

Traitement des graisses de station d'épuration urbaine par oxydation en voie humide

Eric Sève^{a,1}, Gérard Antonini^{b,*}

^a Enseignant-chercheur Génie des Procédés, Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale, 13, Bd de l'Hautil, 95092 Cergy Pontoise cedex, France

^b UPRES A CNRS No. 6067 Génie des Procédés Industriels, Université de Technologie de Compiègne, BP 649, 60206 Compiègne, France

Received 7 September 1998; received in revised form 3 May 1999; accepted 3 May 1999

Abstract

Wet air oxidation (WAO) was investigated in order to improve the biodegradability of domestic sewage fats, and the kinetics of the connected reactions were studied. Concentrated fatty solutions (200 g/l), obtained by saponification, were treated by WAO at 50 bar and temperatures ranging from 160 to 240°C in a 1 l laboratory-scale reactor. The continuous injection in the reactional medium of a stream of air ensured a non-limitative absorption of oxygen. The degradation of the bioresistant fraction of the organic matters was assessed by an analysis of the extracted hexane matters (EHM). Time curves of the concentrations of fatty acids revealed the role played by the saturated fatty fraction on the limitation of the kinetics of the removal of all the EHM. The saturated fatty acids turned out to be the least reactive, with apparent activation energies greater than those for the unsaturated fatty acids (50 kJ/mol versus 25–35 kJ/mol). In addition, according to the mechanisms described in the literature, the oxidation products of saturated compounds are less biodegradable than those of unsaturated ones. Thus, to obtain a significant degradation of the saturated fraction in a limited time period, a temperature of over 200°C must be used. Following 1 h of oxidation at 240°C, the overall treatment (saponification and oxidation) leads to the achievement of a five-factor reduction of both chemical and bioresistant oxygen demands.

Résumé

L'oxydation en voie humide (OVH) a été testée comme moyen d'amélioration de la biodégradabilité de graisses de station d'épuration et les cinétiques des réactions associées ont été étudiées. Des solutions de graisses concentrées (200 g/l), préparées par saponification, ont été traitées par OVH à 50 bar et pour des températures de 160 à 240°C, dans un réacteur de laboratoire de capacité 1 l. Le balayage du milieu réactionnel par un courant d'air y assure une absorption de l'oxygène non limitante. La dégradation des fractions lipidiques bioréfractaires a été évaluée par la mesure des matières extractibles à l'hexane (MEH). L'effet limitant de la fraction lipidique saturée sur la cinétique globale d'élimination des MEH a été mis en évidence. Les acides gras saturés s'avèrent en effet être les moins réactifs, puisque leurs énergies d'activation apparentes, proches de 50 kJ/mol, sont supérieures à celles de leurs homologues insaturés, allant de 25 à 35 kJ/mol. De surcroît, les produits obtenus par oxydation des composés saturés sont, selon les mécanismes décrits par la littérature, moins biodégradables que ceux résultant de l'oxydation des insaturés. C'est pourquoi, pour permettre une dégradation significative de la fraction saturée en un temps limité, il est nécessaire de travailler à une température supérieure à 200°C. Après 1 heure à 240°C, l'efficacité du traitement global (saponification et oxydation) se traduit par une réduction d'un facteur 5 des demandes en oxygène aussi bien chimique que bioréfractaire. ©2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

1. Introduction

1.1. Origine des graisses de station d'épuration

En France, le rejet moyen en graisse par habitant peut être estimé à 20 g par jour [1]. Il s'effectue en majorité dans les eaux usées, où les concentrations en graisse sont de l'ordre de 100 mg/l. Compte tenu de leur faible teneur en oxygène,

ces composés (acides gras libres ou associés à des alcools sous forme d'esters) représentent une part importante de la charge organique des stations d'épuration, estimée à 35% de la demande chimique en oxygène (DCO) y entrant [2]. Le devenir de ces produits au cours des différentes étapes de la filière d'épuration a été étudié par Kallel [3]. Ces travaux ont mis en évidence la résurgence en sortie de station de certains de leurs constituants, les acides gras saturés, à la différence des acides gras insaturés qui sont eux partiellement éliminés.

La présence de ces composés difficilement biodégradables par la biomasse colonisant les bassins d'épuration conventionnels constitue non seulement un facteur de pollution des milieux aquatiques naturels mais nuit également au bon

* Corresponding author. Tél.: +03-44-23-44-28; fax: +03-44-23-19-80.
E-mail addresses: moneric@club-internet.fr (E. Sève),
gerard.antonini@utc.fr (G. Antonini).

¹ Tél.: +01-30-75-61-90; fax: +01-30-75-61-91.

fonctionnement des stations, notamment par formation d'un film lipidique en surface des bassins d'aération qui limite les transferts d'oxygène au milieu [2].

C'est pourquoi ces graisses sont généralement récupérées (avec une efficacité plus ou moins bonne) en tête de station dans des dégraisseurs, constituant alors un déchet pâteux qui comprend de nombreuses inclusions de matériaux légers tels que films plastiques ou débris végétaux. Ce sont ainsi près de 125 tonnes de résidus graisseux qui sont collectées chaque année en France dans les stations d'épuration, soit le quart de l'ensemble des déchets gras à traiter [4].

1.2. Voies de traitement des graisses de station d'épuration

La mise en décharge des graisses, longtemps pratiquée, doit être remplacée par de véritables filières de traitement, devant aboutir à la valorisation, le recyclage ou la destruction complète du déchet. De nombreuses techniques ont été proposées et testées dans l'un ou l'autre de ces buts: traitement biologique aérobie et anaérobie, compostage, lombricompostage, alimentation animale (élevage porcin), incinération et oxydation chimique. Plusieurs auteurs ont publié des articles de synthèse sur ce sujet, qui ne permettent cependant pas de trancher définitivement vers l'un de ces modes de traitement [5,6].

Notre démarche est partie du constat suivant: les moyens de traitement biologiques sont les plus compétitifs économiquement, mais leur efficacité est limitée par la présence majoritaire dans les déchets de composés à longue chaîne hydrocarbonée (esters d'acides gras à 16 et 18 carbones), à la fois peu solubles et difficilement bioassimilables. Aussi, nous avons cherché à transformer le déchet gras en un substrat biodégradable, de manière à permettre sa reprise ultérieure par une filière du type boues activées. Une oxydation chimique partielle, permettant de réduire la longueur des chaînes carbonées par coupure, apparaît comme un moyen adapté pour peu que l'oxydant utilisé soit 'propre', c'est à dire qu'il ne génère de par sa décomposition aucun sous produit toxique.

1.3. Sélection d'un oxydant propre en vue d'une oxydation ménagée des graisses

Parmi les oxydants propres, l'ozone est le plus efficace. Il ne convient pourtant pas à notre application en raison de ses contraintes d'exploitation nombreuses (génération in situ) et de son coût de fabrication élevé.

Le peroxyde d'hydrogène a été déjà testé à l'échelle laboratoire et sur site pour oxyder partiellement des graisses de station d'épuration en vue de leur réintroduction dans la filière biologique [5]. Le procédé utilisé (WPO: wet peroxide oxidation) consiste en une oxydation catalytique à chaud (120°C) et sous pression (2 bar) d'une solution aqueuse de graisses par une quantité de peroxyde d'hydrogène sous-stoechiométrique (de l'ordre de 10%) [7].

L'oxydation à chaud ($T > 160^\circ\text{C}$) par l'oxygène dissous en milieu aqueux, dite oxydation en voie humide (OVH), présente également des potentialités en tant que moyen de traitement des graisses par oxydation ménagée. Le présent article a pour objectif d'évaluer les performances de l'OVH pour différentes conditions de traitement et de rechercher ses éventuels facteurs limitants.

2. Mécanismes et cinétiques d'oxydation des graisses

2.1. Mécanisme général d'oxydation des matières organiques

L'oxydation des matières organiques (RH) par l'oxygène dissous se fait selon un mécanisme radicalaire dont les principaux intermédiaires réactionnels sont des hydroperoxydes (ROOH). Ceux-ci sont produits par l'étape de propagation suivante [8]:



L'étape cinétiquement la plus lente de ce processus est la réaction (2), de sorte que la cinétique globale de formation des hydroperoxydes est de la forme:

$$r = k_2[\text{ROOH}^\bullet][\text{RH}] \quad (3)$$

La concentration en radical ROO^\bullet est elle-même fonction du processus d'initiation radicalaire (qui fait intervenir la concentration en oxygène dissous $[\text{O}_2]$ et celles en réactif $[\text{RH}]$ ou produits de réaction $[\text{R}'\text{H}]$) et du processus de terminaison. Globalement, la cinétique globale d'oxydation d'un corps pur correspond à l'expression:

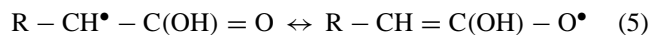
$$r = -k[\text{O}_2]^a[\text{RH}]^b \quad (4)$$

En général, l'ordre partiel vis à vis du composé organique (b) est égal à 1, et celui par rapport à l'oxygène dissous (a) est proche de 0,4 [9].

2.2. Mécanismes d'oxydation des graisses

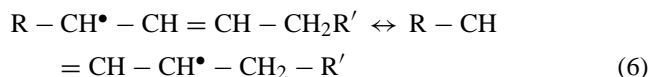
Du point de vue cinétique, les hydroperoxydes les plus rapidement formés par le processus de propagation décrit dans le cas général sont ceux correspondant au radical R^\bullet le plus stable. Pour les acides gras, deux facteurs de stabilisation de l'électron célibataire peuvent intervenir:

Le premier est propre à tous les acides carboxyliques (dont les acides gras): c'est la conjugaison de cet électron avec la fonction acide, qui intervient en position α par rapport à cette fonction:



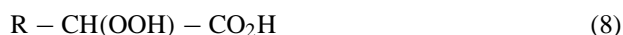
Le second est propre à tous les composés éthyléniques (dont les acides gras insaturés): c'est la conjugaison de l'électron

célibataire avec les électrons π de la double liaison, également obtenue en position α . Il faut noter que pour une double liaison -possédant deux carbones α -, ce sont en tout quatre radicaux allyliques qui se forment [10]:

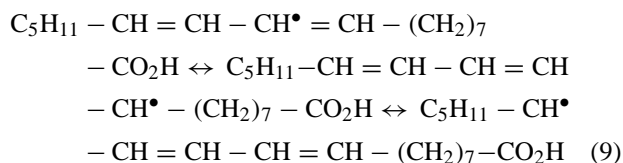


Les hydroperoxydes formés par le processus de propagation (1,2) sont donc différents selon la nature des acides gras considérés:

- Pour les acides gras saturés, l'hydroperoxyde suivant est majoritairement formé:



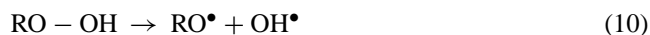
- Pour les acides gras mono-insaturés, les quatre hydroperoxydes allyliques possibles sont majoritairement formés: ainsi pour l'acide oléique, portant une liaison éthylénique entre les 9^{ème} et 10^{ème} carbones (noté C18:1 Δ^9), la fonction hydroperoxyde peut être portée par les 8, 9, 10 ou 11^{èmes} carbones, avec des probabilités équivalentes [10]
- Pour les acides gras poly-insaturés, les hydroperoxydes allyliques assurant la conjugaison des doubles liaisons entre elles sont favorisés: ainsi l'oxydation de l'acide linoléique (C18:2 $\Delta^{9,12}$) conduit aux hydroperoxydes 9-OOH $\Delta^{10,12}$ et 13-OOH $\Delta^{9,11}$ [10]. En effet, les radicaux les plus stables sont alors les suivants:



Ces radicaux sont plus stables que ceux correspondant à l'acide oléique (6,7) car la délocalisation de l'électron célibataire est plus grande.

3. Produits d'oxydation en voie humide des graisses

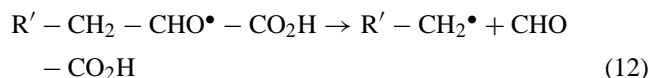
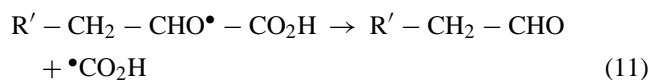
Dans les conditions où l'OVH est menée, les hydroperoxydes se décomposent par rupture de la liaison peroxy pour former un radical alkoxy et un radical hydroxyle:



Les radicaux $RO\cdot$ sont instables et vont eux-mêmes se fragmenter selon un processus fonction de leur structure chimique.

3.1. Produits d'oxydation des acides gras saturés

L'hydroperoxyde (8) forme le radical $R-\dot{C}H-CO_2H$ qui peut subir deux ruptures de liaison C-C:

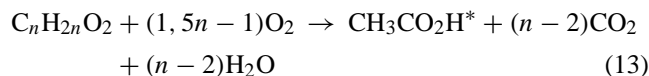


La réaction (11) produit un radical précurseur du dioxyde de carbone et un aldéhyde susceptible d'être oxydé à son tour en acide. Un tel mécanisme s'apparente ainsi à un processus récurrent, puisque l'oxydation d'un acide gras à n atomes de carbones conduit à l'obtention d'un nouvel acide carboxylique à $(n-1)$ atomes de carbone.

La réaction (12) produit de l'acide glyoxylique $CHOCO_2H$, qui peut être oxydé en acide oxalique (CO_2H-CO_2H) puis en dioxyde de carbone [11], et un radical alkyle, qui peut soit donner un hydrocarbure RH par récupération d'un proton, soit reformer un hydroperoxyde $ROOH$ selon les réactions (1) et (2). Cet hydroperoxyde se décompose à son tour en un radical alkoxy saturé $RO\cdot$, qui peut conduire à l'alcool ROH et à ses produits d'oxydation supérieurs (aldéhyde $R'CHO$ et acide $R'CO_2H$).

Aucun auteur n'a relevé de traces d'hydrocarbures linéaires dans les produits d'OVH, tout du moins à notre connaissance. Par contre, une production de CO_2 quantitative est observée par oxydation en voie humide de graisses [12]. Un mécanisme d'oxydation en voie humide enchaînant les réactions (1,2,10 et 11) a d'ailleurs été mis en évidence par [8], mais pour un composé pour lequel la réaction (12) n'est pas envisageable: l'acétate de sodium.

Les deux mécanismes de rupture possibles, (11) et (12), sont donc similaires, puisqu'ils s'apparentent à des mécanismes récurrents de réduction des longueurs de chaîne carbonée respectivement de un et deux carbones, avec production in fine de une et deux molécules de CO_2 . Le bilan global d'oxydation d'un acide gras à n carbones est le suivant



* L'oxydation n'est pas totale et s'arrête à l'acide acétique, composé dont l'énergie d'activation d'oxydation est supérieure à celle des acides carboxyliques à plus longue chaîne carbonée (cf. Table 1). Ceci est attribuable à la déstabilisation du radical $CH_2\cdot-CO_2H$ vis à vis d'un radical $R-\dot{C}H-CO_2H$, déstabilisation imputable à l'absence de groupement alkyle R à effet inductif donneur. Pour obtenir une oxydation sensible de l'acide acétique, il est nécessaire d'opérer à une température d'au moins 270°C [8].

Li et al. [9] a généralisé le bilan d'oxydation (13) à l'ensemble des composés organiques traités par OVH et a

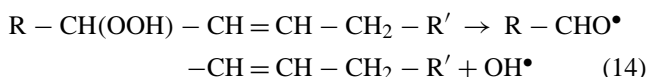
Table 1
Comparaison des énergies d'activation (E_a) d'OVH d'acides carboxyliques courts

Acide carboxylique:	E_a (kJ/mol):	Référence:
Acide acétique	167	[8]
Acide propionique	135	[13]
Acide butyrique	124	[14]

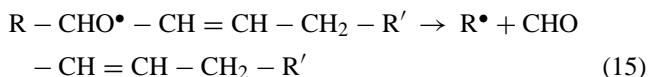
défini la sélectivité moyenne de l'OVH d'un composé ou d'un mélange chimique comme le rapport de la vitesse de formation de l'acide acétique sur celle du CO_2 . Il a vérifié dans la littérature que cette sélectivité était comprise entre 0,15 et 1 pour l'OVH d'effluents très divers, mettant ainsi en évidence la formation majoritaire de CO_2 par rapport à celle d'acide acétique.

3.2. Produits d'oxydation des acides gras insaturés

Pour les acides gras insaturés, la réaction (10) de décomposition de l'hydroperoxyde s'écrit:

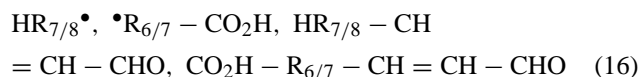


Le radical alkoxy se scinde préférentiellement de la façon suivante [10]:



On obtient donc un aldéhyde conjugué (composé odorant et lacrymogène), susceptible de s'oxyder en acide conjugué, et un radical alkyle susceptible de former un hydrocarbure, un alcool, un aldéhyde ou un acide. La fonction acide de l'acide gras initial est située à l'autre extrémité du groupelement R ou R'.

La multiplicité des radicaux allyliques se formant (6,7) conduit à la formation de nombreux sous produits d'oxydation. Ainsi dans le cas de l'acide oléique $\text{C}_{18}:1^{\Delta 9}$, les 8 composés suivants peuvent être obtenus par la seule réaction (15):



($\text{R}_{7/8}$ désignant une chaîne alkyle à 7 ou 8 carbones: $(-\text{CH}_2-)_{7\text{ou}8}$)

Le schéma réactionnel (1, 2, 10, 15) n'est qu'une étape du processus d'oxydation des acides gras insaturés, les aldéhydes conjugués formés restant très réactifs et pouvant se scinder à nouveau selon le même schéma réactionnel. Les autres fragments obtenus conduisant à l'obtention d'acides gras saturés à chaîne carbonée de longueur moyenne (6 à 8 carbones dans le cas de l'acide oléique), leur oxydation peut être poursuivie selon le schéma réactionnel (1, 2, 10, 11).

3.3. Discussion

Le mécanisme d'oxydation des acides gras insaturés est donc différent de celui des acides gras saturés: il ne s'agit plus d'une oxydation récurrente par attaque de l'extrémité acide de la chaîne carbonée (ce mécanisme restant néanmoins possible dans le cas des acides insaturés), mais d'une coupure oxydante directe de la chaîne carbonée à proximité des doubles liaisons qu'elle porte. Ces deux mécanismes réactionnels possèdent des cinétiques chimiques distinctes et conduisent à des composés chimiques différents. On peut s'attendre à ce que les produits de première oxydation des acides gras insaturés, à chaîne carbonée de longueur modérée, soient plus biodégradables que ceux de première oxydation des acides gras saturés, dont la chaîne carbonée ne perd qu'un ou deux carbones.

4. Matériels et méthodes

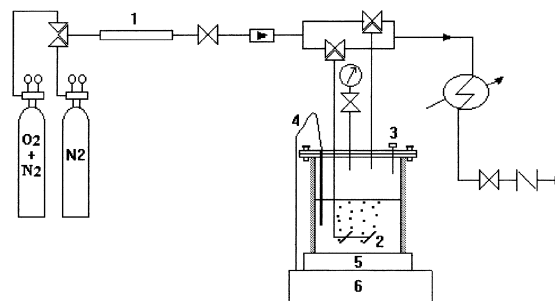
4.1. Origine des graisses

Les déchets traités sont des graisses collectées sur la station d'épuration d'Achères.

4.2. Méthode de conditionnement des résidus graisseux

Un conditionnement des graisses de station d'épuration est nécessaire pour assurer leur dispersion en phase aqueuse, et pour les séparer de leurs inclusions solides plastiques et végétales. Une saponification à chaud suivie d'une filtration, décrits dans une publication antérieure [15], permettent de préparer une solution mère concentrée et homogène de sels d'acides gras.

L'influence de ce conditionnement sur les mécanismes d'oxydation des graisses n'est pas connue. La littérature citée ne précise pas quels sont les mécanismes propres à l'oxydation des sels d'acide gras. En ce qui concerne les réactions de type radicalaire, il est probable que celles-ci dif-



Légende :

- 1 débitmètre gaz massique
- 2 diffuseur à gaz inox (4 cm²)
- 3 disque de rupture
- 4,5,6 chauffage et régulation thermique

Fig. 1. Schéma du réacteur OVH de laboratoire.

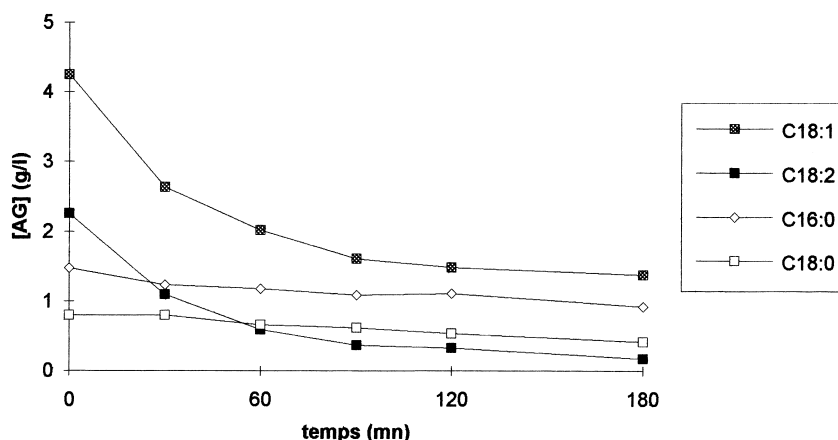


Fig. 2. Evolution des concentrations en acides gras (OVH 50 bar, 140°C).

fèrent peu de celles décrites pour les acides gras, la présence d'une charge négative sur l'oxygène terminal ne constituant qu'un troisième doublet d'électron. Il est par contre possible qu'aux oxydations radicalaires s'ajoutent des réactions ioniques. Celles-ci se produiraient en priorité sur des sites nucléophiles, en l'occurrence sur le carbone portant la fonction acide, en excluant les carbones éthyléniques. L'importance des réactions de type ionique doit cependant diminuer en cours d'oxydation, la basicité du milieu décroissant rapidement en début d'oxydation.

En ce qui concerne la cinétique d'oxydation, la saponification présente l'avantage de transformer une émulsion en une solution, ce qui élimine les problèmes de transfert de l'oxygène de la phase aqueuse à la phase grasse.

4.3. Réacteur pilote

Après une première série d'essais menée sur un pilote 1/2 grand (réacteur en boucle à Venturi) [15], un réacteur de laboratoire cylindrique de capacité 1 litre et conditions maximales de service 250°C et 60 bar (cf. Fig. 1) a été utilisé. La solution traitée est traversée par un courant continu d'air comprimé, l'absorption y étant assurée par un diffuseur gazeux immergé. Ce diffuseur est constitué d'un assemblage de quatre tampons de fil inox tressé.

4.4. Analyses

Les analyses suivantes ont été réalisées sur les émulsions avant et après oxydation:

1. Teneur en différents acides gras par CPG après dérivatisation en esters méthyliques
2. Matières extractibles à l'hexane (MEH)
3. DCO et DBO₅ (laboratoire extérieur agréé).

Les MEH sont un paramètre d'évaluation de la fraction bioréfractaire des matières organiques, l'hexane ayant une forte affinité pour les composés apolaires, à chaîne carbonée longue et peu oxygénée (cas des acides gras).

Table 2

Constantes de vitesses et énergies d'activation apparentes d'oxydation des acides gras

Acide gras	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique
Notation	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2
K (140°C) (mn ⁻¹)	0,002	0,003	0,013	0,023
K (200°C) (mn ⁻¹)	0,021	0,023	0,058	0,083
K (240°C) (mn ⁻¹)	0,041	0,059	0,087	0,100
E_a (kJ/mol)	54,5	52,8	34,4	27,0
A (mn ⁻¹)	17215	14498	307	65
r^2 (coef. de corrélation)	0,981	0,999	0,978	0,946

5. Cinétiques expérimentales d'oxydation des acides gras

L'évolution des concentrations des principaux acides gras dans des solutions de graisses a été suivie lors de traitements par OVH conduits dans des conditions d'absorption non limitante. Ces essais, réalisés aux températures de 140, 200 et 240°C et à une pression de 50 bar en air, mettent en évidence une dégradation des acides gras insaturés plus rapide que celle de leurs homologues saturés (cf. Fig. 2).

Pour chaque température, en supposant un ordre réactionnel de 1 en acide gras, les constantes apparentes de vitesse propres à chacun des acides gras dosés ont été calculées (cf. Table 2) par régression linéaire à partir de l'équation suivante:

$$\ln[\text{RH}] = \ln[\text{RH}]_0 - Kt \quad (17)$$

En utilisant un modèle cinétique de type Arrhénius:

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (18)$$

l'énergie d'activation apparente associée aux mécanismes d'oxydation mis en jeu dans notre système peut être déterminée par régression linéaire:

$$\ln K = \ln A - \left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (19)$$

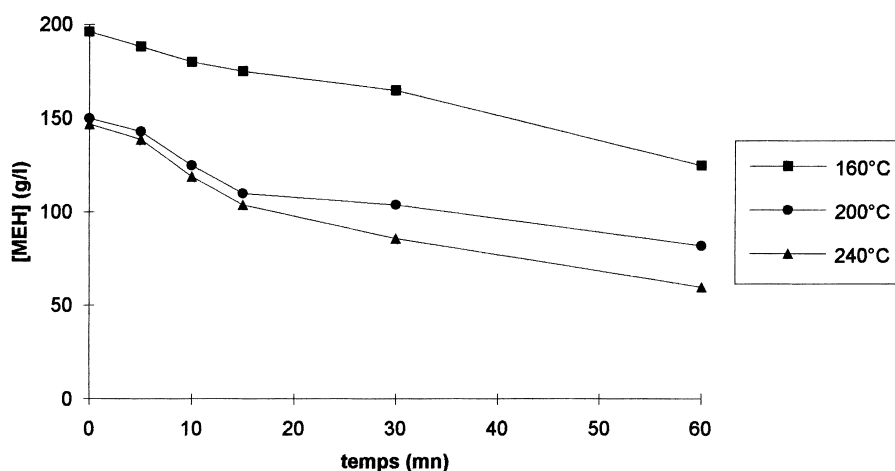


Fig. 3. Evolution des concentrations en MEH (OVH 50 bar, 15 NI air/mn).

Il apparaît que, conformément aux mécanismes d'oxydation proposés, les énergies d'activation apparentes relatives aux acides gras saturés (de l'ordre de 50 kJ/mol) sont supérieures à celles des acides gras mono-insaturés (de l'ordre de 35 kJ/mol), qui sont elles-mêmes supérieures à celles des acides gras di-insaturés (de l'ordre de 25 kJ/mol): (cf. Table 2).

6. Corrélation entre cinétique d'élimination des MEH et des acides gras

6.1. Expériences réalisées

Des solutions de graisses saponifiées de fortes concentrations ont été traitées par OVH, dans des conditions d'absorption non limitantes, au moyen du réacteur de laboratoire décrit (cf. Fig. 1). La teneur en matières extractibles à l'hexane (MEH) a été utilisée comme critère global d'évaluation de la fraction bioréfractaire de la DCO au cours de ces essais (cf. Fig. 3).

Les diminutions des MEH observées ne sauraient être représentées par une cinétique globale du premier ordre:

$$[\text{MEH}](t) = [\text{MEH}]_0 \exp(-Kt) \quad (20)$$

et ce pour deux raisons.

En premier lieu, les graisses traitées sont des mélanges d'acides gras dont les constantes apparentes de vitesse d'oxydation (K_i) dépendent de leurs degrés de saturation (cf. Table 2). Il est donc nécessaire de considérer que l'OVH des graisses consiste en une oxydation parallèle de ses différents constituants.

En second lieu, la concentration en MEH n'est pas assimilable à la concentration d'un corps pur [RH] dans la mesure où, après oxydation d'une certaine proportion de ce corps pur, la diminution des MEH qui en résulte n'est pas forcément équivalente. En effet, les produits d'oxydation du

corps pur peuvent rester, même partiellement, extractibles à l'hexane.

6.2. Corrélation proposée

Une corrélation a été développée en décomposant le produit traité en plusieurs familles et en utilisant des constantes (α_i) relatives aux différentes classes considérées.

Les graisses ont été fractionnées en trois classes de composés chimiques:

- celle des produits saturés (S): acides palmitique C16:0 et stéarique C18:0 majoritaires
- celle des produits mono-insaturés (I): acide oléique C18:1^{Δ9} majoritaire
- celle des produits poly-insaturés (II): acide linoléique C18:2^{Δ9,12} majoritaire.

Les proportions massiques associées (x_i) vérifient:

$$\sum_i (x_i) = x_S + x_I + x_{II} = 1 \quad (21)$$

La teneur globale en MEH à un instant donné est l'addition des MEH relatives aux différentes classes considérées:

$$[\text{MEH}](t) = \sum_i ([\text{MEH}]_i(t)) \quad (22)$$

La seconde caractéristique de la corrélation proposée est de considérer que la diminution des MEH de chaque classe obéit à une loi cinétique du premier ordre:

$$[\text{MEH}]_i(t) = [\text{MEH}]_{i0} \exp(-K'_i t) \quad (23)$$

dont la constante de vitesse (K'_i) peut se déduire de la constante apparente de vitesse de disparition des acides gras de cette classe (K_i) en faisant intervenir un facteur qui lui est propre ($1 - \alpha_i$):

$$K'_i = (1 - \alpha_i) K_i \quad (24)$$

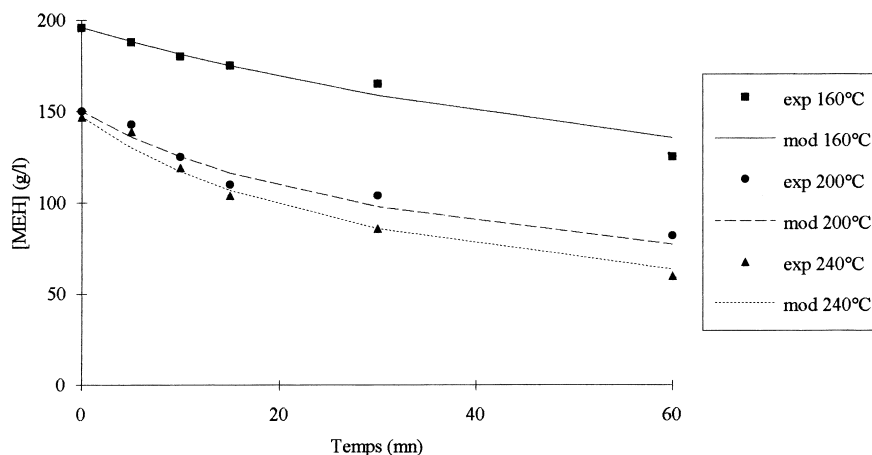


Fig. 4. Comparaison des courbes simulées et expérimentales (OVH 50 bar, 15 NI air/mn).

La corrélation suivante est donc proposée pour expliquer les évolutions de la concentration en MEH:

$$\begin{aligned} [\text{MEH}](t) &= \sum_i \left([\text{MEH}]_{i0} \exp(-K'_i t) \right) \\ &= \sum_i \left(x_i [\text{MEH}]_0 \exp(-K'_i t) \right) \\ &= [\text{MEH}]_0 \sum_i \left(x_i \exp[-(1 - \alpha_i) K_i t] \right) \end{aligned}$$

Les constantes α_i sont, contrairement aux constantes apparentes de vitesse, considérées indépendantes de la température réactionnelle. Ces paramètres constituent les inconnues de notre système, les fractions massiques étant déterminées par analyse CPG ($x_S = 0,35$; $x_I = 0,41$; $x_{II} = 0,24$) et les constantes apparentes de vitesse de disparition des acides gras étant calculées, pour chaque classe et à chaque température, en utilisant la relation d'Arrhénius (18) et les constantes cinétiques apparentes (A , E_a) du Table 2.

6.3. Corrélation entre modèle et expérience

Les paramètres ont été optimisés de manière à obtenir les meilleurs coefficients de corrélation sur les trois expériences réalisées (cf. Table 3). Un coefficient de corrélation global, défini comme le produit des coefficients de corrélation propres à chaque expérience, est également utilisé. Une fois la corrélation optimisée, l'adéquation entre le modèle et l'expérience est satisfaisante (cf. Fig. 4).

Table 3
Meilleurs coefficients de corrélation entre modèle et expérience

Température	r^2
160°C	0,980
200°C	0,955
240°C	0,952
Global	0,891

Les valeurs des constantes correspondant à l'optimum sont reportées dans le Table 4, où figurent également leurs intervalles de confiance définis tels que $r^2_{\text{global}} > 0,85$.

6.4. Discussion

La précision avec laquelle les constantes relatives aux trois fractions considérées est déterminée est variable. Bonne pour la classe mono-insaturée, elle est convenable pour la classe saturée et insuffisante pour la classe poly-insaturée. Néanmoins, ces différences sont suffisamment significatives pour pouvoir en déduire que, si la constante de vitesse apparente de disparition des MEH poly-insaturés est relativement proche de celle des acides gras constitutifs de cette classe, par contre celle relative à la disparition des MEH saturés est fortement diminuée en comparaison de celle de ses acides gras constitutifs. Les acides gras saturés constituent un facteur limitant quant à l'oxydation des graisses en voie humide: d'une part, leur vitesse d'oxydation est plus faible, et d'autre part ils présentent un caractère rémanent vis à vis de l'extraction à l'hexane, ce qui est probablement lié à une faible biodégradabilité de leurs produits d'oxydation.

La corrélation reliant cinétiques d'oxydation des graisses et des MEH est utilisée, en tant que moyen d'étude du caractère rémanent des acides gras, dans une approche essentiellement qualitative (puisque les paramètres de la corrélation sont considérés indépendants de la température et de l'avancement de la réaction). Pour réaliser cette étude de manière quantitative, une analyse exhaustive des produits d'oxydation des acides gras saturés serait nécessaire. La var-

Table 4
Valeurs des constantes optimisées

Classe	α_i	Intervalle de confiance
Saturée	0,90	0,78–1
Mono-insaturée	0,75	0,68–0,81
Poly-insaturée	0,34	0,12–0,51

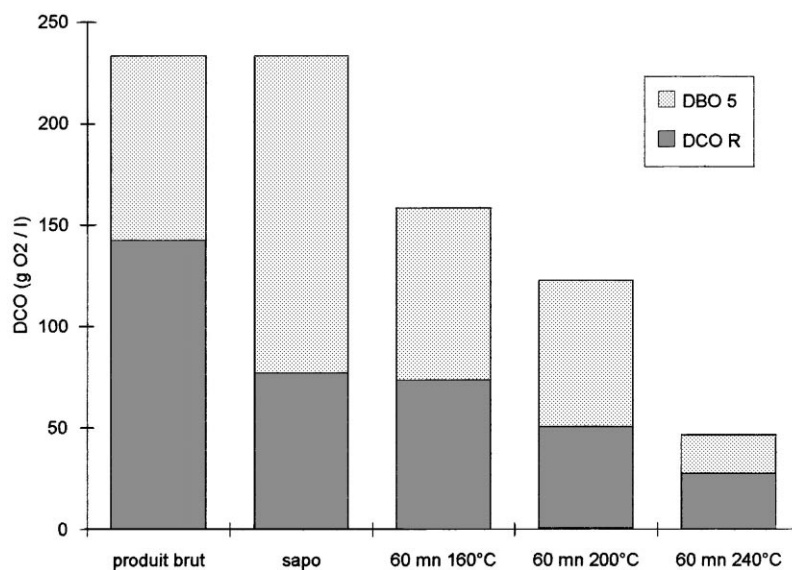


Fig. 5. Evolution des demandes en oxygène (OVH 50 bar, 15 NI air/mn).

été et le nombre des produits de décomposition possibles des acides gras, liés aux différents mécanismes d'oxydation et au caractère statistique des réactions radicalaires rend cette analyse particulièrement difficile à mettre en oeuvre.

7. Evolution des demandes en oxygène des effluents traités

Les demandes chimique et biologique en oxygène ont été déterminées pour des solutions de graisses avant et après saponification, puis après saponification et oxydation en voie humide (cf. Fig. 5). Il apparaît que la saponification ne modifie pas la DCO mais augmente la biodégradabilité de l'effluent (rapport DBO₅/DCO), en assurant l'hydrolyse des esters et la dissolution des graisses. Les traitements complémentaires par OVH permettent, quelle que soit la température du traitement, de diminuer la DCO totale, et ce par oxydation des acides gras insaturés. Pour diminuer la DCO bioréfractaire (DCO_R), il est par contre nécessaire d'oxyder les acides gras saturés et de travailler à une température d'au moins 200°C.

8. Conclusion

L'association de la saponification et de l'oxydation en voie humide s'avère constituer un moyen efficace pour améliorer la biodégradabilité de déchets tels que les graisses de station d'épuration. Cependant, le rôle limitatif joué par les acides gras saturés sur l'efficacité globale de l'oxydation a été mis en évidence. Si ces composés ne peuvent être négligés dans la composition du déchet, il est alors nécessaire de réaliser l'oxydation à une température supérieure

à 200°C pour dégrader quantitativement et rapidement cette fraction lipidique. Après saponification et oxydation pendant une heure à 240°C et sous 50 bar d'air, une réduction d'un facteur 5 des demandes en oxygène aussi bien chimique que bioréfractaire est obtenue sur des effluents concentrés. Un recyclage direct des effluents dans la filière d'épuration biologique est alors envisageable.

9. Nomenclature

- [] concentration d'une espèce chimique (g l⁻¹)
- []₀ concentration initiale d'une espèce chimique (g l⁻¹)
- []_S concentration des espèces chimiques saturées (g l⁻¹)
- []_I concentration des espèces chimiques mono-insaturées (g l⁻¹)
- []_{II} concentration des espèces chimiques poly-insaturées (g l⁻¹)
- a, b* ordres cinétiques partiels
- A* constante préexponentielle de la relation d'Arrhénius (mn⁻¹ pour une réaction d'ordre 1)
- E_a* énergie d'activation apparente (J mol⁻¹)
- k* constante de vitesse relative à la concentration (l g⁻¹ mn⁻¹ pour réaction d'ordre 2)
- K* constante apparente de vitesse propre aux AG (mn⁻¹ pour réaction d'ordre apparent 1)
- K'* constante apparente de vitesse propre aux MEH (mn⁻¹ pour une réaction d'ordre 1)
- n* ordre cinétique partiel
- r* vitesse de production d'une espèce chimique (g l⁻¹ mn⁻¹)
- r²* coefficient de corrélation associé à une régression
- R* constante des gaz parfaits (8,31 Pa m³ mol⁻¹ K⁻¹)
- R_n* radical alkyl linéaire à *n* carbones

- t temps (s)
 T température (°C) ou température absolue (K)
 x_i fraction massique dans les matières grasses d'une classe chimique i (%)
 α_i constante de corrélation des espèces d'une classe chimique i
 Δ indicateur de position d'une double liaison sur une chaîne carbonée (exemple: $\Delta^9\text{C18:1}$)

References

- [1] G. Bridoux, Bilan des graisses dans les stations d'épuration. Elimination des résidus graisseux par voie aérobie. Th. Doct. Univ. Techn. Compiègne 166 p., 1992.
- [2] M. Maës, Les graisses de stations d'épuration: les données., L'eau, l'industrie les nuisances 177 (1994) 37–40.
- [3] M. Kallel, B. Vedry, R. Letolle, A. Saliot, Efficacité des stations d'épuration dans la dégradation des graisses, L'eau TSM 3 (1990) 145–151.
- [4] D. Helaine, S. Labatut, Le traitement des résidus alimentaires graisseux., L'eau, l'industrie les nuisances 179 (1995) 33–37.
- [5] R. Bonnard, B. Cauchi, M. Bourbigot, A. Cauchi, J. Burguière, D. Cleret, Vignoles C. Les traitements des graisses des usines d'épuration, Courants 18 (1992) 26–32.
- [6] M. Maës, Les graisses de stations d'épuration: les traitements., L'eau, l'industrie les nuisances 178 (1995) 25–28.
- [7] J.L. Pech, P. Striolo, H. Debellefontaine, J.N. Foussard, Une nouvelle technologie d'élimination des résidus graisseux de station d'épuration par le peroxyde d'hydrogène à température élevée, Récents Progrès en Génie des Procédés 5 (16) (1991) 111–116.
- [8] J.N. Foussard, Etude de l'oxydation en phase aqueuse à température et à pression élevées. Transfert de l'oxygène moléculaire et cinétique de dégradation des acides carboxyliques légers. Th. Doct. INSA Toulouse, 1983, p. 141.
- [9] L. Li, P. Chen, E.F. Gloyna, Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds., AIChE Journal 37 (11) (1991) 1687–1697.
- [10] A. Karleskind, Manuel des corps gras. Tech & Doc - Lavoisier, Paris, 1992.
- [11] H. Debellefontaine, J.N. Foussard, J. Besombes-Vailhe, M. Chakchouk, Apport de la catalyse $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{++}$ dans le traitement d'effluents organiques aqueux par OVH., Récents Progrès en Génie des Procédés 5 (16) (1991) 123–128.
- [12] E. Sève, A. Jolival, G. Antonini, J.C. Moreau, Application de l'oxydation en voie humide au prétraitement de déchets gras., Récents Progrès en Génie des Procédés 9 (44) (1995) 95–99.
- [13] D.C. Day, R.R. Day, R.R. Hudgins, P.L. Silverston, Oxidation of propionic acid solutions, Can. J. Chem. Eng. 51 (1973) 733.
- [14] P.E.L. Williams, P.L. Silverston, R.R. Hudgins, Oxidation of butyric acid solutions, Can. J. Chem. Eng. 53 (1975) 354–355.
- [15] E. Sève, G. Antonini, Développement d'un procédé physico-chimique de traitement des graisses de station d'épuration. Recueil des conférences des 12èmes Journées Information Eaux. Poitiers, 18–20 septembre 1996, vol. 2, pp. 69.1–69.16.