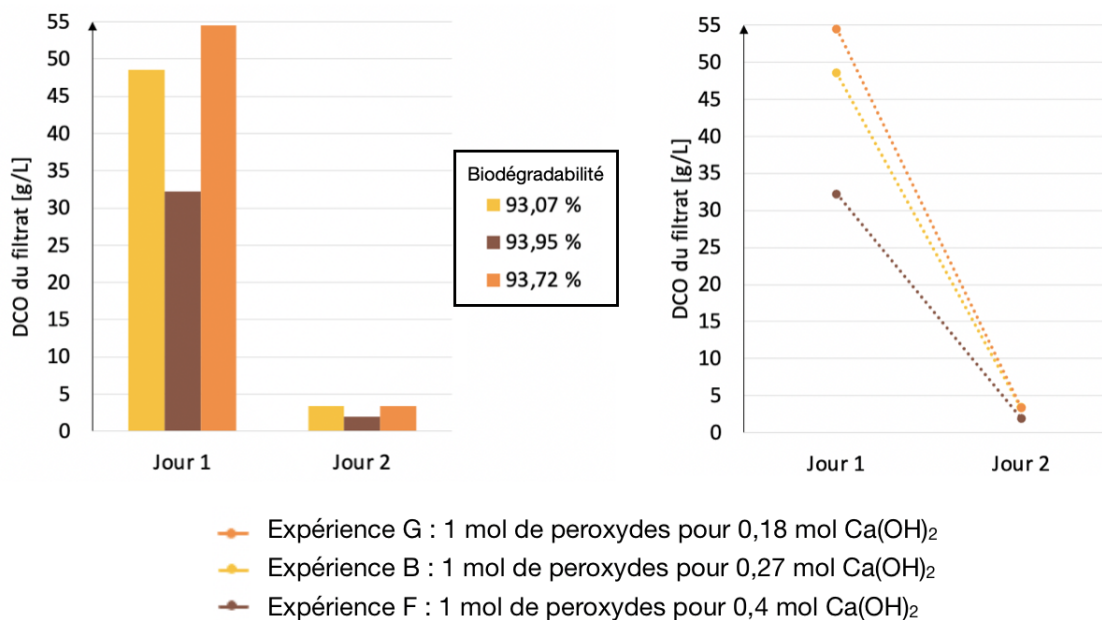


FIGURE 5.19 – Expériences B, F et G - Évolution de la demande chimique en oxygène du filtrat lors du traitement biologique

En conclusion, utiliser des rapports différents entre les concentrations de peroxydes et d'hydroxyde de calcium modifie le procédé. D'un côté, augmenter la concentration en grains de chaux (Ca(OH)_2) du mélange engendre une vitesse de dissolution plus rapide et donc accélère la montée de pH. Cette évolution de pH aurait un impact considérable sur la décomposition de solutions de PAA. La littérature sur la décomposition de l'acide peracétique mentionne cet impact mais ce n'est pas le cas de la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène. Cela reste encore à prouver.

De l'autre côté, l'analyse des produits obtenus pour chacun des rapports met en évidence trois phénomènes importants. En premier, plus l'excès de lait de chaux ($[\text{Ca(OH)}_2] = \text{constante}$) utilisé pour traiter les peroxydes est grand, plus la concentration finale en peroxyde est petite. En deuxième, l'utilisation d'un volume de lait de chaux plus grand réduit la température maximale atteinte mais augmente la vitesse de montée en température. Une réaction moins dangereuse est donc obtenue au niveau du maximum de température atteint mais plus dangereuse en ce qui concerne le dégagement de gaz et l'emballement de la réaction. En dernier, en excluant la concentration en peroxyde, les produits des réactions (gâteau et filtrat) ont une composition très proche, indépendante du rapport entre les concentrations du procédé. Au vu de ces compositions, le filtrat peut être traité par traitement biologique comme montré par les tests biologiques réalisés. De plus, la composition du gâteau (composé organique et principalement du calcium) octroie la possibilité d'utiliser ce gâteau comme nouvelle source de lait de chaux.

5.4.3 Procédé de décomposition de solutions de PAA réalisé à pH constant

Les résultats de la section précédente supposent que la vitesse de dissolution des grains de chaux, qui modifie la vitesse de remontée du pH après l'ajout de solution Peroxy, a un impact majeur sur la cinétique de décomposition de solutions de PAA. En effet, lorsque l'excès de chaux utilisé pour traiter les peroxydes est grand, la réaction est plus rapide. On suppose donc que lorsque le pH remonte moins vite (excès de lait de chaux plus petit), la cinétique est moins rapide et lorsque le pH remonte plus vite (excès de lait de chaux plus grand), la réaction s'accélère. Le pH aurait donc un impact considérable sur la cinétique. Comme établi dans le chapitre sur l'état de l'art (*cf.* chapitre 3), le pH joue effectivement un rôle dans la cinétique de décomposition de l'acide peracétique (une concentration en groupements OH^- se trouve dans l'équation cinétique). En revanche, le lien entre la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène et le pH n'a jamais été abordé. La cinétique établie dans la section 5.3.2 n'est d'ailleurs fonction que de la concentration en H_2O_2 et de la température. Pourtant, la réaction de dismutation est la réaction dominante du procédé, l'influence du pH sur sa cinétique est donc suspectée si le procédé est autant influencé par le pH.

De ce fait, le but de cette section consiste à mettre en évidence l'impact du pH sur la réaction en ajoutant de la soude au volume initial de lait de chaux. Cet ajout de NaOH a comme but d'empêcher le pH de descendre en dessous de 12 lors de l'ajout de la solution de PAA au lait de chaux. En effet, l'ajout de NaOH augmente la quantité de OH^- dans la solution. Lors de l'ajout du Peroxy, c'est ce surplus de OH^- qui réagit avec les acides. Le pH doit donc directement se stabiliser à la valeur du pH du lait de chaux (approximativement 12). Ainsi, l'ajout de la solution de PAA n'engendre plus de diminution de la valeur du pH (9) car ce ne sont plus les groupements OH^- libérés par les grains de chaux qui sont consommés et la cinétique de la

réaction devrait être davantage accélérée.

En effet, en considérant les résultats précédents : plus la remontée de pH est rapide, donc plus le pH approche rapidement des valeurs élevées, plus la cinétique est rapide. Une vitesse de réaction supérieure à celle de toutes les réactions précédemment mises en place est attendue.

a. Matériel & Réactifs

Réactifs

- Solution Peroxy
- Lait de chaux
- Eau distillée
- Soude

Équipements

- Dispositif de la figure 5.4 (p. 28)

b. Méthode

Le dispositif de la figure 5.4 est à nouveau utilisé. Le mode opératoire de base est conservé mais il contient une étape supplémentaire : lorsque le lait de chaux est pesé et se trouve dans le ballon à fond rond à trois cols, des cristaux de soude sont ajoutés.

Cette soude permet de stabiliser le pH de la solution à une valeur de 12. Il faut que tous les cristaux de soude soient dissous pour atteindre ce pH, la solution de lait de chaux est donc mise sous agitation pendant une nuit. D'ailleurs, la dissolution de NaOH étant source de chaleur, cette durée a permis de débiter la réaction à une température initiale identique aux autres réactions. A noter que le ballon est rendu hermétique pendant l'agitation pour éviter l'impact du CO_2 sur le $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Après cette agitation, l'expérience peut reprendre son cours : la solution de PAA est ajoutée dans le ballon à trois cols et la mesure de température est réalisée. Dans ce cas, l'utilisation de cristaux de soude est privilégiée à l'utilisation d'une solution : une phase solide permet de conserver le volume total de la solution. Les quantités de solution mises en jeu pour cette expérience (H) sont à peu près identiques à celles de l'expérience A. La seule différence réside dans la composition, étant donné que de la soude est ajoutée dans l'expérience H. La quantité de soude à ajouter a été déterminée sur base d'expériences : elle est fixée de façon à ajouter une quantité des ions OH^- égale à celle consommée par les acides de la solution de PAA.

	Expérience A	Expérience H
V_{Peroxy} [L]	0,095	0,095
$V_{\text{Lait de chaux}}$ [L]	0,174	0,174
Concentration du lait de chaux [eq./L]	2,37	2,17
$m_{\text{cristaux Na(OH)}}$ [g]	/	28,25

TABLE 5.13 – Comparaison des quantités de réactifs des expériences A et H

c. Résultats expérimentaux

L'insertion de cristaux de Na(OH) avant l'expérience modifie fortement l'évolution de température par rapport à la réaction sans soude caustique. En effet, la figure 5.20 illustre ce changement. A noter que la température ($T+|Q(T)|$) de l'expérience H (avec soude) est calculée en considérant que le C_p de la soude est de $86,02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (CHASE 1998). Cette capacité thermique est ajoutée dans le calcul de la capacité calorifique de la solution.

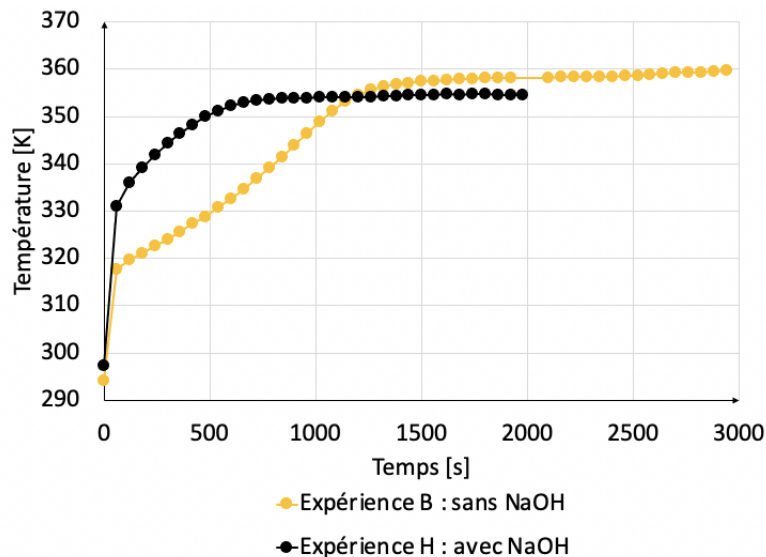


FIGURE 5.20 – Expériences B et H - Évolution de la température au cours du temps ($T+|Q(T)|$) avec et sans ajout de soude

La vitesse de variation de température est plus rapide lorsque la soude est insérée dans le système. Pour rappel, la soude a été ajoutée pour stabiliser le pH directement à 12 durant tout le processus de décomposition afin de simuler une réaction où tous les grains de chaux seraient directement dissous. Dès lors, il est évident que le pH du mélange affecte la vitesse de décomposition de la solution et donc impacte la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène. Pour la suite du projet, il faudrait pouvoir modéliser l'impact du pH sur la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène pour obtenir des résultats cohérents. Cela n'a pas pu être fait de façon optimale car les expériences réalisées ne disposent pas des données nécessaires pour cette modélisation. Cette dépendance sera donc seulement approchée. Dans une perspective future, cette dépendance se devra d'être davantage étudiée.

En conclusion, le pH a un impact très important sur la réaction : il modifie la cinétique du procédé. De ce fait, l'utilisation de lait de chaux engendre des problèmes pour déterminer la cinétique du procédé. En effet, le volume de lait de chaux utilisé influence la vitesse de dissolution des grains de chaux et donc la vitesse de remontée du pH après ajout de solution Peroxy. Par conséquent, la moindre modification des quantités et donc des concentrations de lait de chaux dans la solution risque fortement d'impacter le pH et donc la cinétique du procédé.

Chapitre 6

Modélisation du procédé expérimental

La décomposition de la solution de PAA, catalysée en milieu basique par un excès de lait de chaux, a été étudiée expérimentalement. Les expériences réalisées ont permis de déterminer les données manquantes pour la modélisation du procédé. De plus, des paramètres qui impactent le contrôle du procédé, tels que le pH et les volumes de solution, ont été identifiés. Désormais, la modélisation de la décomposition peut être réalisée.

Dans une première phase, la modélisation caractérise le procédé à petite échelle : ce chapitre présente la description du modèle considéré, l'adaptation de paramètres et sa validation grâce aux expériences. Cette modélisation est indispensable pour ensuite simuler le procédé à grande échelle.

6.1 Description du modèle considéré

Un procédé chimique, et plus particulièrement l'étape de la réaction dans le réacteur, se modélise grâce à la cinétique de la réaction, aux bilans de matière, aux bilans de chaleur et à la description du réacteur considéré. Une procédure générale existe pour réaliser cette modélisation. L'algorithme reprend les étapes suivantes :

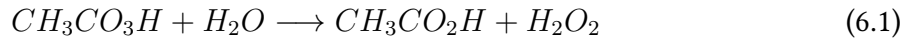
1. Choix du réacteur : batch, fed batch, semi-batch, CSTR¹, PFR² ou PBR³ en général
2. Bilan de matière relatif au réacteur utilisé
3. Loi de vitesse : les vitesses de réaction et les vitesses relatives
4. Prise en compte de la stoechiométrie : relation entre les concentrations, les nombres de moles, les volumes ou encore la conversion
5. Bilan énergétique : adiabatique, non-adiabatique, échangeur de chaleur
6. Combinaison de toutes les équations
7. Résolution

Avant de présenter ces étapes, il est important de regrouper toutes les informations déterminées par expérience pour pouvoir les utiliser pour la modélisation du procédé.

Tout d'abord, trois réactions sont à considérer pour cette modélisation : la décomposition spontanée et l'hydrolyse de l'acide peracétique auxquelles s'ajoute la dismutation du peroxyde

-
1. continuous-stirred tank reactor = réacteur à réservoir à brassage continu
 2. plug-flow reactor = réacteur à écoulement piston
 3. packed-bed reactor = réacteur à lit fluidisé

d'hydrogène (*cf.* section 3.1.1). Cependant, la réaction de décomposition spontanée est le produit de différentes réactions : la décomposition spontanée peut être considérée comme la réaction d'hydrolyse du PAA combinée à la dismutation de H_2O_2 . En conséquence, seules deux réactions sont utiles pour modéliser le procédé :



Ensuite, les cinétiques de ces réactions sont évidemment nécessaires pour la réalisation du modèle. La cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée est obtenue par expériences. Elle est d'ordre 1 par rapport à la concentration en H_2O_2 et son énergie d'activation vaut 88 kJ/mol·K. Le facteur d'Arrhenius, A, est également déterminé par expérimentation. Cependant, il a été déterminé pour un rapport fixé entre les concentrations, or si ce rapport est modifié la cinétique l'est aussi : elle accélère ou décélère. Par conséquent, ce paramètre doit être redéfini afin de correspondre à la cinétique de chaque rapport molaire. La dépendance du facteur pré-exponentiel vis-à-vis du rapport de concentration est déterminée dans la section 6.1.3. La cinétique de décomposition du PAA a été déterminée par Yuan et al. : trois équations sont présentées (YUAN, NI et VANHEININGEN February 1997(b)). Parmi celles-ci, l'équation considérée inclut la cinétique de décomposition spontanée et l'hydrolyse : le pH de la réaction évolue entre 9 et 12, les deux cinétiques sont considérées (*cf.* section 3.2). En effet, bien que l'évolution du pH dépend des volumes de lait de chaux et de solution Peroxy utilisés (*cf.* section 5.4), il est considéré que le pH diminue toujours aux alentours de 9 puis remonte dans la majorité des situations. Les deux cinétiques, à bas et haut pH, sont donc utilisées.

Enfin, les valeurs d'enthalpies de réactions sont caractérisées. L'enthalpie de la réaction de décomposition par l'hydrolyse est donnée par la littérature. Elle est endothermique et vaut 13 700 J/mol. Cette valeur est considérée comme l'enthalpie de la réaction de décomposition du PAA. L'enthalpie de la dismutation du peroxyde d'hydrogène a été évaluée expérimentalement. Elle vaut 79 351 J/mol avec une erreur de plus ou moins 3,57% pour un intervalle de confiance de 95%. Par conséquent, cette enthalpie est arrondie et fixée à 79,4 kJ/mol. Théoriquement, en utilisant les enthalpies de formation des composés impliqués dans la réaction de dismutation de l'eau oxygénée, l'enthalpie de cette réaction est évaluée à 93 kJ/mol. La valeur calculée expérimentalement dévie donc de 15% de la valeur théorique. Ce pourcentage peut sembler élevé. L'écart pourrait s'expliquer, d'une part, par une dépendance de l'enthalpie de réaction vis-à-vis de la température et, d'autre part, par le fait que l'enthalpie mesurée l'a été sur des solutions contenant d'autres composés que du H_2O_2 . Ces composés peuvent potentiellement influencer l'évolution de la température du milieu réactionnel. La suite de ce travail conserve la valeur trouvée expérimentalement. L'ensemble de ces paramètres sera validé ultérieurement lors des simulations : les résultats des simulations seront comparés aux expériences.

Désormais, tous les paramètres nécessaires pour la modélisation ont été présentés, le choix du réacteur et la description des équations du modèle peuvent donc être réalisés. Ensuite, le modèle devra être adapté et finalement validé.

6.1.1 Choix du réacteur

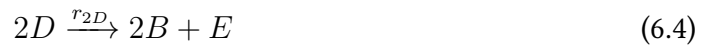
Pour modéliser la réaction, la première étape consiste à choisir un réacteur. Ce choix doit représenter les expériences réalisées ainsi que le système souhaité à plus grande échelle. Lors des expériences, il fallait ajouter la solution de PAA à un volume de lait de chaux déjà présent dans le système, puis "fermer" le système. Le débit de l'ajout était très rapide (maximum une minute). Un système fermé peut donc caractériser ces expériences, le modèle de réacteur le plus adéquat est alors un batch. Cependant, pour modéliser la réaction à plus grande échelle, il est préférable de modéliser un réacteur "fed batch". En effet, cela apporte un avantage : la possibilité de réaliser le procédé par ajouts successifs de solution de PAA à un débit déterminé. Ce choix est donc optimal et est le choix final.

Le réacteur "fed batch" considéré est de forme cylindrique. Pour faciliter la modélisation, sont présumées un mélange parfait et donc des conditions uniformes au sein du réacteur : le mélange est idéal. En réalité, des paramètres tels que le type de mobile ou la forme de la cuve (réacteur) modifient le mélange. Par exemple, l'utilisation d'un mobile trop petit ou d'une cuve très anguleuse peut créer des zones mortes (vitesse d'agitation nulle) dans le mélange. Néanmoins, définir un mélange idéal mène à de bons résultats de modélisation de la réaction, d'où sa considération : les variations microscopiques au sein du volume sont négligées.

6.1.2 Équations du modèle

L'étape 1 de l'algorithme, i.e. le choix du réacteur est terminée. Les étapes 2, 3, 4 et 5 de l'algorithme, reprenant les équations essentielles pour modéliser la réaction, sont désormais suivies. Pour une meilleure compréhension, chaque étape est décrite. Cette description est basée sur la cinquième édition du livre écrit par FOGLER (FOGLER 2016).

Pour réaliser ces quatre étapes, chaque composé des réactions est représenté par une lettre majuscule. On pose $A = \text{CH}_3\text{COOOH}$, $B = \text{H}_2\text{O}$, $C = \text{CH}_3\text{COOH}$, $D = \text{H}_2\text{O}_2$ et $E = \text{O}_2$. Les deux réactions du procédé s'écrivent alors sous la forme :



Bilans de matière

Les bilans de matière associés au réacteur "fed batch" pour la décomposition catalysée en milieu basique sont présentés ci-dessous. Dans ce cas, les bilans sont réalisés sur les variations de concentrations. Le débit volumique d'entrée dans le réacteur est v_0 [L/s], il suffit de fixer sa valeur à zéro pour obtenir les équations d'un système uniquement batch.

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A + v_0 \frac{(C_{A0} - C_A)}{V} \quad (6.5)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_B + v_0 \frac{(C_{B0} - C_B)}{V} \quad (6.6)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_C + v_0 \frac{(C_{C0} - C_C)}{V} \quad (6.7)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_D + v_0 \frac{(C_{D0} - C_D)}{V} \quad (6.8)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = r_E \quad (6.9)$$

Loi de vitesse

Les deux réactions du procédé sont irréversibles, i.e. les réactions n'ont lieu que dans une seule direction et continuent jusqu'à épuisement d'un des réactifs : le réactif clé. Chaque réaction est caractérisée par une expression cinétique. Cette expression relie la vitesse de réaction aux variations de concentrations de la réaction. Pour la décomposition du PAA, sa vitesse de réaction est nommée r_{1A} où A est le réactif clé de la réaction. Concernant la dismutation de H_2O_2 , r_{2D} est sa vitesse de réaction et D son réactif clé. Comme observé avec l'équation 6.11, la vitesse de dismutation de l'eau oxygénée contient encore une inconnue : le facteur d'Arrhenius A. Il est déterminé numériquement sur base des données expérimentales dans la section 6.1.3.

$$\begin{aligned} r_{1A} = & -9,21 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-11338,7}{T}\right) * \frac{2^{\frac{[H^+]}{K_a}}}{1 + \left(\frac{[H^+]}{K_a}\right)^2} * [CH_3CO_3H]_t^2 \\ & - \left(2,32 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-7588,68}{T}\right) \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right. \\ & \left. + 1,19 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-5903,40}{T}\right) \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \right) [OH^-][CH_3CO_3H]_t \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$r_{2D} = -A \cdot \exp\left(\frac{-88847}{R \cdot T}\right) [H_2O_2] \quad (6.11)$$

Hormis les expressions cinétiques qui décrivent les variations de concentration des réactifs, les vitesses de réaction relatives et les taux nets de réaction pour chaque espèce chimique doivent être déterminés.

Les vitesses relatives caractérisent la relation des vitesses de deux espèces dans une même réaction. Le rapport entre les coefficients stoechiométriques donne la relation entre la production d'un produit et la consommation d'un réactif.

Dans le système, la vitesse nette de réaction d'une espèce i (r_i) est égale à la somme de toutes les vitesses de réaction, pondérées par le coefficient stoechiométrique du composé dans chacune des réactions, dans lesquelles i agit comme réactif ou produit.

Les vitesses nettes de réaction suivies des vitesses relatives sont présentées ci-dessous. Chaque vitesse r_{ij} représente la vitesse de réaction de l'espèce j dans la réaction i.

$$r_A = r_{1A} \quad (6.12)$$

$$r_B = r_{1B} + r_{2B} \quad (6.13)$$

$$r_C = r_{1C} \quad (6.14)$$

$$r_D = r_{1D} + r_{2D} \quad (6.15)$$

$$r_E = r_{1E} \quad (6.16)$$

$$\frac{r_{1A}}{-1} = \frac{r_{1B}}{-1} = \frac{r_{1C}}{1} = \frac{r_{1D}}{1} \quad (6.17)$$

$$\frac{r_{2D}}{-2} = \frac{r_{2B}}{2} = \frac{r_{1E}}{1} \quad (6.18)$$

Stoechiométrie

Exploiter la stoechiométrie des réactions permet d'exprimer des relations entre certaines grandeurs comme le nombre de moles, le volume total ou encore la conversion. Les deux relations stoechiométriques utilisées pour la modélisation du procédé de décomposition sont :

$$C_i = N_i/V_{tot} \quad (6.19)$$

$$F_i = v_0 * C_i \quad (6.20)$$

où N_i est le nombre de moles de l'espèce i dans le système [mol], V_{tot} est le volume total du mélange dans le réacteur [L], v_0 est le débit volumique [L/s] et F_i le débit molaire [mol/s].

Bilan de chaleur

La dernière équation à traiter pour définir le modèle de la réaction est le bilan de chaleur. La forme générale de ce bilan pour un système batch ou "fed batch" est :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_{generated} - Q_{removed}}{\sum N_i * C_{pi}} \quad (6.21)$$

où $Q_{generated}$ est la chaleur générée par le système et $Q_{removed}$ est la chaleur retirée au système.

Dans le cas d'un réacteur batch ou "fed batch", $Q_{generated}$ vaut l'énergie produite par le système. Le travail à l'arbre est négligé et les flux de chaleur vers le système à partir de l'environnement (Q) sont nuls puisque le système est considéré adiabatique.

$Q_{removed}$ est exprimée différemment en fonction du système : batch ou "fed batch", avec ou sans échange de chaleur. Aucun système d'échange de chaleur n'a été étudié actuellement : ils seront étudiés lors des simulations et de la mise à l'échelle du modèle. Dès lors, les pertes de chaleur sont soit nulles dans le cas où le réacteur est batch (totalement fermé), soit égales à la chaleur retirée au système par le débit massique entrant pour un "fed batch". En effet, pour le réacteur "fed batch", la différence de température entre le débit entrant et le mélange déjà présent dans le système génère des variations de température. En résumé, la chaleur générée et la chaleur retirée s'expriment :

$$Q_{generated} = \sum_i (\Delta H_{Ri}(T)) \cdot (r_i \cdot V_{tot}) \quad (6.22)$$

$$Q_{removed} = \sum_i F_{io} \cdot C_{pi} \cdot (T - T_{i0}) \quad (6.23)$$

où

- $(T - T_{i0}) > 0$ car la température du débit entrant est inférieure à la température du mélange dans le réacteur
- $r_i < 0$ car c'est la vitesse de production d'un des réactifs, or ici on considère la consommation des peroxydes (r_{1A} et r_{2D})
- $\Delta H_{Ri}(T)$ est positif si la réaction est endothermique et négatif si la réaction est exothermique
- F_{io} , C_{pi} et V_{tot} sont supérieurs à 0

Lors du procédé de décomposition catalysée en milieu basique, deux réactions ont lieu. Deux enthalpies de réactions interviennent dans le terme de chaleur générée : ΔH_{R1A} et ΔH_{R2D} . Par facilité, on considère que ces enthalpies ne sont pas fonction de la température. En outre, lors du processus, des réactions acide-base sont mises en jeu, elles génèrent également de la chaleur, leurs enthalpies de réaction doivent être ajoutées. L'acide peracétique, l'acide acétique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique sont les réactifs qui subissent les réactions acide-base. Le calcul de ces enthalpies de réaction est présenté en annexe B. À noter que les enthalpies considérées pour les réactions acide-base sont multipliées par le débit molaire de la solution Peroxy (qui est très court) versé dans le lait de chaux et non par la vitesse de réaction et le volume car ces réactions sont présumées "instantanées" relativement aux autres réactions. Ainsi, la chaleur produite par les réactions acide-base est considérée seulement lors de l'ajout des réactifs, i.e. au début de la réaction. En somme $Q_{generated}$ s'écrit :

$$Q_{generated} = (\Delta H_{R1}) \cdot (r_{1A} \cdot V_{tot}) + (\Delta H_{R2}) \cdot (r_{2D} \cdot V_{tot}) + \sum_i (\Delta H_{RAB,i}) \cdot (F_{AB,i}) \quad (6.24)$$

6.1.3 Ajustement mathématique de la cinétique de dismutation de H_2O_2

Toutes les équations nécessaires pour réaliser le modèle virtuel de la décomposition catalysée en milieu basique sont maintenant établies. L'étape suivante consiste à combiner et à résoudre ces équations. Dans ce but, le logiciel Matlab est utilisé : il permet de regrouper ces équations et de les résoudre numériquement. La fonction *ode45* du logiciel est employée, elle sert à résoudre un système différentiel. Cette fonction prend en entrée les concentrations initiales dans le ballon, le temps de la réaction et la température initiale. Avant de résoudre les équations et de valider les données du modèle réalisé sur matlab, il faut encore déterminer les paramètres approximatifs du modèle, i.e. la constante pré-exponentielle A de la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène et le pH. En effet, une seule constante A et une seule évolution de pH ont été déterminées expérimentalement pour un rapport fixé de concentrations entre la quantité de peroxydes et la quantité de lait de chaux. Or, l'évolution du pH est modifiée si le rapport l'est et donc la cinétique également. Il faut donc modifier ces paramètres pour qu'ils puissent être utilisés pour n'importe quel rapport de réactifs. Cet ajustement est numérique et est présenté dans cette section.

6.1.3.1 Valeur de la constante pré-exponentielle A

Dans la section 5.3.2.1, la constante pré-exponentielle A a été ajustée sur base des résultats expérimentaux dans le cas du traitement d'un volume de 94 mL de solution de Peroxy avec 176 mL de lait de chaux (2,37 eq/L). Cette constante n'est pourtant valide que pour une seule condition expérimentale, avec un ratio chaux/péroxydes donné, conduisant à une évolution de pH déterminée. Comme expliqué dans la section 5.4.3, la cinétique de dismutation du PAA dépend du pH et l'utilisation de lait de chaux engendre des variations du pH de la solution. En résumé, modifier les concentrations de réactifs impacte la solubilité des grains de chaux, et revient donc à modifier le pH. Cela signifie que si les concentrations sont changées, la cinétique l'est aussi. La constante A n'est donc valable que pour une seule évolution de pH et donc pour une seule valeur du ratio chaux/péroxydes. Pour pallier ce problème, A est décrit sous forme de fonction du rapport des concentrations. Pour cela, les codes *Facteur_A* et *ODE_equation* sont utilisés.

a. Méthode

Pour la cinétique de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée, deux options sont envisageables.

La première, définir l'impact du pH sur la réaction en effectuant de nouvelles mesures expérimentales de cinétique pour différentes solutions à un pH fixé. Ensuite, reproduire toutes les expériences antérieures en mesurant l'évolution du pH de la réaction. Ainsi, si la dépendance du pH dans la réaction et l'évolution du pH des expériences sont connues, le facteur d'Arrhenius A de la réaction de dismutation peut être calculée. Ce facteur ne serait plus dépendant du pH étant donné qu'un terme supplémentaire dans l'expression de la cinétique serait dédié au pH.

La seconde option consiste à évaluer la valeur de A de façon numérique pour trois rapports de concentrations et sur base de ces mesures, extrapoler une fonction qui calcule A pour tout rapport. Pour cela, les expériences A, F et G qui possèdent chacune un rapport de concentration différent sont nécessaires. En effet, pour chaque expérience, l'évolution de températures a été mesurée. Sur base de ces mesures, il est possible de déterminer quelle est la valeur de A . En effet, il suffit d'implémenter différents profils avec différentes valeurs de A . Pour une expérience, le profil simulé qui se rapproche le plus du profil expérimental définit sa constante cinétique A . Par répétition de cette démarche pour chaque expérience, trois constantes différentes sont obtenues : A_B , A_F et A_G . En addition, il est également possible d'utiliser cette méthode pour l'expérience D afin d'obtenir une quatrième donnée qui devrait se rapprocher de la valeur de A_B .

L'option 1 a plus de sens physique que l'autre option. Cependant c'est la seconde option qui est choisie car refaire toutes les expériences en mesurant les évolutions du pH et mesurer expérimentalement trois constantes cinétiques pour trois évolutions de pH différentes avec le dégagement d'oxygène, i.e. l'option 1, demandait un temps de réalisation trop long en comparaison du temps restant pour finaliser le travail. Le choix se porte donc sur une approche numérique de calcul des constantes cinétiques.

L'option 2 requiert l'utilisation de la méthode des moindres carrés. Cette méthode est expliquée en annexe (cf. annexe E). Dans le modèle préalablement défini sur Matlab, elle est utilisée dans une double boucle numérique. Le fonctionnement de cette boucle est également repris dans l'annexe E.

b. Résultats

Les codes *Facteur_A* et *ODE_equation* utilisés pour déterminer l'évolution de A sont présentés dans l'annexe H. Quatre valeurs sont obtenues grâce à ces codes et aux expériences A, D, F et G. Chaque valeur de la constante A déterminée par la méthode des moindres carrés, est reliée à une erreur générale mesurée par la même méthode (Erreur), à une erreur quadratique moyenne ($\text{rms} = \text{root mean square}$) et à un rapport de concentrations (X) défini par les concentrations des expériences. Ces données sont reprises dans le tableau 6.1. X est défini comme le quotient de la somme des concentrations du PAA et de H_2O_2 par la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les concentrations sont rapportées au volume total du mélange initial, c'est-à-dire lait de chaux plus solution Peroxy. Les rms obtenues sont assez petites (inférieures à 3K) par rapport aux températures mesurées, de l'ordre de 350K, excepté pour

l'expérience G, où l'erreur quadratique moyenne vaut 4,16K, mais cette dernière reste acceptée.

	X [-]	A [s^{-1}]	Erreur [K^2]	rms [K]
Expérience A	3,71	$1,61 \cdot 10^{11}$	284,06	2,11
Expérience F	2,47	$5,03 \cdot 10^{11}$	162,57	1,57
Expérience G	5,58	$3,50 \cdot 10^{10}$	1387,7	4,16
Expérience D	3,74	$1,82 \cdot 10^{11}$	295,60	2,59

TABLE 6.1 – Valeurs de la constante cinétique A pour chaque expérience associée à ses erreurs

Un graphique de A en fonction de X est tracé avec ces données (figure 6.1) et l'évolution des données est décrite par une courbe de tendance : cette courbe est exponentielle. Cette allure ne se justifie pas physiquement : l'équation exponentielle permet seulement de suivre les points mesurés et de décrire ce qui a été démontré auparavant c'est-à-dire l'augmentation de la cinétique de réaction (augmentation de A) quand l'excès de lait de chaux augmente (diminution de X). Cette équation exponentielle est l'équation finale utilisée pour décrire l'évolution de A et en conséquence la cinétique.

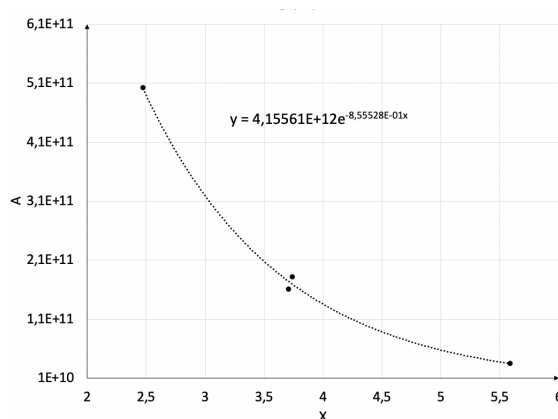


FIGURE 6.1 – Évolution de la constante cinétique A en fonction du rapport entre les concentrations X

Le pH

L'unique évolution de pH mesurée est fonction du temps. Elle est décrite par deux courbes de tendance : une polynomiale de degré 6 et l'autre linéaire. Le graphique qui représente les courbes de tendance a déjà été présenté dans la section 5.4.

En réalité, cette évolution ne permet pas de caractériser toutes les réactions de décomposition catalysée en milieu basique par le lait de chaux. Cette évolution dépend de la vitesse de dissolution des grains de chaux et donc du rapport entre les concentrations en peroxydes et en lait de chaux. Pourtant, ces équations, relatives à l'évolution du pH, sont utilisées pour décrire l'évolution du pH de toutes les réactions dans le modèle.

En effet, dans le modèle considéré, seule la cinétique de décomposition du PAA prend en

compte l'évolution du pH, i.e. si l'expression du pH est modifiée, seule cette réaction sera impactée. Cette réaction étant minoritaire par rapport à la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène, la modification de sa vitesse n'a que peu d'impact sur le procédé.

De plus, en adaptant le facteur d'Arrhenius A , une fonction a été élaborée pour corriger ce facteur en fonction du rapport de concentrations. Ce dernier impacte directement l'évolution de pH. Modifier A en fonction du rapport revient donc à considérer l'impact du pH sur la réaction de dismutation.

Enfin, choisir l'unique évolution de pH dont on dispose est préférable pour décrire le procédé : dans la majorité des situations, le pH diminuera lors de l'ajout de la solution Peroxy puis remontera ; considérer un pH constant et égal à celui de la solution de chaux serait encore moins correct.

Par conséquent, le pH est décrit par l'équation polynomiale et l'équation linéaire. Au vu de la durée de chaque expérience, seule l'expression polynomiale est vraiment utilisée durant la modélisation. Or, il convient quand même de définir l'évolution linéaire si d'autres laps de temps devaient être utilisés. En somme, sur base des explications précédentes, le pH n'est pas directement adapté numériquement pour chaque réaction. J'ajouterai que le lait de chaux est un composé trop peu stable que pour évaluer le pH numériquement et donc que pour un meilleur modèle, il serait préférable de réaliser de nouvelles mesures expérimentales.

6.1.4 Validation du modèle

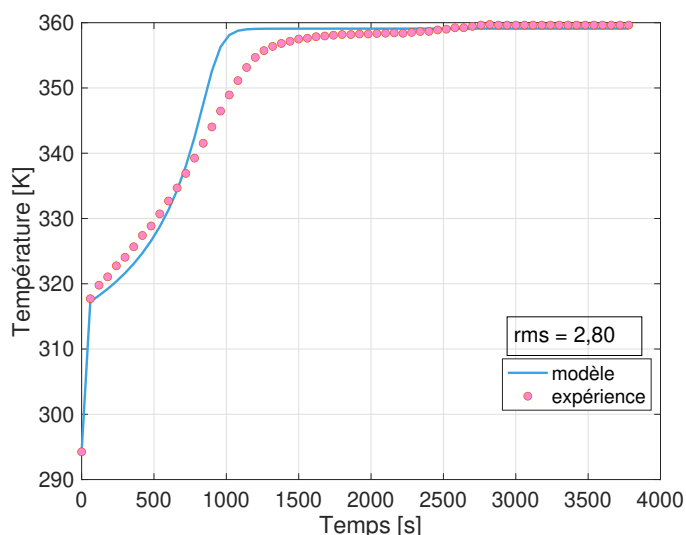
Les équations du modèle considéré pour le procédé de décomposition catalysée en milieu basique sont établies et les paramètres expérimentaux les moins fiables ont été ajustés. Désormais, le modèle doit être validé. Le modèle prenant en compte toutes les équations et les paramètres ajustés est implémenté et ses résultats sont comparés aux résultats expérimentaux. En premier, le modèle qui simule l'ajout des réactifs en une fois est validé. Ensuite, c'est au tour du modèle par ajouts successifs. Tous les codes utilisés sont fournis en annexe H.

Ajout en une fois

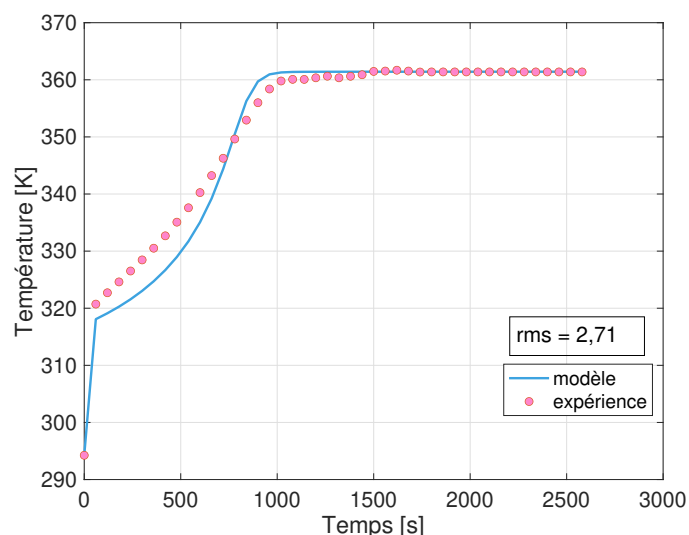
Pour l'ajout en une fois, les codes *graphique* et *ODE_equation* sont utilisés. Ils résolvent les équations, simulent les évolutions de températures, calculent l'erreur entre cette évolution et les points expérimentaux par la méthode des moindres carrés et tracent l'évolution expérimentale et virtuelle sur un même graphique. Les expériences A, D, F et G sont modélisées. Les graphiques obtenus sont illustrés ci-dessous. L'erreur quadratique moyenne attribuée ($\text{rms}[K]$) à chaque graphique est ajoutée sur chacune des figures.

Tout d'abord, pour chaque expérience, les profils obtenus grâce aux modèles (points bleus) suivent globalement les valeurs expérimentales (points roses). Seule l'évolution de températures de l'expérience G s'écarte davantage du profil expérimental. Son erreur est d'ailleurs la plus grande. Cette expérience fait intervenir la plus petite quantité d'hydroxyde de calcium pour traiter les peroxydes. La solubilité des grains de chaux de la solution est donc plus lente, ce qui impacte fortement l'évolution du pH. On suppose que ces erreurs sont dues à cette évolution qui dévie de celle implémentée dans le modèle.

Ensuite, la montée en température atteinte pour chaque simulation, i.e. le maximum de température, est toujours très proche de celle obtenue expérimentalement. Pour mieux s'en

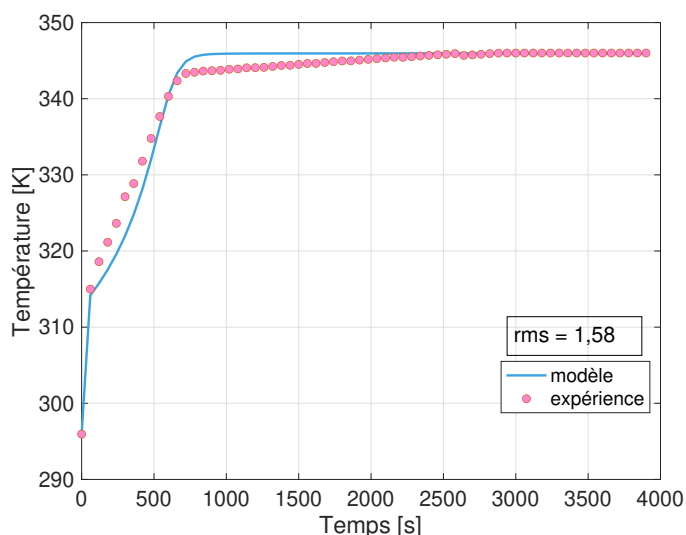


(a) Expérience A

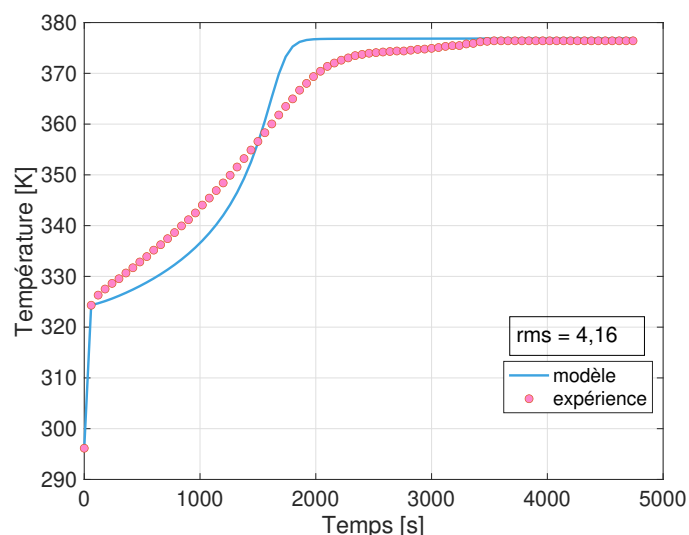


(b) Expérience D

FIGURE 6.2 – Expériences A et D - Comparaison des évolutions de températures numériques et expérimentales au cours du temps



(a) Expérience F



(b) Expérience G

FIGURE 6.3 – Expériences F et G - Comparaison des évolutions de températures numériques et expérimentales au cours du temps

rendre compte, la différence entre ces températures est reprise dans le tableau 6.2 : le delta de température du tableau représente la température du modèle soustraite de la température expérimentale. Les différences sont toujours inférieures à 1°C, donc minimales. Par conséquent, les résultats obtenus valident les capacités calorifiques et les enthalpies du modèle. Le delta de température de l'expérience G appuie également la déviation de la cinétique implémentée avec celle réelle : le delta de cette expérience est le plus petit de tous, l'erreur calculée par la méthode des moindres carrés est donc principalement due à la vitesse de montée en tempéra-

ture, i.e. à la cinétique (plus précisément à la relation entre la constante A et le pH) et non aux valeurs thermodynamiques.

Le premier saut de température, lié aux réactions acide-base qui interviennent instantanément après l'ajout de la solution de Peroxy, est bien représenté par le modèle. A nouveau, les calculs d'enthalpie sont validés.

Enfin, la durée nécessaire pour atteindre le maximum de température pendant l'expérience est observé. La durée obtenue numériquement est toujours plus courte que celle expérimentale, et ce même si les profils et les maximums de températures sont cohérents avec ceux expérimentaux. Toutefois, cet écart n'empêche pas d'utiliser le modèle pour un calcul de montée en échelle. Le modèle prédisant une évolution de température plus rapide que lors des expériences, il présente des conditions plus dangereuses que dans la réalité. Les conditions de fonctionnement identifiées comme sécuritaires par le modèle *a fortiori* le seront également dans la réalité.

	T° expérimentale [K]	T° du modèle [K]	ΔT° [K]
Expérience A	359,74	359,10	0,64
Expérience D	361,68	361,42	0,26
Expérience F	346	345,96	0,04
Expérience G	376,41	376,86	-0,45

TABLE 6.2 – Expériences A, D, F et G - Température maximale atteinte lors des expériences et de la modélisation

Ajouts successifs

Pour les ajouts successifs, les codes *Ajout_en_2_fois*, *Ajout_en_3_fois* et *ODE_equation* sont utilisés. Tout comme pour l'ajout en une fois, ces codes résolvent les équations, simulent les évolutions de températures et tracent l'évolution expérimentale et virtuelle sur un même graphique. Pour les ajouts successifs, les erreurs ne sont pas calculées car il faudrait imposer un pas de temps de 60 secondes à la fonction *ode45* pour pouvoir soustraire les points entre eux ce qui entache la précision des profils. Les expériences 2X et 3X sont celles étudiées : les figures obtenues pour ces expériences grâce au modèle sont illustrées ci-dessous.

A l'inverse de l'ajout en une fois, les profils de températures simulés ne suivent pas aussi bien les profils expérimentaux. Le premier ajout de chaque expérience est décrit par une cinétique trop lente alors que les ajouts ultérieurs possèdent une cinétique trop rapide. Pourtant, pour chaque ajout, le rapport de concentrations est recalculé en tenant compte de la concentration en peroxydes du nouvel ajout et des grains de chaux qui ont déjà été consommés. En effet, le rapport de concentrations se calcule à l'ajout n comme :

$$X_n = \frac{\sum_{i=1}^n ([H_2O_2]_i \cdot V_{Peroxy,i} + [CH_3COOOH]_i \cdot V_{Peroxy,i}) / V_{mélange}}{\frac{[Ca(OH)_2] \cdot V_{lait\ de\ chaux}}{V_{mélange}}} \quad (6.25)$$

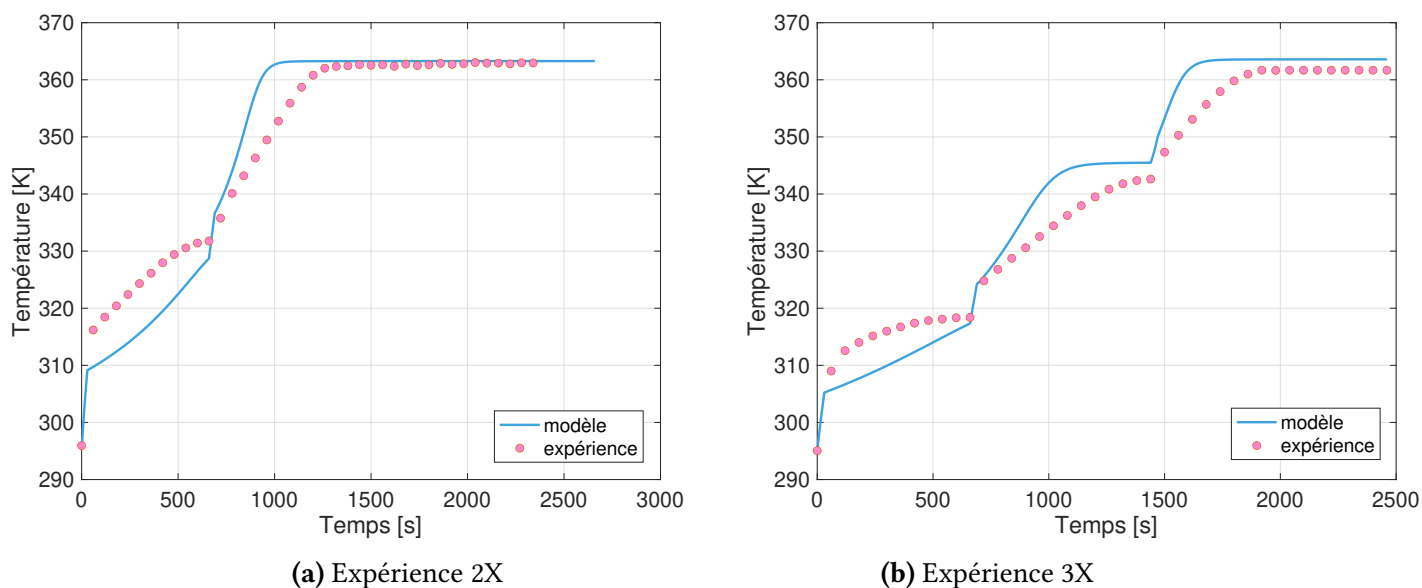


FIGURE 6.4 – Expériences 2X et 3X - Comparaison des évolutions de températures numériques et expérimentales au cours du temps

A partir du second ajout, utiliser la somme des concentrations et conserver la quantité de lait de chaux initiale, permet de modifier le rapport X en considérant que le nombre de moles de peroxydes des ajouts précédents (antérieurs à l'ajout "n") ont déjà consommé des grains de chaux. Ainsi, le changement du rapport de concentrations doit modifier la constante cinétique A pour qu'elle s'adapte à chaque ajout.

Sur base de cette considération et en regardant les résultats, il est observé que la cinétique calculée ne colle pas parfaitement aux résultats expérimentaux et donc à la cinétique réelle. Toutefois, l'évolution de température reste cohérente.

En outre, les températures atteintes à la fin de la réaction totale sont toujours très proches des valeurs expérimentales. Les températures de chaque palier sont aussi relativement bien représentées : la différence entre deux températures à un des paliers est toujours inférieure à 3K. Pour mieux illustrer cet argument, le tableau 6.3 reprend l'ensemble de ces températures (expérimentales et numériques) et leurs différences relatives. Ces résultats de températures valident les données thermodynamiques.

		T° expérimentale [K]	T° du modèle [K]	ΔT° [K]
Expérience 2X	Fin ajout 1	331,77	328,73	-2,96
	Fin ajout 2	363,02	363,12	-0,04
Expérience 3X	Fin ajout 1	318,40	317,34	-1,06
	Fin ajout 2	342,62	345,48	2,86
	Fin ajout 3	361,68	363,59	1,91

TABLE 6.3 – Expériences A, D, F et G - Température maximale atteinte lors des expériences et de la modélisation

Conclusion

En conclusion, d'une part, le modèle pour l'ajout des réactifs en une fois est suffisamment représentatif des mesures expérimentales. Sa thermodynamique et sa cinétique sont correctes et permettent de représenter convenablement les trois profils des expériences A, F et G réalisées avec trois rapports de concentrations différents. D'autre part, l'utilisation du modèle pour les ajouts successifs n'est pas entièrement cohérent avec les mesures expérimentales : la cinétique du modèle est soit trop rapide, soit trop lente. Toutefois, dans l'ensemble, le modèle est assez représentatif des mesures expérimentales.

Pour ces raisons, le modèle est en partie validé. Cela signifie en réalité que l'on suppose que la thermodynamique est correcte, mais que la cinétique de réaction ne l'est pas entièrement, et ce, même si les profils de températures pour les ajouts en une fois correspondent. En effet, par observation des profils de températures numériques pour l'ajout en une fois, il est tout de même perçu que des déviations persistent comme pour les ajouts successifs. Il est évident que l'évolution du pH et de la constante A sont la cause de ces déviations : une donnée manque à la cinétique de dismutation de l'eau oxygénée.

Néanmoins, pour la suite de ce travail, ce modèle est considéré et utilisé. En effet, tous les profils de températures obtenus atteignent globalement les bons paliers de températures. Le problème majeur de ce modèle est le temps de réaction : pour chaque réaction, ce temps est trop court. Or, en considérant cette lacune, il est possible d'utiliser ce modèle comme un modèle qui représente une réaction plus dangereuse que celle qu'il pourrait y avoir, i.e. celle qui produirait l'entièreté de la chaleur plus rapidement. En somme, les simulations de ce modèle déboucheront sur des résultats plus dangereux que ceux engendrés par la décomposition. Ainsi, les quantités de chaleur maximum que la réaction va dégager peuvent être calculées et servir de base pour établir le procédé à plus grande échelle, et le contrôler.

Désormais, la dernière partie de ce TFE peut être réalisée, à savoir la mise à l'échelle du procédé qui comprend l'étude des pertes de chaleurs.

Chapitre 7

Mise à l'échelle & Simulation

Le modèle d'équations pour le procédé expérimental est validé et est désormais utilisé pour simuler le procédé de décomposition catalysé en milieu basique à grande échelle. L'objectif est d'étudier le procédé à l'échelle pilote, dans une cuve cylindrique de 1 m^3 dont la surface de la base est de 1 m^2 . La réalisation d'essais à une échelle supérieure à celle du laboratoire est une nécessité : ces essais permettent une meilleure compréhension du procédé et sont souvent source d'informations supplémentaires comme par exemple de nouveaux dangers pas encore détectés. Par conséquent, pour réaliser de réels essais dans la cuve de 1 m^3 , l'étude du procédé à l'échelle pilote est entreprise dans cette section. L'étude doit amener à un procédé optimal permettant de décomposer la solution d'acide peracétique en sécurité.

Pour étudier le procédé à grande échelle, un mode opératoire précis doit être défini sur base des informations obtenues lors des expériences. Il doit être réaliste et réalisable pour Revatech. De plus, son domaine d'application doit être aussi large que possible pour pouvoir s'adapter à des variations de compositions des déchets entrants.

Ensuite, des modifications sont apportées aux valeurs des paramètres caractéristiques du modèle, en lien avec les différences existant entre le dispositif de laboratoire et le réacteur pilote. En effet, la cuve pilote n'est évidemment pas fabriquée en verre, les volumes de solutions vont être changés et le système n'est plus adiabatique. Il faut donc modifier le modèle pour qu'il s'adapte au procédé pilote. Suite à ces modifications, la description du procédé à l'échelle pilote sera complète et certains points pourront être optimisés. Un point essentiel abordé concerne les échanges de chaleur avec l'environnement. Une sous-section est attribuée à l'étude de ceux-ci : il sera observé que contrôler la température de la réaction de façon naturelle n'est pas efficace et donc que le réacteur doit posséder une double enveloppe de refroidissement. L'impact de cette nouvelle "unité" est étudié.

En définitive, après l'analyse des échanges de chaleur, l'étude du procédé à l'échelle pilote se termine : le modèle du procédé est finalisé. Dès lors, les résultats finaux sont présentés avec les dernières simulations obtenues et une brève description du modèle final est apportée pour plus de précision. Quelques points additionnels seront également abordés lors de cette dernière description du procédé pilote.

7.1 Procédure de la décomposition catalysée en milieu basique

Pour pouvoir traiter les solutions d'acide peracétique, une procédure de décomposition facilement utilisable, sans danger et dont le domaine d'application est suffisamment étendu, doit être utilisée. La procédure choisie est présentée ci-dessous : différents paramètres sont fixés.

Le premier paramètre à contrôler pour élaborer le procédé est la température : augmenter la température du mélange accélère la réaction. Expérimentalement, diverses manipulations réalisées prouvent que la température atteinte doit valoir au minimum 60° C : les mélanges réactionnels n'ayant pas atteint cette température durant le procédé possèdent une concentration résiduelle en peroxydes trop élevée pour le traitement biologique ultérieur. La température souhaitée pendant la réaction doit donc dépasser 60° C.

Théoriquement, il est également admis que certains composés contenus dans les solutions d'acide peracétique, comme l'acide acétique et l'eau, possèdent une température d'ébullition (pour le composé pur) aux environs de 100 ° C. D'ailleurs, en considérant les proportions de la solution Peroxy en acide acétique, la température d'ébullition d'un mélange eau-acide acétique vaut 101 ° C (GOSWAMI 2015). Des températures proches de cette valeur engendrent un risque d'évaporation. De plus, comme expliqué juste auparavant, la température accélère la réaction : une température trop élevée peut donc engendrer une vitesse de réaction trop dangereuse ou même un emballement de réaction. Par conséquent, pour limiter le risque d'ébullition non contrôlée et le danger lié à l'emballement de la réaction, on définit une température maximale à ne pas dépasser pendant la réaction : 90°C dans le cas du système adiabatique et 80°C pour le procédé à l'échelle pilote ("réel"). Ces températures sont suffisamment éloignées des 100°C pour éviter tout problème si le mélange réactionnel, pour lequel on prévoyait une température maximale de 90° C en condition adiabatique, augmente davantage. Réduire davantage le seuil de température pour le procédé réel permet d'augmenter la sécurité : température moins dangereuse, cinétique et production de mousse moins rapides. Par ailleurs, une température de 80°C est suffisante pour décomposer les peroxydes : pas besoin d'élever la température jusqu'à 90°C pour traiter plus de peroxydes par ajout.

En somme, les gammes de températures souhaitées pour le procédé à l'échelle pilote doivent être comprises entre 60 et 80° C inclus.

Le mode d'alimentation des réactifs dans la cuve est le second paramètre à fixer. Durant les expériences, le lait de chaux est inséré en premier dans le ballon suivi de la solution Peroxy qui est ajoutée en une ou plusieurs fois. Il est préférable d'ajouter la solution acide dans la solution basique pour être constamment en présence d'un mélange à caractère basique, donc à un pH optimal pour la décomposition, afin d'éviter le risque d'emballement. Dans le cas inverse, où l'acide serait d'abord dans la cuve et que le lait de chaux serait ajouté après, le mélange resterait à pH acide jusqu'au moment où la quantité de lait de chaux ajoutée serait suffisante pour passer à un pH basique. A cet instant, le pH optimal pour la décomposition étant atteint, la réaction prendrait place subitement et pourrait mener à une réaction incontrôlable, un emballement. De ce fait, le choix du réacteur pour modéliser ces expériences s'est porté sur un "fed batch". Dans la continuité de ces expériences, le procédé à grande échelle se base sur cette même méthode et donc l'utilisation d'un réacteur "fed batch" est toujours

d'actualité pour modéliser le procédé. En effet, ce type de réacteur permet de remplir la cuve de lait de chaux, puis d'y ajouter des volumes de solutions d'acide peracétique. Chaque étape à suivre pour insérer les réactifs dans la cuve est présentée ci-dessous.

Tout d'abord, le volume de lait de chaux, de concentration connue, doit être ajouté de façon à obtenir une concentration de chaux en excès qui accélère la réaction de décomposition. En effet, via cet excès, un pH basique doit persister, même après l'ajout de la solution de PAA, pour catalyser la réaction. Toutefois, la réaction doit toujours être contrôlée et un excès trop important engendre une réaction très rapide, donc dangereuse : les grains de chaux sont dissous plus rapidement, donc le pH atteint est vite élevé et stabilisé, ce qui produit une réaction plus rapide. Il faut donc veiller au contrôle de cette dépendance.

Ensuite, une première quantité de solution d'acide peracétique peut être ajoutée au lait. Cet ajout doit permettre au minimum une montée en température jusqu'à 60° C dans la situation où le refroidissement est très efficace, et au maximum jusqu'à 90° C dans des conditions adiabatiques.

Après cet ajout, l'idée est de laisser la température diminuer pour arriver à une température de 60° C.

Finalement, lorsque la température a diminué, une autre quantité de solution de PAA peut être additionnée au mélange pour remonter à nouveau la température maximale jusqu'à 90° C dans un cas adiabatique.

Le procédé envisagé est donc effectué par ajouts successifs, ce qui permet de maîtriser la quantité de chaleur dégagée et donc la température. Cette dernière va effectivement fluctuer entre la $T^{\circ}\text{max}$ atteinte en fin de réaction et la $T^{\circ}\text{min}$ obtenue juste avant l'ajout des réactifs. Ce type de procédure permet de traiter un maximum de solution de peroxydes. Si tous les peroxydes que peut traiter la quantité de lait de chaux choisie étaient ajoutés en une fois, la température s'élèverait au dessus de 100° C et un emballement de la réaction serait inévitable. Le procédé sous forme d'ajouts successifs permet donc un meilleur contrôle de la décomposition.

Il vient d'être mentionné que la concentration en hydroxyde de calcium doit être "en excès" par rapport à celle de la solution de PAA. Cela n'a pas vraiment de réelle signification ici, étant donné qu'il n'y a pas de stoechiométrie entre les décompositions des peroxydes et la molécule de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il est plutôt question d'un rapport de concentrations qui influence le pH. Dès lors, le troisième paramètre à définir caractérise le rapport de volume et donc les volumes de solution à mettre en jeu. De prime abord, les rapports exacts ne sont pas déterminables : les enthalpies de réaction et la cinétique ne sont pas suffisantes, il faut aussi tenir compte des échanges de chaleur pour déterminer ces rapports. Toutefois, deux données importantes peuvent déjà être soulignées à propos des volumes : elles concernent le volume maximal de solution de PAA à insérer dans le lait de chaux et le volume total du mélange à ne pas dépasser dans le réacteur.

L'ajout de solution de PAA au lait de chaux n'est pas répétitif indéfiniment. Cet ajout devra être stoppé lorsque le pH de la solution sera insuffisant pour catalyser la réaction, i.e. lorsque le pH sera susceptible de devenir acide si l'on ajoute encore de la solution de PAA. Ceci devra être évalué lors des simulations (*cf.* section 7.2). En outre, la cuve du pilote a des dimensions définies, la solution ne doit pas déborder de la cuve. Dans ce but, le remplissage de la cuve est fixé à maximum 3/4. Ceci permet d'éviter les débordements et permet aux gaz d'être plus facilement évacués. Effectivement, il a été observé que la réaction produit de la mousse en raison de l'oxygène qui est produit et qui doit s'échapper. Au minimum, un quart du volume

de la cuve sera toujours réservé pour cette production de mousse.

Les derniers points à préciser sur la réalisation du procédé concernent les équipements à utiliser pour diminuer le danger et augmenter l'efficacité du procédé.

D'une part, il est envisagé que le réacteur imaginé pour le traitement des peroxydes soit muni d'une double enveloppe de refroidissement. Les échanges associés à ce système de refroidissement sont étudiés dans la section suivante.

D'autre part, lors des expériences, très peu de vapeurs de produits ou de réactifs ont été condensées par le condenseur. Cela est justifié, étant donné que les températures d'ébullition ne sont pas atteintes. Toutefois, cette conclusion est discutable car l'intérieur du verre coudé était recouvert de gouttes. Dès lors, pour éviter le risque d'échappement de vapeur acide, il est envisagé d'utiliser du charbon actif pour absorber ces vapeurs. Ainsi, même si les acides s'évaporent, les conséquences seraient réduites.

En résumé, le procédé est défini sous forme d'étapes successives, il vise à traiter le maximum de peroxydes avec une seule et même quantité de chaux et des ajouts successifs de solution de PAA. La température maximum à ne pas dépasser est de 90°C dans des conditions adiabatiques, avec une température opératoire minimum de 60°C. Les rapports de concentrations entre les réactifs doivent encore être définis, mais le volume total du mélange ne doit pas dépasser les 3/4 de la cuve. En dernier, il faut également prévoir une double enveloppe pour mieux contrôler le procédé. Tous ces paramètres décrivent donc le procédé finalement choisi. Il reste à mettre en place ce procédé et donc à étudier celui-ci par modélisation. Pour cela, il faut d'abord étudier les échanges de chaleur et les volumes de solutions, donc les rapports de concentrations.

7.2 Mise à l'échelle du modèle du procédé expérimental

La mise en place du procédé à grande échelle est établie ; celui-ci est implémenté dans le modèle du procédé expérimental. Pour que le modèle à plus grande échelle soit cohérent, il faut modifier le bilan thermique du procédé et choisir les volumes de solutions traités.

7.2.1 Échanges de chaleur

La cuve pilote n'est pas adiabatique, il y a des échanges avec l'extérieur : la cuve sera installée à l'extérieur, donc la température ambiante et les écoulements (intempéries, vent autour du système) influencent le bilan énergétique. L'impact de chacun de ses paramètres doit être considéré.

Par ailleurs, pour favoriser la décomposition des peroxydes et pour éviter tout danger, la température du procédé doit pouvoir être contrôlée efficacement. Par conséquent, l'utilisation d'un système de refroidissement du réacteur s'avère très pratique. En effet, ce système doit permettre, tantôt de réduire plus rapidement la température en cas de montée trop importante, tantôt d'accélérer la diminution de température entre 80° et 60°C. Les échanges associés à ce refroidissement doivent également être compris dans le bilan de chaleur. Deux systèmes de refroidissement sont étudiés dans cette section. Le premier, un échange engendré par la convection de l'air autour de la cuve, et le deuxième, un échange dû à la convection de l'eau dans une double enveloppe de refroidissement autour du réacteur. L'utilisation d'un serpentin

de refroidissement dans la cuve pourrait également être envisagée, mais la double enveloppe est privilégiée : le serpentín doit être soudé, ce qui augmente les risques de fissures du réacteur, et étant donné que celui-ci serait en contact direct avec le mélange, son matériau pourrait être attaqué plus rapidement. L'utilisation d'un serpentín augmente le danger.

L'étude de ces échanges de chaleur est faite sur base du livre du cours de heat transfer d'ingénieur civil à l'Uliège (INCROPERA 2017). Toutes les équations utilisées sont expliquées dans ce manuel. Initialement, dans la section 6.1.2, le bilan de chaleur du système expérimental a été établi. Pour rappel, les équations considérées actuellement sont :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_{generated} - Q_{removed}}{\sum Ni * C_{pi}} \quad (7.1)$$

avec

$$Q_{generated} = \sum_i (\Delta H_{Ri}(T)) \cdot (r_i \cdot V_{tot}) \quad (7.2)$$

$$Q_{removed} = \sum_i F_{io} \cdot C_{P,i} \cdot (T - T_{i0}) \quad (7.3)$$

Désormais, ce bilan doit être modifié pour s'adapter aux modifications du procédé à l'échelle pilote. L'équation 6.21 est conservée mais l'expression de la chaleur retirée au système est rectifiée : les échanges avec l'extérieur sont ajoutés à ce terme.

7.2.1.1 Convection par l'air

Considérer un refroidissement par convection de l'air consiste à étudier les échanges de chaleur pour différentes vitesses de circulation du vent autour de la cuve. La vitesse du vent étudiée est de 30 km/h. Considérer une vitesse de 30 km/h revient à étudier une vitesse moyenne du vent en Belgique (IRM 2022). Grâce à cette modélisation, l'impact de la température du vent pourra également être étudié, la température du vent pouvant varier de 0 à 30 °C.

La convection de l'air autour du cylindre est représentée sur les figures 7.1. La vue de profil du système permet une meilleure visualisation de la situation : l'écoulement de l'air est considéré perpendiculaire à la paroi. La coupe transversale du cylindre est représentée sur base de la vue de profil, trois températures y sont illustrées : T la température du mélange et donc la température de la paroi interne du réacteur, $T_{s,1}$ la température extérieure de la paroi et T_{∞} la température extérieure de l'air. Les échanges de chaleur du système sont impactés par ces températures. En effet, le cylindre subit deux transferts d'énergie : la conduction et la convection. Chaque transfert d'énergie est associé à une résistance thermique définie comme le rapport du potentiel moteur (la différence de température) sur la vitesse d'échange. Ces résistances quantifient le transfert de chaleur. Il est courant d'utiliser un coefficient global de transfert de chaleur U^1 qui regroupe toutes ces résistances sous forme d'une somme. Pour le système de refroidissement par l'air, le schéma des résistances est représenté sur la figure c. Il est important de noter que l'étude des échanges de chaleur n'inclut pas la convection côté liquide, c'est-à-dire la convection dans le mélange réactionnel. La température du mélange

1. Le coefficient U comprend tous les échanges de chaleur à partir de la température initiale jusqu'à celle finale, sans considérer les températures intermédiaires.

est supposée uniforme dans tout le mélange et donc la température à la paroi est assimilée à la température du mélange. Cela revient à considérer un transfert de chaleur instantané dû à la convection du mélange réactionnel, i.e. un coefficient de transfert qui tend vers l'infini.

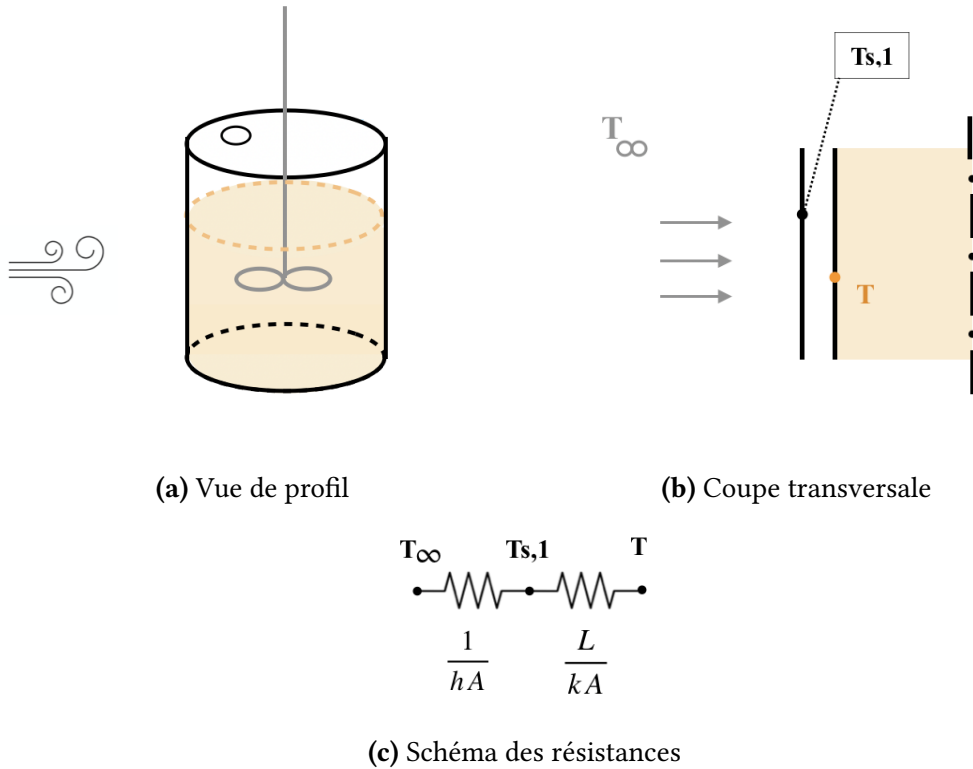


FIGURE 7.1 – Profil de l'échange de chaleur par convection de l'air

Le coefficient global de transfert du système de refroidissement par l'air est :

$$U = \frac{1}{R_{tot}} = \frac{1}{\frac{1}{h} + \frac{L}{k}} \quad (7.4)$$

Plus généralement, cela s'écrit :

$$U \cdot A = \frac{1}{R_{tot} \cdot A} = \frac{1}{\frac{1}{h \cdot A_1} + \frac{L}{k \cdot A_2}} \quad (7.5)$$

où A est la surface de la cuve normale à la direction du transfert de chaleur [m^2], L est l'épaisseur de la couche du matériau [m], h est le coefficient de convection de l'air [W/m^2K] et k le coefficient de conduction [W/mK].

La convection de l'air est uniquement considérée sur la surface latérale du cylindre. L'épaisseur (e) de la cuve en inox est fixée à 0,5 cm et le diamètre (D) du cylindre équivaut à $2 \cdot \sqrt{1/\pi}$ étant donné que la base de la cuve pilote est un disque plat de $1 m^2$. De plus, la longueur L égale la hauteur de la cuve qui est en contact avec le liquide. En effet, la hauteur totale du cylindre n'est pas la hauteur considérée car sa température est différente de celle du mélange dans la cuve. Dès lors, l'équation 7.5 se réécrit :

$$U \cdot A = \left(\frac{1}{\pi \cdot L \cdot (D + 2 \cdot e) h} + \frac{\ln[(D + 2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi k \cdot L} \right)^{-1} \quad (7.6)$$

La procédure détaillée de calcul des coefficients de conduction et de convection, dans le cas d'un écoulement forcé de l'air autour du cylindre, est présentée dans l'annexe G. D'une part, cette procédure nécessite l'utilisation des propriétés physiques du matériau de la cuve et de l'air. Ces propriétés sont fonction de la température et sont définies sous forme de courbes polynomiales tracées grâce aux données fournies par la littérature (cf. annexe F). Il est envisagé que la cuve soit constituée d'INOX 316, car ce matériau est résistant par rapport à la rouille et à divers composés plus agressifs. De plus, le mélange ne contient pas de chlore, qui lui peut attaquer ce matériau (PRODUCTION 2022). D'autre part, le calcul du coefficient de convection de l'air requiert l'utilisation de nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds (Re), de Nusselt (Nu) et de Prandtl (Pr). Une description de ces nombres est aussi reprise dans l'annexe G.

Suite à ces procédures, il est défini que, dans le cas de la convection de l'air à 30 km/h pour une température comprise entre 0° et 30° C, l'écoulement de l'air autour du cylindre est turbulent (Re supérieur à $5 \cdot 10^5$: sa valeur vaut $7 \cdot 10^5$). Le coefficient de convection global associé à cet écoulement oscille autour de 19 W/m²K. La température n'influence par fortement la convection. Sur base de ces résultats et en considérant les surfaces d'échanges du cylindre et le coefficient de conduction, l'équation 7.5 donne un coefficient global de transfert du système de refroidissement par l'air approximativement de 50 W/K. En effet, dans ce cas, le coefficient de conduction est de 14 W/m·K et les surfaces A_1 et A_2 valent respectivement 2,68 m² et 4,71 m².

Les valeurs de h et k sont donc déterminées et peuvent désormais être utilisées dans l'équation 7.5. Sur base de ce résultat, la quantité de chaleur perdue par le cylindre en raison de la convection de l'air et de la conduction dans le matériau s'exprime :

$$Q_{conv,air} = \frac{|T_{air} - T_{mélange}|}{\frac{1}{\pi \cdot L \cdot (D+2 \cdot e) \cdot h} + \frac{\ln[(D+2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L}} \quad (7.7)$$

En conclusion, lorsque l'air intervient dans le refroidissement du système, le bilan d'énergie du modèle est modifié, le terme qui caractérise la chaleur retirée au système de l'équation 7.1 s'écrit :

$$Q_{removed} = \sum_i F_{io} \cdot C_{Pi} \cdot (T - T_{i0}) + Q_{conv,air} \quad (7.8)$$

Le terme $Q_{conv,air}$ est additionné car sa valeur est positive en raison de la valeur absolue utilisée entre les différences de températures dans l'équation 7.7. Cette chaleur sera donc bien retirée au système.

7.2.1.2 Double enveloppe de refroidissement : convection par l'eau

Le système de double enveloppe consiste à souder une région supplémentaire autour du réacteur pour permettre l'écoulement d'un fluide au sein de cette région. Le rôle de cette double enveloppe est d'accélérer le refroidissement du réacteur. Le fluide que souhaite utiliser Revatech est l'eau de Meuse. Il faut étudier l'échange de chaleur pour différentes températures de l'eau : 5 à 30 ° C (LINTERNAUTE 2022).

Les schémas qui illustrent cette situation sont présentés aux figures 7.2. Tout comme pour la convection forcée de l'air, une vue de profil permet de mieux visualiser le système global. Une coupe transversale montre chaque température du système : sept températures sont illustrées. En outre, le schéma des résistances est présenté. En comparaison avec le premier système (refroidissement par l'air), ce système est plus complexe. Quatre échanges de chaleur constituent ce système : deux sont liés à la convection, l'un à partir du vent, l'autre à partir de l'eau, et deux sont engendrés par la surface du matériau, donc par la conduction. Les échanges entre la cuve et l'eau sont d'abord étudiés : la convection de l'air et la conduction de la deuxième épaisseur du matériau ne sont pas considérées. Il faut préciser que, comme pour la convection associée à l'air, le coefficient de convection, attribué à la convection côté interne de la cuve, est considéré comme nettement supérieur aux autres coefficients. La température de la paroi est donc égale à celle du mélange réactionnel.

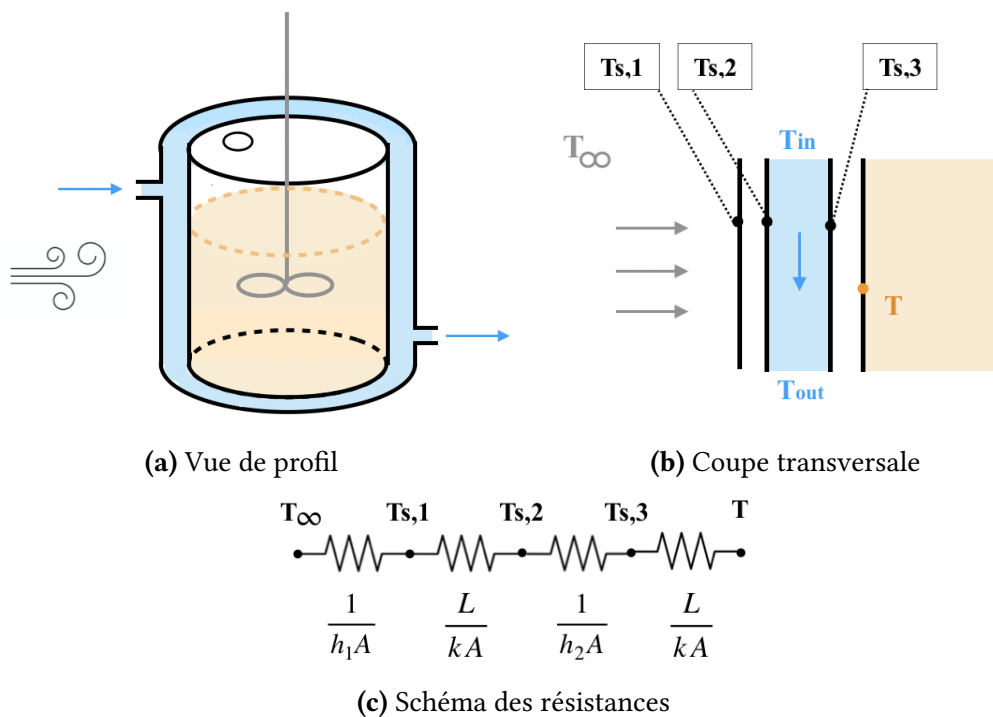


FIGURE 7.2 – Profil de l'échange de chaleur par convection de l'eau

Le coefficient global de transfert s'exprime donc à nouveau :

$$U \cdot A = \frac{1}{R_{tot} \cdot A} = \frac{1}{\frac{1}{h \cdot A_1} + \frac{L}{k \cdot A_2}} \quad (7.9)$$

Pour déterminer les facteurs A_1 , A_2 et L de cette équation, il faut simplifier la géométrie du modèle. En premier, l'écoulement dans la double enveloppe est caractérisé par un écoulement parallèle à une surface plane. En effet, le fluide descend de façon parabolique ou linéaire dans la double enveloppe en direction de la sortie, en fonction de la vitesse de l'écoulement. En deuxième, les échanges de chaleur avec les bases de la cuve ne sont pas considérés, on fait l'hypothèse que la double enveloppe est seulement latérale au cylindre. En considérant cette géométrie, l'équation 7.9 peut désormais s'exprimer par :

$$U \cdot A = \left(\frac{1}{\pi \cdot (D + 2 \cdot e) \cdot L \cdot h} + \frac{\ln[(D + 2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot L} \right)^{-1} \quad (7.10)$$

où L est la hauteur du liquide dans la cuve et D le diamètre interne de la cuve

Comme lors du système par convection de l'air, la procédure détaillée du calcul des coefficients de chaleur du système est reprise dans l'annexe G. Les coefficients sont toujours déterminés en tenant compte des propriétés physiques et des nombres adimensionnels. Dans le cas du système avec double enveloppe, le fluide considéré est l'eau. Ses propriétés, en fonction de la température, sont présentées dans l'annexe F. Cependant, le calcul du coefficient de convection associé à l'écoulement de l'eau est plus complexe que le calcul du coefficient de l'air : il nécessite l'utilisation d'itérations et d'hypothèses. Par conséquent, des précisions importantes, relatives à cette procédure, sont également reprises ci-dessous avant de présenter les résultats.

Tout d'abord, il faut préciser que la convection considérée est une convection interne forcée. Or, cette convection n'a pas lieu dans un cylindre plein, elle a lieu entre les surfaces de deux cylindres. Les nombre de Reynolds et de Prandtl doivent donc être calculés avec le diamètre hydraulique de la section de la double enveloppe (D_h). Pour ce système, ce diamètre correspond à la différence entre le diamètre extérieur à l'écoulement de l'eau et le diamètre intérieur à cet écoulement :

$$D_h = (D + 2 \cdot e + 2 \cdot c) - (D + 2 \cdot e) = 2 \cdot c \quad (7.11)$$

où D est le diamètre interne de la cuve, e est l'épaisseur de l'inox (5mm) et c l'épaisseur de l'eau dans la double enveloppe (3cm).

Ensuite, dans le cas de la convection avec de l'eau, il n'est plus possible de dire que la température de l'eau est constante : sa température diffère entre l'entrée et la sortie. Dès lors, le bilan de chaleur global ne peut plus porter sur la différence de deux températures mais de trois températures. Un terme appelé le logarithme de la différence de température moyenne (équation 7.12) est donc utilisé : il considère la moyenne des différences de température sur la longueur du tube.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T - T_{out_{eau}}) - (T - T_{in_{eau}})}{\log \left| \frac{T - T_{out_{eau}}}{T - T_{in_{eau}}} \right|} \quad (7.12)$$

Sur base de cette expression, la résolution du modèle avec pertes de chaleur par l'eau n'est possible que si la température de sortie de l'eau est déterminée. Or, cette température est inconnue, seule celle d'entrée est fixée. Le système d'équations possède donc une inconnue supplémentaire. Pour pallier ce problème, il faut procéder par itérations. En effet, la température de sortie doit être estimée et puis modifiée jusqu'à convergence du taux de transfert thermique, calculé grâce au débit massique (Q_1), et du taux de transfert thermique, calculé sur base du log de température ($Q_{conv,eau}$). La vitesse d'entrée de l'eau dans la double enveloppe est fixée à 6m/s c'est-à-dire que le débit massique (\dot{m}) vaut environ 6,5 kg/s. Ce débit est courant pour ce type d'installation (YU WANG 2022).

$$Q_{conv,eau} = \frac{\Delta T_{lm}}{\frac{1}{\pi \cdot (D+2 \cdot e) \cdot L \cdot h} + \frac{\ln[(D+2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi k \cdot L}} \quad (7.13)$$

$$Q2 = \Delta T_{lm} \cdot U \cdot A \quad (7.14)$$

Enfin, il est important de discuter du type d'écoulement considéré dans la double enveloppe. Cet écoulement définit la corrélation à utiliser pour le calcul du nombre de Nusselt et donc influence la valeur du coefficient de convection (cf. annexe G). Dans ce modèle, l'écoulement est transitoire (laminaire puis turbulent) : Re oscille autour du nombre critique² (2300) en fonction de la température du fluide. Dès lors, en raison du domaine de validité des corrélations, deux corrélations sont utilisées. L'une caractérise les écoulements avec des valeurs supérieures à 3000 et l'autre les valeurs inférieures.

Dans le cas de valeurs de Reynolds inférieures à 3000, l'écoulement est considéré comme laminaire non développé. La longueur du conduit ne permet pas d'obtenir des profils de vitesses et de températures entièrement développés : les longueurs d'entrée hydrodynamique ($x_{fd,h}$) et thermique ($x_{fd,t}$) calculées respectivement via les équations 7.15 et 7.16 donnent des distances supérieures à la longueur de la double enveloppe (1m).

$$\frac{x_{fd,h}}{Dh} = 0,05 \cdot Re \quad (7.15)$$

$$\frac{x_{fd,t}}{Dh} = 0,05 \cdot Re \cdot Pr \quad (7.16)$$

Dans le cas d'un écoulement avec un nombre de Reynolds supérieur à 3000, à l'inverse du profil laminaire, l'écoulement est considéré comme entièrement développé. En effet, la longueur d'entrée d'un écoulement turbulent est toujours très petite (beaucoup plus que celle pour un écoulement laminaire) et lorsque le rapport L/D de la géométrie de l'écoulement est supérieur à 10, il est raisonnable de considérer que l'écoulement est entièrement développé. Pour la double enveloppe, on se trouve dans cette situation : la longueur vaut 1 m et le diamètre hydraulique 0,06 m.

Sur base de ces considérations, les résultats finaux obtenus sont un coefficient de conduction de 14W/m·K, un coefficient de convection qui appartient à l'intervalle [215;343] W/m²·K et un coefficient global de transfert compris entre 558 et 900 W/K. En comparant le coefficient de convection de l'eau à celui de l'air (19 W/m²·K), il est reconnu que les échanges avec l'air sont négligeables par rapport aux échanges avec l'eau (d'autant plus que la différence de T° entre l'eau de refroidissement et l'air est relativement faible dans le système avec double enveloppe). En outre, l'augmentation de la température de l'eau en sortie de la double enveloppe peut être caractérisée. Dans le cas de la cuve d'un mètre de longueur, la température de l'eau s'élève de maximum 1,5°C. Cette eau peut donc directement être rejetée dans la Meuse. A noter que ces résultats caractérisent le refroidissement du système avec un écoulement de 6,5 kg/s d'eau à une température comprise entre 5 et 30°C inclus, autour de la cuve pilote.

2. Ce nombre critique définit la transition entre l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent.

En conclusion, comme pour le refroidissement avec l'air, sur base de ces résultats, le bilan d'énergie du modèle est modifié, le terme qui caractérise la chaleur retirée au système de l'équation 7.1 s'écrit :

$$Q_{removed} = \sum_i F_{io} \cdot C_{Pi} \cdot (T - T_{i0}) + Q_{conv,eau} \quad (7.17)$$

où $Q_{conv,eau}$ est > 0

7.2.1.3 Résultats de simulations

Les bilans thermiques ont été modifiés sur base du refroidissement envisagé : convection par l'air ou par l'eau. Pour illustrer les résultats attribués à ces refroidissements, les fonctions *heat_exchange* et *ODE_modele_pilote*, qui prennent en compte les différents échanges de chaleur sont utilisées (cf. annexe H). Comme dans les précédentes fonctions, la fonction *ode45* est utilisée et résout le système.

Pour cette modélisation, des volumes de solution, plus ou moins arbitraires, sont choisis : les seuls paramètres qui sont pris en considération sont le remplissage de la cuve pilote et la montée de température lorsque la convection de l'air et de l'eau sont nulles. Les volumes sont 560 L de lait de chaux (2,2 eq./L) et 190 L de solution Peroxy. Ce choix permet de considérer un des cas les plus dangereux, pour lequel la température est moins facilement contrôlable : la cuve est remplie à son maximum (3/4) et sans refroidissement la température atteinte est de 80 °C. Les vitesses et les températures des fluides de refroidissement sont également des paramètres qui doivent être fixés pour la modélisation. Les valeurs considérées correspondent aux données qui pourraient le mieux refroidir le système, c'est-à-dire la température la plus basse et la vitesse la plus élevée qui sont susceptibles de caractériser l'écoulement du fluide. Pour le vent, sa température est considérée à 0° C et sa vitesse à 30km/h. Pour l'eau, sa vitesse s'élève à 0,06 m/s et sa température est considérée à 10°C.

La figure 7.3 illustre les évolutions de température obtenues. Ces profils montrent directement que l'utilisation d'une double enveloppe est la meilleure option. En effet, elle permet de réduire la montée en température initiale et de refroidir rapidement le mélange après qu'il a atteint son maximum de température (courbe bleue). A l'inverse, le refroidissement par convection de l'air (courbe rose) n'est presque d'aucune utilité : la montée en température est quasiment identique à celle sans convection, i.e. pour le modèle considéré adiabatique, et la baisse de température après le maximum nécessite un laps de temps beaucoup trop important pour atteindre notre objectif. Par conséquent, il est conclu que la double enveloppe est le meilleur choix à faire. Ces résultats étaient en effet attendus au vu des coefficients de convection globaux présentés précédemment.

Par ailleurs, suite à ces résultats, il est admissible que la convection naturelle de l'air n'a pas besoin d'être considérée pour modéliser les échanges de chaleur. En effet, la convection forcée de l'air étant très faible, la convection naturelle sera d'autant plus faible.

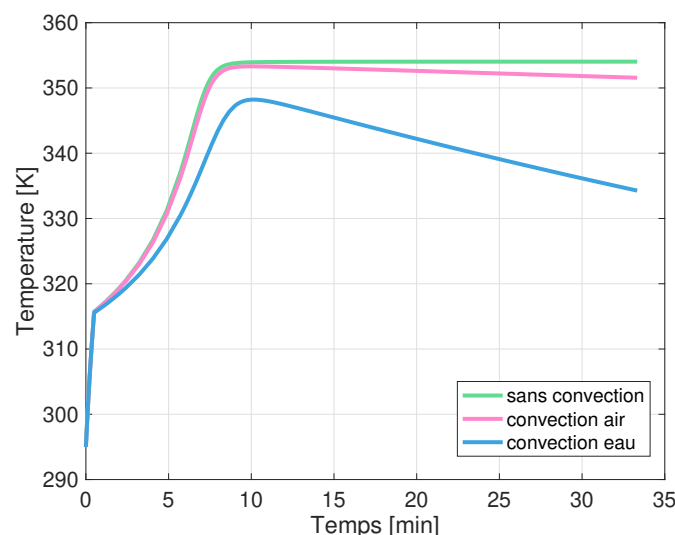


FIGURE 7.3 – Évolution de la température d'un volume de 750L de mélange

Désormais, afin d'observer l'impact de la température de l'eau sur le refroidissement, le profil de température du procédé à l'échelle pilote avec 572 L de lait de chaux et 178 L de PAA est représenté pour différentes températures d'entrée de l'eau dans la double enveloppe. Ainsi, l'impact de la température est mis en avant. Pour rappel, les températures considérées se basent sur les fluctuations de la température de l'eau de la Meuse (LINTERNAUTE 2022). Les fonctions utilisées pour représenter les résultats sont les fonctions *impact_T* et *ODE_modele_pilote*. La figure 7.4 illustre ces résultats.

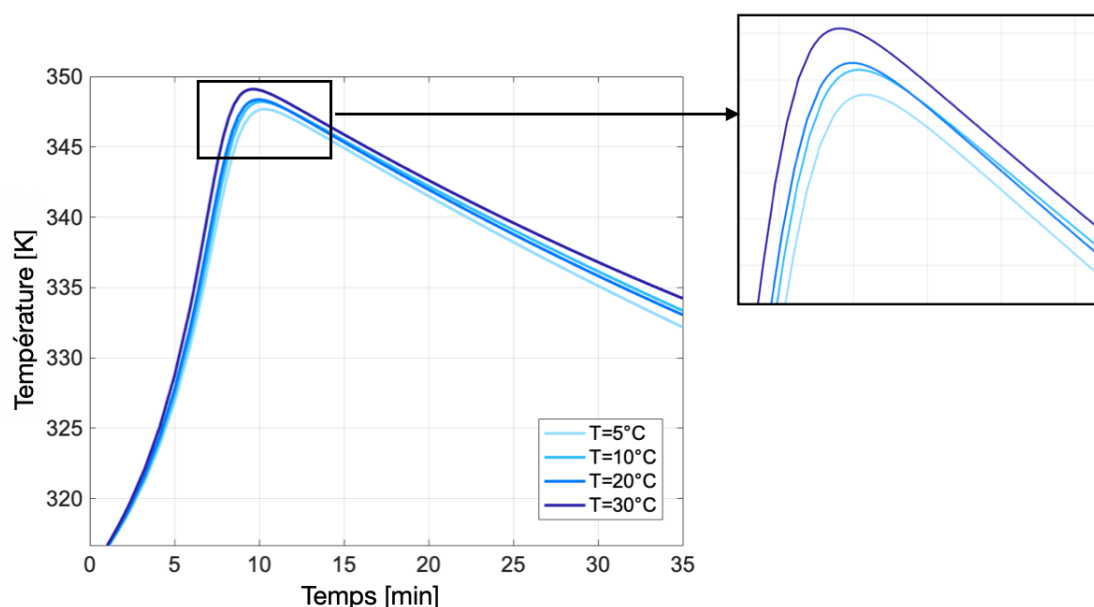


FIGURE 7.4 – Évolution de la température du procédé de décomposition catalysée en milieu basique à l'échelle du pilote pour différentes températures d'entrée (T) dans la double enveloppe

Globalement, il est montré que plus la température est basse en entrée de la double enveloppe, plus le maximum de températures est réduit. En effet, le gradient de température influence le refroidissement, plus il est important, plus la température est réduite. En réalité, dans le cas du refroidissement associé à la double enveloppe, les résultats obtenus pour différentes températures d'entrée ne sont pas très différents. Il est donc raisonnable d'admettre que peu importe la température du fluide et donc le type d'écoulement, le refroidissement du mélange sera assuré par la convection attribuée au rôle de la double enveloppe.

7.2.2 Volumes traités

Il est souhaité que le procédé de décomposition catalysée en milieu basique soit réalisé par ajouts successifs de solution de PAA au lait de chaux. Le but est de traiter le maximum de solution de PAA en assurant le contrôle de la montée en température.

Le volume de lait de chaux est choisi sur base de la dimension de la cuve, et donc du volume maximal à ne pas dépasser. On souhaite remplir la cuve à environ 1/3 de son volume avec le lait de chaux. Le volume choisi est de 350 L. La concentration du lait de chaux est déterminée sur base de la concentration en peroxydes totale et du volume total de la solution de PAA traité. En effet, une concentration minimum doit être choisie pour permettre la décomposition des peroxydes à chaque ajout. Pour déterminer cette concentration, on considère que le rapport de concentration (X) de la somme totale des peroxydes utilisés et de la concentration du lait de chaux doit valoir au maximum 5,5. Ce rapport est empirique, il a été utilisé pour adapter la cinétique sur base de la proportion des solutions choisie (cf. section 6.1.3.1).

$$X = \frac{[H_2O_2] + [CH_3COOOH]}{[Ca(OH)_2]} \leq 5,5 \quad (7.18)$$

Ce choix se base sur deux phénomènes. Le premier est l'incidence du rapport de concentration sur la dissolution des grains de chaux : plus ce rapport est élevé, plus la cinétique est lente en raison de la diminution de pH qui n'est pas rapidement compensée par la dissolution des grains de chaux. Le deuxième concerne la température maximum atteinte. Une augmentation du rapport de concentrations, pour une concentration du lait de chaux et de solution de PAA similaires, engendre un volume total du mélange plus élevé et donc une capacité calorifique du mélange réactionnel plus grande. Ceci réduit la température maximum atteinte. Dès lors, pour éviter une cinétique trop lente et une montée en température trop petite, il est considéré que le rapport de concentration ne doit pas être supérieur à une valeur de 5,5.

A la fin des ajouts, la cuve doit contenir maximum 750 L. Dès lors, la soustraction du lait de chaux à ce volume prévoit un volume total de solution ajoutée de 400 L de solution de PAA. Si la solution Peroxy est toujours employée, cela signifie que la concentration en peroxydes est de 8,065 mol/L et donc que 3226 moles de peroxydes sont contenues dans 400 L de solution Peroxy. La concentration du mélange est donc de 4,3 mol/L de peroxydes. Pour déterminer la concentration minimum du lait de chaux, l'équation 7.18 se réécrit :

$$[Ca(OH)_2] \geq \frac{[H_2O_2] + [CH_3COOOH]}{X} \quad (7.19)$$

Si X est plus petit ou égal à 5,5 et que la concentration totale en peroxydes ajoutée vaut 4,3 mol/L, alors la concentration en hydroxyde de calcium du lait de chaux doit valoir au

minimum 0,86 mol/L

$$[Ca(OH)_2] \geq \frac{4,3}{5,5} \quad (7.20)$$

$$[Ca(OH)_2] \geq 0,78 \text{ mol/L} \quad (7.21)$$

Par conséquent, en considérant que le volume total du mélange est de 750 L dont 350 L est du lait de chaux, cela signifie que la concentration de lait de chaux doit valoir au minimum 1,67 mol/L c'est-à-dire 3,35 eq/L.

Les volumes de solution Peroxy utilisés ne peuvent être déterminés que par simulation. En effet, le volume est limité par l'élévation de température. Cette élévation peut être déterminée sur base des volumes, des capacités calorifiques des composés et des enthalpies de réaction. Ce calcul est envisageable uniquement si l'on ne prend pas compte des échanges de chaleur. Néanmoins, ceux-ci doivent être considérés pour représenter le procédé "réel". Dès lors, la seules informations dont on dispose est la quantité totale qui doit être insérée dans la cuve, i.e. 400 L et le volume de solution Peroxy

Par ailleurs, lors de ces ajouts, il est évident que le rapport X ne doit pas être inférieur à une certaine valeur, sinon la quantité de peroxydes n'est pas suffisante pour élever la température à 60°C en raison du volume de la solution. Le rapport minimum est fixé à 1,5. Ce rapport est choisi sur base des rapports utilisés durant les expériences et surtout sur base des simulations obtenues par le modèle du procédé pilote. Un rapport inférieur à 1,5 ne permet pas au mélange d'atteindre une température proche de 80°C qui est la température maximum que l'on souhaite atteindre.

$$X = \frac{[H_2O_2] + [CH_3COOOH]}{[Ca(OH)_2]} \geq 1,5 \quad (7.22)$$

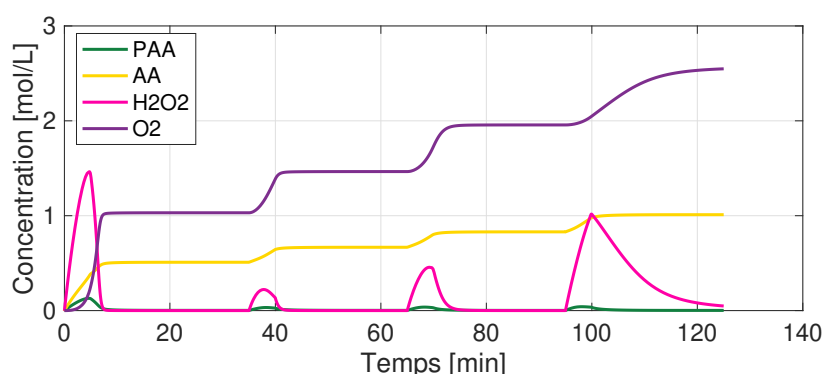
Sur base de ce rapport, une autre information concernant les volumes de solution Peroxy à ajouter est obtenue, à savoir la quantité minimum de solution de PAA à utiliser lors du premier ajout. En effet, c'est au moment de cette addition que le risque de ne pas élever suffisamment la température est présent. Après ce premier ajout, le rapport de X ne fera qu'augmenter. Pour calculer ce volume minimum, il faut considérer un rapport de concentrations égal à 1,5 (le minimum), la concentration minimum en $Ca(OH)_2$ qui vient d'être définie à 1,67 mol/L, le volume de lait de chaux initial (350 L) et la concentration en peroxydes de la solution Peroxy (8,065 mol/L). L'utilisation de ces valeurs dans l'équation 7.22 aboutit à un volume minimum à additionner, lors du premier ajout, de 110 L de solution de PAA (8,065 mol/L de peroxydes) dans les 350 L de lait de chaux.

$$\frac{8,065 \cdot \text{Volume}}{1,67 \cdot 350} \geq 1,5 \quad (7.23)$$

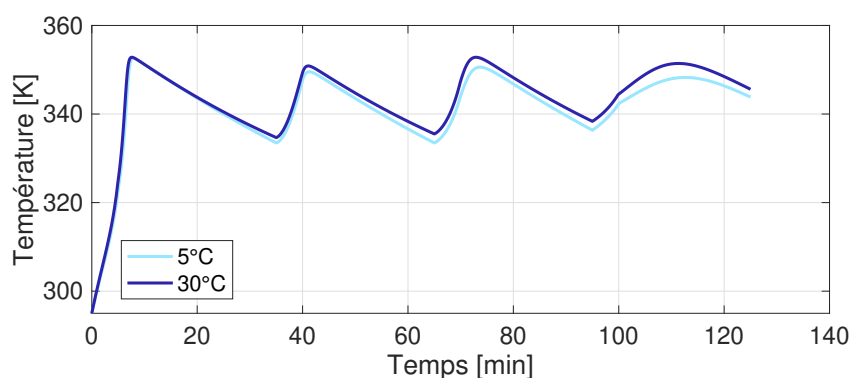
$$\text{Volume} \geq 108,71 \text{ L} \quad (7.24)$$

7.3 Pilote

Les résultats finaux de la simulation du procédé de décomposition catalysée en milieu basique, dans une cuve cylindrique de 1m^3 munie d'une double enveloppe de refroidissement, sont représentés sur la figure 7.5. Ces résultats illustrent le traitement de 400L de solution Peroxy avec 350 L de lait de chaux à 3,4 eq./L en 2h10. La solution de PAA est ajoutée en quatre fois dans le lait de chaux. Les volumes ajoutés valent respectivement : 120L, 55L, 80L et 145L (les ajouts sont faits en 5 minutes). Ces volumes sont choisis de façon à atteindre, après chaque ajout, une température maximale de 80°C . Le temps d'attente entre chaque ajout s'élève à 30 minutes, excepté pour le premier ajout où 5 minutes supplémentaires sont nécessaires car la montée totale en température est plus importante. Ce laps de temps correspond à la durée requise pour refroidir le mélange jusqu'à 60°C . La vitesse de refroidissement dépend de l'écoulement du fluide dans la double enveloppe de refroidissement qui entoure la surface latérale du réacteur. Dans ce cas, l'eau de Meuse s'écoule dans un conduit de 3 cm de diamètre avec un débit massique de 6,6 kg/s à une température de 5° ou de 30°C . Ces températures correspondent aux extremums saisonniers. La cuve utilisée est composée d'une paroi d'inox 316 de 5mm d'épaisseur.



(a) Évolution des concentrations du mélange réactionnel au cours du temps
(Système de refroidissement : eau de Meuse à 30°C)



(b) Évolution de la température du mélange réactionnel au cours du temps
(Système de refroidissement : eau de Meuse à 5° et 30°C)

FIGURE 7.5 – Résultats finaux de la décomposition catalysée en milieu basique

La figure 7.5a montre l'évolution de la concentration des réactifs (excepté l'eau) au cours du temps. La courbe rose, qui représente l'évolution de concentration de H_2O_2 , illustre parfaitement l'augmentation de concentration associée aux différents ajouts de PAA suivie de la diminution associée aux réactions de décomposition. Sur ce graphique, on observe que la concentration en peroxydes est à chaque fois réduite à moins de 30 mg/L avant chaque ajout et que plus les ajouts sont répétés, plus les cinétiques de décomposition sont lentes. Cette réduction de vitesse traduit l'impact de la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui diminue petit à petit : la remontée du pH après l'ajout de solution Peroxy est moins rapide lorsque la concentration du mélange est réduite, donc la cinétique l'est aussi. D'ailleurs, on observe que le dernier ajout possède la cinétique la plus lente. Cette cinétique ralentie ainsi que l'augmentation du volume total du mélange au cours du temps, et donc de la capacité calorifique du mélange, permettent d'ajouter beaucoup plus de solution Peroxy au lait de chaux lors du dernier ajout. En effet, le dernier ajout traite le plus de solution de PAA, or le dégagement de chaleur suite à la dismutation de l'eau oxygénée est absorbé par une quantité plus grande et est moins rapide. Cela permet de réduire la température atteinte même si est versée une plus grande quantité de solution de PAA.

La figure 7.5b illustre l'évolution de la température du mélange. Comme souhaité, les températures oscillent entre 60° et 80°C, indépendamment de la température d'entrée du fluide de refroidissement. Ces résultats prouvent que les ajouts de réactifs sont compatibles avec toutes les situations : lorsque la température de l'eau est à son maximum (30°C), la température du mélange réactionnel ne dépasse pas 80°C et lorsque la température de l'eau est très faible, mais ne gèle pas (5°C), le minimum de 60°C est toujours atteint. De plus, en cohérence avec les explications précédentes, il est observé que le dégagement de chaleur du dernier ajout est moins rapide et que le maximum atteint reste aux environs de 80°.

Par ailleurs, concernant le profil de concentration, il faut préciser que seuls les résultats relatifs à la température maximale de l'eau de Meuse (30°C) ont été modélisés. Ce choix est fait sur base des profils de températures du mélange réactionnel : ils sont similaires quelque soit la température du fluide de refroidissement. Tout refroidissement conduit à un procédé efficace et contrôlé. Dès lors, en considérant la température maximale de l'eau, le cas le plus dangereux est traité : la température atteinte est plus élevée et le mélange réactionnel est moins refroidi à 30°C qu'à 5°C, la cinétique est donc plus rapide.

Lors de la réalisation du procédé, un enjeu important concerne le danger. Il doit être minimisé : la réaction est susceptible de s'emballer (réaction de dismutation exothermique) et le dégagement de dioxygène engendre la production de mousse. Les évolutions de températures montrent que la température est contrôlée, or il faut user d'autres informations pour caractériser la production de mousse. Par conséquent, la figure 7.6 illustre le volume de dioxygène dégagé au cours du temps ainsi que la vitesse de production de O_2 lorsque la température de l'eau de refroidissement est à 30°C. Ces profils ont une conséquence directe sur la production de mousse.

D'une part, on remarque aisément que la production d'oxygène est échelonné suite aux ajouts successifs : l'évolution du volume accumulé est décrite par une évolution en paliers.

D'autre part, le graphique qui représente l'évolution de la vitesse de production du dioxygène montre que cette vitesse atteint un maximum après l'ajout de la solution de Peroxy, puis est réduite à zéro. Lorsque la vitesse est nulle, la production de dioxygène est stoppée.

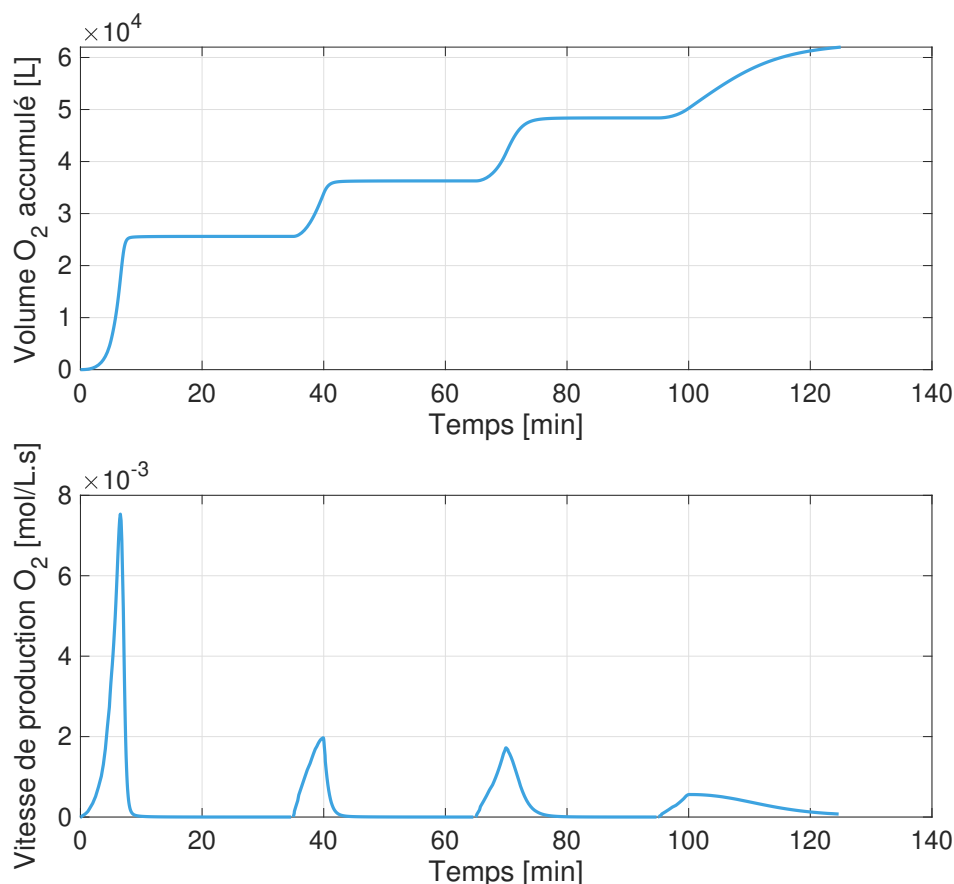


FIGURE 7.6 – Profils d'évolution du dioxygène

Dès lors, ces évolutions montrent que la production de dioxygène est mieux contrôlée grâce à ce procédé : elle est séquencée. La production de mousse, qui est directement liée à la production de dioxygène, est donc également mieux contrôlée. Cette production peut davantage être contrôlée en diminuant le débit d'alimentation des réactifs, i.e. de la solution de PAA. Pour cette simulation, chaque volume de solution Peroxy est ajouté en 5 minutes, donc par exemple pour le premier ajout, un débit de 23L/min est établi durant 5 minutes.

Enfin, un dernier point est abordé. Il concerne la situation où le système de refroidissement est endommagé (dysfonctionnement) : la vitesse d'écoulement de l'eau de refroidissement est nulle. Dès lors, bien qu'une couche "isolante d'eau stagnante" pourrait impacter le refroidissement, il peut être considéré que seul le vent permettrait de refroidir le mélange. Pour des conditions initiales identiques au cas étudié précédemment (350 L de lait de chaux dans la cuve et premier ajout de 120 L de solution de PAA) et en considérant une circulation du vent à 30km/h à une température de 10°C autour de la cuve (paramètres choisis pour représenter une des conditions extérieures "courantes" en Belgique), il faudrait au moins 5 heures pour que la température du mélange réactionnel refroidisse. Par ailleurs, la température maximale du premier ajout dépasserait de 4°C la limite des 80°C imposée au procédé pilote. Cette élévation de température reste acceptable au vu du seuil de température imposé au système adiabatique (90°C). En effet, considérer uniquement un refroidissement par le vent, quelle que

soit la température et la vitesse de ce dernier, revient presque à considérer une élévation de température pour le système adiabatique. Par conséquent, si l'on remarque que la température ne diminue pas après le premier ajout, le procédé reste sécurisé : le premier ajout n'a pas mené à une réaction dangereuse, même si le système de refroidissement forcé est endommagé, et le procédé peut être stoppé. Pour une meilleure visualisation de ces résultats, la figure 7.7 représente deux montées de températures : l'une engendrée par le premier ajout de solution Peroxy pour le système considéré adiabatique et l'autre pour le système où uniquement un vent extérieur est considéré. Les profils de concentrations et les graphiques relatifs au dioxygène ne sont pas présentés car ils ne fournissent pas d'informations supplémentaires utiles.

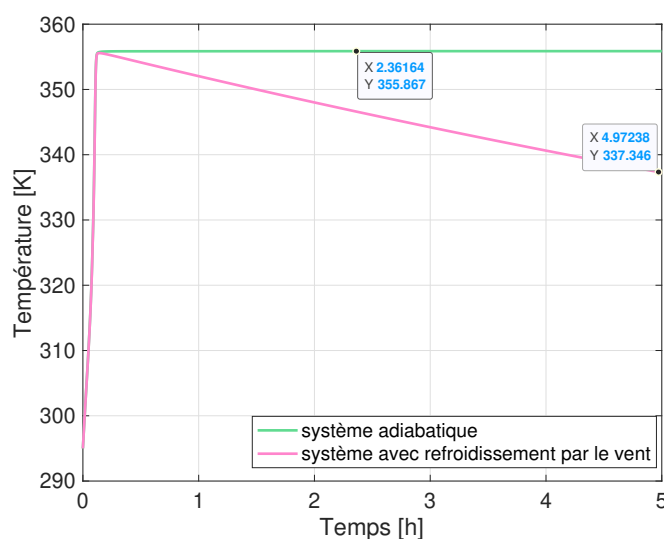


FIGURE 7.7 – Danger - Profils d'évolution de la température du mélange si le système de refroidissement forcé est endommagé

Pour conclure, il est important de spécifier que lors de l'expérience, les gaz doivent être véhiculés jusque dans du charbon actif pour éviter le rejet de vapeurs acides. Désormais, l'ensemble des données nécessaires à la réalisation du procédé ont été présentées. Ces résultats peuvent être exploités pour produire la réaction dans la cuve pilote de 1m^3 . Ces résultats ont été calculés via les fonctions *solution_reaction* et *ODE_modele_pilote* créées dans matlab et peuvent être recalculés en considérant d'autres paramètres. Ces codes se trouvent à l'annexe H

Chapitre 8

Conclusions & perspectives

Les solutions d'acide peracétique composées principalement d'acide peracétique, de peroxyde d'hydrogène et d'eau sont utilisées dans de nombreux domaines ; notamment en raison du caractère désinfectant de l'acide peracétique (PAA). Cependant, la demande fluctuante de ces solutions génère des déchets néfastes pour l'environnement. A l'heure actuelle, ces déchets sont traités par incinération (PRACTICE GREENHEALTH 2022). Cette méthode n'est pas efficace : elle demande de l'énergie et engendre des produits nuisibles à l'environnement et à la santé. Dans ce contexte, ce travail en collaboration avec l'entreprise Revatech a permis d'étudier un autre procédé de traitement de solution d'acide peracétique : une décomposition catalysée en milieu basique. La finalité du procédé est une solution de concentration résiduelle en peroxydes inférieure à 30 mg/L qui peut être traitée dans une unité d'épuration biologique.

Pour la réalisation du procédé, des techniques de mesures expérimentales ont été mises en place pour caractériser la composition des solutions utilisées : une solution de lait de chaux et une solution de PAA appelée solution Peroxy.

Ensuite, les réactions mises en jeu lors de la décomposition de solutions de PAA ont été étudiées sur base de la littérature et d'expériences. Globalement, trois réactions sont impliquées dans ce procédé : la dismutation de l'eau oxygénée, l'hydrolyse du PAA et la décomposition spontanée du PAA.

Dans la littérature, YUAN et al. décrivent la décomposition du PAA, sur laquelle de nombreux articles scientifiques s'appuient. Cette description a été considérée comme acquise.

Les données relatives à la dismutation de l'eau oxygénée sont manquantes. La cinétique et la thermodynamique de cette réaction ont donc été étudiées expérimentalement à l'aide d'un système considéré quasi-adiabatique. Les résultats ont abouti à une enthalpie de réaction de dismutation de 80 kJ/mol, une énergie d'activation de 88 kJ/mol et une cinétique d'ordre un par rapport à la concentration en H_2O_2 . A propos de la constante cinétique de la réaction, elle n'a pas été directement déterminée par expérience, elle a dû être ajustée numériquement, comme un paramètre du modèle du procédé. Cette évaluation numérique a été effectuée pour pallier le manque d'informations concernant l'impact du pH sur la cinétique de la réaction. En effet, il a été prouvé expérimentalement que l'utilisation de lait de chaux influence l'évolution du pH, qui, à son tour, influence la cinétique de la dismutation de H_2O_2 . Le ratio peroxydes lait de chaux, et donc la concentration en hydroxyde de calcium du mélange, modifie la vitesse de dissolution des grains de chaux. Cette vitesse modifie la remontée du pH après l'ajout de la solution de PAA à caractère acide. Ces évolutions n'ayant pas pu être étudiées en profondeur,

l'impact de la concentration en Ca(OH)_2 , par conséquent l'impact du pH, a été inclus dans la valeur du facteur d'Arrhenius A. La valeur de A dans le modèle est donc adapté en fonction du rapport de la concentration en peroxydes et de la concentration en hydroxyde de calcium. Les expériences ont donc permis de déterminer les données manquantes pour la modélisation du procédé, mais ont également mis en évidence deux paramètres essentiels concernant les réactions : l'impact du pH et de la température. Il a été observé que plus la température est élevée et plus le pH est basique, plus les réactions sont rapides.

Enfin, sur base de ces résultats, un modèle numérique, implémenté sous Matlab, qui caractérise le procédé expérimental a été élaboré et validé par comparaison avec les données expérimentales. Puis, le modèle a été amélioré pour s'adapter au procédé à l'échelle pilote : la procédure du procédé, les échanges de chaleur et les volumes à traiter ont été déterminés.

Le modèle final du procédé élaboré montre qu'il est possible de traiter un volume total de 400 L de solution de Peroxy (8,045 mol/L peroxydes) avec 350L de solution de lait de chaux (1,84 mol/L Ca(OH)_2) dans une cuve cylindrique de 1 m³ munie d'une double enveloppe de refroidissement. Ce procédé est effectué en "fed Batch", i.e. le volume total du lait de chaux est d'abord inséré dans la cuve puis le volume de solution de PAA est ajouté progressivement toutes les 30 minutes. Chaque ajout permet d'atteindre une température maximale de 80°C. Ce choix vise à décomposer la totalité des peroxydes en un court laps de temps et à limiter les dangers d'ébullition. De plus, entre chaque ajout, on attend 30 minutes, ainsi le mélange est refroidi jusqu'à 60°C grâce à la chaleur retirée par la double enveloppe. Cette température est la température minimum qui permet assez rapidement de décomposer la totalité des peroxydes. Ce processus par ajouts progressifs permet donc de contrôler le dégagement de chaleur, i.e. la température, mais aussi la production de mousse associée au dégagement de dioxygène lors de la réaction.

Les résultats obtenus numériquement sont désormais exploitables pour la réalisation du pilote. Néanmoins, il est important de regarder ces résultats sous un autre angle et d'apporter des précisions quant à ce qui pourrait être envisagé pour améliorer ce procédé et en conséquence le modèle obtenu. Le principal défaut de ce modèle est la description de la cinétique : l'impact du pH sur le procédé pourrait être étudié davantage. La question qui se pose est : comment le pH intervient-il réellement dans les cinétiques de décomposition ? Pour répondre à cette question, deux points doivent être éclaircis.

D'une part, il conviendrait de réaliser de nouvelles expériences pour mesurer la cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée. Par exemple, celle-ci pourrait être étudiée par mesure du dégagement de dioxygène et du pH avec un dispositif plus rigoureux que celui quasi-adiabatique, i.e. par l'utilisation de bains thermostatés ou d'un système réellement adiabatique. Ainsi, la cinétique de dismutation pourrait être caractérisée par une constante cinétique en y intégrant un terme qui dépend du pH.

D'autre part, en se penchant sur l'impact du pH sur la cinétique de décomposition du PAA décrit par YUAN et al., il a été observé que les données de littérature sont incohérentes avec les données expérimentales. En réalité, pour un pH de 12, à 60°C et pour une solution à 0,6 mol/L de PAA, c'est-à-dire dans les conditions de travail des expériences réalisées, la cinétique de décomposition du PAA donnée par la littérature serait presque négligeable. Cela n'est pas du

tout cohérent au vu de l'expérience réalisée à un pH constant de 12 qui permet de décomposer la quasi totalité des peroxydes du volume de solution de PAA traité.

Globalement, il conviendrait donc de vérifier les cinétiques de l'ensemble des réactions impliquées, en vue d'améliorer l'accord entre le modèle et l'expérience.

Par ailleurs, il serait également intéressant de vérifier les valeurs des enthalpies de réaction. Des données relatives à des solutions pures de H_2O_2 et de PAA, collectées dans des conditions adiabatiques parfaitement contrôlées, seraient idéales. Néanmoins, malgré ces quelques contraintes, actuellement le modèle est déjà utilisable étant donné que la thermodynamique semble être suffisamment cohérente et qu'elle permet donc de contrôler les températures du procédé.

Table des figures

3.1	Diagramme de Pourbaix du peroxyde d'hydrogène (YOUTUBE 2000)	7
4.1	ICP-OES (EPPE 2021)	15
5.1	Bidon de lait de chaux	21
5.2	Titration acide-base de la solution de PAA par NaOH 1M	22
5.3	Réaction de Fenton	26
5.4	Dispositif	28
5.5	Diminution de la température de l'eau au cours du temps	30
5.6	Évolution des pertes de chaleur du système en fonction de la température de la solution	32
5.7	Évolution de la température d'un volume de solution de 300 mL au cours du temps	33
5.8	Évolution de la température d'un volume de solution de 350 mL au cours du temps	33
5.9	Expériences B et E - Évolution de la température ($T+ Q(T) $) au cours du temps	37
5.10	Évolution du volume d'oxygène de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène au cours du temps	41
5.11	Évolution de la température de la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène sans perte de chaleur au cours du temps	41
5.12	Réaction de dismutation - Évolution de la concentration en H_2O_2 au cours du temps	43
5.13	Évolution de la constante locale de réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène en fonction de l'inverse de la température	44
5.14	Dispositif pour mesurer le pH	46
5.15	Expérience F - Évolution du pH au cours du temps	47
5.16	Expériences par ajouts successifs - Évolution de la température ($T+ Q(T) $) au cours du temps	50
5.17	Expériences B, F et G - Évolution de la températures ($T+ Q(T) $) au cours du temps pour différentes dilutions (ordre croissant des dilution $G<B<F$)	53
5.18	Profil d'une évolution de pH de la décomposition catalysée en milieu basique	54
5.19	Expériences B, F et G - Évolution de la demande chimique en oxygène du filtrat lors du traitement biologique	56
5.20	Expériences B et H - Évolution de la température au cours du temps ($T+ Q(T) $) avec et sans ajout de soude	59

6.1	Évolution de la constante cinétique A en fonction du rapport entre les concentrations X	67
6.2	Expériences A et D - Comparaison des évolutions de températures numériques et expérimentales au cours du temps	69
6.3	Expériences F et G - Comparaison des évolutions de températures numériques et expérimentales au cours du temps	69
6.4	Expériences 2X et 3X - Comparaison des évolutions de températures numériques et expérimentales au cours du temps	71
7.1	Profil de l'échange de chaleur par convection de l'air	78
7.2	Profil de l'échange de chaleur par convection de l'eau	80
7.3	Évolution de la température d'un volume de 750L de mélange	84
7.4	Évolution de la température du procédé de décomposition catalysée en milieu basique à l'échelle du pilote pour différentes températures d'entrée (T) dans la double enveloppe	84
7.5	Résultats finaux de la décomposition catalysée en milieu basique	87
7.6	Profils d'évolution du dioxygène	89
7.7	Danger - Profils d'évolution de la température du mélange si le système de refroidissement forcé est endommagé	90
C.1	Spectrométrie et détecteur de l'ICP-OES (Cefochim 2018 CEFOCHIM December 2018)	101
F.1	Masse volumique de l'air	107
F.2	Conductivité de l'air	107
F.3	Masse volumique de l'air	107
F.4	Conductivité de l'air	107
F.5	Masse volumique de l'eau	108
F.6	Conductivité de l'eau	108
F.7	Masse volumique de l'eau	108
F.8	Conductivité de l'eau	108
F.9	Coefficient de conductivité de l'INOX 316	108

Liste des tableaux

3.1	Masses molaires des composants du système	9
3.2	Capacités thermiques des composants du système	9
3.3	Enthalpies de réaction (DUL'NEVA et MOSKVIN 2005)	9
3.4	Enthalpies de formation (DEAN 1956)	9
5.1	Composition de la solution de PAA obtenue par titrage, ICP et spectrophotométrie	23
5.2	Quantités de réactifs utilisés pour calculer l'enthalpie de réaction	30
5.3	Données expérimentales des expériences A, B, C et D	34
5.4	Expériences A, B, C et D - Calcul des enthalpies	36
5.5	Quantités de réactifs utilisés dans les expérience B et E	37
5.6	Temps nécessaire pour atteindre une température lors des réactions B et E	38
5.7	Quantités de réactifs utilisés dans les expériences 1, 2 et 3 et dans l'expérience B	40
5.8	Quantités de réactifs utilisés pour mesurer le pH du mélange réactionnel de la décomposition de la solution de PAA	47
5.9	Expériences 2X et 3X - Réactifs et concentrations	49
5.10	Temps nécessaires pour atteindre une température de 360K	50
5.11	Expériences B, F et G - Évolution de la température au cours du temps	52
5.12	Expériences B, F et G - Composition des filtrats et des gâteaux	55
5.13	Comparaison des quantités de réactifs des expériences A et H	58
6.1	Valeurs de la constante cinétique A pour chaque expérience associée à ses erreurs	67
6.2	Expériences A, D, F et G - Température maximale atteinte lors des expériences et de la modélisation	70
6.3	Expériences A, D, F et G - Température maximale atteinte lors des expériences et de la modélisation	71
D.1	Mesures expérience 1 : 0,15 mol d'H ₂ O ₂ dans 47 mL de solution	104
D.2	Mesures expérience 2 : 0,10 mol d'H ₂ O ₂ dans 37 mL de solution	105
D.3	Mesures expériences B, F et G - Composition des filtrats et des gâteaux	105

Références

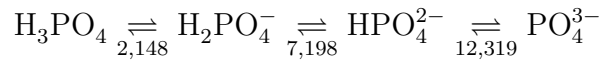
- ASPENTECH (2020), *Aspen plus V11*, URL : %5Curl%7Bhttps://www.aspentexh.com%7D (visité le 02/03/2022).
- BINETTI, Roberto et Leonello ATTIAS (December 2007), *Chlorine, risk assessment*.
- CAMPO, P. et al. (December 2018), *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, acide péracétique*.
- CEFOCHIM (December 2018), *Inductively coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*.
- CHASE, M.W. (1998), *Thermochemical Tables*, Fourth Edition, NIST-JANAF.
- COMPANY, Hach (2021a), "Oxygen Demand, Chemical", in : DOC316.53.01099, p. 6.
- (2021b), "Sulfate procedure", in : Method 8051, p. 6.
- DEAN, John (1956), *Lange's Handbook of chemistry*, Fifteenth, University of Tennessee-Knoxville, R. R. Donnelley & Sons Company.
- DRINGEN, Ralf, Pawlowski PETRA et Johannes HIRRLINGER (2005), "Peroxide Detoxification by Brain Cells", in : *Journal of Neuroscience Research* 79, p. 157-165.
- DUL'NEVA, L.V. et A.V. MOSKVIN (2005), "Kinetics of Formation of Peroxyacetic Acid", in : *Russian Journal of General Chemistry*.
- EPPE, Gauthier (2021), *Chimie analytique III - Méthodes physiques*, University of Liege.
- FERROXCUBE (2022), *Ferrite mechanical thermal properties*, URL : <http://ferroxcube.home.pl/prod/assets/proper.htm> (visité le 02/03/2022).
- FLOTRON, Vanina ((2004)), *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles*, City, State or Country, INSTITUT NATIONAL AGRONOMIQUE PARIS-GRIGNON.
- FOGLER, H. Scott. (2016), *Elements of chemical reaction engineering*, 5th ed., Pearson.
- GOSWAMI (2015), *Acetic Acid*, Elsevier.
- HATTOND, W. E. et AL (1959), "The Chemical Thermodynamic Properties of Calcium Hydroxide", in : *Journal of the American chemical Society* 81.
- INCROPERA, Frank. (2017), *Incropera's principles of heat and mass transfer*, 8th edition, John Wiley Sons.
- INRS (2018), *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES : Acide péracétique*, URL : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_239 (visité le 02/05/2022).
- (2021), *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES : Acide acétique*, URL : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_24 (visité le 02/05/2022).
- IRM (2022), *Caractéristiques de quelques paramètres climatiques*, URL : <https://www.meteo.be/fr/unpublish/climat-general-en-belgique/parametres> (visité le 10/05/2022).

- KAZMIERCZAK, Marc et Patricia VICOT (2014), "Note relative au peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse", in : *Ineris*.
- LINTERNAUTE (2022), *Climat de la Meuse en 2021*, URL : <https://www.linternaute.com/voyage/climat/meuse/departement-55> (visité le 22/05/2022).
- LIU, Xinhua et al. (2014), "Hazard assessment of hydrogen peroxide with polyphosphonic acid by Vent Sizing Package 2", in : *Elsevier*.
- MAKELTFROM (2020), *Borosilicate Glass*, URL : <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Borosilicate-Glass> (visité le 02/03/2022).
- NUTRALICA (2001 - 2021), *Les antioxydants essentiels: le glutathion réduit (GSH)*, URL : <https://www.nutralica.eu/dossiers-scientifiques/antioxydants-essentiels-le-glutathion-reduit.html> (visité le 03/04/2022).
- Organic peroxides* (2022), URL : https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/adr/adr2003/English/Part2_b.pdf (visité le 02/05/2022).
- PRACTICE GREENHEALTH (2022), *MEDICAL WASTE TREATMENT AND DISPOSAL*, URL : <https://practicegreenhealth.org/tools-and-resources/medical-waste-treatment-and-disposal> (visité le 01/06/2022).
- PRODUCTION, Design (2022), *Inox 304 et 316 : définitions et utilisations*, URL : <https://www.designproduction.fr/infos/inox-304-vs-inox-316/> (visité le 20/05/2022).
- SHIMADZU EUROPA (2022), *TOC in daily practice*, URL : https://www.shimadzu.eu/sites/shimadzu.seg/files/5_toc_in_daily_practice_18a.pdf (visité le 30/05/2022).
- TAKAGI, Junichi et Kenkichi ISHIGURE ((1985)), *Nuclear science and engineering : Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide and Its Effect on Reactor Water Monitoring of Boiling Water Reactors*, 8th ed., University of Tokyo, ANS.
- VINCENT, Agnès et al. (2005), "Acide peracétique : activités et usages en établissements de santé", in : *Centre de Coordination de la Lutte contre les Infections Nosocomiales de l'inter-région Sud-Est*.
- WALLING, Cheves (1962), *Chemistry of the Organic Peroxides*, t. 3, City, State or Country, Radiation Research Society, p. 3-16.
- (1963), "Chemistry of the organic peroxydes", in : *JSTOR*.
- WIKÉPÉDIA : L'ENCYCLOPÉDIE LIBRE (2022a), *Acide acétique*, URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_ac%C3%A9tique (visité le 15/04/2022).
- (2022b), *Acide peracétique*, URL : https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_perac%C3%A9tique (visité le 15/04/2022).
- YOUTUBE (2000), *Diagramme E-pH Dismutation; cas de H2O2 et de I2*, URL : <https://www.youtube.com/watch?v=IiYZE-jR27Y%7D> (visité le 24/03/2022).
- YU WANG, Hsien. (2022), *Dimensionnement d'un réacteur agité Application au transfert thermique*, URL : https://www.academia.edu/35661333/Dimensionnement_dun_r%C3%A9acteur_agit%C3%A9_Application_au_transfert_thermique (visité le 10/05/2022).
- YUAN, Z., Y. NI et A.R.P. VANHEININGEN (February 1997[a]), "Kinetics of Peracetic Acid Decomposition Part I : Spontaneous Decomposition at Typical Pulp Bleaching Conditions", in : *The canadian journal of chemical engineering* 75.
- (February 1997[b]), "Kinetics of the Peracetic Acid Decomposition Part 11: pH Effect and Alkaline Hydrolysis", in : *The canadian journal of chemical engineering* 75.

Annexe A

Fonctions de distributions

Acide phosphorique



$$\theta_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}}} \quad \theta_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}}} \quad \theta_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}}} \quad \theta_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}}}$$

$$\frac{1}{\theta_0} = 1 + \frac{K a_1}{[H^+]} + \frac{K a_1 K a_2}{[H^+]^2} + \frac{K a_1 K a_2 K a_3}{[H^+]^3} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{1}{\theta_1} = \frac{[H^+]}{K a_1} + 1 + \frac{K a_2}{[H^+]} + \frac{K a_2 K a_3}{[H^+]^2} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{1}{\theta_2} = \frac{[H^+]^2}{K a_1 K a_2} + \frac{[H^+]}{K a_2} + 1 + \frac{K a_3}{[H^+]} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{1}{\theta_3} = \frac{[H^+]^3}{K a_1 K a_2 K a_3} + \frac{[H^+]^2}{K a_2 K a_3} + \frac{[H^+]}{K a_3} + 1 \quad (\text{A.4})$$

Acide sulfurique



$$\theta_0 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{tot}}} \quad \theta_1 = \frac{[\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{tot}}} \quad \theta_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{tot}}}$$

$$\frac{1}{\theta_0} = 1 + \frac{K a_1}{[H^+]} + \frac{K a_1 K a_2}{[H^+]^2} \quad (\text{A.5})$$

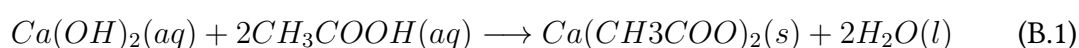
$$\frac{1}{\theta_1} = \frac{[H^+]}{K a_1} + 1 + \frac{K a_2}{[H^+]} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{1}{\theta_2} = \frac{[H^+]^2}{K a_1 K a_2} + \frac{[H^+]}{K a_2} + 1 \quad (\text{A.7})$$

Annexe B

Réactions acide-base

Acide acétique



$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(Ca(CH_3COO)_2) + 2 * \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(Ca(OH)_2) - 2 * \Delta H_f^\circ(2CH_3COOH)$$

où

- $\Delta H_f^\circ(Ca(OH)_2(aq)) = -1002,82 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(CH_3COOH(aq)) = -484,93 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(Ca(CH_3COO)_2(s)) = -1479,5 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(H_2O(l)) = -285,10 \text{ kJ/mol}$

Acide phosphorique

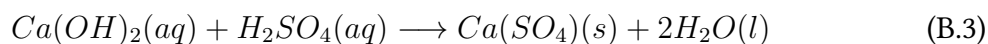


$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(Ca_3(PO_4)_2) + 6 * \Delta H_f^\circ(H_2O) - 3 * \Delta H_f^\circ(Ca(OH)_2) - 2 * \Delta H_f^\circ(H_3PO_4)$$

où

- $\Delta H_f^\circ(Ca(OH)_2(aq)) = -1002,82 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(H_3PO_4(aq)) = -1288,34 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(Ca_3(PO_4)_2(s)) = -4120,8 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(H_2O) = -285,10 \text{ kJ/mol}$

Acide sulfurique



$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(Ca(SO_4)) + 2 * \Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(Ca(OH)_2) - \Delta H_f^\circ(H_2SO_4)$$

où

- $\Delta H_f^\circ(Ca(OH)_2(aq)) = -1002,82 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(H_2SO_4(aq)) = -909,27 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(Ca(SO_4)(aq)) = -1425,2 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_f^\circ(H_2O) = -285,10 \text{ kJ/mol}$

Référence DEAN 1956

Annexe C

Informations supplémentaires sur les équipements

C.1 Notion relative à l'utilisation de l'ICP-OES

Étapes subies par la lumière

La figure C.1 représente les différentes étapes subies par la lumière produite lors de l'atomisation de l'échantillon (figure 4.1). Ces étapes sont :

1. Dispersion de la lumière sous forme de faisceau uniforme
2. Réflexion du faisceau par un miroir
3. Diffraction du faisceau par un réseau échelle et un prisme (le prisme empêche le chevauchement des raies de différentes longueurs d'onde)
4. Obtention d'un spectre de raies
5. Détection des raies par un détecteur CID : mesure de l'intensité de la lumière en fonction de la longueur d'onde

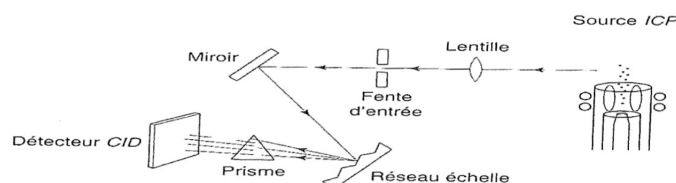


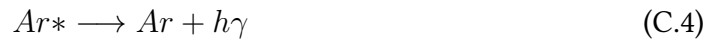
FIGURE C.1 – Spectrométrie et détecteur de l'ICP-OES (Cefochim 2018 CEFOCHIM December 2018)

Plasma

Lors de l'utilisation de l'ICP-OES, un plasma d'argon est formé. Ce plasma peut atteindre entre 6500 et 10 000°C : c'est une des plus grandes sources de chaleur existante. Cette propriété rend le plasma très efficace comme source de chaleur : il permet une atomisation et une ionisation faciles des molécules et des atomes.

La création du plasma est engendrée par un processus d'ionisation de l'argon. Initialement, un

flux d'argon entre dans la torche à plasma où il subit une décharge électrique. Cette décharge ionise une fraction de l'argon émettant ainsi des électrons. Grâce au champ électrique haute fréquence présent dans la torche, ces électrons vont subir une accélération et engendrer des collisions. En effet, il y a une ionisation des atomes d'argon non ionisés ainsi qu'une recombinaison des atomes déjà ionisés. Suite à ce processus, un cycle s'opère dans la torche à plasma, il y a une production continue d'électrons et une recombinaison continue des ions d'argon ionisés. Le plasma est alors produit : la recombinaison de l'argon permet d'obtenir de l'argon à l'état excité qui va émettre un continuum d'énergie pour revenir à son état fondamental. Ce continuum est en fait un rayonnement continu qui va former le plasma, pouvant atteindre de très hautes températures.



État fondamental et état excité de la matière

Dans un système, les atomes se trouvent initialement à leur état fondamental. Cela signifie qu'ils sont à leur niveau d'énergie le plus bas. Lors d'un gain d'énergie, ces atomes passent de l'état fondamental à l'état excité. Ils ne sont plus stables. On définit la quantité d'atomes à l'état fondamental ou à l'état excité grâce à la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}} \quad (C.5)$$

où N_j est le nombre d'atomes à l'état excité E_j , N_0 est le nombre d'atomes à l'état fondamental E_0 , T est la température absolue en Kelvin, k est la constante de Boltzmann et P_j et P_0 sont des facteurs statistiques.

En général, dans la nature, ce rapport est très faible. Cependant, il augmente lorsque les atomes subissent un gain d'énergie comme lors d'irradiations : il y a passage des atomes de l'état fondamental à l'état excité, le nombre N_j augmente. Ce phénomène explique le processus permis par l'ICP. En effet, lors de la formation du plasma, mais aussi lorsque les atomes vont être ionisés et ainsi émettre de la lumière, les atomes passent à l'état excité grâce à une source d'énergie. Comme expliqué précédemment pour le plasma, la décharge électrique va permettre la création d'électrons qui vont ensuite agir comme source d'énergie pour exciter l'argon. Concernant l'échantillon étudié, ces atomes vont passer à l'état excité grâce à la source de chaleur fournie par le plasma. Après excitation, les atomes ont besoin de revenir à leur état fondamental, c'est pourquoi ils émettent un photon de fréquence ν . Cette émission s'appelle la désexcitation radiative.

C.2 Description de la méthode du titrateur automatique

Au commencement du mécanisme, le titrateur va injecter une petite quantité de solution A dans la solution B à différents intervalles de temps. Pour chaque injection, il va calculer la

dérivée des mesures de pH ou de potentiel : son but est de trouver le point d'inflexion de ces valeurs. En effet, les pas de temps ainsi que la quantité injectée dépendent des variations de potentiel ou de pH dans la solution à titrer. Lors de variations importantes de pH ou de potentiel, la quantité de solution titrante et le temps entre deux injections vont automatiquement être modifiés pour optimiser le système. Ces variations de pH ou de potentiel sont calculées par la sonde de mesure du pH ou du potentiel préalablement plongée dans la solution titrée. En conséquence, une mesure du saut de pH ou de potentiel précise est effectuée. Ces mesures sont enregistrées. Ainsi, lors de la fin du titrage, le titrateur automatique renvoie directement le volume de solution ajouté au point équivalent ou même directement de la concentration inconnue. Le titrage est fini et élaboré avec précision.

Annexe D

Mesures expérimentales

tps [s]	V ₀₂ [mL]	T [K]	T+ Q [K]	n _{O2} [mol]	n _{H2O2} [mol]	C _{H2O2} [mol/L]	v [mol/L.s]	ln k [1/s]	1/T [1/K]
0	0	318,15	318,15	3,14E-03	0,00	0,133	2,81	/	/
30	240	322,95	323,06	3,10E-03	0,01	0,115	2,43	-1,13E-02	-5,37
60	420	327,75	327,99	3,05E-03	0,02	0,101	2,14	-1,08E-02	-5,29
90	640	332,15	332,55	3,01E-03	0,02	0,084	1,78	-1,46E-02	-4,80
120	960	337,35	337,95	2,96E-03	0,04	0,060	1,26	-1,89E-02	-4,20
150	1340	344,05	344,90	2,90E-03	0,05	0,031	0,65	-1,83E-02	-3,56
180	1640	348,95	350,09	2,86E-03	0,06	0,008	0,16	-9,17E-03	-2,87
210	1680	347,55	348,97	2,87E-03	0,06	0,005	0,10	-1,62E-03	-4,09
240	1700	347,15	348,85	2,87E-03	0,07	0,003	0,06	-1,08E-03	-4,09
270	1720	345,65	347,62	2,88E-03	0,07	0,002	0,03	-5,39E-04	-4,09
300	1720	345,05	347,28	2,88E-03	0,07	0,002	0,03	0,00E+00	/
330	1720	344,55	347,03	2,88E-03	0,07	0,002	0,03	0,00E+00	/
360	1720	344,35	347,08	2,88E-03	0,07	0,002	0,03	-5,39E-04	-4,09
390	1740	343,75	346,73	2,88E-03	0,07	0	0,00	-5,39E-04	/
420	1740	343,25	346,47	2,89E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
450	1740	343,15	346,62	2,89E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
480	1740	343,05	346,76	2,88E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
510	1740	343,05	347,00	2,88E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
540	1740	341,95	346,13	2,89E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
600	1740	341,95	346,37	2,89E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
660	1740	341,75	346,40	2,89E-03	0,07	0	0,00	0,00E+00	/
720	1740	341,35	346,22	2,89E-03	0,07	0	0,00	/	/

TABLE D.1 – Mesures expérience 1 : 0,15 mol d'H₂O₂ dans 47 mL de solution

tps [s]	V ₀₂ [mL]	T [K]	T+ Q [K]	n _{O2} [mol]	n _{H2O2} [mol]	C _{H2O2} [mol/L]	v [mol/L.s]	ln k [1/s]	1/T [1/K]
	0	318,15	318,15	3,14E-03	0,00	0,090	3,00	/	3,14E-03
30	50	320,15	320,24	3,12E-03	0,00	0,087	2,87	2,21E-03	3,12E-03
60	150	321,25	321,43	3,11E-03	0,01	0,079	2,62	2,75E-03	3,11E-03
90	220	323,75	324,03	3,09E-03	0,01	0,074	2,44	3,30E-03	3,09E-03
120	340	325,85	326,25	3,07E-03	0,01	0,064	2,14	5,56E-03	3,07E-03
150	500	331,35	331,89	3,01E-03	0,02	0,052	1,73	7,84E-03	3,01E-03
180	660	337,25	337,97	2,96E-03	0,03	0,040	1,32	1,15E-02	2,96E-03
210	860	341,25	342,18	2,92E-03	0,03	0,025	0,81	1,88E-02	2,92E-03
240	1020	343,25	344,40	2,90E-03	0,04	0,012	0,41	2,92E-02	2,90E-03
270	1140	340,35	341,70	2,93E-03	0,04	0,003	0,10	5,83E-02	2,93E-03
300	1160	339,95	341,50	2,93E-03	0,04	0,002	0,05	1,67E-02	2,93E-03
330	1160	339,85	341,60	2,93E-03	0,04	0,002	0,05	0,00E+00	2,93E-03
360	1160	339,55	341,49	2,93E-03	0,04	0,002	0,05	1,67E-02	2,93E-03
390	1180	339,65	341,79	2,93E-03	0,05	0	0,00	/	2,93E-03
420	1180	339,75	342,09	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
450	1180	340,05	342,58	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
480	1180	339,95	342,68	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
510	1180	339,65	342,58	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
540	1180	339,75	342,88	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
600	1180	339,35	342,67	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
660	1180	339,05	342,56	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03
720	1180	338,75	342,26	2,92E-03	0,05	0	0,00	/	2,92E-03

TABLE D.2 – Mesures expérience 2 : 0,10 mol d'H₂O₂ dans 37 mL de solution

	C _{tot} Ca(OH) ₂ /C _{tot} peroxydes	Expérience B 0,27	Expérience F 0,40	Expérience G 0,18
Filtrats	Masse [g]	260,56	476,87	283,11
	m filtrat/m _{tot} solution [%]	88 %	89 %	88 %
	H ₂ O ₂ [mg]	1,54	1,03	3,39
	m H ₂ O ₂ filtrat /m _{tot} H ₂ O ₂ solution [%]	6*10 ⁻³ %	3*10 ⁻³ %	1*10 ⁻² %
	DCO [g/L]	44,76	29,88	50,34
	COT [mg/L]	14470	11290	1740
Gâteaux	Masse sèche [g]	6,54	14,96	7,45
	m gâteau sec/m _{tot} solution [%]	2,2 %	2,8 %	2,4 %
	Masse calcium [g]	2,92	6,75	2,79
	m calcium/m gâteau sec [%]	44 %	45 %	37 %
	m Ca(OH) ₂ /m gâteau sec [%]	82 %	83 %	70 %
	COT [% sec]	2,95	3,12	3,03
	Fe [%sec]	0,11	0,11	0,16

TABLE D.3 – Mesures expériences B, F et G - Composition des filtrats et des gâteaux

Annexe E

Méthode des moindres carrés

La méthode des moindres carrés permet de déterminer le paramètre adéquat sur base d'une comparaison entre les mesures expérimentales et les données numériques obtenues grâce à un modèle censé représenter ces mesures. En d'autres mots, cette méthode calcule, grâce aux mathématiques, l'erreur entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Elle détermine la valeur du paramètre associé à la minimisation cette erreur. La méthode des moindres carrés, comme son nom l'identique, est basée sur le calcul de la somme des carrés de la différence entre la valeur expérimentale, et la valeur numérique i.e. la somme des carrés de l'erreur entre les points. Sa formule mathématique est :

$$E = \sum_{i=0}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=0}^n (y_i - f(x_i))^2 \quad (\text{E.1})$$

où n est le nombre de points expérimentaux, y_i les valeurs des points expérimentaux, et $f(x_i)$ est la fonction du modèle numérique qui permet de simuler les expériences.

Dans le modèle d'équations préalablement défini sur Matlab, la méthode des moindres carrés est utilisée dans une double boucle numérique. La boucle "intérieure" est définie sur un intervalle de valeurs de A , délimité par les bornes supérieure et inférieure choisies. Pour chaque valeur de A , elle calcule un profil de température via le modèle numérique et utilise la méthode des moindres carrés pour déterminer la déviation du profil par rapport aux points expérimentaux i.e. son erreur. Les erreurs de chaque profil sont enregistrées dans une matrice. La boucle "extérieure" optimise l'intervalle A jusqu'à converger vers une seule valeur. Dans ce but, elle balaie la matrice contenant les erreurs et trouve son minimum ainsi que son emplacement grâce aux fonctions *minMatrix* et *find* de Matlab. Dans la matrice, chaque emplacement est lié à une valeur de A . L'emplacement du minimum détermine ainsi la valeur de A optimale dans l'intervalle. Sur base de cette constante A , les bornes inférieures et supérieures de A de la boucle "intérieure" sont redéfinies et la première boucle est répétée. La sortie des deux boucles est déterminée sur l'erreur minimum : cette erreur est enregistrée et constamment comparée à l'erreur précédente. Les boucles prennent fin lorsque la valeur de l'erreur ne diminue plus i.e. jusqu'à convergence.

Annexe F

Propriétés physiques

F.1 Propriétés physiques de l'air

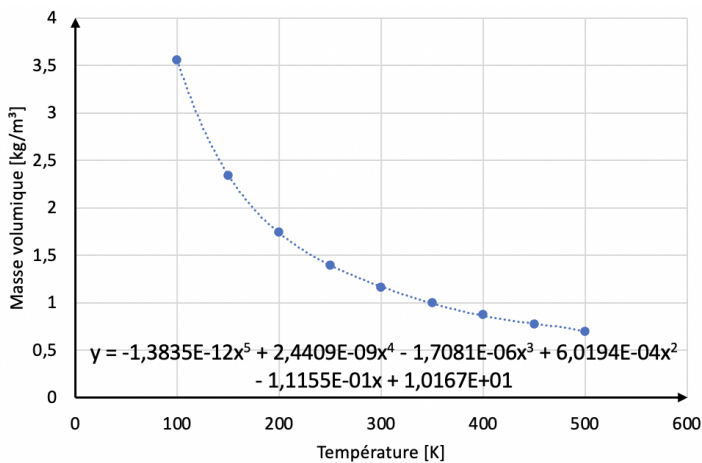


FIGURE F.1 – Masse volumique de l'air

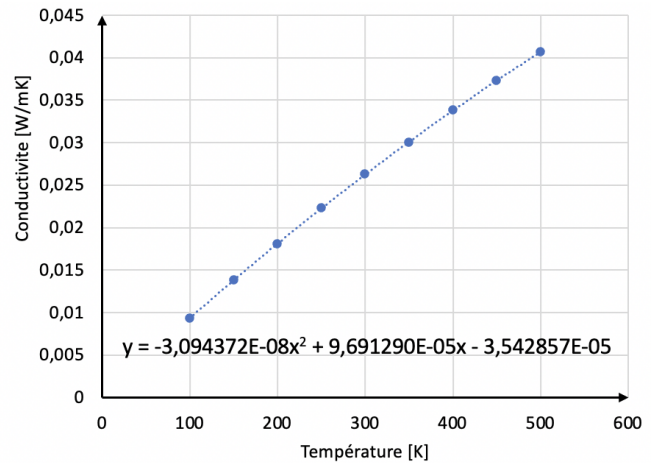


FIGURE F.2 – Conductivité de l'air

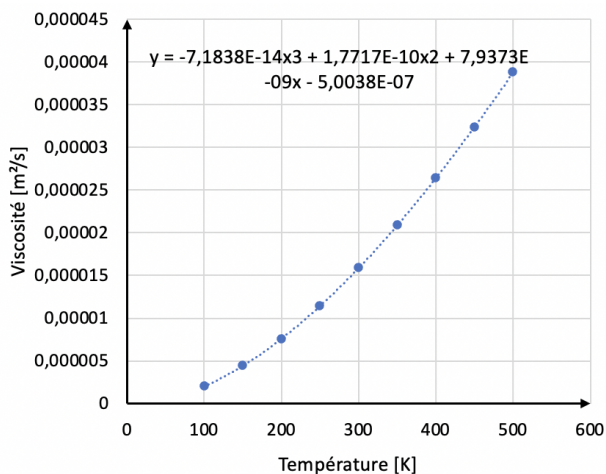


FIGURE F.3 – Masse volumique de l'air

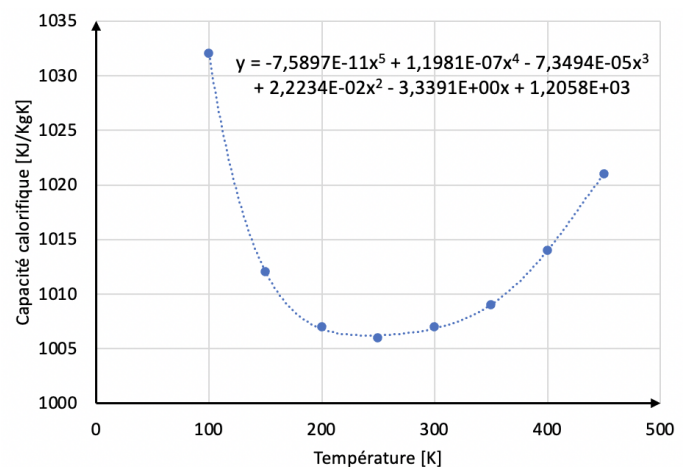


FIGURE F.4 – Conductivité de l'air

F.2 Propriétés physique de l'eau

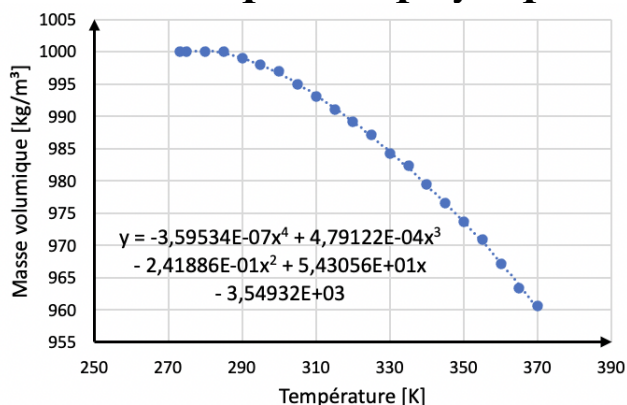


FIGURE F.5 – Masse volumique de l'eau

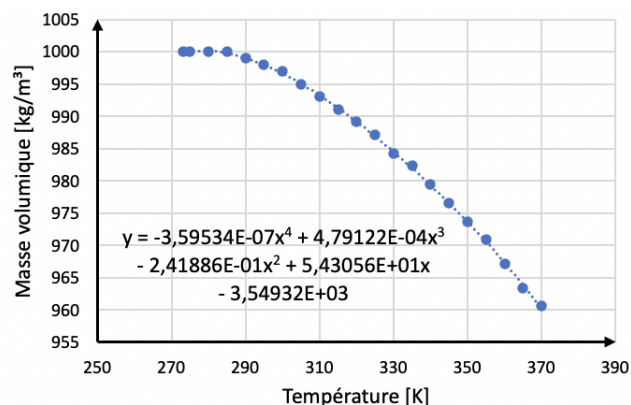


FIGURE F.6 – Conductivité de l'eau

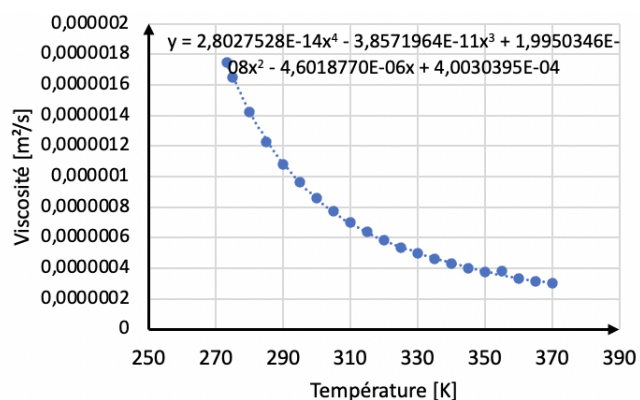


FIGURE F.7 – Masse volumique de l'eau

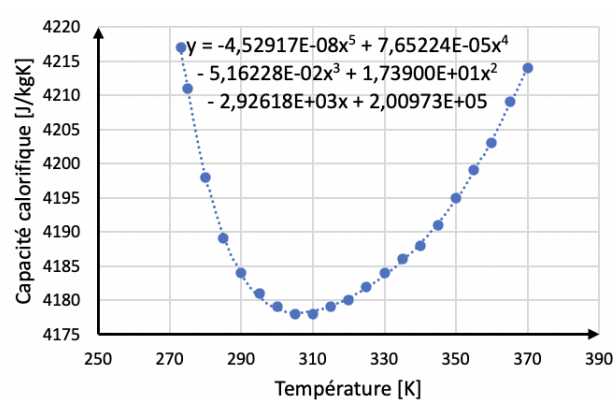


FIGURE F.8 – Conductivité de l'eau

F.3 Propriétés physique de l'inox 318

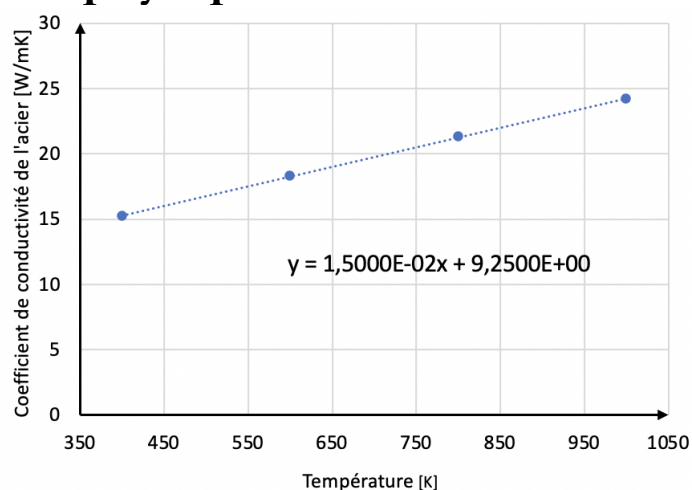


FIGURE F.9 – Coefficient de conductivité de l'INOX 316

Annexe G

Procédures de calcul des coefficients de chaleur

G.1 Convection de l'air

Le coefficient de conduction (k) est uniquement calculé sur base des propriétés du matériau qui subit la conduction : la viscosité, la conductivité, la masse volumique et la capacité calorifique. Ces propriétés sont fonction de la température et sont définies sous forme d'une courbe polynomiale tracée grâce aux données fournies par la littérature (*cf.* annexe F). Le matériau considéré est l'inox 316. Il est envisagé que la cuve soit constituée avec celui-ci, car l'inox 316 est résistant par rapport à la rouille et à divers composés plus agressifs, et le mélange ne contient pas de chlore, qui lui peut attaquer ce matériau.

$$k = f(\text{propriétés}_{\text{INOX}}) \quad (\text{G.1})$$

Le calcul du coefficient de convection (h) requiert également l'utilisation de propriétés physiques (celles de l'air : *cf.* annexe F) mais il nécessite en plus d'utiliser des nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds, de Nusselt et de Prandtl.

$$h = f(\text{propriétés}_{\text{air}}, Re, Nu, Pr)$$

Plusieurs étapes sont suivies pour déterminer le coefficient de convection. Premièrement, il faut calculer les propriétés du fluide à la température du fluide. La température du fluide est considérée comme constante sur tout l'échange dans le cas de l'air et donc égale à la température d'entrée. Deuxièmement, le nombre de Reynolds et de Prandtl sont déterminés.

Le nombre de Reynolds (Re) est utilisé pour décrire le régime d'écoulement. Pour un écoulement forcé externe, des valeurs inférieures à $5 \cdot 10^5$ caractérisent un écoulement laminaire tandis que des valeurs supérieures indiquent un écoulement turbulent. Les valeurs intermédiaires caractérisent un régime transitoire. Pour un écoulement forcé interne, la valeur qui distingue l'écoulement laminaire du turbulent vaut 2300. Le nombre de Prandtl (Pr) quantifie l'influence du profil de température sur le profil de vitesse. La plupart du temps, son utilisation est requise pour déterminer le nombre de Nusselt (Nu). Cet autre nombre adimensionnel décrit le type d'échange thermique entre un fluide et la paroi d'échange i.e. le coefficient de convection thermique. Diverses corrélations existent pour le calculer. La corrélation est

choisie sur base des conditions dans lesquelles on se trouve.

Les équations de ces nombres dans le cas d'un cylindre en convection forcée de l'air sont :

$$Re = \frac{v \cdot D}{\nu} \quad (G.2)$$

$$Pr = \frac{v \cdot Cp \cdot \rho}{\lambda} \quad (G.3)$$

où v est la vitesse du fluide [m/s], D le diamètre du cylindre [m], ν est la viscosité dynamique [m²/s], Cp la capacité calorifique [J/kg·K], ρ la masse volumique [kg/m³] et λ la conductivité [W/m·K]

Les valeurs du nombre de Reynolds et de Prandtl déterminent la situation dans laquelle le système se trouve et donc permettent le choix de la corrélation à attribuer aux calculs du nombre de Nusselt. Dans la situation étudiée, le produit de ces deux nombres est toujours supérieur à 0,2, c'est pourquoi l'équation du calcul de Nu global est :

$$\overline{Nu_D} = 0,3 + \frac{0,62 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}}{[1 + (0,4/Pr)^{\frac{2}{3}}]^{\frac{1}{4}}} \left[1 + \left(\frac{Re}{282000} \right)^{\frac{5}{8}} \right]^{\frac{4}{5}} \quad (G.4)$$

Enfin, le nombre de Nusselt permet de calculer le coefficient de convection global qui quantifie le flux d'énergie traversant un milieu, par unité de surface, de volume ou de longueur :

$$\overline{Nu_D} = \frac{\bar{h} \cdot D}{\lambda} \quad (G.5)$$

A noter que dans ce cas, le diamètre à considérer est le diamètre du cylindre extérieur. Ce dernier vaut le diamètre intérieur du cylindre plus les deux couches d'épaisseur du matériaux ($D+2 \cdot e$).

G.2 Convection de l'eau

Le calcul du coefficient de conduction est réalisé comme précédemment, c'est-à-dire toujours en considérant uniquement les propriétés du matériau de la cuve : l'inox 316. Ce n'est pas le cas du coefficient de convection : son calcul nécessite l'utilisation d'itérations et d'hypothèses. Il est plus complexe à obtenir. Ce coefficient de convection est tout de même toujours calculé sur base des nombres adimensionnels et des propriétés du fluide

$$k = f(\text{propriétés}_{\text{INOX}}) \quad (G.6)$$

$$h = f(\text{propriétés}_{\text{eau}}, Re, Nu, Pr) \quad (G.7)$$

Tout d'abord, il faut simplifier la géométrie du modèle pour pouvoir calculer les échanges de chaleur. En premier, l'écoulement dans la double enveloppe est caractérisé par un écoulement parallèle à une surface plane. En effet, le fluide descend de façon parabolique ou linéaire dans la double enveloppe en direction de sa sortie en fonction de la vitesse de l'écoulement. Utiliser un écoulement parallèle à la surface latérale du cylindre se rapproche donc le plus de ces situations. En deuxième, les échanges de chaleur avec les bases de la cuve ne sont pas

considérés, on fait l'hypothèse que la double enveloppe est seulement latérale au cylindre. Ensuite, il faut considérer que la convection est une convection interne forcée. Or, cette convection n'a pas lieu dans un cylindre plein, elle a lieu entre les surfaces de deux cylindres. Les nombre de Reynolds et de Prandtl doivent donc être calculés avec le diamètre hydraulique de la section de la double enveloppe (D_h). Dans le cas d'une section entre deux cylindres, ce diamètre vaut la différence entre le diamètre extérieur à l'écoulement de l'eau ($D + 2 \cdot e + 2 \cdot c$) et le diamètre intérieur à l'écoulement de l'eau ($D + 2 \cdot e$) où e est l'épaisseur de l'inox et c l'épaisseur de la double enveloppe. Pour rappel, la section de la double enveloppe où s'écoule l'eau est considérée d'une longueur de 3 cm et l'épaisseur de l'inox de la cuve est de 5 mm. En considérant cette géométrie, les surfaces A_1 et A_2 de l'équation 7.9 sont décrites.

$$U \cdot A = \left(\frac{1}{\pi \cdot (D + 2 \cdot e) \cdot L \cdot h} + \frac{\ln[(D + 2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi k \cdot L} \right)^{-1} \quad (G.8)$$

où L est la hauteur de la cuve et D le diamètre interne de la cuve

Enfin, dans le cas de la convection avec de l'eau, il n'est plus possible de dire que la température de l'eau est constante : sa température diffère entre l'entrée et la sortie. D'une part, le bilan de chaleur global ne peut plus s'effectuer entre la différence de deux températures, trois températures doivent être considérées. Le bilan global de chaleur utilise donc un terme appelé le logarithme de la différence de température moyenne (équation G.9). Ce terme considère la moyenne des différences de températures sur la longueur du tube.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T - T_{out_{eau}}) - (T - T_{in_{eau}})}{\log \left| \frac{T - T_{out_{eau}}}{T - T_{in_{eau}}} \right|} \quad (G.9)$$

Le taux de transfert thermique total s'exprime donc :

$$Q_{conv,eau} = \frac{\Delta T_{lm}}{\frac{1}{\pi \cdot (D + 2 \cdot e) \cdot L \cdot h} + \frac{\ln[(D + 2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi k \cdot L}} \quad (G.10)$$

D'autre part, la résolution du modèle avec pertes de chaleur par l'eau n'est possible que si la température de sortie de l'eau est déterminée. Or, cette température est inconnue, seule celle d'entrée est fixée. Le système d'équations possède donc une inconnue supplémentaire. Pour pallier ce problème, il faut procéder par itération. En effet, la température de sortie doit être estimée et puis modifiée jusqu'à convergence du taux de transfert thermique calculé sur base du log de température (Q2) et du taux de transfert thermique calculé grâce au débit massique (Q1).

Les étapes à suivre sont les suivantes :

1. Choisir une valeur aléatoire de la température de sortie. Cette température doit être supérieure à celle d'entrée.
2. Calculer la température moyenne de l'eau sur base de la température d'entrée et la température de sortie.

$$T_{average} = \frac{(T_{out_{eau}} + T_{in_{eau}})}{2} \quad (G.11)$$

3. Déterminer les propriétés du fluide à la température moyenne $T_{average}$.

4. Calculer les nombres adimensionnels qui caractérisent l'écoulement du fluide : Re, Pr et Nu

$$Re = \frac{v \cdot D_h}{\nu} \quad (G.12)$$

$$Pr = \frac{v \cdot C_p \cdot \rho}{\lambda} \quad (G.13)$$

- Si $Re < 3000$

$$Gz = \frac{D}{L} \cdot RePr \quad (G.14)$$

$$\overline{Nu_D} = \frac{\frac{3,66}{\tanh[2,264 \cdot Gz^{-\frac{1}{3}} + 1,7 \cdot Gz^{-\frac{2}{3}}]} + 0,0499 \cdot Gz \cdot \tanh(Gz^{-1})}{\tanh(2,432 \cdot Pr^{\frac{1}{6}} \cdot Gz^{\frac{-1}{6}})} \quad (G.15)$$

- Si $Re \geq 3000$

$$f = \left(0,79 \cdot \log(Re) - 1,64 \right)^{-2} \quad (G.16)$$

$$\overline{Nu_D} = \frac{\frac{f}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + \left(12,7 \cdot \left(\frac{f}{8} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot (Pr^{\frac{2}{3}} - 1) \right)} \quad (G.17)$$

où v est la vitesse du fluide [m/s], D_h le diamètre hydraulique (Dout-Dint) [m], ν est la viscosité dynamique du fluide [m²/s], C_p la capacité calorifique du fluide [J/kg·K], ρ sa masse volumique [kg/m³] et λ sa conductivité [W/m·K].

5. Calcul du coefficient de convection de l'eau.

$$\overline{Nu_D} = \frac{h \cdot D_h}{\lambda} \quad (G.18)$$

6. Calculer le taux de transfert thermique global avec le logarithme de température, donc calculer le log de température et le produit du coefficient global du transfert par la surface du transfert.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T - T_{out_{eau}}) - (T - T_{in_{eau}})}{\log \left| \frac{T - T_{out_{eau}}}{T - T_{in_{eau}}} \right|} \quad (G.19)$$

$$U \cdot A = \frac{1}{R_{tot} \cdot A} = \left(\frac{1}{\pi \cdot (D + 2 \cdot e) \cdot L \cdot h} + \frac{\ln[(D + 2 \cdot e)/D]}{2 \cdot \pi k \cdot L} \right)^{-1} \quad (G.20)$$

$$\Rightarrow Q2 = \frac{\Delta T_{lm}}{R_{tot}} \quad (G.21)$$

7. Déterminer le taux de transfert thermique avec le débit massique de l'eau (\dot{m}).

$$Q1 = \dot{m} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{out_{eau}} - T_{in_{eau}}) \quad (G.22)$$

8. Comparer Q1 et Q2 :

- Si la différence entre ces deux valeurs est supérieure à 1%, il faut déterminer la nouvelle température de sortie sur base de Q2 :

$$T_{out_{eau}} = \frac{Q2}{\dot{m} \cdot C_p} + T_{in_{eau}} \quad (G.23)$$

Les étapes recommencent à l'étape 2 avec cette nouvelle température.

- Si la différence entre ces deux valeurs est inférieure ou égale à 1% : le système a convergé, le taux de transfert thermique total ($Q_{conv,eau}$) est déterminé et vaut Q2

$$Q_{conv,eau} = Q2 \quad (G.24)$$

Il est important de préciser que la corrélation utilisée pour le nombre de Nusselt dépend du type d'écoulement. En réalité, la valeur de Reynolds oscille autour du nombre critique (2300), l'écoulement est donc transitoire. Cependant, en raison du domaine de validité des corrélations, deux corrélations sont utilisées. Une lorsque l'écoulement possède des valeurs supérieures à 3000 et l'autre lorsque les valeurs sont inférieures. L'écoulement est donc considéré respectivement soit laminaire non développé, soit turbulent développé.

Dans le cas de valeur de Reynolds inférieure à 3000, la longueur du conduit ne permet pas d'obtenir des profils de vitesses et de températures entièrement développés : les longueurs d'entrée hydrodynamique ($x_{fd,h}$) et thermique ($x_{fd,t}$) calculées respectivement via les équations G.25 et G.26 donnent des distances supérieures à la longueur de la double enveloppe (1m). Le nombre de Graetz doit donc être utilisé, ce nombre caractérise l'écoulement laminaire dans un conduit où les profils de vitesses ou de températures ne sont pas entièrement développés. Il se calcule avec l'équation G.14. Ensuite, sur base du nombre de Graetz, le nombre moyen de Nusselt est calculé avec l'équation G.15. Cette corrélation considère que les profils de vitesses et de températures se développent simultanément, elle est valable pour $Pr \geq 0,1$.

$$\frac{x_{fd,h}}{Dh} = 0,05 \cdot Re \quad (G.25)$$

$$\frac{x_{fd,t}}{Dh} = 0,05 \cdot Re \cdot Pr \quad (G.26)$$

Dans le cas d'un écoulement avec un nombre de Reynolds supérieur à 2300, l'équation G.17, valable pour $0,5 \leq Pr \leq 2000$ et $3000 \leq Re \leq 5 \cdot 10^6$, est utilisée pour le calcul du nombre de Nusselt. Elle caractérise un écoulement entièrement développé turbulent ou transitoire dans un tube lisse. A l'inverse du profil laminaire, l'écoulement est considéré comme entièrement développé. En effet, la longueur d'entrée d'un écoulement turbulent est toujours très petite et lorsque le rapport L/D de la géométrie de l'écoulement est supérieur à 10, il est raisonnable de considérer un écoulement entièrement développé. Pour la double enveloppe, on se trouve dans cette situation : la longueur vaut 1 m et la diamètre hydraulique 0,06 m. La corrélation utilisée dans le cas turbulent contient un "nouveau" nombre adimensionnel : il s'agit du facteur de friction. Dans le cas d'un écoulement interne, ce facteur caractérise les pertes de pressions au sein de l'écoulement. L'équation qui permet de calculer ce facteur est valable pour les mêmes valeurs de Re que la corrélation utilisée pour calculer le nombre de Nusselt en écoulement turbulent.

Annexe H

Codes Matlab

Fonction *Facteur_A*

```
1  %Cette fonction adapte le facteur d'Arrhenius A sur base de la methode
2  %des moindres carres. Les donnees experimentales sont comparees au
3  %donnees simulees.
4  %La fonction ode45 est utilisee pour resoudre le systeme d'equation
5  %differentielles du procede de decomposition catalysee en milieu
6  %basique.
7  %Un systeme "fed Batch" adiabatique est considere.
8  %La rms finale est calculee.
9
10
11 function [values] = Facteur_A
12 clear all
13 close all
14
15 tic
16 global V_tot m_verre m_mag A Ci_PAA Ci_H2O Ci_H2O2 Ci_AA ...
17     T_ajout Ci_chaux V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout
18
19 %-----
20 %DONNEES EXPERIENCE (Choisir un des groupes de donnees)
21 %1) rapport X=5,6
22 T=[296.15 324.32 326.31 327.51 328.62 329.54 330.67 331.70 332.84 ...
23     333.90 335.17 336.24 337.43 338.63 339.94 341.16 342.50 344.05 ...
24     345.42 346.91 348.41 349.92 351.55 353.21 354.89 356.58 358.30 ...
25     360.03 361.79 363.48 364.97 366.68 368.02 369.36 370.41 371.37 ...
26     372.03 372.59 373.04 373.49 373.73 373.96 374.08 374.20 374.30 ...
27     374.40 374.40 374.56 374.72 374.78 374.93 375.08 375.31 375.45 ...
28     375.47 375.79 375.90 376.21 376.31 376.41 376.41 376.41 376.41 ...
29     376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 ...
30     376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41]; %K
31 tps = 0:60:4740; %s
32 ti=4740; %s
33 T_i=296.15; %K
34 V_PAA=(253.5-113.22)/1.13*10^(-3);
35 V_chaux=175.15/1.06*10^(-3);
36 m_eau=0;
37
38 %2) rapport X=2,5
```

```

39 % T=[295.95 315.00 318.59 321.15 323.63 327.13 328.86 331.80 334.78 ...
40 %     337.67 340.31 342.36 343.32 343.48 343.63 343.68 343.73 343.87 ...
41 %     343.91 344.06 344.08 344.12 344.24 344.37 344.39 344.51 344.63 ...
42 %     344.64 344.75 344.86 344.96 344.97 345.07 345.17 345.26 345.35 ...
43 %     345.45 345.44 345.52 345.61 345.69 345.77 345.84 345.92 345.69 ...
44 %     345.76 345.84 345.92 345.99 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 ...
45 %     346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 ...
46 %     346.00 346.00 346.00];
47 % tps = 0:60:3900;
48 % ti=3900;
49 % T_i=295.95;
50 % V_PAA=(253.06-113.49)/1.13*10^(-3);
51 % V_chaux= 393.44/1.06*10^(-3);
52 % m_eau=0;
53
54 %3) rapport X=3,7 V300
55 % T=[294.25 317.71 319.78 321.06 322.75 324.06 325.67 327.40 328.85 ...
56 %     330.71 332.68 334.68 336.91 339.25 341.53 344.03 346.46 348.93 ...
57 %     351.12 353.14 354.68 355.72 356.37 356.82 357.15 357.49 357.62 ...
58 %     357.85 357.96 358.08 358.19 358.19 358.27 358.27 358.34 358.39 ...
59 %     358.44 358.38 358.51 358.65 358.67 358.89 359.01 359.22 359.23 ...
60 %     359.44 359.64 359.74 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 ...
61 %     359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 ...
62 %     359.63] ;
63 % tps=0:60:3780;
64 % ti=3780;
65 % V_PAA=95.106*10^(-3);%L
66 % V_chaux=174.49*10^(-3);%L
67 % T_i=294.25;
68 % m_eau=0.00278;
69
70 %4) rapport X=3,7 V400
71 % T = [294.25 320.72 322.71 324.61 326.52 328.46 330.51 332.68 ...
72 %       335.07 ...
73 %       337.59 340.25 343.23 346.26 349.63 352.94 355.99 358.39 ...
74 %       359.79 ...
75 %       360.08 360.07 360.35 360.63 360.35 360.62 360.89 361.47 ...
76 %       361.53 ...
77 %       361.68 361.53 361.36 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 ...
78 %       361.38 ...
79 %       361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38];
80 % tps = 0:60:2580;
81 % ti=2580;
82 % V_PAA=124.81*10^(-3);%L
83 % V_chaux=227.29*10^(-3);%L
84 % T_i=294.25;
85 % m_eau=0;
86
87 Y = T';
88 t_f=ti;
89 %-----
90 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
91
92 %Masses molaires
93 MM_AA=60.052; %g/mol
94 MM_PAA=76.05; %g/mol

```

```

91 MM_H2O2=34.0147;           %g/mol
92 MM_H2SO4=98.079;          %g/mol
93 MM_H3PO4=97.994;          %g/mol
94 MM_chaux=74;               %g/mol
95 MM_H2O=18.01528;          %g/mol
96
97 %chaux
98 Ci_chaux=2.17/2;           %mol/L
99 rho_chaux=1.06;            %kg/L
100
101 %Peroxy
102 rho_PAA=1.13;              %kg/L
103 Ci_PAA=0.635;              %mol/L
104 Ci_H2O2=7.43;              %mol/L
105 Ci_AA=1.39;                %mol/L
106 Ci_H2SO4=0.088;            %mol/L
107 Ci_H3PO4=0.05089;          %mol/L
108 m_PAA=rho_PAA*V_PAA;       %g
109 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA*MM_PAA)-(Ci_AA*V_PAA*MM_AA)-...
110             (Ci_H2O2*V_PAA*MM_H2O2)-(Ci_H2SO4*V_PAA*MM_H2SO4)-...
111             (Ci_H3PO4*V_PAA*MM_H3PO4); %g
112 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA; %mol/L
113
114 %Systeme
115 m_verre=0.35;               %g
116 m_mag=0.03;                 %g
117 V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau;  %L
118
119 %-----
120 %DONNEES INITIALES DANS LA CUVE
121
122 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-((V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); ...
123             %g
124 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
125
126 CI=zeros(6,1);
127 CI(1)=0;                    %mol/L
128 CI(2)=CC_H2O;               %mol/L
129 CI(3)=0;                    %mol/L
130 CI(4)=0;                    %mol/L
131 CI(5)=0;                    %mol/L
132 CI(6)=T_i;                  %K
133 V_tot=V_chaux+m_eau;        %L
134
135 %-----
136 %DONNEES AJOUT
137 T_ajout=T_i;                %K
138 V_PAAadd=V_PAA;              %L
139 tps_ajout=30;                %s
140
141 %-----
142 %BOUCLES
143 Anew=0.1*10^(10);
144 Afnew=1*10^(12);
145 valeur = 110005;

```

```

146 minMatrix = 100000;
147
148 while minMatrix < valeur
149     valeur=minMatrix;
150     R=zeros(71:1);
151     for i=1:1:71
152         Ai=Ainew;
153         Af=Afnew;
154         b=[Ai:(Af-Ai)/70:Af];
155         A=b(i);
156         [t,sol]=ode45(@ODE_equation,[0:60:t_f],CI);
157         Temperature_sim=sol(:,6);
158         R(i,1)= sum (( Y - Temperature_sim).^2);
159     end
160 minMatrix = min(R(:));
161 [x,y]=find(R==minMatrix);
162 Aitera=b(x);
163 Ainew=b(x)-(Af-Ai)/70;
164 Afnew=b(x)+(Af-Ai)/70;
165 end
166 values.Soll=Ainew; %Valeur du facteur
167
168 %-----
169 %CALCUL RMS
170 size2=size(Temperature_sim);
171 k=size2(1,1);
172 for z=1:1:k
173     Rmatrix(z)= ((Y(z) - Temperature_sim(z)).^2);
174 end
175 Rmssquarre= mean(Rmatrix);
176 values.Rms=sqrt(Rmssquarre);
177 end

```

Fonction ODE_equation

```

1  %Cette fonction resout le systeme adiabatique d'equations
2  %differentielles du modele experimental.
3
4  function [diff] = ODE_equation(t,x)
5
6  global V_tot m_verre m_mag A Ci_PAA Ci_H2O2 Ci_AA Ci_H2O ...
7      T_ajout Ci_chaux d0 V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout
8
9  %-----
10 %DIFFERENTIEL
11 diff=zeros(6,1);
12 C_PAA=x(1);
13 C_H2O=x(2);
14 C_AA=x(3);
15 C_H2O2=x(4);
16 C_O2=x(5);
17 T=x(6);
18
19 %-----
20 %EVOLUTION PH

```

```

21 if t ≤ 2040 %s
22 pH1 = 2.69376*10^(-18)*(t^6) - 1.61615*10^(-14)*(t^5) + ...
23     3.55035*10^(-11)*(t^4) - 3.54106*10^(-8)*(t^3) + ...
24     1.76780*10^(-5)*(t^2) - 4.71512*10^(-3)*(t) + 9.17527;
25 else
26 pH1 = 2.00153*10^(-4)*(t) + 10.1613;
27 end
28 if pH1 > 12.3
29     pH1=12.3;
30 end
31
32 %-----
33 %DEBIT
34 if t ≤ tps_ajout
35     d0=V_PAAadd/tps_ajout; %L/s
36     Vtot=V_tot+d0*t; %L
37     C0chaux = (V_chaux*Ci_chaux)/Vtot; %mol/L
38 elseif t>tps_ajout
39     d0=0; %L/s
40     Vtot=V_tot+(V_PAAadd/tps_ajout*tps_ajout); %L
41     C0chaux = (V_chaux*Ci_chaux)/Vtot; %mol/L
42 end
43
44 %-----
45 %LOI DE VITESSE
46
47 %1)Vitesse cinetique
48 k1=2.32*10^(8); %s^(-2)
49 k2=1.19*10^(9); %s^(-2)
50 k3=9.21*10^(13); %s^(-2)
51 Ea1=-7588.68; %kJ/mol
52 Ea2=-5903.40; %kJ/mol
53 Ea3=-11338.7; %kJ/mol
54 C_H=10^(-pH1); %mol/L
55 C_OH=10^(-(14-pH1)); %mol/L
56 Ka=10^(-8.20); %/
57 R=8.314; %J/molK
58 j1=Ka/(Ka+C_H);
59 j2=C_H/(Ka+C_H);
60 j3=2*C_H/Ka;
61 j4=1+((C_H/Ka)^2);
62 j5=j3/j4;
63
64 %Decomposition PAA
65 r1_PAA=-k3*exp(Ea3/T)*j5*((C_PAA)^2)-(k1*exp(Ea1/T)*j1)+...
66     (k2*exp(Ea2/T)*j2))*C_OH*C_PAA; %mol/Ls
67 %Decomposition H2O2
68 r2_H2O2=(-1)*A*exp(-88847/(R*T))*(C_H2O2); %mol/Ls
69
70 %2)Vitesses nettes & vitesses relatives
71 r_PAA=r1_PAA; %mol/Ls
72 r_H2O=r1_PAA-r2_H2O2; %mol/Ls
73 r_AA=-r1_PAA; %mol/Ls
74 r_H2O2=-r1_PAA+r2_H2O2; %mol/Ls
75 r_O2=-r2_H2O2/2; %mol/Ls
76

```

```

77  %-----
78  %BILAN DE MATIERE
79  dC_PAAdt=r_PAA+(d0*(Ci_PAA-C_PAA)/Vtot);
80  dC_H2Odt=r_H2O+(d0*(Ci_H2O-C_H2O)/Vtot);
81  dC_AAdt=r_AA+(d0*(Ci_AA-C_AA)/Vtot);
82  dC_H2O2dt=r_H2O2+(d0*(Ci_H2O2-C_H2O2)/Vtot);
83  dC_O2dt=r_O2;
84
85  %-----
86  %STOECHIMETRIE
87  FA=d0*Ci_PAA;           %mol/s
88  FB=d0*Ci_H2O;          %mol/s
89  FC=d0*Ci_AA;           %mol/s
90  FD=d0*Ci_H2O2;         %mol/s
91
92  NA=C_PAA*Vtot;         %mol
93  NB=C_H2O*Vtot;         %mol
94  NC=C_AA*Vtot;          %mol
95  ND=C_H2O2*Vtot;        %mol
96  NE=C_O2*Vtot;          %mol
97  NI=C0chaux*Vtot;       %mol
98
99  %-----
100 %BILAN DE CHALEUR
101 ΔH=-80000;              %J/mol
102 ΔH2=13700;              %J/mol
103 ΔH_AA=-152.98;          %kJ/mol
104 ΔH_H3PO4=-313.64;       %kJ/mol
105 ΔH_H2SO4=-111.91;       %kJ/mol
106 Energie_2 = ΔH_AA*(FC+FA) + ΔH_H3PO4*d0*Ci_H3PO4 + ...
107     ΔH_H2SO4*d0*Ci_H2SO4; %kJ
108 CP4=89.33;              %J/mol  H2O2
109 CP3=169.7;              %J/mol  AA
110 CP2=1.5146*10^(-4)*T^2-0.093048*T+89.572; %J/mol  H2O
111 CP1=CP3;                %J/mol  PAA
112 CP5=29.4;               %J/mol  O2
113 CP6=87.84;              %J/mol  chaud
114 CP7=830;                %J/kg  verre
115 CP8=750;                %J/kg  ferrite
116
117 %Chaleur generee
118 Qdotg = r2_H2O2*ΔH*Vtot+r1_PAA*ΔH2*Vtot-(Energie_2*1000);
119 %Chaleur retiree
120 Qdotr= (FA*CP1+FB*CP2 + FC*CP3 + FD*CP4)*(T-T_ajout);
121
122 den=(NA*CP1 + NB*CP2 + NC*CP3 + ND*CP4 + NE*CP5 + ...
123 NI*CP6 + m_verre*CP7 + m_mag*CP8);
124
125 dTdt=(Qdotg-Qdotr)/den; %K/s
126
127 %-----
128 %RESOLUTION
129 diff(1)=dC_PAAdt;
130 diff(2)=dC_H2Odt;
131 diff(3)=dC_AAdt;
132 diff(4)=dC_H2O2dt;

```

```

133 diff(5)=dC_O2dt;
134 diff(6)=dTdt;
135 end

```

Fonction graphique

```

1  %Cette fonction calcule la valeur du facteur A en fonction du rapport
2  %de concentration X relatif a l experience etudiee.
3  %Elle resout le systeme d'equations dans ode45
4  %Elle trace le graphique des resultats numeriques et experimentaux
5  %Elle calcule rms
6
7  function [values] = graphique
8  clear all
9  close all
10
11  tic
12  global V_tot m_verre m_mag A Ci_PAA Ci_H2O Ci_H2O2 Ci_AA ...
13      T_ajout Ci_chaux V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout
14
15  %-----
16  %DONNEES EXPERIENCE (Choisir un des groupes de donnees)
17  %1) rapport X=5,6
18  T=[296.15 324.32 326.31 327.51 328.62 329.54 330.67 331.70 332.84 ...
19      333.90 335.17 336.24 337.43 338.63 339.94 341.16 342.50 344.05 ...
20      345.42 346.91 348.41 349.92 351.55 353.21 354.89 356.58 358.30 ...
21      360.03 361.79 363.48 364.97 366.68 368.02 369.36 370.41 371.37 ...
22      372.03 372.59 373.04 373.49 373.73 373.96 374.08 374.20 374.30 ...
23      374.40 374.40 374.56 374.72 374.78 374.93 375.08 375.31 375.45 ...
24      375.47 375.79 375.90 376.21 376.31 376.41 376.41 376.41 376.41 ...
25      376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 ...
26      376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41 376.41]; %K
27  tps = 0:60:4740; %s
28  ti=4740; %s
29  T_i=296.15; %K
30  V_PAA=(253.5-113.22)/1.13*10^(-3);
31  V_chaux=175.15/1.06*10^(-3);
32  m_eau=0;
33
34  %2) rapport X=2,5
35  % T=[295.95 315.00 318.59 321.15 323.63 327.13 328.86 331.80 334.78 ...
36  %     337.67 340.31 342.36 343.32 343.48 343.63 343.68 343.73 343.87 ...
37  %     343.91 344.06 344.08 344.12 344.24 344.37 344.39 344.51 344.63 ...
38  %     344.64 344.75 344.86 344.96 344.97 345.07 345.17 345.26 345.35 ...
39  %     345.45 345.44 345.52 345.61 345.69 345.77 345.84 345.92 345.69 ...
40  %     345.76 345.84 345.92 345.99 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 ...
41  %     346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 346.00 ...
42  %     346.00 346.00 346.00];
43  % tps = 0:60:3900;
44  % ti=3900;
45  % T_i=295.95;
46  % V_PAA=(253.06-113.49)/1.13*10^(-3);
47  % V_chaux= 393.44/1.06*10^(-3);
48  % m_eau=0;
49

```



```

50 %3) rapport X=3,7 V300
51 % T=[294.25 317.71 319.78 321.06 322.75 324.06 325.67 327.40 328.85 ...
52 %     330.71 332.68 334.68 336.91 339.25 341.53 344.03 346.46 348.93 ...
53 %     351.12 353.14 354.68 355.72 356.37 356.82 357.15 357.49 357.62 ...
54 %     357.85 357.96 358.08 358.19 358.19 358.27 358.27 358.34 358.39 ...
55 %     358.44 358.38 358.51 358.65 358.67 358.89 359.01 359.22 359.23 ...
56 %     359.44 359.64 359.74 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 ...
57 %     359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 359.63 ...
58 %     359.63] ;
59 % tps=0:60:3780;
60 % ti=3780;
61 % V_PAA=95.106*10^(-3);%L
62 % V_chaux=174.49*10^(-3);%L
63 % T_i=294.25;
64 % m_eau=0.00278;
65
66 %4) rapport X=3,7 V400
67 % T = [294.25 320.72 322.71 324.61 326.52 328.46 330.51 332.68 ...
68 %      335.07 ...
69 %      337.59 340.25 343.23 346.26 349.63 352.94 355.99 358.39 ...
70 %      359.79 ...
71 %      360.08 360.07 360.35 360.63 360.35 360.62 360.89 361.47 ...
72 %      361.53 ...
73 %      361.68 361.53 361.36 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 ...
74 %      361.38 ...
75 %      361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38 361.38];
76 % tps = 0:60:2580;
77 % ti=2580;
78 % V_PAA=124.81*10^(-3);%L
79 % V_chaux=227.29*10^(-3);%L
80 % T_i=294.25;
81 % m_eau=0;
82
83 Y = T';
84 t_f=ti;
85
86 %-----
87 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
88
89 %Masses molaires
90 MM_AA=60.052; %g/mol
91 MM_PAA=76.05; %g/mol
92 MM_H2O2=34.0147; %g/mol
93 MM_H2SO4=98.079; %g/mol
94 MM_H3PO4=97.994; %g/mol
95 MM_chaux=74; %g/mol
96 MM_H2O=18.01528; %g/mol
97
98 %chaux
99 Ci_chaux=2.17/2; %mol/L
100 rho_chaux=1.06; %kg/L
101
102 %Peroxy
103 rho_PAA=1.13; %kg/L
104 Ci_PAA=0.635; %mol/L
105 Ci_H2O2=7.43; %mol/L

```

```

102 Ci_AA=1.39; %mol/L
103 Ci_H2SO4=0.088; %mol/L
104 Ci_H3PO4=0.05089; %mol/L
105 m_PAA=rho_PAA*V_PAA; %g
106 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA*MM_PAA)-(Ci_AA*V_PAA*MM_AA)-...
107 (Ci_H2O2*V_PAA*MM_H2O2)-(Ci_H2SO4*V_PAA*MM_H2SO4)-...
108 (Ci_H3PO4*V_PAA*MM_H3PO4); %g
109 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA; %mol/L
110
111 %Systeme
112 m_verre=0.35; %g
113 m_mag=0.03; %g
114 V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau; %L
115
116 %-----
117 %CALCUL RAPPORT DE CONCENTRATION
118
119 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot;
120 C0_PAA=(Ci_PAA*V_PAA)/V_tot; %mol/L
121 C0_H2O2=(Ci_H2O2*V_PAA)/V_tot; %mol/L
122 X=(C0_PAA+C0_H2O2)/C0_chaux;
123 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
124
125 %-----
126 %DONNEES INITIALES DANS LA CUVE
127
128 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-(V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); ...
129 %g
129 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
130
131 CI=zeros(6,1);
132 CI(1)=0; %mol/L
133 CI(2)=CC_H2O; %mol/L
134 CI(3)=0; %mol/L
135 CI(4)=0; %mol/L
136 CI(5)=0; %mol/L
137 CI(6)=T_i; %K
138 V_tot=V_chaux+m_eau; %L
139
140 %-----
141 %DONNEES AJOUT
142 T_ajout=T_i; %K
143 V_PAAadd=V_PAA; %L
144 tps_ajout=30; %s
145
146 %-----
147 %RESOLUTION
148 [t,sol]=ode45(@ODE_equation,[0:60:t_f],CI);
149 Temperature_sim=sol(:,6); %K
150 C_PAA=sol(:,1); %mol/L
151 C_H2O=sol(:,2); %mol/L
152 C_AA=sol(:,3); %mol/L
153 C_H2O2=sol(:,4); %mol/L
154 C_O2=sol(:,5); %mol/L
155
156 %Calcul volume d'oxygene

```

```

157 V_tot=V_chaux+m_eau+V_PAA;          %L
158 VO2=(C_O2(:,1).*V_tot).*22.414; %L
159
160 %-----
161 %CALCUL RMS & DIFFERENCE ENTRE LES T MAX
162 values.R= sum (( Y - Temperature_sim).^2) ;
163 maxMatrixsim = max(Temperature_sim(:));
164 maxMatrix = max(T(:));
165 values.ΔT=maxMatrixsim-maxMatrix;
166
167 size2=size(Temperature_sim);
168 k=size2(1,1);
169 for z=1:1:k
170 Rmatrix(z)= ((Y(z) - Temperature_sim(z)).^2);
171 end
172 Rmssquarre= mean(Rmatrix);          %K^2
173 values.Rms=sqrt(Rmssquarre);        %K
174
175 %-----
176 %GRAPHIQUE
177 fig = figure();
178 set(fig,'color','white')
179 plot(tps, Temperature_sim, 'Color', [0.24, 0.64, 0.88], 'Linewidth', 1.8);
180 hold on
181 plot(tps, T, 'o', 'MarkerFaceColor', [1, 0.52, 0.8])
182 hold off
183 legend('model', 'experience')
184 grid on
185 hold on
186 set(gca, 'FontName', 'Arial')
187 set(gca, 'FontSize', 16)
188 xlabel('Temps [s]')
189 ylabel('Temp{e}rature [K]')
190
191 dim = [.7 .3 .1 .1];
192 str = 'rms = ...';
193 annotation('textbox',dim,'String',str,'FontSize',16,'FitBoxToText','on');
194
195
196 toc
197 end

```

Fonction *Ajout_en_2_fois*

```

1  %Cette fonction simule l'ajout en 2 fois des reactifs.
2  %Elle calcule la valeur du facteur A a chaque ajout en fonction
3  %du rapport de concentration X.
4  %Elle resout le systeme d'equations dans ode45 a chaque ajout
5  %Elle trace le graphique des resultats numeriques et experimentaux
6
7  function [values] = Ajout_en_2_fois
8  global V_tot m_verre m_mag A Ci_PAA Ci_H2O Ci_H2O2 Ci_AA ...
9      T_ajout V_chaux Ci_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout
10
11  %-----

```

```

12 %DONNEES EXPERIMENTALES
13 RX=[295.95 316.19 318.45 320.42 322.41 324.32 326.13 327.97 329.41 ...
14      330.56 331.42 331.78 335.77 340.11 343.19 346.31 349.47 352.76 ...
15      355.91 358.70 360.81 362.03 362.35 362.45 362.65 362.54 362.62 ...
16      362.38 362.74 362.50 362.63 362.87 362.69 362.81 363.02 362.92 ...
17      362.92 362.80 362.98 362.95 ];
18 experience=RX';
19 expt=0:60:2340;
20
21 T_i=22.1+273.15; %K
22 V_PAA1=(91.67-21.26)/1.13*10^(-3); %L
23 V_PAA2=(91.65-21.26)/1.13*10^(-3); %L
24 V_chaux=(240.61/1.06)*10^(-3); %L
25 m_eau=0;
26
27 V_tot1=V_chaux+V_PAA1+m_eau; %L
28 V_tot2=V_chaux+V_PAA1+V_PAA2+m_eau; %L
29
30 %-----
31 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
32
33 %Masses molaires
34 MM_AA=60.052; %g/mol
35 MM_PAA=76.05; %g/mol
36 MM_H2O2=34.0147; %g/mol
37 MM_H2SO4=98.079; %g/mol
38 MM_H3PO4=97.994; %g/mol
39 MM_chaux=74; %g/mol
40 MM_H2O=18.01528; %g/mol
41
42 %chaux
43 Ci_chaux=2.37/2; %mol/L
44 rho_chaux=1.06; %kg/L
45
46 %Peroxy
47 rho_PAA=1.13; %kg/L
48 Ci_PAA=0.635; %mol/L
49 Ci_H2O2=7.43; %mol/L
50 Ci_AA=1.39; %mol/L
51 Ci_H2SO4=0.088; %mol/L
52 Ci_H3PO4=0.05089; %mol/L
53
54 %Systeme
55 m_verre=0.35; %g
56 m_mag=0.03; %g
57
58 %-----
59 %I. RESOLUTION PREMIER VOLUME
60
61 %Calcul rapport de concentration
62 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot1; %mol/L
63 C0_PAA_1=(Ci_PAA*V_PAA1)/V_tot1; %mol/L
64 C0_H2O2_1=(Ci_H2O2*V_PAA1)/V_tot1; %mol/L
65 X=(C0_PAA_1+C0_H2O2_1)/C0_chaux;
66 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
67

```

```

68 %Donnees initiales dans la cuve
69 m_PAA=rho_PAA*V_PAA1; %g
70 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA1*MM_PAA)-...
71 (Ci_AA*V_PAA1*MM_AA)-(Ci_H2O2*V_PAA1*MM_H2O2)-...
72 (Ci_H2SO4*V_PAA1*MM_H2SO4)-(Ci_H3PO4*V_PAA1*MM_H3PO4); %g
73 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA1; %mol/L
74 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-((V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); ...
75 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
76
77 CI=zeros(6,1);
78 CI(1)=0; %mol/L
79 CI(2)=CC_H2O; %mol/L
80 CI(3)=0; %mol/L
81 CI(4)=0; %mol/L
82 CI(5)=0; %mol/L
83 CI(6)=T_i; %K
84 V_tot=V_chaux+m_eau; %L
85
86 %Donnees ajout
87 V_PAAadd=V_PAA1; %L
88 tps_ajout=30; %s
89 T_ajout=22.1+273.15; %K
90
91 t_f=660; %s
92 [t1,sol]=ode45(@ODE_equation,[0 :1: t_f],CI);
93
94 %Solution
95 C_PAA_1=sol(:,1); %mol/L
96 C_H2O_1=sol(:,2); %mol/L
97 C_AA_1=sol(:,3); %mol/L
98 C_H2O2_1=sol(:,4); %mol/L
99 C_O2_1=sol(:,5); %mol/L
100 values.T1=sol(:,6); %K
101
102 %-----
103 %II. RESOLUTION DEUXIEME VOLUME
104 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot2; %mol/L
105 C0_PAA=((Ci_PAA*V_PAA2))/V_tot2; %mol/L
106 C0_H2O2=((Ci_H2O2*V_PAA2))/V_tot2; %mol/L
107 peroxyde=(C0_PAA_1+C0_H2O2_1)*V_tot1 + (C0_PAA+C0_H2O2)*V_tot2;
108 X=(peroxyde/V_tot2)/C0_chaux;
109 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
110
111 %Donnees initiales dans la cuve
112 m_PAA2=rho_PAA*V_PAA2;
113
114 CI=zeros(6,1);
115 CI(1)=sol(end,1); %mol/L
116 CI(2)=sol(end,2); %mol/L
117 CI(3)=sol(end,3); %mol/L
118 CI(4)=sol(end,4); %mol/L
119 CI(5)=sol(end,5); %mol/L
120 CI(6)=sol(end,6); %K
121 V_tot=V_tot1; %L
122

```

```

123
124 %Donnees ajout
125 V_PAAadd=V_PAA2; %L
126 tps_ajout=30; %s
127 T_ajout=22.1+273.15; %K
128
129 t_f=2000; %s
130 [t2,sol2]=ode45(@ODE_equation,[0 t_f],CI);
131
132 %Solution
133 C_PAA_2=sol2(:,1); %mol/L
134 C_H2O_2=sol2(:,2); %mol/L
135 C_AA_2=sol2(:,3); %mol/L
136 C_H2O2_2=sol2(:,4); %mol/L
137 C_O2_2=sol2(:,5); %mol/L
138 values.T2=sol2(:,6); %mol/L
139
140 %-----
141 %RESULTATS
142 size1=size(C_PAA_1);
143 i=size1(1,1);
144
145 size2=size(C_PAA_2);
146 j=size2(1,1);
147
148 k=i+j;
149
150 C_PAA=zeros(k,1);
151 C_H2O=zeros(k,1);
152 C_AA=zeros(k,1);
153 C_H2O2=zeros(k,1);
154 C_O2=zeros(k,1);
155 Tright=zeros(k,1);
156 t=zeros(k,1);
157
158 for a=1:1:i
159     C_PAA(a,1)=C_PAA_1(a,1);
160     C_H2O(a,1)=C_H2O_1(a,1);
161     C_AA(a,1)=C_AA_1(a,1);
162     C_H2O2(a,1)=C_H2O2_1(a,1);
163     C_O2(a,1)=C_O2_1(a,1);
164     Tright(a,1)=values.T1(a,1);
165     t(a,1)=t1(a,1);
166 end
167
168 for b=i+1:1:k
169     C_PAA(b,1)=C_PAA_2(b-i,1);
170     C_H2O(b,1)=C_H2O_2(b-i,1);
171     C_AA(b,1)=C_AA_2(b-i,1);
172     C_H2O2(b,1)=C_H2O2_2(b-i,1);
173     C_O2(b,1)=C_O2_2(b-i,1);
174     Tright(b,1)=values.T2(b-i,1);
175     t(b,1)=t1(i,1)+t2(b-i,1);
176 end
177
178 %-----

```

```

179 %GRAPHIQUE
180 plot(t,Tright,'LineWidth',1.8,'Color',[0.24, 0.64, 0.88]);
181 hold on
182 plot(expt,experience,'o','MarkerFaceColor',[1, 0.52, 0.8]);
183 hold off
184 legend('model','experience');
185 grid on
186 set(gca,'FontName','Arial')
187 set(gca,'FontSize',16)
188 xlabel('Temps [s]')
189 ylabel('Temperature [K]')
190 end

```

Fonction Ajout_en_3_fois

```

1 %Cette fonction simule l'ajout en 3 fois des reactifs.
2 %Elle calcule la valeur du facteur A a chaque ajout en fonction
3 %du rapport de concentration X.
4 %Elle resout le systeme d'equations dans ode45 a chaque ajout
5 %Elle trace le graphique des resultats numeriques et experimentaux
6
7 function [values] = Ajout_en_3_fois
8 clear all
9 close all
10 global V_tot m_verre m_mag A Ci_PAA Ci_H2O Ci_H2O2 Ci_AA ...
11     T_ajout V_chaux Ci_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout
12
13 %-----
14 %DONNEES EXPERIMENTALES
15 RX=[295.05 309.00 312.57 314.01 315.15 315.99 316.73 317.39 317.84 ...
16     318.09 318.34 318.40 324.80 326.81 328.74 330.59 332.56 334.44 ...
17     336.24 337.97 339.50 340.85 341.80 342.36 342.62 347.33 350.28 ...
18     353.07 355.69 357.94 359.81 360.99 361.68 361.65 361.68 361.68 ...
19     361.68 361.68 361.68 361.68 361.68 361.68 ];
20 experience=RX';
21 expt=0:60:2460;
22
23
24 T_i=21.9+273.15; %K
25 V_PAA1=(68.66-21.37)/1.13*10^(-3); %L
26 V_PAA2=(68.07-21.29)/1.13*10^(-3); %L
27 V_PAA3=(58.46-11.4)/1.13*10^(-3); %L
28 V_chaux=(240/1.06)*10^(-3); %L
29 m_eau=0;
30
31 V_tot1=V_chaux+V_PAA1+m_eau; %L
32 V_tot2=V_chaux+V_PAA1+V_PAA2+m_eau; %L
33 V_tot3=V_chaux+V_PAA1+V_PAA2+V_PAA3+m_eau; %L
34
35 %-----
36 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
37
38 %Masses molaires
39 MM_AA=60.052; %g/mol
40 MM_PAA=76.05; %g/mol

```

```

41 MM_H2O2=34.0147; %g/mol
42 MM_H2SO4=98.079; %g/mol
43 MM_H3PO4=97.994; %g/mol
44 MM_chaux=74; %g/mol
45 MM_H2O=18.01528; %g/mol
46
47 %chaux
48 Ci_chaux=2.37/2; %mol/L
49 rho_chaux=1.06; %kg/L
50
51 %Peroxy
52 rho_PAA=1.13; %kg/L
53 Ci_PAA=0.635; %mol/L
54 Ci_H2O2=7.43; %mol/L
55 Ci_AA=1.39; %mol/L
56 Ci_H2SO4=0.088; %mol/L
57 Ci_H3PO4=0.05089; %mol/L
58
59 %Systeme
60 m_verre=0.35; %g
61 m_mag=0.03; %g
62
63 %-----
64 %I. RESOLUTION PREMIER VOLUME
65
66 %Calcul rapport de concentration
67 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot1; %mol/L
68 C0_PAA_1=(Ci_PAA*V_PAA1)/V_tot1; %mol/L
69 C0_H2O2_1=(Ci_H2O2*V_PAA1)/V_tot1; %mol/L
70 X=(C0_PAA_1+C0_H2O2_1)/C0_chaux;
71 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
72
73 %Donnees initiales dans la cuve
74 m_PAA=rho_PAA*V_PAA1; %g
75 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA1*MM_PAA)-...
76 (Ci_AA*V_PAA1*MM_AA)-(Ci_H2O2*V_PAA1*MM_H2O2)-...
77 (Ci_H2SO4*V_PAA1*MM_H2SO4)-(Ci_H3PO4*V_PAA1*MM_H3PO4); %g
78 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA1; %mol/L
79 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-((V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); ...
80 %g
81 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
82
83 CI=zeros(6,1);
84 CI(1)=0; %mol/L
85 CI(2)=CC_H2O; %mol/L
86 CI(3)=0; %mol/L
87 CI(4)=0; %mol/L
88 CI(5)=0; %mol/L
89 CI(6)=T_i; %K
90 V_tot=V_chaux+m_eau; %L
91
92 %Donnees ajout
93 V_PAAadd=V_PAA1; %L
94 tps_ajout=30; %s
95 T_ajout=21.9+273.15; %K

```



```

96 t_f=660; %s
97 [t1,sol]=ode45(@ODE_equation,[0 t_f],CI);
98
99 %Solution
100 C_PAA_1=sol(:,1); %mol/L
101 C_H2O_1=sol(:,2); %mol/L
102 C_AA_1=sol(:,3); %mol/L
103 C_H2O2_1=sol(:,4); %mol/L
104 C_O2_1=sol(:,5); %mol/L
105 values.T1=sol(:,6); %K
106
107 %-----
108 %II. RESOLUTION DEUXIEME VOLUME
109
110 %Calcul rapport de concentration
111 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot2; %mol/L
112 C0_PAA_2=((Ci_PAA*V_PAA2))/V_tot2; %mol/L
113 C0_H2O2_2=((Ci_H2O2*V_PAA2))/V_tot2; %mol/L
114 peroxyde=(C0_PAA_1+C0_H2O2_1)*V_tot1 + (C0_PAA_2+C0_H2O2_2)*V_tot2;
115 X=(peroxyde/V_tot2)/C0_chaux;
116 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
117
118 %Donnees initiales dans la cuve
119 m_PAA2=rho_PAA*V_PAA2;
120
121 CI=zeros(6,1);
122 CI(1)=sol(end,1); %mol/L
123 CI(2)=sol(end,2); %mol/L
124 CI(3)=sol(end,3); %mol/L
125 CI(4)=sol(end,4); %mol/L
126 CI(5)=sol(end,5); %mol/L
127 CI(6)=sol(end,6); %K
128 V_tot=V_chaux+V_PAA1+m_eau; %L
129
130 %Donnees ajout
131 V_PAAadd=V_PAA2; %L
132 tps_ajout=30; %s
133 T_ajout=21.9+273.15; %K
134
135 t_f=780; %s
136 [t2,sol2]=ode45(@ODE_equation,[0 t_f],CI);
137
138 %Solution
139 C_PAA_2=sol2(:,1); %mol/L
140 C_H2O_2=sol2(:,2); %mol/L
141 C_AA_2=sol2(:,3); %mol/L
142 C_H2O2_2=sol2(:,4); %mol/L
143 C_O2_2=sol2(:,5); %mol/L
144 values.T2=sol2(:,6); %K
145
146 %-----
147 %III. RESOLUTION TROISIEME VOLUME
148
149 %Calcul rapport de concentration
150 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot3; %mol/L
151 C0_PAA_3=((Ci_PAA*V_PAA3)+sol(end,1)*V_PAA2)/V_tot3; %mol/L

```

```

152 C0_H2O2_3=((Ci_H2O2*V_PAA3)+sol(end,4)*V_PAA2)/V_tot3; %mol/L
153 peroxyde=(C0_PAA_1+C0_H2O2_1)*V_tot1 + (C0_PAA_2+C0_H2O2_2)*V_tot2 ...
154 + (C0_PAA_3+C0_H2O2_3)*V_tot3;
155 X=(peroxyde/V_tot3)/C0_chaux;
156 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
157
158 %Donnees initiales dans la cuve
159 m_PAA3=rho_PAA*V_PAA3;
160
161 CI=zeros(6,1);
162 CI(1)=sol2(end,1); %mol/L
163 CI(2)=sol2(end,2); %mol/L
164 CI(3)=sol2(end,3); %mol/L
165 CI(4)=sol2(end,4); %mol/L
166 CI(5)=sol2(end,5); %mol/L
167 CI(6)=sol2(end,6); %K
168 V_tot=V_chaux+V_PAA1+V_PAA2+m_eau; %L
169
170 %Donnees ajout
171 V_PAAadd=V_PAA3; %L
172 tps_ajout=30; %s
173 T_ajout=21.9+273.15; %K
174
175 t_f=2460-780-660; %s
176 [t3,sol3]=ode45(@ODE_equation,[0 t_f],CI);
177
178 %Solution
179 C_PAA_3=sol3(:,1); %mol/L
180 C_H2O_3=sol3(:,2); %mol/L
181 C_AA_3=sol3(:,3); %mol/L
182 C_H2O2_3=sol3(:,4); %mol/L
183 C_O2_3=sol3(:,5); %mol/L
184 values.T3=sol3(:,6); %K
185
186 %-----
187 %RESULTATS
188 size1=size(C_PAA_1);
189 i=size1(1,1);
190
191 size2=size(C_PAA_2);
192 j=size2(1,1);
193
194 size3=size(C_PAA_3);
195 l=size3(1,1);
196
197 k=i+j+l;
198
199 C_PAA=zeros(k,1);
200 C_H2O=zeros(k,1);
201 C_AA=zeros(k,1);
202 C_H2O2=zeros(k,1);
203 C_O2=zeros(k,1);
204 Tright=zeros(k,1);
205 t=zeros(k,1);
206
207

```

```

208 for a=1:1:i
209     C_PAA(a,1)=C_PAA_1(a,1);
210     C_H2O(a,1)=C_H2O_1(a,1);
211     C_AA(a,1)=C_AA_1(a,1);
212     C_H2O2(a,1)=C_H2O2_1(a,1);
213     C_O2(a,1)=C_O2_1(a,1);
214     Tright(a,1)=values.T1(a,1);
215     t(a,1)=t1(a,1);
216 end
217
218 for b=i+1:1:j+i
219     C_PAA(b,1)=C_PAA_2(b-i,1);
220     C_H2O(b,1)=C_H2O_2(b-i,1);
221     C_AA(b,1)=C_AA_2(b-i,1);
222     C_H2O2(b,1)=C_H2O2_2(b-i,1);
223     C_O2(b,1)=C_O2_2(b-i,1);
224     Tright(b,1)=values.T2(b-i,1);
225     t(b,1)=t1(i,1)+t2(b-i,1);
226 end
227
228 for c=j+i+1:1:k
229     C_PAA(c,1)=C_PAA_3(c-i-j,1);
230     C_H2O(c,1)=C_H2O_3(c-i-j,1);
231     C_AA(c,1)=C_AA_3(c-i-j,1);
232     C_H2O2(c,1)=C_H2O2_3(c-i-j,1);
233     C_O2(c,1)=C_O2_3(c-i-j,1);
234     Tright(c,1)=values.T3(c-i-j,1);
235     t(c,1)=t1(i,1)+t2(j,1)+t3(c-i-j,1);
236 end
237
238 %-----
239 %DIFFERENCE ENTRE LES T MAX
240 values.T=Tright(:,1);
241 maxMatrixsim = max(Tright(:));
242 maxMatrix = max(RX(:));
243 values. $\Delta$ T=maxMatrixsim-maxMatrix;
244
245 %-----
246 %GRAPHIQUE
247 plot(t,Tright,'LineWidth',1.8,'Color',[0.24, 0.64, 0.88]);
248 hold on
249 plot(expt,experience,'o','MarkerFaceColor',[1, 0.52, 0.8]);
250 hold off
251 legend('model','experience');
252 grid on
253 set(gca,'FontName','Arial')
254 set(gca,'FontSize',16)
255 xlabel('Temps [s]')
256 ylabel('Temperature [K]')
257
258 end

```

Fonction *heat_exchange*

```

1 %Cette fonction resout le systeme d'equations dans ode45 du modele

```

```

2 %de la cuve pilote
3 %Trois systemes sont consideres:
4 %1) systeme adiabatique
5 %2) systeme par refroidissement de l'air
6 %3) systeme par refroidissement de l'eau
7 %Les systemes sont compares graphiquement
8 function [values] = heat_exchange
9 clear all
10 close all
11
12 tic
13 global V_tot A Ci_PAA Ci_H2O2 Ci_AA Ci_H2O T_ajout T_out L u e...
14         Ci_chaux V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout c...
15         v Di Li viscosity rho conductivity Cp T_eau T_air
16
17 %-----
18 %DIMENSION CUVE
19 Ri=sqrt(1/pi);           %m
20 Di=Ri*2;                 %m
21 Li=1;                    %m
22 e=0.005;                 %m
23 c=0.03;                  %m
24
25 %-----
26 %DONNEES EXPERIENCE
27 V_PAA=190;               %L
28 V_chaux=560;             %L
29 L=(V_PAA+V_chaux)/(1000*pi*Ri^2); %hauteur du liquide ds cuve[m]
30 T_i=295;                 %K
31 m_eau=0;
32
33 ti=2000;
34 t_f=ti;
35
36 %-----
37 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
38
39 %Masses molaires
40 MM_AA=60.052;            %g/mol
41 MM_PAA=76.05;            %g/mol
42 MM_H2O2=34.0147;         %g/mol
43 MM_H2SO4=98.079;         %g/mol
44 MM_H3PO4=97.994;         %g/mol
45 MM_chaux=74;             %g/mol
46 MM_H2O=18.01528;         %g/mol
47
48 %chaux
49 Ci_chaux=2.2/2;          %mol/L
50 rho_chaux=1.06;          %kg/L
51
52 %Peroxy
53 rho_PAA=1.13;            %kg/L
54 Ci_PAA=0.635;            %mol/L
55 Ci_H2O2=7.43;            %mol/L
56 Ci_AA=1.39;              %mol/L
57 Ci_H2SO4=0.088;          %mol/L

```

```

58 Ci_H3PO4=0.05089; %mol/L
59 m_PAA=rho_PAA*V_PAA; %g
60 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA*MM_PAA)-(Ci_AA*V_PAA*MM_AA)-...
61 (Ci_H2O2*V_PAA*MM_H2O2)-(Ci_H2SO4*V_PAA*MM_H2SO4)-...
62 (Ci_H3PO4*V_PAA*MM_H3PO4); %g
63 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA; %mol/L
64 V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau; %L
65
66 %-----
67 %CALCUL RAPPORT DE CONCENTRATION
68
69 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot; %mol/L
70 C0_PAA=(Ci_PAA*V_PAA)/V_tot; %mol/L
71 C0_H2O2=(Ci_H2O2*V_PAA)/V_tot; %mol/L
72 X=(C0_PAA+C0_H2O2)/C0_chaux
73 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
74
75 %-----
76 %DONNEES INITIALES DANS LA CUVE
77 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-((V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); %g
78 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
79
80 CI=zeros(6,1);
81 CI(1)=0; %mol/L
82 CI(2)=CC_H2O; %mol/L
83 CI(3)=0; %mol/L
84 CI(4)=0; %mol/L
85 CI(5)=0; %mol/L
86 CI(6)=T_i; %K
87 V_tot=V_chaux+m_eau; %L
88
89 %-----
90 %DONNEES AJOUT
91 T_ajout=T_i; %K
92 V_PAAadd=V_PAA; %L
93 tps_ajout=30; %s
94
95 %-----
96 %I.SYSTEME ADIABATIQUE
97
98 %Donnees air
99 T_air=0+273.15; %K
100 T_out=T_air; %K
101 v=0; %m/s
102 viscosity=-7.1838*10^(-14)*(T_air^3) + 1.7717*10^(-10)*(T_air^2) + ...
103 7.9373*10^(-9)*(T_air) - 5.0038*10^(-7); %m^2/s
104 rho=-1.3835*10^(-12)*(T_air^5) + 2.4409*10^(-9)*(T_air^4) - ...
105 1.7081*10^(-6)*(T_air^3) + 6.0194*10^(-4)*(T_air^2) - ...
106 1.1155*10^(-1)*(T_air) + 10.167; %kg/m^3
107 conductivity=-3.094372*10^(-8)*(T_air^2) + 9.691290*10^(-5)*T_air ...
108 - 3.542857*10^(-5); %W/mK
109 Cp=-7.5897*10^(-11)*(T_air^5) + 1.1981*10^(-7)*(T_air^4) - ...
110 7.3494*10^(-5)*(T_air^3) + 2.2234*10^(-2)*(T_air^2) - ...
111 3.3391*(T_air) + 1.2058*10^(3); %J/gK
112
113 %Donnees eau

```

```

114 T_eau=10+273.15;      %K
115 u=0;                  %m/s
116
117 %resolution
118 [t,sol]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
119 Temperature_sim=sol(:,6);
120 values.maxMatrixsim = max(Temperature_sim(:));
121
122 %-----
123 %II. SYSTEME AVEC CONVECTION DE L AIR
124
125 %Donnees air
126 v=(30000/60)/60;      %m/s
127 %resolution
128 CI=zeros(6,1);
129 CI(1)=0;
130 CI(2)=CC_H2O;
131 CI(3)=0;
132 CI(4)=0;
133 CI(5)=0;
134 CI(6)=T_i;
135 [t1,sol1]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
136 Temperature_sim1=sol1(:,6);
137 values.maxMatrixsim1 = max(Temperature_sim1(:));
138
139 %-----
140 %III.SYSTEME AVEC CONVECTION DE L EAU
141
142 %Donnees air
143 v=0;                  %m/s
144 %Donnees eau
145 u=0.06;              %m/s
146 %resolution
147 CI=zeros(6,1);
148 CI(1)=0;
149 CI(2)=CC_H2O;
150 CI(3)=0;
151 CI(4)=0;
152 CI(5)=0;
153 CI(6)=T_i;
154 [t2,sol2]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
155 Temperature_sim2=sol2(:,6);
156 values.maxMatrixsim2 = max(Temperature_sim2(:));
157
158 %-----
159 %GRAPHIQUE
160 fig = figure();
161 set(fig,'color','white')
162 set(gca,'XTick',[1 60 2000])
163 plot((t./60),Temperature_sim,'LineWidth',3,'Color',[0.38, 0.86, 0.57])
164 hold on
165 plot((t1./60),Temperature_sim1,'LineWidth',3, 'Color',[1, 0.52, 0.8]);
166 plot((t2./60),Temperature_sim2,'LineWidth',3, 'Color',[0.24, 0.64, ...
    0.88]);
167 hold off
168 legend('sans convection', 'convection air', 'convection eau');

```

```

169 set(gca, 'FontName', 'Arial')
170 set(gca, 'FontSize', 16)
171 xlabel('Temps [min]')
172 ylabel('Temperature [K]')
173 grid on
174 toc
175 end

```

Fonction *ODE_modele_pilote*

```

1  %Cette fonction resout le systeme d'equations
2  %differentielles du modele de la cuve
3  function [diff] = ODE_modele_pilote(t,x)
4
5  global V_tot A Ci_PAA pH1 Ci_H2O2 Ci_AA Ci_H2O T_ajout T_out L u e...
6         Ci_chaux V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout c...
7         v Di Li viscosity rho conductivity Cp T_eau T_air
8  %-----
9  %DIFFERENTIEL
10 diff=zeros(6,1);
11 C_PAA=x(1);
12 C_H2O=x(2);
13 C_AA=x(3);
14 C_H2O2=x(4);
15 C_O2=x(5);
16 T=x(6);
17
18 %-----
19 %EVOLUTION PH
20 if t ≤ 2040 %s
21 pH1 = 2.69376*10^(-18)*(t^6) - 1.61615*10^(-14)*(t^5) + ...
22       3.55035*10^(-11)*(t^4) - 3.54106*10^(-8)*(t^3) + ...
23       1.76780*10^(-5)*(t^2) - 4.71512*10^(-3)*(t) + 9.17527;
24 else
25 pH1 = 2.00153*10^(-4)*(t) + 10.1613;
26 end
27 if pH1 > 12.3
28     pH1=12.3;
29 end
30
31 %-----
32 %DEBIT
33 if t≤ tps_ajout
34     d0=V_PAAadd/tps_ajout; %L/s
35     Vtot=V_tot+d0*t; %L
36     C0chaux = (V_chaux*Ci_chaux)/Vtot; %mol/L
37 elseif t>tps_ajout
38     d0=0; %L/s
39     Vtot=V_tot+(V_PAAadd/tps_ajout*tps_ajout); %L
40     C0chaux = (V_chaux*Ci_chaux)/Vtot; %mol/L
41 end
42
43 %-----
44 %LOI DE VITESSE
45

```

```

46 %1)Vitesse cinetique
47 k1=2.32*10^(8);           %s^(-2)
48 k2=1.19*10^(9);           %s^(-2)
49 k3=9.21*10^(13);          %s^(-2)
50 Ea1=-7588.68;              %kJ/mol
51 Ea2=-5903.40;              %kJ/mol
52 Ea3=-11338.7;              %kJ/mol
53 C_H=10^(-pH1);             %mol/L
54 C_OH=10^(-(14-pH1));        %mol/L
55 Ka=10^(-8.20);              %/
56 R=8.314;                    %J/molK
57 j1=Ka/(Ka+C_H);
58 j2=C_H/(Ka+C_H);
59 j3=2*C_H/Ka;
60 j4=1+((C_H/Ka)^2);
61 j5=j3/j4;
62
63 %Decomposition PAA
64 r1_PAA=-k3*exp(Ea3/T)*j5*((C_PAA)^2)-((k1*exp(Ea1/T)*j1)+...
65      (k2*exp(Ea2/T)*j2))*C_OH*C_PAA;           %mol/Ls
66 %Decomposition H2O2
67 r2_H2O2=(-1)*A*exp(-88847/(R*T))*(C_H2O2);    %mol/Ls
68
69 %2)Vitesses nettes & vitesses relatives
70 r_PAA=r1_PAA;           %mol/Ls
71 r_H2O=r1_PAA-r2_H2O2;   %mol/Ls
72 r_AA=-r1_PAA;           %mol/Ls
73 r_H2O2=-r1_PAA+r2_H2O2; %mol/Ls
74 r_O2=-r2_H2O2/2;        %mol/Ls
75
76 %-----
77 %BILAN DE MATIERE
78 dC_PAAdt=r_PAA+(d0*(Ci_PAA-C_PAA)/Vtot);
79 dC_H2Odt=r_H2O+(d0*(Ci_H2O-C_H2O)/Vtot);
80 dC_AAdt=r_AA+(d0*(Ci_AA-C_AA)/Vtot);
81 dC_H2O2dt=r_H2O2+(d0*(Ci_H2O2-C_H2O2)/Vtot);
82 dC_O2dt=r_O2;
83
84 %-----
85 %STOECHIMETRIE
86 FA=d0*Ci_PAA;           %mol/s
87 FB=d0*Ci_H2O;           %mol/s
88 FC=d0*Ci_AA;            %mol/s
89 FD=d0*Ci_H2O2;          %mol/s
90
91 NA=C_PAA*Vtot;           %mol
92 NB=C_H2O*Vtot;           %mol
93 NC=C_AA*Vtot;            %mol
94 ND=C_H2O2*Vtot;          %mol
95 NE=C_O2*Vtot;            %mol
96 NI=C0chaux*Vtot;         %mol
97
98 %-----
99 %BILAN DE CHALEUR
100 ΔH=-80000;               %J/mol
101 ΔH2=13700;               %J/mol

```



```

102 ΔH_AA=-152.98; %kJ/mol
103 ΔH_H3PO4=-313.64; %kJ/mol
104 ΔH_H2SO4=-111.91; %kJ/mol
105 Energie_2 = ΔH_AA*(FC+FA) + ΔH_H3PO4*d0*Ci_H3PO4 + ...
106 ΔH_H2SO4*d0*Ci_H2SO4; %kJ
107 CP4=89.33; %J/mol H2O2
108 CP3=169.7; %J/mol AA
109 CP2=1.5146*10^(-4)*T^2-0.093048*T+89.572; %J/mol H2O
110 CP1=CP3; %J/mol PAA
111 CP5=29.4; %J/mol O2
112 CP6=87.84; %J/mol chaud
113
114 %Chaleur generee
115 Qdotg = r2_H2O2*ΔH*Vtot+r1_PAA*ΔH2*Vtot-(Energie_2*1000);
116
117 %Chaleur retiree
118 k_steel=1.5000*10^(-2)*(T) + 9.25;
119
120 %A. CONVECTION AIR
121 if v > 0
122 Pr=(viscosity*Cp*rho)/(conductivity);
123 Re=v*(Di+2*e)/viscosity;
124 z=Re*Pr;
125 a1=0.62*Re^(1/2)*Pr^(1/3);
126 a2=(1+(0.4/Pr)^(2/3))^(1/4);
127 a12=a1/a2;
128 a3=(1+(Re/282000)^(5/8))^(4/5);
129 Nu=0.3+(a12*a3);
130 h=Nu*conductivity/(Di+2*e);
131 denconv=(1/(pi*L*(Di+2*e)*h))+(log((Di+2*e)/Di)/(2*pi*k_steel*L));
132 U=2*pi*L;
133 Qconv=(T_air-T)/denconv;
134 Qdotr1=(FA*CP1+FB*CP2 + FC*CP3 + FD*CP4)*(T-T_ajout)-Qconv;
135 else
136 dencond=(log((Di+2*e)/Di)/(2*pi*k_steel*L));
137 Qcond=(T_out-T)/dencond;
138 Qdotr1=(FA*CP1+FB*CP2+FC*CP3+FD*CP4)*(T-T_ajout);%-Qcond
139 end
140
141 %2. CONVECTION EAU
142 T_out_water=40+273.15;
143 Do=Di+2*e+2*c;
144 Dh=Do-(Di+2*e);
145 if u > 0
146 q1=120;
147 q2=100;
148 while ((abs(q1-q2))/(abs((q1+q2)/2))*100) > 1
149 %eau
150 T_average=(T_out_water+T_eau)/2;
151 viscosity_water= 2.8027528*10^(-14)*(T_average^4) - ...
152 3.8571964*10^(-11)*(T_average^3) + ...
153 1.9950346*10^(-8)*(T_average^2) - ...
154 4.6018770*10^(-6)*(T_average) + 4.0030395*10^(-4);
155 rho_water =-3.59534*10^(-7)*(T_average^4) + ...
156 4.79122*10^(-4)*(T_average^3) - ...
157 2.41886*10^(-1)*(T_average^2) + ...

```

```

158         5.43056*10^(1)*(T_average) - 3.54932*10^(3);
159     conductivity_water = -7.13569*10^(-9)*(T_average^3)-...
160         4.15093*10^(-7)*(T_average^2) + ...
161         3.62477*10^(-3)*(T_average)- 0.243975;
162     Cp_water = -4.52917*10^(-8)*(T_average^5) + ...
163         7.65224*10^(-5)*(T_average^4) - ...
164         5.16228*10^(-2)*(T_average^3) + ...
165         1.73900*10^(1)*(T_average^2) - ...
166         2.92618*10^(3)*(T_average)+ 2.00973*10^(5);
167
168     m_dot=rho_water*u*(pi*(Do/2)^2-pi*((Di+2*e)/2)^2);%kg/s
169     Re_water= u*Dh/viscosity_water;
170     Pr_water=(viscosity_water*Cp_water*rho_water)/...
171         (conductivity_water);
172     if Re_water ≤ 3000
173         Gz=Dh*Re_water*Pr_water/Li;
174         Nu_water=3.66+((0.0668*Gz)/(1+0.04*Gz^(2/3)));
175         num1=(3.66/(tanh(2.264*Gz^(-1/3)+1.7*Gz^(-2/3))))+...
176             (0.0499*Gz*tanh(Gz^(-1))));
177         Nu_water=num1/(tanh(2.432*Pr_water^(1/6)*Gz^(-1/6)));
178     else
179         f=(0.790*log(Re_water)-1.64)^(-2);
180         Nu_water=(f/8*(Re_water-1000)*Pr_water) / ...
181             (1+(12.7*(f/8)^(1/2)*(Pr_water^(2/3)-1)));
182     end
183     h_water=Nu_water*conductivity_water/Dh; %W/m^2K
184     q1=m_dot*Cp_water*(T_out_water-T_eau);%J/s
185     Δ_Tlm=((T-T_out_water)-(T-T_eau))/...
186         (log(abs((T-T_out_water)/(T-T_eau))));
187     Rtot=(1/(pi*(Di+2*e)*L*h_water))+...
188         (log((Di+2*e)/Di)/(2*pi*k_steel*Li));%K/W
189     UA=1/Rtot;%W/K
190     q2=Δ_Tlm/Rtot; %*(pi*(Do/2)^2-pi*((Di+2*e)/2)^2)
191     T_out_water=(q2/(m_dot*Cp_water))+T_eau;
192 end
193 Qdotr=(FA*CP1+FB*CP2 + FC*CP3 + FD*CP4)*(T-T_ajout)+q2;
194 else
195     Qdotr=Qdotr1;
196 end
197 den=(NA*CP1 + NB*CP2 + NC*CP3 + ND*CP4 + NE*CP5 + NI*CP6);
198 dTdt=(Qdotg-Qdotr)/den; %K/s
199
200 %-----
201 %RESOLUTION
202 diff(1)=dC_PAAdt;
203 diff(2)=dC_H2Odt;
204 diff(3)=dC_AAAdt;
205 diff(4)=dC_H2O2dt;
206 diff(5)=dC_O2dt;
207 diff(6)=dTdt;
208 end

```

Fonction *impact_T*

```

1 %Cette fonction montre l'evolution du profil de temperature du melange

```

```

2 %reactionnel en fonction de la temperature de l'eau de refroidissement
3 %4 Temperatures sont etudiees : 5,10,20 et 30 C
4 %La fonction utilise ode 45 pour resoudre le systeme d'equations du
5 %modele qui considere la convection de l'eau dans les echanges de
6 %chaleur
7
8 function [values] = impact_T
9 clear all
10 close all
11
12 tic
13 global V_tot A Ci_PAA Ci_H2O2 Ci_AA Ci_H2O T_ajout L u e T_eau ...
14     Ci_chaux V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout c Di Li ...
15
16 %-----
17 %DIMENSION CUVE
18 Ri=sqrt(1/pi);           %m
19 Di=Ri*2;                 %m
20 Li=1;                    %m
21 e=0.005;                 %m
22 c=0.03;                  %m
23
24 %-----
25 %DONNEES EXPERIENCE
26 V_PAA=190;               %L
27 V_chaux=560;             %L
28 L=(V_PAA+V_chaux)/(1000*pi*Ri^2); %hauteur du liquide ds cuve[m]
29 T_i=295;                 %K
30 m_eau=0;
31
32 ti=2100;
33 t_f=ti;
34
35 %-----
36 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
37
38 %Masses molaires
39 MM_AA=60.052;            %g/mol
40 MM_PAA=76.05;            %g/mol
41 MM_H2O2=34.0147;         %g/mol
42 MM_H2SO4=98.079;         %g/mol
43 MM_H3PO4=97.994;         %g/mol
44 MM_chaux=74;             %g/mol
45 MM_H2O=18.01528;         %g/mol
46 MM_O2=32;               %g/mol
47
48 %chaux
49 Ci_chaux=2.2/2;          %mol/L
50 rho_chaux=1.06;         %kg/L
51
52 %Peroxy
53 rho_PAA=1.13;           %kg/L
54 Ci_PAA=0.635;           %mol/L
55 Ci_H2O2=7.43;           %mol/L
56 Ci_AA=1.39;             %mol/L
57 Ci_H2SO4=0.088;         %mol/L

```

```

58 Ci_H3PO4=0.05089; %mol/L
59 m_PAA=rho_PAA*V_PAA; %g
60 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA*MM_PAA)-(Ci_AA*V_PAA*MM_AA)-...
61 (Ci_H2O2*V_PAA*MM_H2O2)-(Ci_H2SO4*V_PAA*MM_H2SO4)-...
62 (Ci_H3PO4*V_PAA*MM_H3PO4); %g
63 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA; %mol/L
64 V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau; %L
65
66 %-----
67 %CALCUL RAPPORT DE CONCENTRATION
68
69 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot; %mol/L
70 C0_PAA=(Ci_PAA*V_PAA)/V_tot; %mol/L
71 C0_H2O2=(Ci_H2O2*V_PAA)/V_tot; %mol/L
72 X=(C0_PAA+C0_H2O2)/C0_chaux;
73 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
74
75 %Concentrations
76 %-----
77 %DONNEES INITIALES DANS LA CUVE
78 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-((V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); %g
79 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
80
81 CI=zeros(6,1);
82 CI(1)=0; %mol/L
83 CI(2)=CC_H2O; %mol/L
84 CI(3)=0; %mol/L
85 CI(4)=0; %mol/L
86 CI(5)=0; %mol/L
87 CI(6)=T_i; %K
88 V_tot=V_chaux+m_eau; %L
89
90 %-----
91 %DONNEES AJOUT
92 T_ajout=T_i; %K
93 V_PAAadd=V_PAA; %L
94 tps_ajout=30; %s
95
96 %-----
97 %RESOLUTION
98
99 %I. EAU a 10 C
100 T_eau=10+273.15; %K
101 u=0.06; %m/s
102 [t,sol]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
103 Temperature_sim=sol(:,6);
104 maxMatrixsim = max(Temperature_sim(:))
105
106 %II. EAU a 20 C
107 T_eau=20+273.15; %K
108 u=0.06; %m/s
109 [t1,sol1]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
110 Temperature_sim1=sol1(:,6);
111 maxMatrixsim1 = max(Temperature_sim1(:))
112
113 %III. EAU a 30 C

```

```

114 T_eau=30+273.15;      %K
115 u=0.06;               %m/s
116 [t2,sol2]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
117 Temperature_sim2=sol2(:,6);
118 maxMatrixsim2 = max(Temperature_sim2(:))
119
120 %IV. EAU a 5 C
121 T_eau=5+273.15;      %K
122 u=0.06;               %m/s
123 [t3,sol3]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
124 Temperature_sim3=sol3(:,6);
125 maxMatrixsim3 = max(Temperature_sim3(:))
126
127
128 %-----
129 %GRAPHIQUE
130
131 fig = figure();
132 set(fig,'color','white')
133 set(gca,'XTick',[1 60 2000])
134 plot(t3./60,Temperature_sim3, 'LineWidth',2.1, 'Color', [0.59, ...
    0.87, 1])%0[0.7, 0.96, 1]
135 hold on
136 plot(t./60,Temperature_sim, 'LineWidth',2.1, 'Color', [0.2, 0.75, ...
    1])%10[0.03, 0.87, 1]
137 plot(t1./60,Temperature_sim1, 'LineWidth',2.1, 'Color', ...
    [0,0.47,1])%20[0.24, 0.64, 0.88
138 plot(t2./60,Temperature_sim2, 'LineWidth',2.1, 'Color', ...
    [0.18,0.14,0.67])%30[0.49,0.21,1]
139 hold off
140 set(gca, 'FontName', 'Arial')
141 set(gca, 'FontSize', 16)
142 legend('T=5 C ', 'T=10 C ', 'T=20 C ', 'T=30 C ');
143 xlabel('Temps [min]')
144 ylabel('Temperature [K]')
145 grid on
146 toc
147 end

```

Fonction *Solution_reaction*

```

1  %Cette fonction resout le systeme d'equations dans ode45 du modele
2  %de la cuve pilote avec ajouts sucessifs
3  %Tous les profils d'evolution sont traces graphiquement
4
5  function [values, fun] = solution_reaction
6  clear variables
7  close all
8
9  tic
10 global V_tot A Ci_PAA Ci_H2O2 Ci_AA Ci_H2O T_ajout v Di Li e ...
11      Ci_chaux V_chaux Ci_H2SO4 Ci_H3PO4 V_PAAadd tps_ajout ...
12      viscosity rho conductivity Cp T_eau T_air u T_out L c
13
14  %-----

```

```

15 %DIMENSION CUVE
16 Ri=sqrt(1/pi);           %m
17 Di=Ri*2;                 %m
18 Li=1;                     %m
19 e=0.005;                  %m
20 c=0.03;                   %m
21
22 %-----
23 %REFROIDISSEMENT
24
25 %Donnees air
26 T_air=10+273.15;         %K
27 T_out=T_air;              %K
28 v=0;                      %m/s
29 viscosity=-7.1838*10^(-14)*(T_air^3) + 1.7717*10^(-10)*(T_air^2) + ...
30      7.9373*10^(-9)*(T_air) - 5.0038*10^(-7); %m^2/s
31 rho=-1.3835*10^(-12)*(T_air^5) + 2.4409*10^(-9)*(T_air^4) - ...
32      1.7081*10^(-6)*(T_air^3) + 6.0194*10^(-4)*(T_air^2) - ...
33      1.1155*10^(-1)*(T_air) + 10.167; %kg/m^3
34 conductivity= -3.094372*10^(-8)*(T_air^2) + 9.691290*10^(-5)*T_air ...
35      - 3.542857*10^(-5); %W/mK
36 Cp= -7.5897*10^(-11)*(T_air^5) + 1.1981*10^(-7)*(T_air^4) - ...
37      7.3494*10^(-5)*(T_air^3) + 2.2234*10^(-2)*(T_air^2) - ...
38      3.3391*(T_air) + 1.2058*10^3; %J/gK
39
40 %Donnees eau
41 T_eau=5+273.15;         %K
42 u=0.06;                  %m/s
43
44 %-----
45 %DONNEES PREMIER AJOUT
46 V_PAA=120;               %L
47 V_chaux=350;              %L
48 L=(V_PAA+V_chaux)/(1000*pi*Ri^2); %hauteur du liquide ds cuve[m]
49 T_i=295;                  %K
50 m_eau=0;
51
52 ti=2100;
53 t_f=ti;
54
55 %-----
56 %DONNEES FIXES SOLUTIONS ET SYSTEME
57
58 %Masses molaires
59 MM_AA=60.052;             %g/mol
60 MM_PAA=76.05;             %g/mol
61 MM_H2O2=34.0147;         %g/mol
62 MM_H2SO4=98.079;         %g/mol
63 MM_H3PO4=97.994;         %g/mol
64 MM_chaux=74;              %g/mol
65 MM_H2O=18.01528;         %g/mol
66 MM_O2=32;                 %g/mol
67
68 %chaux
69 Ci_chaux=3.4/2;           %mol/L
70 rho_chaux=1.06;           %kg/L

```

```

71
72 %Peroxy
73 rho_PAA=1.13; %kg/L
74 Ci_PAA=0.635; %mol/L
75 Ci_H2O2=7.43; %mol/L
76 Ci_AA=1.39; %mol/L
77 Ci_H2SO4=0.088; %mol/L
78 Ci_H3PO4=0.05089; %mol/L
79 m_PAA=rho_PAA*V_PAA; %g
80 m0_H2O_PAA=(m_PAA*1000)-(Ci_PAA*V_PAA*MM_PAA)-(Ci_AA*V_PAA*MM_AA)-...
81 (Ci_H2O2*V_PAA*MM_H2O2)-(Ci_H2SO4*V_PAA*MM_H2SO4)-...
82 (Ci_H3PO4*V_PAA*MM_H3PO4); %g
83 Ci_H2O=m0_H2O_PAA/18/V_PAA; %mol/L
84 V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau; %L
85
86 %-----
87 %CALCUL RAPPORT DE CONCENTRATION
88
89 C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot; %mol/L
90 C0_PAA=(Ci_PAA*V_PAA)/V_tot; %mol/L
91 C0_H2O2=(Ci_H2O2*V_PAA)/V_tot; %mol/L
92 X=(C0_PAA+C0_H2O2)/C0_chaux;
93 A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
94 no=(V_chaux*Ci_chaux);
95
96 %-----
97 %DONNEES INITIALES DANS LA CUVE
98 m0_H2O_chaux=((V_chaux*rho_chaux*1000)-((V_chaux*Ci_chaux)*MM_chaux)); %g
99 CC_H2O=m0_H2O_chaux/18/V_chaux; %mol/L
100 CI=zeros(6,1);
101 CI(1)=0; %mol/L
102 CI(2)=CC_H2O; %mol/L
103 CI(3)=0; %mol/L
104 CI(4)=0; %mol/L
105 CI(5)=0; %mol/L
106 CI(6)=T_i; %K
107
108 %-----
109 %DONNEES AJOUT
110 T_ajout=T_i; %K
111 V_PAAadd=V_PAA; %L
112 tps_ajout=300; %s
113 peroxyde=[];
114 peroxyde(1,1)=(C0_PAA+C0_H2O2)*V_tot;
115 V_tot=V_chaux+m_eau;
116
117 %-----
118 %RESOLUTION
119 [t,sol]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
120 V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau;
121 Temperature_sim=sol(:,6); %K
122 C_PAA=sol(:,1); %mol/L
123 C_H2O=sol(:,2); %mol/L
124 C_AA=sol(:,3); %mol/L
125 C_H2O2=sol(:,4); %mol/L
126 C_O2=sol(:,5); %mol/L

```

```

127 V_O2=(C_O2(:,1).*V_tot).*26.106;%L
128
129 %Enregistrement des donnees dans des matrices
130 Solution_PAA=[];
131 Solution_H2O=[];
132 Solution_AA=[];
133 Solution_H2O2=[];
134 Solution_O2=[];
135 Solution_T=[];
136 %V_O2_all=[];
137 V_O2_addition=[];
138 temps=[];
139 sizePAA=size(C_PAA);
140 size1=sizePAA(1,1);
141 taille=[];
142 taille(1,1)=size1;
143 sommelait=0;
144 for i=1:1:size1
145     Solution_PAA(i,1)=C_PAA(i,1);
146     Solution_H2O(i,1)=C_H2O(i,1);
147     Solution_AA(i,1)=C_AA(i,1);
148     Solution_H2O2(i,1)=C_H2O2(i,1);
149     Solution_O2(i,1)=C_O2(i,1);
150     Solution_T(i,1)=Temperature_sim(i,1);
151     temps(i,1)=t(i,1);
152     %V_O2_all(i,1)=V_O2(i,1);
153     %V_O2_addition(i,1)=V_O2(i,1);
154 end
155 f=Solution_PAA(end,1);
156
157 %-----
158 %CHOIX DES AJOUTS SUCCESSIFS
159 V_PAA_succesif=[V_PAA 55 80 145 ]; %L
160 b=V_PAA_succesif(1);
161 sizeajoutbis=size(V_PAA_succesif);
162 sizeajout=sizeajoutbis(1,2);
163 for i=2:1:(sizeajout)
164     V_PAA_ajout=V_PAA_succesif(i);
165     t_reaction=1800; %duree de l'ajout [s]
166     u=0.06; %vitesse eau [m/s]
167     for j=2:1:i
168         V_PAA=V_PAA+V_PAA_succesif(j);
169         %quantite totale de solution de PAA dans la cuve [L]
170     end
171     L=(V_PAA+V_chaux)/(1000*pi*Ri^2); %hauteur liquide [m]
172     T_i=295; %Temperature ajout
173     m_eau=0;
174     pH1 = 12;
175     t_f=t_reaction;
176
177     V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau;
178     C0_chaux=(V_chaux*Ci_chaux)/V_tot;
179     C0_PAA(i)=Ci_PAA*V_PAA_succesif(i-1)/(V_tot-V_PAA_ajout);
180     C0_AA(i)=Ci_AA*V_PAA_succesif(i-1)/(V_tot-V_PAA_ajout);
181     sommelait=sommelait+(C0_PAA(i)+C0_AA(i))/2*V_PAA_succesif(i-1)+...
182         (Ci_H2SO4*V_PAA_succesif(i-1))+...

```



```

183         ((Ci_H3PO4*V_PAA_succesif(i-1))/2*3);
184     no= (V_chaux*C_i_chaux)-sommelait;
185     C0_chaux_new=no/V_tot;
186     C0_PAA(i)=((Ci_PAA*V_PAA_ajout))/V_tot; %mol/L
187     C0_H2O2(i)=((Ci_H2O2*V_PAA_ajout))/V_tot; %mol/L
188
189     CI=zeros(6,1);
190     CI(1)=Solution_PAA(end,1);
191     CI(2)=Solution_H2O(end,1);
192     CI(3)=Solution_AA(end,1);
193     CI(4)=Solution_H2O2(end,1);
194     CI(5)=Solution_O2(end,1);
195     CI(6)=Solution_T(end,1);
196     %Rapport concentrations
197     peroxyde(i,1)=(peroxyde ...
198         (i-1,1)+((C0_PAA(i)+C0_H2O2(i))*V_tot));
199     X=(peroxyde(i,1)/V_tot)/C0_chaux;
200     A=4.15561*10^(12)*exp(-0.855528*X);
201     V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau-V_PAA_ajout;
202     V_PAAadd=V_PAA_ajout;
203     tps_ajout=300;
204     T_ajout=T_i;
205     %resolution
206     [t1,sol1]=ode45(@ODE_modele_pilote,[0 t_f],CI);
207     Temperature_sim1=sol1(:,6);
208     V_tot=V_chaux+V_PAA+m_eau;
209     C_PAA_1=sol1(:,1);
210     C_H2O_1=sol1(:,2);
211     C_AA_1=sol1(:,3);
212     C_H2O2_1=sol1(:,4);
213     C_O2_1=sol1(:,5);
214     sizebisss=size(C_PAA_1);
215     sizematrice=sizematrice(1,1);
216     b=sizematrice;
217     taille(i,1)=sizematrice+taille(i-1,1);
218     %Enregistrement des donnees
219     for z=taille(i-1,1)+1:1:taille(i,1)
220         Solution_PAA(z,1)=C_PAA_1(z-taille(i-1,1),1);
221         Solution_H2O(z,1)=C_H2O_1(z-taille(i-1,1),1);
222         Solution_AA(z,1)=C_AA_1(z-taille(i-1,1),1);
223         Solution_H2O2(z,1)=C_H2O2_1(z-taille(i-1,1),1);
224         Solution_O2(z,1)=C_O2_1(z-taille(i-1,1),1);
225         Solution_T(z,1)=Temperature_sim1(z-taille(i-1,1),1);
226         temps(z,1)=temps(taille(i-1,1),1)+t1(z-taille(i-1,1),1);
227     end
228     %vitesse production oxygene
229     derive = diff(Solution_O2)./ diff(temps);
230     V_O2_addition=(Solution_O2.*V_tot).*26.106;
231     %-----
232     %GRAPHIQUE
233     fig = figure();
234     set(fig,'color','white')
235     set(gca,'XTick',[1 60 2000])
236     subplot(2,1,1)
237     plot((temps./60),Solution_PAA,'Color',[0.07,0.5,0.25],'LineWidth',2);

```

```

238 hold on
239 plot((temps./60),Solution_AA,'Color',[1,0.84,0],'LineWidth',2)
240 plot((temps./60),Solution_H2O2,'Color',[1,0,0.65],'LineWidth',2);
241 plot((temps./60),Solution_O2,'LineWidth',2);
242 hold off
243 legend('PAA','AA','H2O2','O2');
244 grid on
245 set(gca, 'FontName', 'Arial')
246 set(gca, 'FontSize', 16)
247 xlabel('Temps [min]')
248 ylabel('Concentration [mol/L]')
249 subplot(2,1,2)
250 plot((temps./60),Solution_T,'LineWidth',2, 'Color', [0.6, 0.9, 1])
251 legend('5 C ')
252 set(gca, 'FontName', 'Arial')
253 set(gca, 'FontSize', 16)
254 xlabel('Temps [min]')
255 ylabel('Temp{e}rature [K]','FontName','Arial')
256 grid on
257 figure
258 subplot(2,1,1)
259 plot((temps./60),V_O2_addition,'LineWidth',2, 'Color', [0.24, 0.64, ...
    0.88]);
260 grid on
261 set(gca, 'FontName', 'Arial')
262 set(gca, 'FontSize', 16)
263 xlabel('Temps [min]')
264 ylabel('Volume O_{2} accumul{e} [L]')
265 subplot(2,1,2)
266 plot(((temps(1:taille(end,1)-1))./60),derive,'LineWidth',2,'Color', ...
    [0.24, 0.64, 0.88]);
267 grid on
268 set(gca, 'FontName', 'Arial')
269 set(gca, 'FontSize', 16)
270 xlabel('Temps [min]')
271 ylabel('Vitesse de production O_{2} [mol/L.s]')
272 end

```