



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de l'Environnement

N° d'ordre :
Série :

**ETUDE DU PROCEDE D'OXYDATION HYDROTHERMALE
DANS L'EAU SUPERCRITIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX
POLLUEES**

THESE

**Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Science en Génie des
Procédés**

Par

Nadjiba BENMAKHLOUF

**Année Universitaire
2020-2021**



Université de Constantine 3

Faculté de Génie des Procédés

Département de Génie de l'Environnement

N° d'ordre :

Série :

**ETUDE DU PROCEDE D'OXYDATION HYDROTHERMALE
DANS L'EAU SUPERCRITIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX
POLLUEES**

THESE

**Présentée pour l'Obtention du Diplôme de Doctorat en Science en Génie des
Procédés**

Par

Nadjiba BENMAKHLOUF

Devant le Jury Composé de :

- | | | | |
|----------------------|------------|------------|---------------------------|
| - Mr Mustapha CHIKHI | Président | Professeur | Université Constantine 3 |
| - Mme Nawel OUTILI | Directrice | Professeur | Université Constantine 3 |
| - Mr Raouf Zehioua | Examineur | MCA | Université Constantine 3 |
| - Mr Kerroum DERBAL | Examineur | Professeur | ENP Constantine |
| - Mr Ahmed ZERMANE | Examineur | Professeur | Université Oum El Bouaghi |
| - Mr Hakim MADANI | Examineur | Professeur | Université Batna2 |
| - Mr A.Hassen MENIAI | Invité | Professeur | Université Constantine 3 |

Année Universitaire
2020-2021

REMERCIEMENTS

Avant tout je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et le courage, pour terminer ce modeste travail.

Je présente mon sincère remerciement avec mon profond respect à ma directrice de thèse, Madame Nawel OUTILI, pour son suivi, ses conseils, son aide, et spécialement pour sa patience avec moi tout au long de la réalisation de ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Abdeslam Hassen MENIAI pour son aide et ses conseils.

Mes remerciements vont également à Monsieur Moustapha CHIKHI pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Messieurs : Raouf ZEHIOUA, Kerroum DERBAL, Ahmed ZERMANE et Hakim MADANI, d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter les critiques nécessaires à la mise en forme finale de ce manuscrit.

Un grand merci à Monsieur : Juan Ramon PORTELA MIGUELEZ et Madame Jezabel SANCHEZ-ONETO d'avoir accepté de me recevoir dans le laboratoire de recherche de département de génie chimique et technologie alimentaire de la faculté des sciences, à l'université de Cádiz, merci aussi pour leur assistance, leur gentillesse et leur sympathie.

Je remercie également Madame Bélen Garcia JARANA et Monsieur Francisco Javier RUIZ JORGE pour son assistance.

Je remercie enfin toute personne ayant aidé de près ou de loin à l'achèvement de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents ;

Ma sœur ;

Mes frères ;

Mes nièces et neveux.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xi
NOMENCLATURE	xii
RESUME	xiv
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I.....	4
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1. Introduction.....	4
1.2. Présentation générale de l’oxydation hydrothermale	5
1.3. Les propriétés de l’eau supercritique	5
1.4. Le calcul des propriétés thermo-physiques dans les conditions supercritiques. 6	
1.5. Déchets organiques traités par oxydation hydrothermale.....	9
1.5. 1. Déchets utilisés dans ce présent travail	11
1.6. Mécanisme de la réaction d’oxydation hydrothermale.....	12
1.7. Cinétique chimique de la réaction d'oxydation hydrothermale	13
1.7.1. Cinétique chimique proposée par Li et al.....	13
1. 7.2. Cinétique chimique proposée par J.R. Portela et al.....	14
1. 7.3. Cinétique chimique proposée par J. Shánchez-Oneto et al	15
1.8. Le transfert de chaleur dans l’eau supercritique.....	16
1.9. La conception des réacteurs supercritiques	20
1. 9.1. Réacteur développé à ICMCB.....	21
1. 9.2. Réacteur développé à l’université de Cádiz	21
1. 9.3. Réacteur conçu en Chine	22
1. 9.4. Réacteur développé au Commissariat à l'énergie atomique	23
1. 9.5. Réacteur développé à l’université de Valladolid.....	25
1.10. Simulation des réacteurs SCWO.....	26
1. 10.1. L’approche unidimensionnelle	27
1. 10.2. L’approche bi et tri-dimensionnelle	31
1.11. La récupération d’énergie.....	34
1.12. État actuel de la technologie commerciale / industrielle SCWO.....	35
1.13. Problèmes liés au processus de SCWO et les solutions proposées	39

1.13.1. La corrosion.....	39
1.13.2. La précipitation des sels	40
1.14. Conclusion	41
CHAPITRE II	43
ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION	
HYDROTHERMALE	43
2. 1. Introduction.....	43
2. 2. Description du procédé expérimental	44
2.2.1. Description des appareils.....	47
2.2.2. Systèmes de mesure, de commande et d'acquisition des données.....	50
2.2.3. Protocole expérimental	51
2.2.4. Méthode d'analyse.....	53
2.3. Méthodologie du modèle CFD et modélisation de l'oxydation hydrothermale	53
2.3.1. La théorie générale de la dynamique des fluides.....	54
2.3.2. Modèle unidimensionnel 1D	57
2.3.3. Modèle 2D et le code de calcul	57
2.3.4. Optimisation de certains paramètres du modèle utilisé.....	72
2.4. Etude paramétrique et la récupération d'énergie	74
2.5. Conclusion	75
CHAPITRE III.....	77
RESULTATS ET DISCUSSION.....	77
3.1. Introduction.....	77
3.2. Modélisation à 2D	78
3.2. 1. Propriétés thermo-physiques de l'eau supercritique.....	78
3.2. 2. Comparaison des modèles 1D-2D	81
3.2. 3. Utilisation du modèle 2D pour l'étude de SCWO.....	85
3.2.4. Etude du transfert de chaleur de la SCWO.....	94
3.2.5. Etude de SCWO de déchet de l'huile d'olive.....	98
3.2.6. Etude de l'effet des conditions opératoires.....	101
3.3. Etude paramétrique et la récupération d'énergie	107
3.3. 1. Etude de la récupération d'énergie dans le cas du phénol.....	107
3.3. 1. Etude de la récupération d'énergie pour les déchets réels.....	113
3.4. Conclusion	132
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	134
REFERENCES	136
LISTE DES ANNEXES.....	144
Annexe A : Certains déchets traités par SCWO	144

Annexe B : Les conductivités thermiques des matériaux.....	145
Annexe C : Résultats des propriétés de l'eau d'après AIPWS sur Programme Mathcad.	146
Annexe D: Les articles.....	148

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1: Variation des principales propriétés de l'eau en fonction de la température et de la pression. Résultats de notre programme Mathcad [1].	8
Figure 1. 2: Un mécanisme d'oxydation en deux étapes selon Li et al [53].	14
Figure 1. 3: Un mécanisme d'oxydation en deux étapes selon J. R. Portela et al [57].	15
Figure 1. 4: Capacité calorifique et le nombre du Prandtl en fonction de la température et de la pression pour SCW (notre programme [1]).	17
Figure 1. 5: Comparaison des valeurs de coefficient de transfert interne calculées avec des corrélations proposées selon S. Mokrya et al [82].	19
Figure 1. 6: Schéma du réacteur d'ICMCB : M. Bottreau et al [85].	21
Figure 1. 7: Schéma de principe de l'installation pilote SCWO « Université de Cadiz » : A. Foucault et al [18].	22
Figure 1. 8: Schéma de principe du nouveau réacteur conçu en Chine : Z. Chen et al [88].	23
Figure 1. 9: Schéma détaillé du réacteur agité double enveloppe .	24
Figure 1. 10: Schéma de principe de l'installation pilot : S. Moussiere et al [19].	25
Figure 1. 11: Schéma du réacteur à paroi refroidie de l'installation de démonstration SCWO : M. J Cocero et al [90].	26
Figure 1. 12: Comparaison du profil de température expérimental et simulé pour l'huile de coupe selon V. Vadillo et al [43].	28
Figure 1. 13: Comparaison des profils de température expérimentaux et simulés du phénol selon A. Foucault et al [18].	28
Figure 1. 14: Comparaison entre le profil de la température expérimental et calculé par J.R. Portela et al [92] pour différentes valeurs d'enthalpie de réaction.	29
Figure 1. 15: Profil de la température avec 8wt% alcool isopropylique et 5000 ppm dimethylsulfoside (Tmax=780 °C, tr=29 s), M.J. Cocero et al [56].	30
Figure 1. 16: Comparaison entre le profil de la température expérimental et calculé par J.M. Benjumea et al [61].	31
Figure 1. 17: Simulation du profil de la température avec les modèles k- ω et k- ϵ , dans le cas sans réaction chimique (a) et avec réaction chimique (b) [19].	32
Figure 1. 18: Profils de température prédits le long du tube interne du réacteur par le modèle 2D et le modèle 3D [12].	32
Figure 1. 19: Le profil de température avec le taux de conversion de PCB pour différentes valeurs de température à l'entrée, V. Marulanda [60].	33
Figure 1. 20: Résultats CFD de la conversion du méthanol avec Simulation 3D, N. Zhou et al [93].	34
Figure 2. 1: Photo du pilote d'oxydation supercritique de l'université de Cadiz....	45
Figure 2. 2 : Schéma de fonctionnement général du pilote de l'université de Cadiz [87].	45
Figure 2. 3: Photographie de la pompe à haute pression.	46
Figure 2. 4: Photographie du compresseur.	47
Figure 2. 5: L'une des résistances enroulée autour d'un tube de ¼".	49
Figure 2. 6 : Le séparateur gaz-liquide.	50
Figure 2. 7 : Écran SCADA pour le contrôle et l'acquisition des données.	51
Figure 2. 8 : La première étape « Sélectionner les physiques sur COMSOL » [112].	59
Figure 2. 9 : Modèle bidimensionnel pour le réacteur tubulaire.	60
Figure 2. 10: Régions et équations d'IAPWS-IF97 : W. Wagner et H.J. Kretschmar [26].	61

Figure 2. 11 : Interpolation linéaire à partir des résultats du programme Mathcad sous le logiciel COMSOL « exemple de la Masse volumique » [112].	62
Figure 2. 12 : Le maillage de calcul avec des éléments triangulaires sur le domaine intérieur et des éléments quadrilatéraux sur les parois.	71
Figure 2. 13 : Organigramme du programme de calcul du modèle 2D sur COMSOL.	72
Figure 2. 14 : Méthode d'optimisation des paramètres « COMSOL » [112].	74
Figure 3. 1 : Propriétés thermo-physiques en fonction de la température et la pression pour l'eau pure générées par l'interpolation incluse dans COMSOL.	79
Figure 3. 2 : Propriétés thermo-physiques en fonction de la température à 25 MPa pour l'eau pure et le mélange eau-air (70%, 50% et 30% d'eau).	80
Figure 3. 3 : Comparaison des profils de la température expérimentale, 1D et 2D en fonction de la longueur du réacteur dans le cas sans réaction chimique.	82
Figure 3. 4 : Comparaison des profils de la température expérimental, 1D et 2D en fonction de la longueur du réacteur dans le cas avec réaction chimique « phénol ».	82
Figure 3. 5 : Comparaison des profils de la concentration expérimental, 1D et 2D en fonction de la longueur du réacteur « phénol ».	83
Figure 3. 6 : Comparaison entre les profils de la température dans le cas des propriétés égales à celles de l'eau pure et de mélange.	84
Figure 3. 7 : Comparaison entre les profils de la concentration dans le cas des propriétés égales à celles de l'eau pure et du mélange.	85
Figure 3. 8 : Comparaison entre les profils expérimentaux et simulés de la température pour l'oxydation du phénol.	86
Figure 3. 9 : Comparaison entre les profils expérimentaux et simulés de la concentration pour l'oxydation du phénol.	87
Figure 3. 10 : Tracé de surface de la température et de la concentration pour le réacteur tubulaire pour l'expérience une « phénol ».	88
Figure 3. 11 : Tracé de surface de la température et de la concentration pour le réacteur tubulaire pour l'expérience deux « phénol ».	88
Figure 3. 12 : Profil de la température en fonction du rayon du réacteur (a) avec un plan de coupe (b), « expérience une, phénol ».	89
Figure 3. 13 : Profil de la concentration en fonction du rayon du réacteur (a), avec un plan de coupe (b), « expérience une, phénol ».	89
Figure 3. 14 : Comparaison entre les profils de température expérimentaux et simulés de SCWO de Biocut 35.	91
Figure 3. 15 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et simulés de SCWO de Biocut 35.	91
Figure 3. 16 : Tracés de surface de la température et de la concentration du réacteur tubulaire pour l'expérience une, Biocut 35.	92
Figure 3. 17 : Tracés de surface de la température et de la concentration du réacteur tubulaire pour l'expérience deux, Biocut 35.	93
Figure 3. 18 : Profils de la température (a) et de la concentration (b) en fonction du rayon du réacteur suivant différentes longueurs « Biocut 35 ».	93
Figure 3. 19 : Variations du coefficient de transfert de chaleur interne en fonction de la température (corrélation de Dittus-Boelter).	94
Figure 3. 20 : Comparaison entre le coefficient de transfert de chaleur calculé et sa valeur expérimentale.	95
Figure 3. 21 : Comparaison du profil de la température dans le cas sans réaction chimique avec CTC calculé, sa valeur expérimentale et le résultat expérimental.	96
Figure 3. 22 : Comparaison entre le profil de température avec CTC calculé, expérimental et optimisé en fonction de L (a) et en fonction du D (b) Tracé de surface.	97

Figure 3. 23: Comparaison entre le profil de température expérimental et ceux calculé en utilisant un CTC expérimental, optimisé, calculé.....	98
Figure 3. 24 : Comparaison entre le profil de température expérimental et simulé de SCWO de déchet d'huile d'olive ($R^2=0.82$).....	99
Figure 3. 25 : Comparaison entre le profil de la concentration expérimental et simulé de SCWO de déchet d'huile d'olive.....	99
Figure 3. 26 : Tracé de surface 2 D de la température et de la concentration du réacteur tubulaire pour le déchet d'huile d'olive.....	100
Figure 3. 27 : Profils de la température (a) et de la concentration (b) en fonction du rayon du réacteur pour différentes longueurs « déchet d'huile d'olive ».....	101
Figure 3. 28 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil de la température de Phénol.	102
Figure 3. 29 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil du taux d'élimination du Phénol.	102
Figure 3. 30: Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil de la température de Biocut 35.....	103
Figure 3. 31 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil du taux d'élimination du Biocut 35.....	104
Figure 3. 32 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil de la température de déchet d'huile d'olive.	105
Figure 3. 33: Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil du taux d'élimination de déchet d'huile d'olive.....	106
Figure 3. 34 : Schéma bloc du procédé SCWO avec échangeurs de chaleur.	108
Figure 3. 35 : Graphiques du DOE pour le taux d'élimination du phénol.....	111
Figure 3. 36 : Graphiques du DOE pour la quantité de chaleur à récupérer du phénol....	112
Figure 3. 37 : Optima codés pour maximiser l'efficacité d'élimination (a) et la quantité de la chaleur à récupérer (b).	113
Figure 3. 38 : Schéma bloc du procédé SCWO avec échangeurs de chaleur et recyclage d'une partie de l'effluent.	114
Figure 3. 39: Réponse taux d'élimination en DCO « Biocut 35 ».....	117
Figure 3. 40: Réponse la température maximale dans le réacteur « Biocut 35 ».	118
Figure 3. 41 : Réponse chaleur récupérée « Biocut 35 ».	119
Figure 3. 42 : Optima pour maximiser l'efficacité d'élimination et la quantité de la chaleur récupérée.....	120
Figure 3. 43 : Réponse taux d'élimination « déchet d'huile d'olive».	123
Figure 3. 44 : Réponse température Maximale « déchet d'huile d'olive».....	124
Figure 3. 45 : Réponse chaleur récupérée « déchet d'huile d'olive».....	125
Figure 3. 46 : Optima pour maximiser l'efficacité d'élimination et la quantité de la chaleur récupérée « déchet d'huile d'olive».....	126
Figure 3. 47 : Zone de sécurité pour éviter une valeur maximale de 550 ° C (a) et 500 ° C (b) dans le réacteur et assurer un taux d'élimination de DCO de 96% et 375 ° C comme température de sortie « cas de l'huile de coupe Biocut 35 ».	128
Figure 3. 48 : Zone de sécurité pour éviter une valeur maximale de 550 ° C (a) et 500 ° C (b) dans le réacteur et assurer un taux d'élimination de DCO de 96% et 375 ° C comme température de sortie « cas de déchet d'huile d'olive ».	129
Figure 3. 49 : Effet du débit sur la zone de sécurité « cas de l'huile de coupe Biocut 35 », (a) : 9 kg/h, (b) : 15 kg/h, (c)=20 kg/h et (d) : 25kg/h.....	130
Figure 3. 50 : Effet du débit sur la zone de sécurité « cas de déchet d'huile d'olive », (a) : 9, (b) : 15 kg/h, (c)=20 kg/h et (d) : 25kg/h.....	131

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1: Exemples d'études cinétiques réalisées par plusieurs groupes de recherche.	16
Tableau 1. 2 : Corrélations sélectionnées pour le transfert de chaleur dans les réacteurs hydrothermaux [82], [84].	20
Tableau 1. 3 : État actuel de la technologie commerciale SCWO.	38
Tableau 2. 1 : Les thermocouples placés sur le réacteur.	47
Tableau 2. 2 : Les épaisseurs d'isolation du réacteur, échangeurs et préchauffeurs électrique.	48
Tableau 2. 3: Paramètres de fonctionnement pour estimer le coefficient de transfert de chaleur.	68
Tableau 2. 4: Paramètres de fonctionnement avec réaction chimique.	68
Tableau 2. 5: Composition élémentaire de « Biocut 35 ».	69
Tableau 2. 6: Composition élémentaire de déchet de l'huile d'olive.	69
Tableau 2. 7 : Les paramètres cinétiques.	70
Tableau 3. 1 : Variables codées et réelles utilisées dans le plan factoriel complet « phénol ».	108
Tableau 3. 2 : Matrice de conception factorielle complète et réponses pour le phénol.	109
Tableau 3. 3: Analyse de la variance pour le taux d'élimination du phénol.	111
Tableau 3. 4: Analyse de la variance pour la chaleur à récupérer du phénol.	112
Tableau 3. 5: Variables codées et réelles utilisées dans le plan factoriel complet « Biocut 35 ».	115
Tableau 3. 6 : Matrice du plan factoriel complet et réponses « Biocut 35 ».	116
Tableau 3. 7: Analyse de la variance pour taux d'élimination du « Biocut 35 ».	118
Tableau 3. 8: Analyse de la variance pour la température maximale « Biocut 35 ».	119
Tableau 3. 9: Analyse de la variance pour la chaleur récupérée « Biocut 35 ».	120
Tableau 3. 10: Variables codées et réelles utilisées dans le plan factoriel complet « déchet d'huile d'olive ».	121
Tableau 3. 11: Matrice du plan factoriel complet et réponses « Déchet d'huile d'olive ».	122
Tableau 3. 12: Analyse de la variance pour le taux d'élimination « déchet d'huile d'olive ».	123
Tableau 3. 13: Analyse de la variance pour la température Maximale « déchet d'huile d'olive ».	125
Tableau 3. 14: Analyse de la variance pour la chaleur récupérée « déchet d'huile d'olive ».	126

LISTE DES ABREVIATIONS

- OVH: *Wet Air Oxidation* (Oxydation par Voie Humide).
- SCWO: *Supercritical Water Oxidation* (Oxydation dans l'eau Supercritique).
- H.O.O: *Hydrothermal Oxidation Option*.
- CFD : *Computaionnal Fluid Dynamics*.
- IAWPS: *International Association Properties of Water and Steam*.
- IAPWS-IF97: *International Association Properties of Water and Steam.Industrial Formulation 1997*.
- ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée.
- FluidMat Lib 97: *Fluide Mathcad Library 97*.
- WaterSteamPro : *Water Steam Properties*.
- EoS : *Equation of State*.
- PCB: Poly chlorobiphényle
- SCW : *Supercritical Water*.
- SCADA: *System Control And Data Acquisition*.
- RANS : *Reynolds Moyenne Navier-Stokes*.
- LES : *Large Eddy Simulations*.
- DNS : *Direct Numerical Simulations*.
- DOE: *Design Of Experiments* (plan d'expérience factoriel).
- EDP : Equations aux dérivées partielles.
- CTC : Coefficient de Transfert de Chaleur.
- NIST : *National Institute of Standards and Technology*.

NOMENCLATURE

- P_c : La pression critique (MPa).
- T_c : La température critique ($^{\circ}\text{C}$).
- L : La longueur totale du réacteur (m).
- P : La pression du milieu réactionnel (MPa). -
- P_{sat} : La pression de saturation (MPa).
- E_a : L'énergie d'activation de la réaction (J/mol).
- Pr : Le nombre de Prandtl.
- Re : Le nombre de Reynolds.
- Nu : Le nombre de Nusselt.
- Gr : Nombre de Grashof.
- C_p : La capacité calorifique (J/g.K).
- ρ : La masse volumique (kg/m^3).
- μ : La viscosité dynamique ((Pas.s) ou ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$)).
- k : La conductivité thermique ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)
- DCO : La demande chimique en oxygène (gO_2/L).
- R : Constante des gaz parfait ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- $\bar{\tau}$: Le tenseur des contraintes.
- I : Matrice identité.
- $g(T, P)$: L'énergie libre de Gibbs.
- $f(\rho, T)$: L'énergie libre de Helmholtz.
- u : Le champ de vitesse (m/s).
- μ_T : La viscosité turbulente ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$).
- k : L'énergie cinétique turbulente (m^2/s^2),
- ε : Le Taux de dissipation turbulente (m^2/s^3).
- r : La vitesse de réaction ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$).
- $\Delta H(T)$: La chaleur de la réaction (kJ/mol).
- D_i : Le coefficient de la diffusion (m^2/s) de l'espèce i .
- r_i : La vitesse de réaction ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$).

- c_i : La concentration en espèces i ($i =$ polluant, O_2 , H_2O et CO_2 (mol/m^3)).
- H : Le coefficient de transfert de chaleur global ($W/m^2.K$).
- h_i : Le coefficient de transfert de chaleur interne ($W/m^2.K$).
- h_e : Le coefficient de transfert de chaleur externe ($W/m^2.K$).
- D_{in} , D_2 , D_3 et D_{ext} : le diamètre intérieur du réacteur, Fiberfrax Durablanket S, la coque en aluminium et le diamètre extérieur (m).
- Q_R : La chaleur à récupérer dans le cas du phénol (J).
- m : La masse d'effluent en (kg).
- Y : Le taux d'élimination du phénol en (%),
- C_{in} et C_f : les concentrations initiales et finales du phénol (g/L).
- $Q_{rec_polluant}$: La chaleur récupérée du polluant en (J).
- λ_1 : La conductivité thermique de l'AISI 316 L ($W.m^{-1}.K^{-1}$).
- λ_2 : La conductivité thermique du Fiberfrax Durablanket S ($W.m^{-1}.K^{-1}$).
- λ_3 : La conductivité thermique de l'aluminium blanc ($W.m^{-1}.K^{-1}$).
- T_c : La température à la sortie du refroidisseur (K).
- T_{ext} : La température extérieure ($^{\circ}C$).
- T_{ex} : La température à la sortie de l'échangeur ($^{\circ}C$).
- T_{max} : La température maximale dans le réacteur ($^{\circ}C$).
- Q_{rec_Bio} : La chaleur récupérée du Biocut 35 (J).
- Q : Le débit de l'effluent (kg/h).
- T_{out} : La température à la sortie du réacteur ($^{\circ}C$).
- T_{ex} : La température et à la sortie de l'échangeur de chaleur.
- Y_{DCO} : Le taux d'élimination en fonction de DCO du polluant (%).
- Q_{rec_DHO} : La chaleur récupérée de déchet d'huile d'olive (J).

RESUME

L'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique est une technique de traitement des déchets qui consiste à oxyder des matières organiques en utilisant de l'eau dans des conditions supercritiques. Elle a été développée comme technique alternative afin de limiter les risques de pollution secondaire.

Le but de cette étude est de développer un outil de simulation à l'état stationnaire, pour le réacteur tubulaire d'oxydation en eau supercritique (SCWO) de l'université de Cádiz en Espagne.

Le travail a été réalisé en utilisant une approche de modélisation bidimensionnelle appliquant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ et la formulation de l'Association Internationale des Propriétés de l'eau et de la vapeur (IAPWS-IF97) pour calculer les propriétés de l'eau dans les conditions supercritique. Les propriétés du milieu réactionnel ont été supposées celles du mélange des espèces présentes, et le coefficient de transfert de chaleur a été optimisé.

Le modèle 2D développé en utilisant le COMSOL Multiphysics, a été nettement amélioré par rapport au modèle 1D, et a donc été utilisé pour modéliser le comportement du réacteur supercritique pour la dégradation du polluant modèle : le phénol et les polluants réels : l'huile de coupe Biocut35 et le déchet de l'huile d'olive.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, et ont aussi été exploités pour une étude paramétrique de l'effet des conditions opératoires sur les performances du réacteur, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Le programme développé a permis, pour la première fois, de tracer une zone de sécurité du réacteur supercritique pour chaque polluant, et pour des conditions opératoires différentes, ce qui assure un fonctionnement pour un maximum d'efficacité tout en respectant les limites de sécurité du réacteur.

Mots clés : Eau supercritique, Oxydation, Modélisation, Réacteur tubulaire, Plan d'expériences, Zone de sécurité.

ABSTRACT

Hydrothermal oxidation in supercritical water is a waste treatment technique that oxidizes organic materials using water under supercritical conditions. It was developed as an alternative technique in order to limit the risks of secondary pollution.

The aim of this study is to develop a steady state simulation tool for the supercritical water oxidation tubular reactor (SCWO) of the University of Cádiz in Spain.

The work was carried out using a two-dimensional modeling approach applying the k - ϵ turbulence model, and the formulation of the International Association for the Properties of Water and steam (IAPWS-IF97) to calculate the properties of the water under supercritical conditions. The properties of reaction medium were assumed to be a mixture of the present species and the heat transfer coefficient was optimized.

The 2D model developed using COMSOL Multiphysics has been significantly improved over the 1D model, and was therefore used to model the behavior of the supercritical reactor for the degradation of the model pollutant: phenol and the real pollutants: cutting oil Biocut 35 and waste olive oil.

The results obtained are in good agreement with the experimental values, and were also used for a parametric study of the effect of operating conditions on the performance of the reactor, using the methodology of design of experiments.

The program developed made it possible, for the first time, to draw a supercritical reactor safety zone for each pollutant, and for different operating conditions, which ensures operation for maximum efficiency while respecting the safety limits of the reactor.

Keywords: Supercritical water, Oxidation, Modelling, Tubular reactor, Design of Experiments, Safety zone.

ملخص

الأكسدة الحرارية المائية في الشروط فوق الحرجة هي تقنية لمعالجة النفايات تعمل على أكسدة المواد العضوية باستخدام الماء في الشروط فوق الحرجة، تم تطويرها كتقنية بديلة من أجل الحد من مخاطر التلوث الثانوي. الهدف من هذه الدراسة هو تطوير أداة محاكاة في الحالة المستقرة لمفاعل أنبوبي للأكسدة في المياه فوق الحرجة (SCWO)، تابع ومتواجد بجامعة قانس في إسبانيا، وقد تمت دراسة هذا المفاعل باستخدام نهج النمذجة ثنائية الأبعاد بتطبيق النموذج المضطرب $k-\epsilon$ ، بالإضافة إلى صيغ IAPWS (الرابطة الدولية لخصائص المياه والبخار) لحساب الخصائص الحرارية والفيزيائية للماء في ظل الظروف فوق الحرجة، تم افتراض أن خصائص وسط التفاعل عبارة عن خليط من الأنواع الموجودة، كما تم تحسين معامل نقل الحرارة.

النموذج ثنائي الأبعاد طور باستخدام برنامج "COMSOL Multiphysics 5.2"، حيث سمح هذا الأخير بتحسين نتائج النموذج أحادي الأبعاد بشكل كبير، ولذلك تم استخدامه لنمذجة سلوك المفاعل لتحلل الملوث النموذجي: الفينول والملوثات الحقيقية: زيت القطع Biocut35 ونفايات زيت الزيتون.

النتائج التي تم الحصول عليها متوافقة بشكل جيد مع القيم التجريبية، لذلك تم استخدامها لدراسة حدودية لتأثير ظروف التشغيل على أداء المفاعل باستخدام منهجية تصميم التجارب "DOE".

مكّن البرنامج الذي تم تطويره، لأول مرة، من رسم منطقة أمان للمفاعل فوق الحرج لكل ملوث في ظروف تشغيل مختلفة، مما يضمن التشغيل لأقصى قدر من الكفاءة مع احترام حدود الأمان للمفاعل.

الكلمات المفتاحية: المياه فوق الحرجة، الأكسدة، النمذجة، مفاعل أنبوبي، منهجية تصميم التجارب، منطقة الأمان.

INTRODUCTION GENERALE

Les modes de consommation actuels entraînent une production croissante des volumes de déchets à traiter, dont certains sont fortement toxiques ou dangereux, le traitement de ces déchets est devenu un sujet très important pour la protection de l'environnement. Il est nécessaire de combiner la chimie et le génie de l'environnement pour rechercher de nouvelles technologies d'élimination des déchets toxiques, une partie importante de ces déchets industriels est composée de l'eau, et classée dans la catégorie des déchets aqueux qui sont trop concentrés pour subir un traitement biologique, et trop dilués, pour subir un traitement par incinération qui est trop coûteux.

De nombreux domaines d'applications des fluides supercritiques ont été étudiés ces dernières années, particulièrement l'eau, qui est également reconnu comme un support prometteur pour la décomposition, et la destruction des déchets organiques toxiques et des produits chimiques dangereux, et cette méthode est nommée « Oxydation Hydrothermale ».

L'oxydation hydrothermale consiste à une minéralisation totale de la matière organique, en présence d'un oxydant dans des conditions sub et supercritique de l'eau, la particularité de ces procédés est qu'ils ne nécessitent pas d'évaporation de l'eau avant l'oxydation de la matière organique.

Une grande partie de la recherche et du développement dans ce domaine a montré que l'oxydation hydrothermale, particulièrement dans l'eau supercritique, est une alternative viable à l'incinération, et le traitement biologique pour certaines catégories de déchets, et selon certaines estimations de coûts, elle peut concurrencer favorablement les aspects économiques de l'incinération et d'autres technologies.

Le présent document s'inscrit dans la continuité de notre thèse Magistère soutenue en 2015 sur le même sujet, cité en référence [1].

L'objectif de ce travail de thèse consiste en l'étude d'un réacteur d'oxydation supercritiques, dont l'installation à l'échelle pilote a été conçue par le groupe de recherche du département de génie chimique et technologie alimentaire de la faculté des sciences, à l'université de Cádiz en Espagne (UCA).

Une simulation numérique aussi a été réalisée en développant un code de calcul COMSOL Multiphysics 5.2, tenant compte des principaux phénomènes mis en jeu dans le réacteur

supercritique du procédé d'oxydation hydrothermale. Le programme a été développé à l'état stationnaire, et l'étude numérique utilisait une approche de modélisation bidimensionnelle, appliquant le modèle de turbulence k- ϵ , avec l'utilisation de la formulation de l'association internationale des propriétés de l'eau et de la vapeur (IAPWS-IF97) pour calculer les propriétés de l'eau dans les conditions supercritiques. Les résultats obtenus avec ce nouveau modèle ont été comparés avec ceux obtenus avec le modèle unidimensionnel développé en utilisant le logiciel Mathcad lors du travail du Magistère.

Le programme développé a été validé par des résultats expérimentaux réalisés dans le pilote pour différents types de déchet, d'abord la molécule modèle « Phénol », et ensuite deux déchets réels qui sont l'huile de coupe « Biocut 35 » et le déchet d'huile d'olive. Le programme permet de tracer les profils de température et des concentrations le long du réacteur, et a aussi été exploité pour des études paramétriques en réalisant des expériences numériques afin d'optimiser certains paramètres clés du fonctionnement de ce type de réacteur. Aussi, ce travail a permis, pour la première fois, de tracer une zone de sécurité du réacteur d'oxydation à l'eau supercritique permettant d'assurer un meilleur rendement tout en respectant les limites de sécurité.

Pour mener à bien cette étude, le travail réalisé est présenté dans trois chapitres organisés comme suit :

Chapitre I:

Le premier chapitre est un aperçu général des principaux travaux réalisés pour le traitement des déchets par oxydation supercritique; de la description des propriétés physiques de l'eau dans des conditions supercritiques et leur estimation, au mécanisme et à la cinétique de réaction du processus, aux différents types de procédés existants, en mettant l'accent sur l'état de la technique dans la modélisation du réacteur supercritique. Seront présentés également, les principaux efforts déployés pour surmonter les difficultés du procédé, que ce soit dans la conception du réacteur ou dans les modèles utilisés pour simuler et faciliter la compréhension du processus.

Chapitre II:

Ce chapitre illustrera la partie expérimentale et la modélisation-simulation numérique de cette étude. Dans la partie expérimentale, sera incluse une description complète des équipements utilisés et du fonctionnement du système dans le cas d'oxydation dans des conditions supercritique SCWO (Supercritical Water Oxidation). La description comprend également les matériaux, et les procédures utilisées lors de la réalisation des expériences.

Pour la partie simulation, nous décrirons en détail, le code de calcul COMSOL Multiphysics 5.2 développé pour réaliser cette étude, le calcul des propriétés thermo physiques dans les conditions supercritiques, le calcul du coefficient du transfert de chaleur, et le développement du modèle à partir des équations de conservation de la masse, la quantité de mouvement, d'énergie, et la conservation des différentes espèces dans le milieu réactionnel, en tenant compte des conditions aux limites. On terminera le chapitre par la présentation de l'étude de la récupération d'énergie.

Chapitre III:

Dans ce chapitre on va présenter et discuter les résultats obtenus. On commence par présenter les propriétés de l'eau dans les conditions supercritiques intégrées dans le logiciel COMSOL, et les propriétés du mélange eau_air. Ensuite, les résultats du programme basé sur le modèle bidimensionnel, et la comparaison avec le modèle unidimensionnel développé sous le logiciel Mathcad seront présentés. Les résultats de l'étude du coefficient de transfert de chaleur seront aussi présentés avec une nouvelle corrélation ajustée basée sur la corrélation de Dittus-Boelter.

Une fois le programme validé par des valeurs expérimentales sur une molécule modèle et des déchets réels, il sera exploité pour étudier l'effet des conditions de fonctionnement telles que la température, la concentration d'alimentation en polluants et le débit à l'entrée du réacteur sur les profils de la température et de la concentration. A la base de ces profils, une analyse utilisant un plan d'expérience factoriel complet (DOE) sera réalisée afin d'étudier l'effet des variables indépendantes telles que la température d'entrée, la concentration initiale en polluant et le débit, sur des variables dépendantes telles que le rendement, la chaleur récupérée, et la température maximale, ces résultats seront aussi exploités dans l'étude de sécurité du fonctionnement du réacteur.

On termine la thèse avec une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et les perspectives de ce présent travail.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

La production annuelle de grandes quantités de déchet provenant de différentes sources industrielles, pose des problèmes environnementaux dangereux, et doit être éliminée par une technique efficace, respectueuse de l'environnement et avec une parfaite maîtrise des effluents. L'oxydation hydrothermale, est considérée parmi les méthodes qui répondent à ces critères pour la destruction des polluants organiques.

C'est une technologie efficace, propre pour le traitement des déchets organiques aqueux, innovante et viable, elle permet de traiter des effluents provenant de multiples sources, dont les usines papetières, traitement des eaux usées municipales et des industries rejetant des composés chimiques dangereux. De manière générale, tous les effluents contenant des polluants organiques toxiques indésirables.

L'idée de base des procédés d'oxydation hydrothermale est l'exploitation d'une eau à température et pression élevées en tant que milieu réactionnel. L'augmentation de la température et de la pression de l'eau loin de celles des conditions ambiantes change radicalement ses propriétés physicochimiques pour devenir un milieu réactionnel unique. Selon les conditions opératoires de haute température et haute pression, l'eau peut être classée en tant qu'eau sous-critique, et eau supercritique.

Plusieurs études ont été menées pour tester l'efficacité de cette technologie dans la destruction de nombreux composés organiques, le taux de destruction est supérieur de 99,99% en quelque seconde de réaction [2]. Ces tests ont été réalisés en laboratoire et / ou à l'essai dans différents types de réacteurs, à différentes conditions opératoire, pour optimiser le transfert de chaleur (réaction exothermique) et comprendre le mécanisme réactionnel.

1.2. Présentation générale de l'oxydation hydrothermale

Le principe de l'oxydation hydrothermale est basé sur l'oxydation des eaux usées dans des conditions sous et supercritique de l'eau. L'oxydation dans les conditions sous critiques est une oxydation en voie humide (Wet Air Oxidation : WAO), qui se produit à une pression de 2 à 15 MPa, sous une température de 150 à 320 °C et l'oxydation dans les conditions supercritiques est une oxydation supercritique (Super Critical Water Oxidation : SCWO) se produit à des températures et des pressions supérieures au point critique de l'eau ($P_c = 22.1$ MPa, $T_c = 374$ °C) [2],[3].

L'eau dans ces conditions supercritique spéciales devient un excellent milieu réactionnel, et en raison de ses nouvelles propriétés, l'oxydation présente les avantages suivants: une seule phase réactionnelle (pas de limitation de transfert de masse), des rendements de réaction très élevés, une oxydation complète [4] et en plus, l'effluent liquide final n'est pas toxique et peut être évacué directement dans l'environnement sans traitement [5], [6], l'effluent gazeux est également propre, le monoxyde de carbone ne dépasse pas quelques parties par million [7], aucun des composés NO_x ne se forme en raison des températures relativement basses des procédés SCWO (400-650 °C) comparé au procédé d'incinération (900-1300 °C) [8], [9] [10]. La réaction d'oxydation dans l'eau supercritique est hautement exothermique, et la quantité d'énergie libérée par la réaction peut être récupérée et offre des opportunités intéressantes pour la réalisation de procédé en autosuffisance énergétique [11].

Le procédé d'oxydation hydrothermale est constitué de quatre étapes principales: la préparation de la matière première pour l'alimentation et la pressurisation, la réaction, la séparation du sel, la récupération de la chaleur et enfin la dépressurisation [1]. Il est évident que certains éléments peuvent varier d'un système à l'autre, en fonction des caractéristiques spécifiques des déchets à traiter et des objectifs spécifiques de chaque traitement, et aussi du procédé lui même.

1.3. Les propriétés de l'eau supercritique

Dans l'eau supercritique, les propriétés varient fortement et sont très différentes de celles de l'eau liquide normale ou de sa vapeur. La masse volumique change rapidement et son évolution présente un grand gradient au point critique; elle prend une valeur intermédiaire entre celle de l'eau à l'état liquide ($1 \text{ g} / \text{cm}^3$) et celle de l'eau à l'état gazeux

(0,001 g / cm³) [2]. Ce point est particulièrement important car il affecte la solubilité des composés organiques et des gaz dans le milieu réactionnel [12].

L'eau supercritique a une viscosité d'un ordre de grandeur inférieure à celle de l'eau liquide et, par conséquent, les coefficients de diffusion sont d'un ordre de grandeur supérieur [13].

La constante diélectrique statique chute de 78,5 F/m à 25 °C à 5 F/m près de la région critique jusqu'à l'intervalle entre 1 et 2 F/m à 450 °C [3]. Il en résulte que l'eau supercritique (SCW) agit comme un gaz dense non polaire et que ses propriétés de solvation ressemblent à celles d'un solvant organique de faible polarité [6]. Elle montre une miscibilité totale avec les gaz tels que l'azote, l'oxygène et le dioxyde de carbone [14], en revanche, les sels inorganiques sont presque insolubles dans le SCW [13].

En ce qui concerne les propriétés thermiques, elles varient fortement au passage critique, la valeur de la conductivité thermique diminue du fait de la rupture des liaisons hydrogène, ce qui, du point de vue du processus, indique que les échanges thermiques seront moins efficaces que pour l'eau dans des conditions ambiantes [2]. La capacité calorifique de l'eau, est infinie au point critique, ceci est dû à la contribution énergétique nécessaire pour réaliser la forte dilatation thermique subie par l'eau au voisinage du point critique [12].

Dans cet état, les propriétés physiques, thermiques et chimiques de l'eau sont évidemment modifiées [15].

La combinaison de la solvation et des propriétés physiques fait de l'eau supercritique un milieu idéal pour l'oxydation des matières organiques. Lorsque les composés organiques et l'oxygène sont dissous dans l'eau au-dessus du point critique, ils sont immédiatement mis en contact moléculaire intime dans une seule phase homogène à haute température, sans limitation de transport à l'interface et, pour des températures suffisamment élevées, la cinétique est rapide et la réaction d'oxydation s'achève rapidement [16].

1.4. Le calcul des propriétés thermo-physiques dans les conditions supercritiques

Le calcul des propriétés thermo-physiques des systèmes aqueux autour du point critique de l'eau est une tâche difficile. Au cours des dernières années, l'importance pour l'oxydation hydrothermale a suscité l'intérêt pour la modélisation du processus, et pour développer une simulation numérique de ce procédé, il est nécessaire que les propriétés soient décrites avec la meilleure précision possible [17], afin qu'elles soient intégrées dans les modèles basés sur les bilans de masse, d'énergie et de quantité de mouvement [18], [19], [20], [21], d'où l'intérêt croissant pour trouver une équation d'état (EoS : Equation of

State) capable de décrire les systèmes SCWO [22]. Très peu des EoS cubiques classiques donnent des résultats précis dans cette région. La corrélation de Peng et Robinson, modifiée par Farrokh-Niae et al, a été utilisée par A. Leybros et al [23] avec une déviation entre les valeurs calculées de toutes les propriétés de l'eau et les valeurs expérimentales de 2%.

Pour le calcul de la viscosité et de la conductivité thermique, Sengers et al [24] ont proposé les équations de la conductivité thermique et de la viscosité en fonction de la température et de la densité. Les corrélations proposées par Chung et al [25] peuvent être utilisées pour calculer à la fois la viscosité et la conductivité thermique [7].

La formulation la plus utilisée pour calculer les propriétés de l'eau à l'état supercritique avec précision est celle de l'association internationale des propriétés de l'eau et de la vapeur (IAPWS-IF 97 : International Association of Properties of Water and Steam), pour le calcul de la densité, la viscosité, la conductivité thermique, l'enthalpie, la capacité calorifique et la constante diélectrique. Cette formulation calcule ces propriétés en fonction de la température et de la pression, elle peut être appliquée pour des pressions allant jusqu'à 100 MPa et des températures allant jusqu'à 2273,15 K [26]. Elle a été utilisée dans les conditions supercritiques par A. Fourcault et al [18], J. Mercadier et al [20], Jan A. M. Withag et al [27], J. P. Serin et al [28], N. Benmakhlouf et al [29] et elle a donné de bons résultats.

Afin d'expliquer la variation des propriétés de l'eau au point critique, nous avons développé un programme sur le logiciel Mathcad [1] ; à partir de la formulation de l'AIPWS. Les variations des propriétés : masse volumique, viscosité dynamique, capacité calorifique, constante diélectrique, conductivité thermique et enthalpie, au voisinage du point critique en fonction de la température à des pressions de 22.1 MPa, 25 MPa et 30 MPa sont présentées sur la Figure (1. 1) suivante :

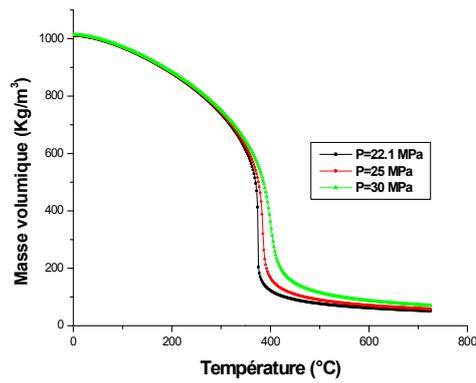


Figure 1.1.1 : Masse volumique.

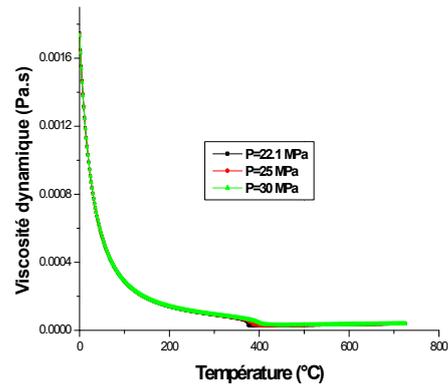


Figure 1.1.2 : Viscosité dynamique.

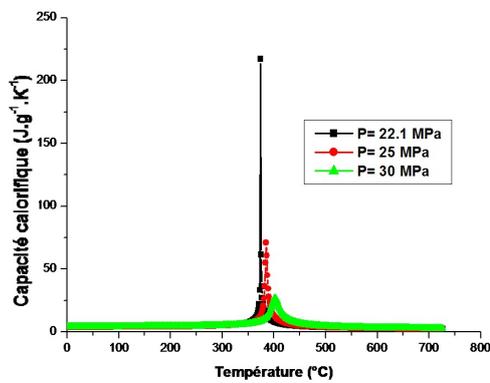


Figure 1.1.3 : Capacité calorifique.

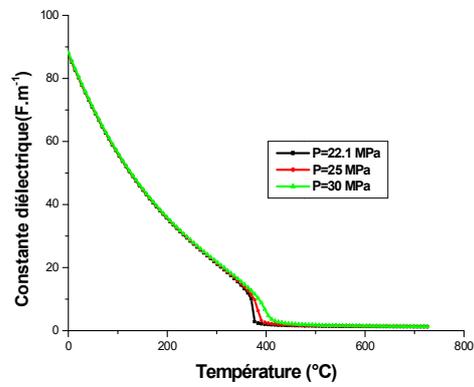


Figure 1.1.4 : Constante diélectrique.

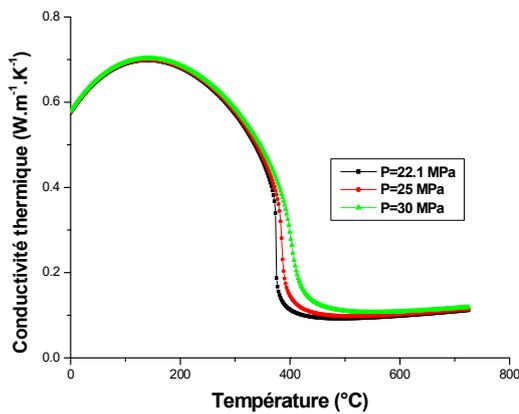


Figure 1.1.5 : Conductivité thermique

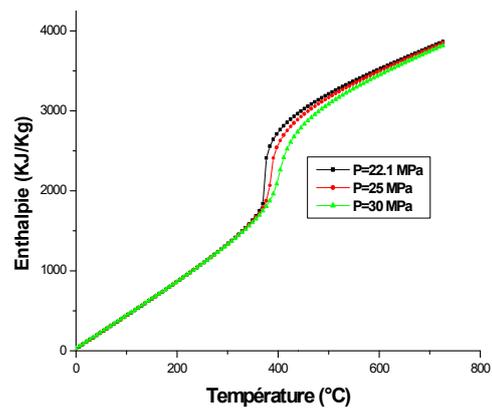


Figure 1.1.6 : Enthalpie

Figure 1. 1: Variation des principales propriétés de l'eau en fonction de la température et de la pression. Résultats de notre programme Mathcad [1].

1.5. Déchets organiques traités par oxydation hydrothermale

L'application de l'oxydation hydrothermale à eau sub ou supercritique concerne surtout les déchets industriels composés de l'eau et classés dans la catégorie des déchets aqueux [30].

Les premières études sur l'oxydation supercritique se sont limitées aux contrôles du taux de destruction, sans s'intéresser aux mécanismes réactionnels [31], et avaient porté sur l'oxydation de composés organiques simples contenant du carbone, de l'hydrogène et d'oxygène, ou l'élimination par SCWO était idéale pour ces composés organiques, et les produits finaux de la réaction étaient uniquement le CO_2 et le H_2O [32]. Plusieurs de ces composés sont largement disponibles dans de nombreux effluents de déchets industriels. Cependant, le phénol ; était considéré comme un composé modèle pour SCWO [33]. Il avait été étudié par plusieurs chercheurs, à différents types de réacteur, pour de différentes conditions opératoires, citons à titre d'exemple le travail de B. G. Jarana et al. [34] et A. Foucault et al. [18] dans un réacteur tubulaire, avec une pression de 25 MPa et des températures entre 380 et 550 °C, des concentrations initiales entre 1 et 12 g/L, le taux de destruction obtenu était entre de 62 et 84% respectivement.

Afin d'étendre l'applicabilité de cette technologie aux composés organiques contenant de l'azote, et qui sont très courants dans les déchets industriels, plusieurs études se sont intéressées au comportement à l'oxydation de tels composés. M. J. Cocero et al [35] avaient étudié l'oxydation de l'aniline, de l'acétonitrile, de la pyridine et de l'ammoniac dans de l'eau supercritique dans une plage de température entre 530-830 °C et une pression de 25 MPa. Les résultats montraient que le N_2O pourrait être un produit gazeux dans ces expériences; cependant, il n'a pas été pris en compte car sa réduction en N_2 a lieu au-dessus de 565 °C. Selon cette étude, une température de réaction entre 600 et 700 °C est nécessaire afin d'atteindre une conversion maximale en CO_2 et en N_2 . Aussi, dans une autre étude réalisée par M.D. Bermejo et al [36] sur l'ammoniac, ils avaient observé que la température nécessaire à l'élimination de l'ammoniac augmentait avec sa concentration initiale : 710 °C pour 1% en poids et 780 °C pour 7% en poids de NH_3 .

Dong et al [37] avaient étudié l'effet de la température (385 °C - 445 °C), de la pression (20-28 MPa), l'excès de l'oxygène (2.5-25) et le temps de résidence (0.5-1.3 s) sur le taux de destruction de p-nitrophenol. Les résultats montraient que pour son oxydation complète il fallait une température de 420°C, une pression de 26 MPa, un excès d'oxygène de 20 fois, et un temps de résidence supérieur à 6 s.

En ce qui concerne les hétéroatomes organiques, tels que le chlore, le soufre, le phosphore, ils sont convertis en leurs acides minéraux correspondant (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4), ou des sels qui précipitent s'ils sont neutralisés avec une base [8], [9]. Les composés organiques contenant des hétéroatomes, (principalement sous forme chlorée), sont largement disponibles dans plusieurs effluents ménagers et industriels et présentent un risque accru de corrosion des réacteurs hydrothermaux. Les hétéroatomes ont fait l'objet de nombreuses études dans le milieu SCWO, le chlorure de Méthylène par Marron et al [38], 2-chlorophénol par Lin et Wang [39]. K. Hatakida et al [40] ont étudié l'oxydation de 3-chlorobiphényle (3-PCB) et Kanechlor (KC-300) dans les conditions supercritiques, à une pression de 30 MPa, et une température entre 473-723 K, utilisant un système à réacteur batch et continu. Dans cette étude, une comparaison entre l'oxygène et le peroxyde d'oxygène comme oxydant a aussi été effectuée. Les résultats dans le réacteur batch montraient qu'à une température de 673 K, les conversions obtenues de 3-PCB avec H_2O_2 et O_2 étaient respectivement de 95% et 20%. Dans le réacteur en continu, plus de 99% de 3-PCB et aussi de KC-300 ont été convertis dans une température de 673 K et avec l'hydrogène peroxyde comme oxydant.

Au cours des ces dernières années, SCWO a attiré beaucoup d'attention sur le traitement des déchets réels, y compris les fluides de coupe, les déchets d'huile d'olive, les eaux usées des textiles et Lixiviats d'enfouissement.

L'étude du traitement de l'huile de coupe par la SCWO a été réalisée par plusieurs auteurs; J. Shánchez –Oneto et al [41], [42], V. Vadillo et al [43] et Benjumera et al [44], le taux d'élimination dépend de la température et de la concentration. Dans un système à flux continu, Juan R. Portela et al [45] avaient obtenu que une réduction de plus de 90% du COT en moins de 10 secondes à 500 °C. Cansell et al [46] avaient obtenu une réduction de 88,8% de la DCO à une température de 490 °C avec un temps de séjour égal à 15 s.

L'étude de l'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique des déchets de huile d'olive, avait été effectuée pour trouver les constantes cinétiques par F. J.Rivas et al [47], qui avaient réalisé des expériences à une pression de 25 MPa et avec une température comprise entre 380 et 500 °C, ils avaient observé que SCWO était capable d'éliminer 99,9% de la DCO en environ 1 minute dans une température de 500 °C.

Concernant les Lixiviats d'enfouissement, Cardona et al [48] avaient effectué une étude expérimentale dans un réacteur batch, les résultats avaient montré que l'interaction température-temps était significative pour le carbone organique total et l'efficacité de

destruction totale de l'azote. Les températures optimales étaient de 400 °C pour le carbone organique total et de 500 °C pour l'azote total, et le temps optimal et l'excès d'oxygène étaient respectivement de 30 min et 100%.

En général, certains des composés traités sont efficacement oxydés dans le SCW, tandis que d'autres sont plus réfractaires dans ce processus, sauf si des conditions sévères sont utilisées pour atteindre un niveau élevé de destruction. D'autres molécules et déchets traités par SCWO avec leurs taux de destruction sont présentés sur L'annexe (A).

1.5. 1. Déchets utilisés dans ce présent travail

Dans la présente étude, on s'est intéressé à l'oxydation dans l'eau supercritique de la molécule modèle phénol, et les deux déchets réels : l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive. Le phénol, l'un des composés aromatiques les plus simples à fonction hydroxyle (OH), était largement étudié dans les conditions sous et supercritique en raison de son abondance dans les effluents de déchets industriels [33].

On ce qui concerne les fluides de coupe, ce sont des produits qui assurent le refroidissement et la lubrification afin de prévenir la corrosion lors des processus d'usage. Il existe trois types de fluides de coupe, qui sont classés comme minéraux, semi-synthétiques et synthétiques [43].

Le fluide de coupe étudié dans ce travail est sous le nom commercial « Biocut 35 » de type semi-synthétique, le plus utilisé dans l'industrie, sa formulation change en fonction du fournisseur spécialisé [41], généralement les principaux composants présents dans les fluides de coupe sont les suivants: réfrigérant, lubrifiants, tensioactifs, inhibiteurs de corrosion, humectant/stabilisants, biocides, additifs pour fonctionnement à haute pression et composés anti-mousse [43].

La chimie, la livraison et l'élimination des fluides de coupe peuvent avoir un impact négatif sur l'environnement [49]. Après une utilisation prolongée, les fluides de coupe perdent leurs propriétés et accumulent des contaminants physiques et chimiques et doivent être remplacés [43]. Le traitement de ces polluants doit respecter le cadre réglementaire strict afin d'éviter tout risque de pollution de l'environnement naturel et de garantir la sécurité des opérateurs [50].

Pour le déchet d'huile d'olive, en général, le processus de production de l'huile d'olive consiste en plusieurs opérations depuis la réception de l'olive; nettoyage, lavage, broyage, agitation et séparation de phases. La séparation finale génère un courant huileux (huile

avec restes d'eau), une phase aqueuse et une phase solide [51]. En ajoutant un courant d'eau pour laver la phase huileuse, après en passant dans une nouvelle centrifugeuse, générant une eau de lavage qui ressemble à une dilution : l'Alpechin classique.

Les déchets d'huile d'olive Alpechin, contiennent également de fortes concentrations de composés phytotoxiques et inhibiteurs microbiens, tels que les composés phénoliques et les acides gras à longue chaîne [52], donc un traitement biologique sera difficile et n'est pas l'option la plus appropriée, aussi la concentration de ce type de déchet est trop faible pour une incinération économique, d'où la recommandation d'un traitement d'oxydation surtout à l'eau supercritique [47]. Le déchet d'huile d'olive utilisé dans ce travail provient de la coopérative viticole La Purísima, située dans la province de Córdoba en Espagne.

1.6. Mécanisme de la réaction d'oxydation hydrothermale

Comprendre le mécanisme de la réaction est une tâche essentielle pour le développement de modèles cinétiques. La chimie des réactions dans les fluides supercritiques, en particulier l'eau, fait l'objet de nombreuses recherches, notamment dans le cadre du traitement des déchets industriels.

Un mécanisme de réaction radicalaire semble être à l'origine de l'oxydation hydrothermale des composés organiques dans les deux cas ; sous-critiques et supercritiques, où l'eau elle-même joue un rôle important [53]. Ce mécanisme varie avec la nature du composé oxydé et de l'oxydant, mais en général ; nous retrouvons les étapes classiques suivantes : initiation/ formation des radicaux, propagation, et terminaison/ recombinaison des radicaux [54].

La génération de radicaux hautement réactifs peut se produire par l'attaque sélective de l'oxygène (s'il est l'oxydant principal) sur la molécule de l'eau [32], ils vont les oxyder complètement par un mécanisme de réactions en chaîne. L'eau réagit avec l'oxygène pour former les radicaux (OH^\bullet) et (HOO^\bullet) ; qui vont réagir avec le composé organique, comme montré sur l'équation suivante [54] :



D'un autre côté, l'oxygène peut réagir directement avec les substances organiques pour former un radical organique (R^\bullet) et des radicaux (HOO^\bullet), cette réaction se produit à des températures élevées où l'oxygène réagit facilement avec les substances organiques, ensuite le radical organique réactif (R^\bullet) réagit avec l'oxygène pour générer un radical

peroxy (ROO^\bullet), et ce radical élimine l'atome d'hydrogène organique pour produire de l'hydroperoxyde organique (ROOH) et un autre R^\bullet . Les hydroperoxydes organiques étant relativement instables, leur décomposition forme moins d'intermédiaires en atomes de carbone jusqu'à atteindre finalement le CO_2 [32], [55].

1.7. Cinétique chimique de la réaction d'oxydation hydrothermale

Pour comprendre les mécanismes de la réaction, il est pratique d'améliorer le développement des modèles cinétiques nécessaires à la conception de systèmes de réacteurs. Lorsqu'un modèle de réaction élémentaire n'est pas disponible ou lorsque le courant d'alimentation (eaux usées ou déchets aqueux toxique) est un mélange complexe, il est nécessaire de recourir à un modèle global de réaction. Cependant, les modèles globaux peuvent souvent être un mauvais prédicteur en dehors des conditions expérimentales énoncées [53]. Le taux de réaction global peut être décrit comme suit:

$$\text{Taux} = k(T) \cdot [\text{Polluant}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \cdot [\text{H}_2\text{O}]^c \quad (1. 2)$$

Où a , b , c sont les ordres partiels du polluant, O_2 et H_2O , respectivement, et $k(T)$ est le coefficient de vitesse de réaction, qui peut être exprimé sous la forme d'Arrhenius comme [33] :

$$k(T) = A \cdot \exp(-E_a/R.T) \quad (1. 3)$$

Où E_a est l'énergie d'activation (J/mol) et A le facteur préexponentiel ($(\text{mol/l})^{1-a-b} \cdot \text{s}^{-1}$).

Au cours des dernières années, un intérêt croissant pour la réaction des composés organiques dans de l'eau supercritique ou sub-critique s'est développé. Les travaux se sont concentrés beaucoup plus sur l'influence des propriétés de l'eau et la modélisation cinétique [7]. Dans ce qui suit, on va présenter quelques modèles cinétiques proposés dans la littérature.

1.7.1. Cinétique chimique proposée par Li et al

Basé sur un schéma réactionnel simplifié, Li et al [53] ont proposé un modèle de cinétique généralisé pour le WAO and SCWO de composés organiques. Ils ont estimé que certains des composés organiques sont détruits directement pour former les produits d'oxydation finaux, alors que d'autres sont transformés en produits intermédiaires stables.

Pour appliquer le modèle cinétique généralisé proposé par Li et al [53], il convient de prendre en compte ces deux considérations: la première, il n'y a pas d'acide acétique dans l'alimentation, et la seconde, les intermédiaires réfractaires sont représentés par l'acide acétique. La Figure (1. 2) suivante montre le mécanisme réactionnel général de l'oxydation:

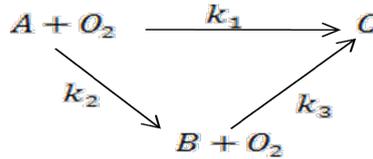


Figure 1. 2: Un mécanisme d'oxydation en deux étapes selon Li et al [53].

Si les groupes A, B et C sont exprimés en termes de concentration, alors:

[A]: [tous les composés organiques initiaux et intermédiaires] - [acide acétique]

[B]: [acide acétique]

[C]: [Produits finaux d'oxydation].

Il a été prouvé que ce modèle cinétique généralisé ; prédit de manière satisfaisante l'évolution d'une grande variété de données expérimentales issues de l'oxydation à l'eau sous et supercritique de déchets simples et complexes: M. D. Bermejo [22] et Cocero et al [56] pour l'alcool isopropylique et S. Moussière [12] pour le Dodécane.

1. 7.2. Cinétique chimique proposée par J.R. Portela et al

Une modification du modèle de Li et al a été proposée par J.R. Portela et al [57]; la réaction selon lui est divisée en deux voies: une voie d'oxydation directe et une voie passant par l'oxydation du monoxyde de carbone, considérée comme une étape limitante, ce modèle est illustré sur la Figure (1. 3). Le mécanisme a été utilisé avec succès pour modéliser l'oxydation du SCWO dans la même étude [57], pour les huiles de coupe, et pour l'oxydation du méthanol par Zhang et al [58].

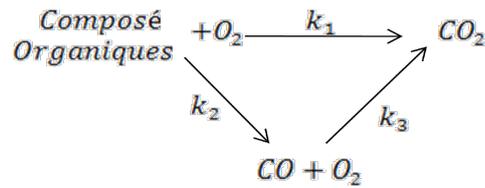


Figure 1. 3: Un mécanisme d'oxydation en deux étapes selon J. R. Portela et al [57].

1. 7.3. Cinétique chimique proposée par J. Shánchez-Oneto et al

J. Shánchez -Oneto et al [59] ont proposé un modèle cinétique pour les deux fluides de coupe Servol et Biocut , dans une plage de température comprise entre 400 °C et 500 °C et une pression de 25 MPa. Dans le cas de Servol, un pseudo-premier modèle cinétique a été utilisé. Par ailleurs, un modèle mathématique à deux paramètres comportant deux étapes, une réaction rapide suivie d'une réaction lente, était nécessaire pour décrire la cinétique de Biocut et pour calculer les constantes cinétiques. Les deux modèles sont présentés dans le Tableau (1. 1).

Ce mécanisme a été utilisé, avec succès, pour modéliser l'oxydation SCWO de l'huile de transformateur minérale « mineral transformer oil » par V. Marulanda [60], dont la composition est très similaire à celle des déchets d'huile de coupe. Il a aussi été utilisé par V. Vadillo et al [43] pour la simulation de Biocut dans le cas des concentrations élevées.

Le même groupe, J. Shánchez -Oneto et al [42], a proposé aussi un modèle cinétique global pour les fluides de coupe, dans la même plage de température et la même pression, ce modèle dépendait de la concentration en oxygène, dont la réaction était de l'ordre de 0.58 [42]. Ce mécanisme a aussi été utilisé avec succès pour modéliser l'oxydation SCWO de l'huile de coupe « Biocut » par J.M. Benjumea et al [61].

La cinétique des réactions de la matière organique dans l'eau supercritique est fréquemment considérée comme une cinétique du premier ordre ou pseudo-premier ordre, on prend en considération la concentration des composés organiques [7]. Le phénol était le polluant le plus utilisé par les chercheurs pour la détermination de ses paramètres cinétiques (Gopalan et Savage [62], Krajnc et Levec [63], Koo et al [64], Portela et al [65], YoshitoOshima et al [66]. D. Mateo et al [67], TD Thornton et al [33]).

Le Tableau (1. 1) suivant présente quelques exemples d'études cinétiques réalisées par plusieurs groupes de recherche.

Tableau 1. 1: Exemples d'études cinétiques réalisées par plusieurs groupes de recherche.

Polluant	Température (°C)	Pression (MPa)	Ea (kJ/mol)	A ((mol /l) ^{1-a-b} s ⁻¹)	a	b	Ref
Phénol	300-500	25	39.2 ± 10.7	10 ^{1.34±0.77}	1	0	[65]
	250-300	25	39.6 ±6	22±9	1	0	[67]
	250-300	25	80±30	4.2±1.1.10 ³	1	0	[67]
	380-440	19-27	99.6	89.10 ³	1	0	[62]
Méthanol	454-563	24.6	97.7 ±20.4	10 ^{26.2±5.8}	1	0	[68]
	400-500	25	203±30	6.7±1.2.10 ¹²	1	0	[67]
	500-550	25	125000	10 ⁶	1	0	[30]
	427-485	27	200617	2.951.10 ¹³	1	0	[67]
Acide acétique	400-500	25	149±20	1.5±0.2.10 ⁹	1	0	[67]
	490-600	25	170	10 ⁷	1	0	[69]
	350-700	23	172.2±1.7	(9.3±0.7).10 ¹⁰	0.89±0.07	0.2±0.1	[70]
Ethanol	260-350	25	53.8 ±4.6	10 ^{2.9±0.4}	1	0	[71]
	430-490	10	166.5±6.1	10 ^{11.6±0.4}	1	0	[71]
Boues grasses "Oily sludge"	390-450	23-27	213.13±1.33	8.99.10 ¹⁴	1.405	0	[72]
Déchet d'huile d'olive	380 – 500	25	35	15-30	1	0	[47]
	200-325	30	48±13	140±90	1	0.15	[73]
	400-650	10-30	33.24±0.09	0.214±(0.5)	1.02±0.031	0.89±0.054	[74]
Isopropyl amine	411-618	25	64.12±1.94	(2.46±0.65) .10 ³	1.13±0.02	0.24±0.01	[75]
Ammoniac	655-704	13.6-27	83±19	10 ^{19±4.5}	1	0.44±0.3	[76]
Severol	400-500	25	79.800	1.111.10 ³	1	0	[59]
Biocut 35	400-500	25	62200	3207	1	0	[59]
			86700	13020	1	0	
Huile de coupe	400-500	25	70	35	1	0.58	[42]

Avec : Ea : l'énergie d'activation (kJ/mol) dans le tableau (1.1) et A : le facteur préexponentiel ((mol /l)^{1-a-b} . s⁻¹), a et b sont les ordres partiels du polluant et O₂.

1.8. Le transfert de chaleur dans l'eau supercritique

Le transfert de chaleur à des conditions supercritiques est principalement caractérisé par les propriétés thermo-physiques qui varient fortement, en particulier près de la ligne pseudo-critique [77]; là où la capacité calorifique présente des pics, et par la suite le nombre de Prandtl représente dans l'équation (1. 4) suivante :

$$Pr = \frac{C_p \cdot \mu}{k} \quad (1. 4)$$

avec Cp est la capacité calorifique du fluide à pression constante en J/(g.K), μ représente la viscosité en Pa·s, et k la conductivité thermique en W/ (m·K).

La Figure (1. 4) présente la variation de la capacité calorifique et le nombre de Prandtl de l'eau en fonction de la température pour différentes valeurs de la pression (22.1, 24, 26 et 30 MPa).

Comme on le voit sur la Figure (1. 4), à chaque valeur de pression, il existe un maximum local de la capacité calorifique et du nombre de Prandtl (Pr), ainsi la température pseudo-critique augmente avec l'augmentation de la pression.

Pour le transfert de chaleur à proximité de la région critique, le fluide peut traverser la température pseudo-critique à laquelle il existe de grands gradients de propriétés en fonction de la température. Les variations des propriétés du fluide ont un impact important sur les caractéristiques du transfert de chaleur par convection [78], c'est pourquoi l'eau supercritique est devenue un support intéressant pour un grand nombre d'applications, en plus de son utilisation dans le domaine du traitement des eaux usées et des déchets aqueux, son utilisation dans les réacteurs nucléaires comme agent de refroidissement a pour objectif principal d'augmenter le rendement des centrales nucléaires modernes, et de réduire les coûts de fonctionnement et les coûts d'investissement en éliminant les générateurs de vapeur, séparateurs de vapeur, séchoirs à vapeur, etc [79].

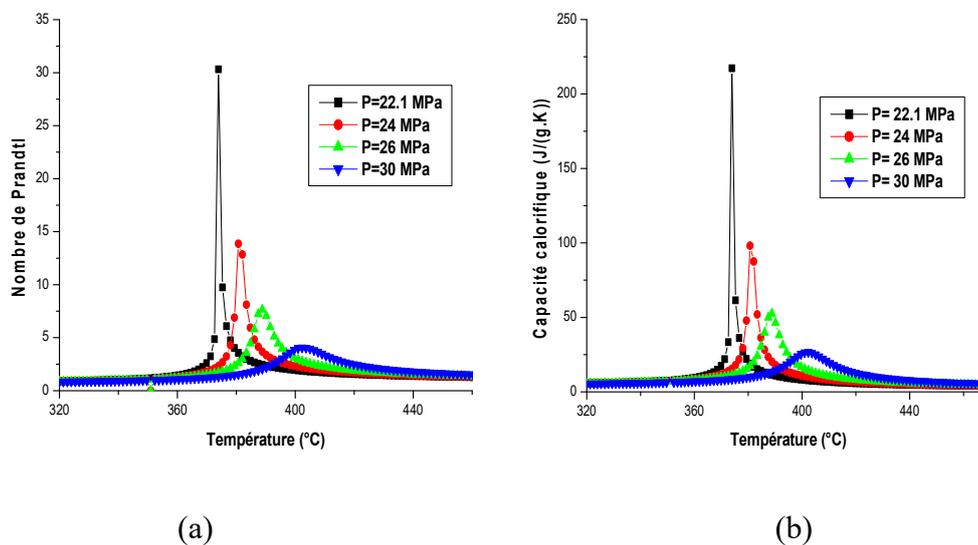


Figure 1. 4: Capacité calorifique et le nombre du Prandtl en fonction de la température et de la pression pour SCW (notre programme [1]).

Il y a eu plusieurs travaux sur les méthodes expérimentales ainsi que les méthodes numériques réalisés dans le but d'estimer les coefficients de transfert de chaleur dans des

conditions supercritiques [80], l'estimation de ces paramètres a été utilisé beaucoup plus dans le domaine « supercritical water-cooled nuclear reactor concepts » [81], [82].

Plusieurs corrélations sont proposées pour le calcul du coefficient de transfert de chaleur interne en SCW, la corrélation de Dittus-Boelter (1930) est la plus largement utilisée à des pressions sous-critiques pour la convection forcée [81]:

$$\text{Nu}=0.0243. \text{Re}_b^{0.8}. \text{Pr}_b^{0.4} \quad (1. 5)$$

Où Re_b , et Pr_b sont respectivement le nombre de Reynolds et le nombre de Prandtl évalués à la température moyenne de l'écoulement.

Plus tard, l'équation (1. 5) a également été utilisée dans des conditions supercritiques. La plupart des corrélations dans la littérature ont été dérivées empiriquement à partir de résultats expérimentaux, et ont la forme générale d'une équation modifiée de Dittus-Boelter [77].

Les premières corrélations ont été proposées dans les années 1960-1970, lorsque les techniques expérimentales dans l'eau supercritique, n'étaient pas au niveau avancé d'aujourd'hui, en outre, les propriétés thermo-physiques de l'eau ont été mises à jour depuis cette date [81], par conséquent, d'autre auteurs ont développé des nouvelles corrélations ou ils ont pris en compte toutes les propriétés.

La forme générale d'une équation modifiée de Dittus-Boelter est présentée par l'équation (1. 6) suivante :

$$\text{Nu}_x = C. \text{Re}_x^m \text{Pr}_m^n . F \quad (1. 6)$$

Le facteur de correction F prend en compte l'effet de la variation des propriétés à l'entrée; c'est-à-dire que F est une fonction de $(\rho_w / \rho_b, C_{p_w} / C_{p_b}, k_w / k_b, \mu_w / \mu_b$ et $L/D)$. Avec:

ρ_w, C_{p_w}, k_w et μ_w : la densité (kg/m^3), la capacité thermique (J/g/K), la conductivité (W/m/K) et la viscosité ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) du fluide à la température de la paroi.

ρ_b, C_{p_b}, k_b et μ_b : la densité (kg/m^3), la capacité thermique (J/g/K), la conductivité (W/m/K) et la viscosité ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) à la température moyenne du fluide.

L : la longueur du réacteur et D : le diamètre intérieur en (m) [77].

La Figure suivante (1. 5) présente une comparaison des valeurs de coefficient de transfert interne calculées avec des corrélations proposées.

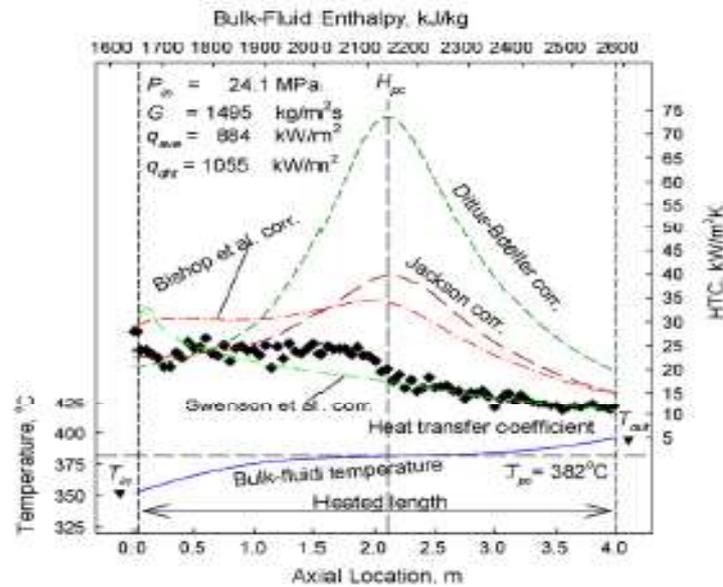


Figure 1. 5: Comparaison des valeurs de coefficient de transfert interne calculées avec des corrélations proposées selon S. Mokrya et al [81].

Sur la Figure (1. 5), les valeurs du coefficient de transfert interne sont calculées à partir des corrélations de : Dittus et Boelter (1930), Bioshop et al (1964), Swenson et al. (1965) and Jackson (2002). Le Tableau (1. 2) montre ces corrélations, vérifiées pour le cas de transfert de chaleur dans l'eau supercritique dans des conditions opératoires différentes.

Dans ce qui suit, l'indice « b » signifie que la propriété est calculée à la température moyenne de l'écoulement, et l'indice « w » signifie que la propriété est calculée à la température de l'écoulement à surface interne de la paroi.

Pour choisir la meilleure corrélation, il faut comparer la prédiction numérique avec les données expérimentales obtenues dans des conditions similaires aux conditions de fonctionnement [83].

Tableau 1. 2 : Corrélations sélectionnées pour le transfert de chaleur dans les réacteurs hydrothermaux [81], [83].

	Température (°C)	Pression (MPa)	flux de masse (kg/m ² .s)	flux de chaleur (MW/m ²)	Corrélation
Domin (1963)	<=350	23.3-26.3	/	0.58-4.65	$Nu_b = 0.1 Re_b^{0.66} Pr_b^{1.2}$
	250-350	23.3-26.3	/	0.58-4.65	$Nu_b = 0.036 Re_b^{0.8} Pr_b^{0.4} \cdot \left(\frac{\mu_w}{\mu_b}\right)$
Bioshop et al (1964)	282-527	22.6 -27.5	651-3662	0.31-3.46	$Nu_b = 0.0069 Re_b^{0.9} Pr_b^{0.66} \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0.43} \left(1 + 2.4 \cdot \frac{D}{L}\right)$
Swenson et al. (1965)	75-576	22.8-41.4	542-2150	/	$Nu_w = 0.00459 Re_w^{0.923} Pr_w^{0.613} \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0.231}$
Jackson (2002)	/	/	/	/	$Nu_b = 0.0183 Re_b^{0.82} Pr_b^{0.5} \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0.3} \cdot \left(\frac{C_p}{C_{pb}}\right)^n$
Feng et al (2005)	/	23-30	600-1200	0.1-0.6	$Nu_b = 0.02269 Re_b^{0.8079} Pr_b^{0.9213} \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0.6638} \cdot \left(\frac{\mu_w}{\mu_b}\right)^{0.867}$
Sara Mokry et al (2011)	320-406	24	200-1500	0.07-1.25	$Nu_b = 0.0061 Re_b^{0.904} Pr_b^{0.684} \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_b}\right)^{0.564}$

1.9. La conception des réacteurs supercritiques

Le réacteur est véritablement le cœur du processus d'oxydation hydrothermale, l'évolution technologique de l'oxydation hydrothermale dans les réacteurs à eau supercritique visait à gérer et optimiser le transfert de chaleur (réaction exothermique), ainsi à pallier aux problèmes de précipitation des sels dus aux conditions de fonctionnement en pression et température élevée, et problème de corrosion [54].

On peut les classer en deux grandes classes : réacteurs tubulaires et réacteurs réservoirs, nous allons citer ci-après les réacteurs, sans ou avec pilot, les plus récents et les plus utilisés dans le domaine de l'oxydation des déchets au niveau de la recherche universitaire, et qui ont été mis au point et prouvaient leur efficacité pour la destruction de déchet et la résolution de certains problèmes liés à cette méthode.

1. 9.1. Réacteur développé à ICMCB

Ce réacteur a été développé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB en France [84], il est de type tubulaire avec une multi-injection d'oxygène (3 points), pour contrôler l'exothermie de la réaction et traiter ainsi une plus grande quantité de déchets. Le réacteur est un tube en Inconel 625 de longueur 42 m, diamètre interne de 1.6 mm, et diamètre externe de 3.2 mm, il est équipé de 28 thermocouples pour mesurer la température, la Figure (1. 6) suivante montre un schéma de ce réacteur.

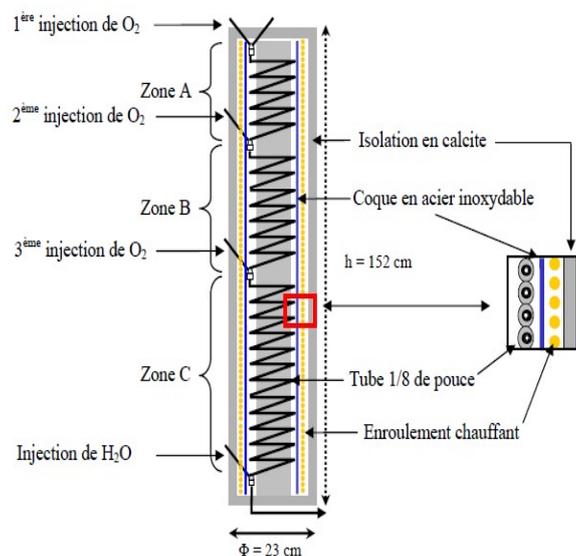


Figure 1. 6: Schéma du réacteur d'ICMCB : M.Bottreau et al [84]

Ce réacteur a prouvé son efficacité pour la destruction des composés organiques simple et complexe comme : l'acide acétique, le méthanol, le phénol [67], les matériaux énergétique : RDX (Héxogène), HMX (Octogène) et CL20 (2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro- 2, 4, 6, 8, 10, 12 –hexaazaisowurtzitane) [85].

Un réacteur de ce type a été développé à l'échelle semi-industrielle par le HOO (Option d'Oxydation Hydrothermale) en France.

1. 9.2. Réacteur développé à l'université de Cádiz

Le laboratoire des fluides supercritiques de l'Université de Cádiz, en Espagne, a mis au point un pilote expérimental pour le traitement des déchets avec l'eau supercritique [51], d'une capacité de 25 kg/h, le réacteur est constitué de tube en acier inoxydable 316L, de longueur de plus de 9.52 m ; avec une épaisseur de paroi de 3.365 mm, le diamètre

interne est d'environ 12,32 mm. Ce pilote a été utilisé de manière satisfaisante lors de plusieurs études antérieures sur le SCWO pour la destruction de nombreux polluants; il a démontré son efficacité pour le phénol [18], [34], huile de coupe [43], [44], éthanol, déchets de l'huile d'olive [18], eaux usées industrielles inflammables [86].

Initialement ce réacteur a été utilisé avec une seule injection d'oxygène, et afin d'améliorer l'efficacité de l'oxydation de l'eau supercritique, en particulier l'efficacité de la destruction des polluants et du contrôle de la température dans le réacteur, des injecteurs d'eau de refroidissement et d'oxydants séparés ont été installés [44], les deux systèmes sont capables de refroidir le réacteur. La Figure (1. 7) suivante présente le pilote complet :

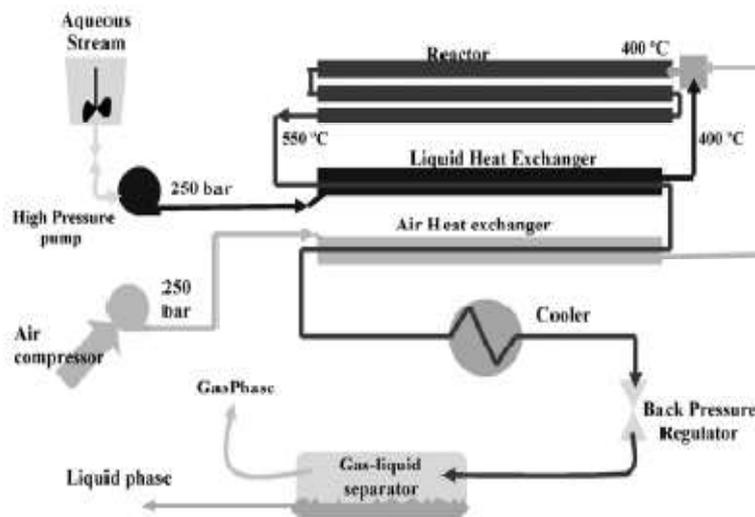


Figure 1. 7: Schéma de principe de l'installation pilote SCWO « Université de Cadiz » : A. Fourcault et al [18].

1. 9.3. Réacteur conçu en Chine

Il s'agit d'un réacteur de forme Y, comportant une section inclinée à gauche et une section verticale à droite, la section gauche est la zone de la réaction et la section droite est la zone de séparation.

La section gauche est un réacteur à trois parois constitué d'un mur extérieur supportant la pression, d'un mur de distribution intermédiaire et d'un mur poreux intérieur en acier inoxydable 316L.

L'air est injecté dans le réacteur par la seule entrée située du côté de la paroi sous pression, il est distribué par des trous situés sur la paroi de distribution et finit par traverser la paroi poreuse dans la zone de réaction. L'air agit en tant que fluide transpirant qui forme

un film de gaz protecteur sur la surface intérieure de la paroi poreuse pour empêcher la corrosion et le dépôt de sel, il agit également en tant qu'oxydant pour le SCWO, de plus, une conduite d'alimentation indépendante en oxygène pur (O_2) est ajoutée en tant que source principale d'oxydant.

Les produits de la partie gauche du réacteur sont séparés dans la partie droite, et cela dans des conditions idéales, en un écoulement ascendant propre (eau et gaz sans particules solides) et une saumure à écoulement descendant (sels et particules solides avec eau), qui sont libérés du réacteur par des sorties en haut et en bas, respectivement.

Les deux sections gauche et droite du réacteur sont équipées avec deux fours de chauffage électriques indépendants, les fours sont conçus pour fournir de la chaleur au démarrage et maintenir la température dans le réacteur pendant les expériences [87], ce réacteur est présenté dans la Figure (1. 8) suivante :

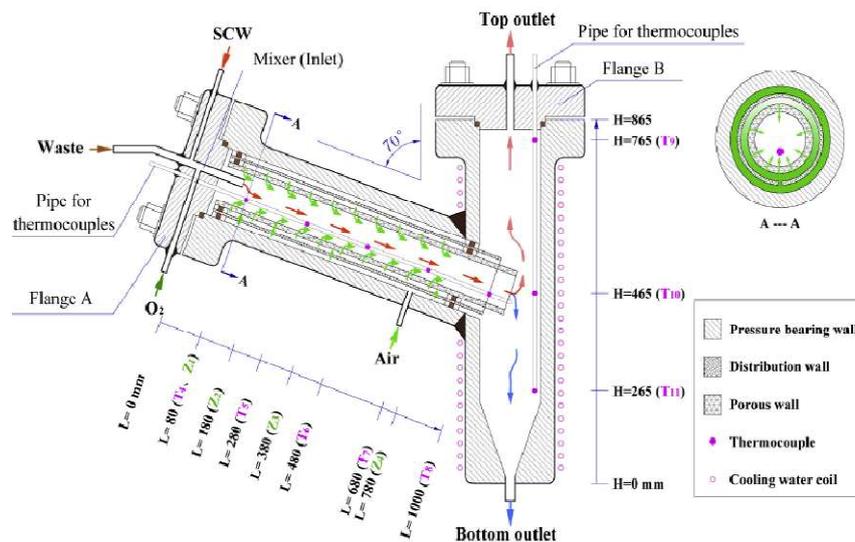


Figure 1. 8: Schéma de principe du nouveau réacteur conçu en Chine : Z. Chen et al [87]

1. 9.4. Réacteur développé au Commissariat à l'énergie atomique

Ce réacteur a été développé dans le laboratoire des fluides supercritiques et des membranes du CEA « Commissariat à l'énergie atomique » de Pierrelatte en France. Il possède à la fois une double enveloppe en titane; et un agitateur créant un écoulement turbulent empêchant la sédimentation des composés inorganiques; et permettant de meilleurs transferts de chaleur [88].

Le réacteur est un autoclave tubulaire en acier inoxydable 316L, de diamètre externe 70 mm, de diamètre interne 29,8 mm et d'1 m de long. A l'intérieur de cet autoclave, un tube en titane de 23,6 mm de diamètre interne et 25,4 mm de diamètre externe est positionné. Le déchet est injecté dans le réacteur par l'intermédiaire du tube de titane. Le mélange eau/air pénètre à l'intérieur par l'intermédiaire d'un passage de 1 mm de diamètre au niveau de la zone d'injection du déchet [54]. Un schéma détaillé de ce réacteur est présenté sur la Figure (1. 9).

Ce réacteur a été utilisé de manière satisfaisante lors de plusieurs études antérieures sur le SCWO et utilisé pour la destruction de nombreux polluants :Dodécane, Méthanol [12], [30], les résines échangeuses d'ions [54].

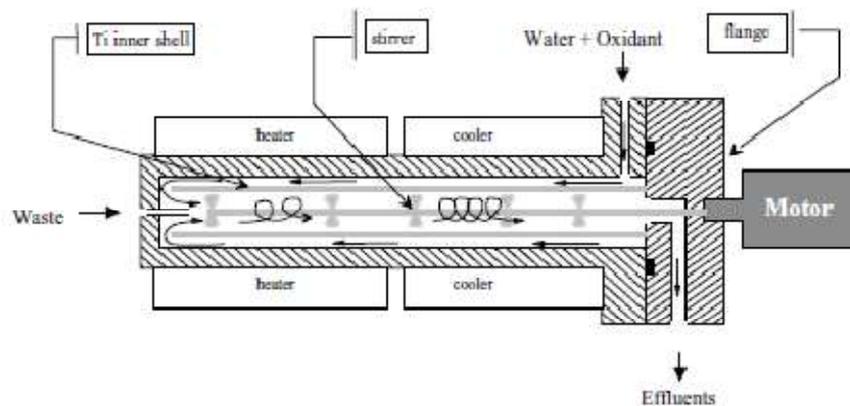


Figure 1. 9: Schéma détaillé du réacteur agité double enveloppe : Y. Calzavara et al [88].

Dans ce même laboratoire, un autre pilote SCWO a été développé, il s'agit d'un réacteur tubulaire en acier inoxydable de 2.5 m, et de diamètre interne de 5.2 mm. L'eau et les composés organiques sont amenés par l'intermédiaire de deux pompes, avant d'être préchauffés à 673 K à partir des colliers chauffants en céramiques entourent le tube. Le mélange des deux lignes eau/déchets et oxydant s'effectue dans le réacteur maintenu à 773 K par un bain de sable fluidisé. Après, un refroidisseur abaisse la température du mélange réactionnel à une température comprise entre 293 et 303 K, ensuite, l'effluent est dépressurisé à travers un déverseur. Un schéma de principe de cette installation est présenté sur la Figure (1. 10).

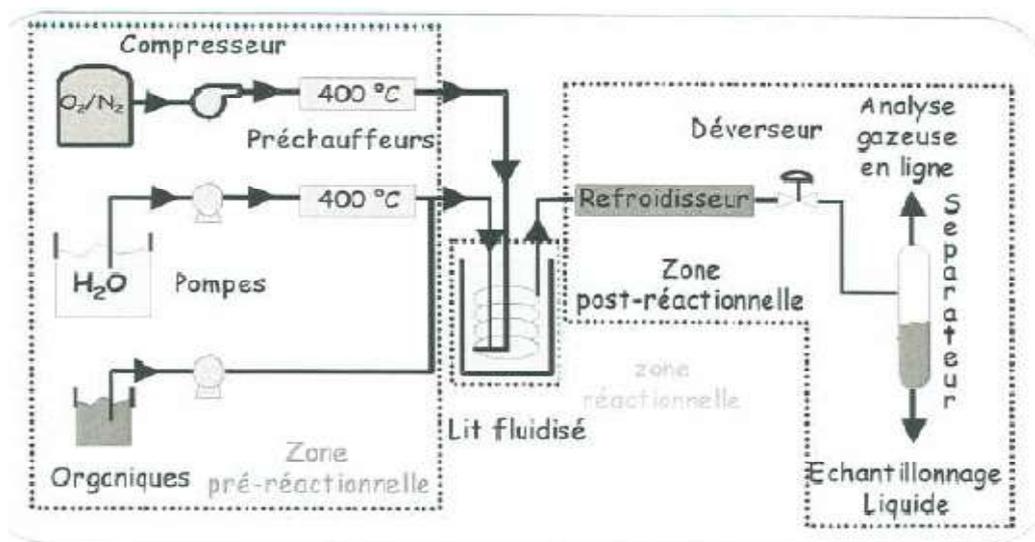


Figure 1. 10: Schéma de principe de l'installation pilot : S. Moussiere et al [19].

1. 9.5. Réacteur développé à l'université de Valladolid

Un réacteur a été mis au point au département de génie chimique de l'Université de Valladolid en Espagne. Le réacteur est composé de deux tubes concentriques: le tube interne est en Inconel 625 et l'enveloppe externe est en SS316 (Stainless Steel), l'oxydation a lieu à l'intérieur du tube interne (chambre de réaction) [56].

Dans ce type de réacteur, les effets de la température et de la pression sont isolés, ceci est réalisé en utilisant un récipient à paroi refroidie, qui est maintenu à environ 400 °C , et une chambre de réaction dans laquelle les réactifs sont mélangés et où la réaction a lieu. Cette chambre de réaction est capable de résister à une température maximale de 800 °C et à une pression de 25 MPa [16].

Le courant d'alimentation froid entre par le haut d'une cuve sous pression et s'écoule dans l'espace situé entre la cuve sous pression et la chambre de réaction. En bas le courant d'alimentation entre dans la chambre de réaction par une chambre de précipitation de sels, où les sels contenus dans le courant d'alimentation précipitent. Ensuite, le courant d'alimentation est mélangé avec l'oxygène qui entre dans le réacteur par le bas, et la réaction se déroule, les produits de la réaction passent dans une série d'enceintes où les produits refroidissent, transférant la chaleur dans le courant d'alimentation, avant de quitter le réacteur [89]. La Figure (1. 11) présente un schéma de ce réacteur.

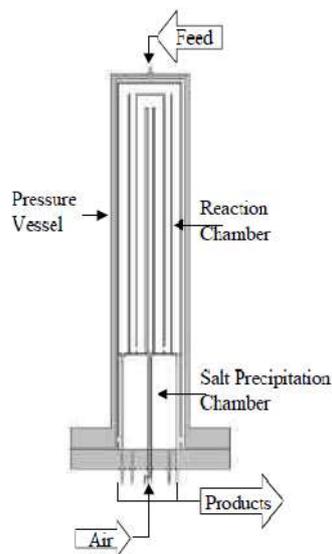


Figure 1. 11: Schéma du réacteur à paroi refroidie de l'installation de démonstration SCWO : M. J Cocero et al [89].

Toutefois, dans la technologie de conception des réacteurs SCWO, des progrès et des développements supplémentaires sont nécessaires pour le contrôle de la corrosion des réacteurs, l'amélioration de la durabilité, l'amélioration de l'efficacité de la réaction et la facilité de maintenance.

1.10. Simulation des réacteurs SCWO

En raison du coût élevé de la construction et de l'exploitation des réacteurs SCWO, le développement de simulations est d'un grand intérêt pour évaluer la mise à l'échelle du processus [7], [90].

La modélisation de l'oxydation hydrothermale notamment dans l'eau supercritique a fait l'objet de plusieurs études de recherche, sur différents types de réacteurs, et différents types de polluants; sans ou avec modèles de turbulence. L'objectif de la modélisation est de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent au sein du réacteur, l'optimisation de ses conditions de fonctionnement, et aussi la conception et mise à l'échelle industrielle.

La plupart du temps, cette simulation utilise des logiciels commerciaux CFD (Computational Fluid Dynamics) pour résoudre les équations du modèle, et obtenir les profils de température et des concentrations le long du réacteur étudié, et aussi pour développer des corrélations fiables permettant de calculer le coefficient de transfert de chaleur des réacteurs en milieu supercritique, ainsi que pour l'étude des possibilités de la

récupération d'énergie dégagée par les réactions. Une grande variété de logiciels de CFD est disponible maintenant pour effectuer la modélisation numérique d'un processus d'oxydation dans l'eau supercritique. Parmi les plus utilisés par les chercheurs et l'industrie, on retrouve le COMSOL [60],[27] et le FLUENT [19].

Les études réalisées dans le côté simulation, étaient uni, bi et tridimensionnelles, basées sur des hypothèses simplificatrices relatives en premier lieu, les propriétés du milieu réactionnel (où la majorité suppose que les propriétés thermo-physiques du milieu réactionnel sont celles de l'eau dans l'état supercritique), l'estimation du coefficient de transfert de chaleur, le polluant organique à éliminer, et aussi le régime d'écoulement dans les réacteurs. L'état stationnaire était le plus utilisé par les modèles étudiés et très peu de travaux se sont intéressés à l'état transitoire.

1. 10.1. L'approche unidimensionnelle

La plupart des études de modélisation des réacteurs à l'eau supercritique avaient utilisé cette approche, c'est la plus facile à modéliser. Elle consiste à résoudre un bilan de masse et un bilan énergétique, pour obtenir les profils de température et de concentrations le long du réacteur. Quelques modèles et travaux utilisant cette approche sont résumés ci dessous.

V. Vadillo et al [43] avaient présenté un simulateur pour le réacteur tubulaire développé à l'université de Cádiz (Figure (1. 7)), sur l'huile de coupe en utilisant une feuille de calcul Excel, le modèle était basé sur l'équation de l'énergie pour obtenir le profil de la température le long du réacteur. Les paramètres cinétiques utilisés étaient ceux trouvés expérimentalement par J. Shánchez –Oneto et al [59], et les propriétés thermo-physiques du fluide étaient obtenues à partir du mélange en utilisant la base des données NIST (National Institute of Standards and Technology).

Le modèle avait été validé par les résultats expérimentaux et présenté sur la Figure (1. 12). Par la suite le modèle était utilisé pour étudier l'effet de la température, de la concentration en polluant et le débit sur les profils de la température et le taux d'élimination de l'huile de coupe. Ils ont trouvé que pour atteindre un rendement d'élimination de la DCO proche de 99%, il est nécessaire de travailler avec une température initiale de 400 °C et un excès en oxydant de 110%.

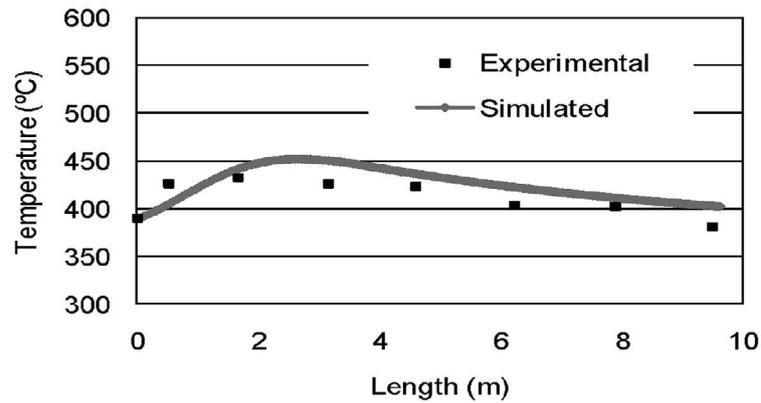


Figure 1. 12: Comparaison du profil de température expérimental et simulé pour l'huile de coupe selon V. Vadillo et al [43].

Pour ce même réacteur, A. Foucault et al [18] avaient développé un modèle mathématique plus global pour le cas du phénol, avec les bilans de conservation de masse, de l'énergie, de quantité de mouvement et de distribution des différentes espèces. Le système d'équations différentielles obtenu était résolu par la méthode des volumes finis. Le modèle utilisait les paramètres cinétiques trouvés expérimentalement par J.R. Portela et al [65] et D. Mateos et al [67]. Les propriétés du milieu réactionnel étaient supposées celles de l'eau pure et calculées à partir de la formulation de l'AIPWS.

Les simulations étaient effectuées à une pression de 25 MPa, avec deux valeurs de la température à l'entrée : 430°C et 470 °C, et deux valeurs de concentration initiale en phénol : 5 g/L et 10 g/L. Les comparaisons avec les résultats expérimentaux montrent un bon accord pour l'expérience une, et un accord acceptable pour la deuxième expérience comme montré sur la Figure (1. 13) suivante :

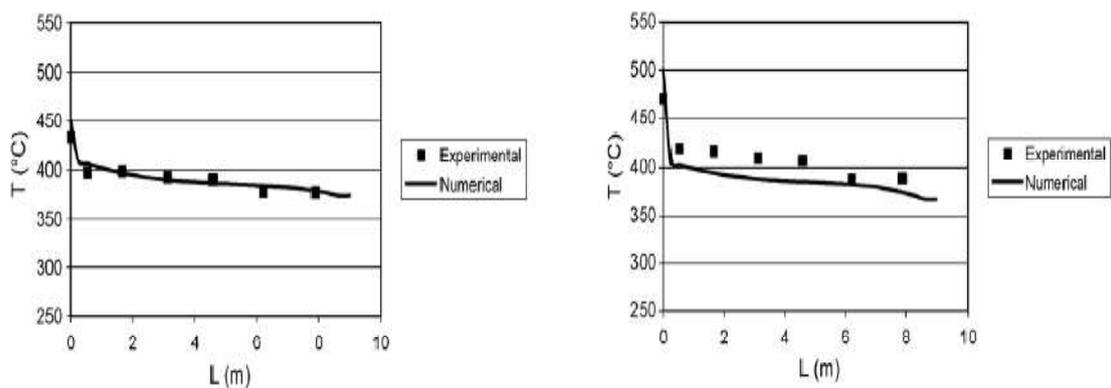


Figure 1. 13: Comparaison des profils de température expérimentaux et simulés du phénol selon A. Foucault et al [18].

D'un autre coté, J.R. Portela et al [91], avaient étudié l'oxydation du méthanol dans un réacteur multi-injection d'oxygène développé au niveau de l'ICMCB (Figure (1. 6)). Différentes expériences avaient été menées dans des conditions quasi adiabatiques, avec une température d'alimentation de 430 °C à l'entrée du réacteur avec une concentration du méthanol de 6.67 g/L. La simulation était réalisée avec le logiciel PROSIM plus, pour obtenir les bilans de matière et d'énergie, les propriétés thermo-physiques du milieu réactionnel étaient calculées à partir du mélange, les paramètres cinétiques du méthanol utilisés étaient ceux trouvés expérimentalement par D. Mateos et al [67] dans le même réacteur. Afin de tester la sensibilité du modèle à l'enthalpie de la réaction d'oxydation hydrothermale du méthanol, trois simulations, avec ΔH égal à : -635 kJ /mol, -685 kJ /mol et -735 kJ /mol ont été effectuées et comparées avec le profil de la température comme montré sur la Figure (I. 14).

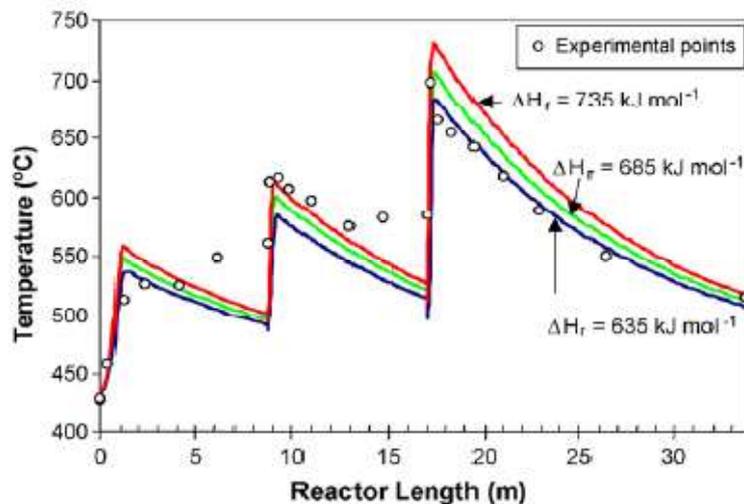


Figure 1. 14: Comparaison entre le profil de la température expérimental et calculé par J.R. Portela et al [91] pour différentes valeurs d'enthalpie de réaction.

En ce qui concerne le réacteur à paroi froide, M.J. Cocero et al [56] avaient utilisé un modèle pour le réacteur développé au niveau de l'université de Valladolid (Figure (1. 11)), pour l'alcool isopropylique et le dimethylsulfoside, ce modèle basé sur un bilan de masse et d'énergie, et le modèle cinétique généralisé proposé par Li et al [53] présenté sur la Figure (1. 2). Le réacteur est divisé en trois parties : la partie annulaire externe (Coque externe du réacteur), bobine intermédiaire (Intermediate coil), et chambre de réaction. Les

températures obtenues par la simulation numérique sont en accord avec les mesures expérimentales comme montré sur la Figure (1. 15).

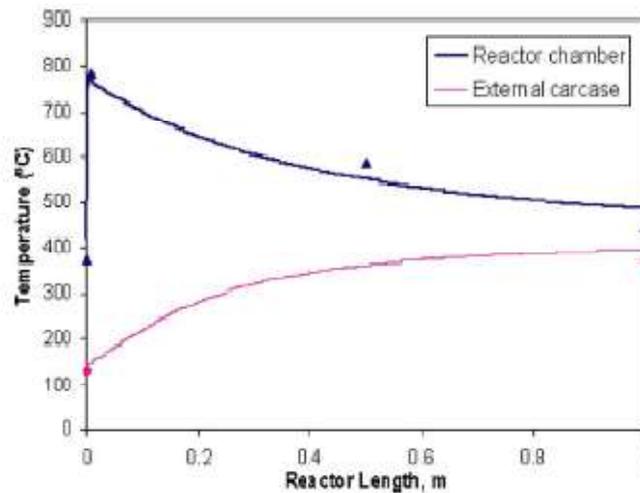


Figure 1. 15: Profil de la température avec 8wt% alcool isopropylique et 5000 ppm dimethylsulfoside ($T_{max}=780$ °C, $\tau_r=29$ s), M.J. Cocero et al [56].

Dans le cas d'un régime transitoire, J.M.Benjumea et al [61] avaient développé un modèle mathématique unidimensionnel résolu en utilisant Matlab, pour le réacteur tubulaire développé à l'université de Cádiz pour les fluides de coupe. Le modèle avait basé sur des bilans de conservation de masse, de l'énergie et de quantité de mouvement et la variation des différentes espèces. Les paramètres cinétiques utilisés étaient ceux de J. Shánchez – Oneto et al [42], et les propriétés utilisées étaient celles du mélange. Les résultats du programme Matlab étaient en bon accord avec les résultats expérimentaux comme montré sur la Figure (1. 16). Ce modèle montre aussi la variation temporelle en fonction des changements des paramètres de fonctionnement tels que la température, la concentration ou les pertes de chaleur le long du réacteur.

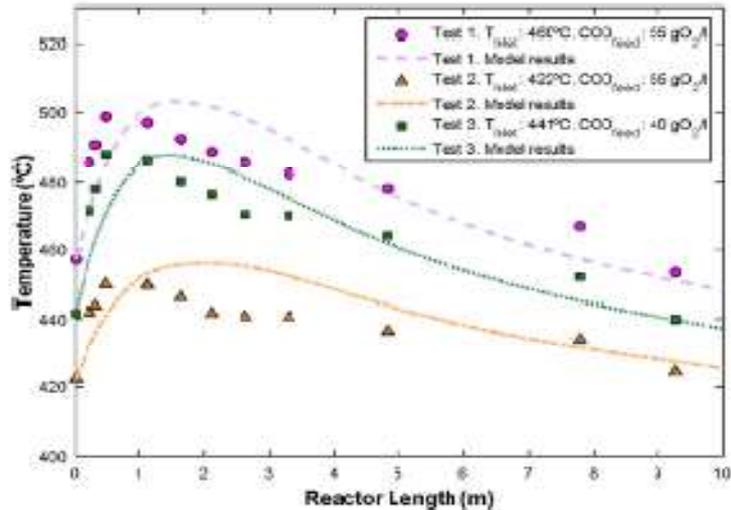


Figure 1. 16: Comparaison entre le profil de la température expérimental et calculé par J.M.Benjumea et al [61].

1. 10.2. L'approche bi et tri-dimensionnelle

Dans ces cas, les travaux ont fait recours aux logiciels de simulation pour la résolution des modèles à utiliser. Les modèles de turbulence ont aussi été appliqués dans le cadre des simulations 2D et 3D [12], le tenseur des contraintes devrait inclure le tenseur des contraintes de Reynolds et un modèle approprié pour le calculer [18]. Le modèle le plus couramment utilisé est le modèle $k-\epsilon$, car il a été utilisé avec succès pour simuler l'écoulement dans l'eau supercritique [80].

S. Moussiere et al [12] avaient établi et validé un modèle basé sur la géométrie bidimensionnelle et tridimensionnelle, en utilisant le simulateur CFD Fluent, pour le flux réactif monophasique dans le réacteur qui a été développé au CEA (Figure (1. 10)), et cela pour le Dodécane et le méthanol. Deux modèles de turbulence ont été choisis pour décrire les phénomènes de turbulence: le modèle $k-\omega$ et le modèle $k-\epsilon$. Les résultats montraient que le modèle $k-\epsilon$ offre une meilleure description de l'écoulement comparé au modèle $k-\omega$ dans le cas sans réaction chimique, tandis que dans le cas avec réaction chimique, le modèle $k-\omega$ offrait une meilleure description de l'écoulement, et le profil de la température expérimental dans ce cas était très proche du profil prédit, comme montré sur la Figure (1. 17).

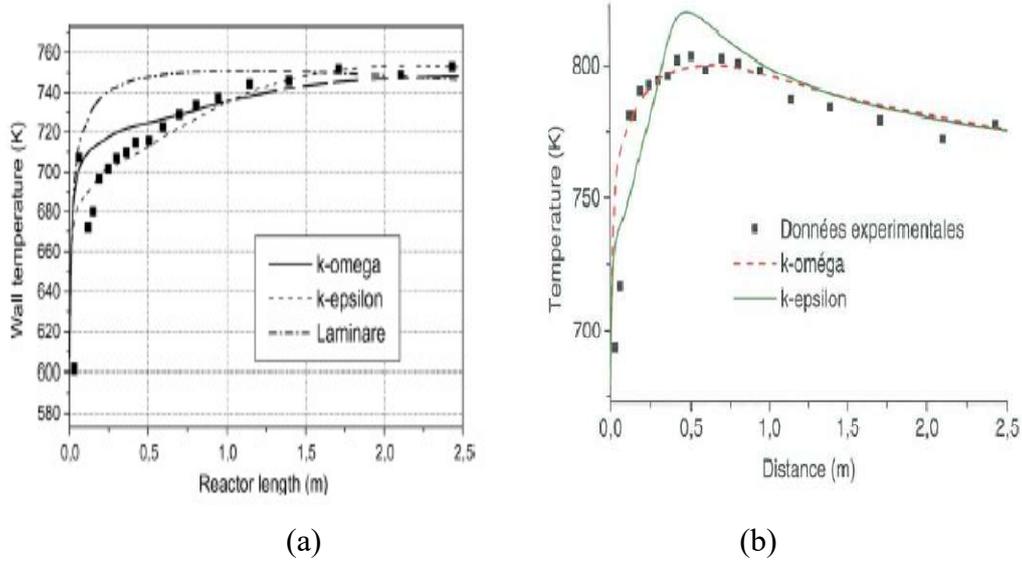


Figure 1. 17: Simulation du profil de la température avec les modèles $k-\omega$ et $k-\epsilon$, dans le cas sans réaction chimique (a) et avec réaction chimique (b) [19].

La comparaison des modèles 2D et 3D est appliquée sur le tube interne de réacteur double enveloppe présenté sur la Figure (1.9), cette comparaison montre que la simulation 3D n'apporte pas de précision supplémentaire sur la prédiction des transferts thermiques ; bien que les temps de calcul soient largement supérieurs. Ainsi, les profils de température calculés à partir des modèles 3D sont identiques aux profils calculés par le modèle 2D et dans tous les cas les températures sont sur-estimées par rapport aux températures expérimentales. La Figure (1. 18) présente les profils de température avec les deux modèles 2D et 3D.

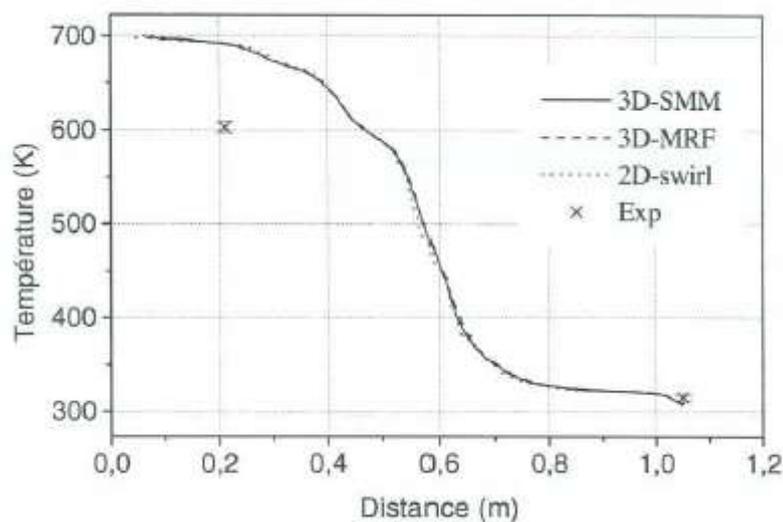


Figure 1. 18: Profils de température prédits le long du tube interne du réacteur par le modèle 2D et le modèle 3D [12].

Dans un autre travail, V. Marulanda [60] avait utilisé le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ sous le simulateur CFD Comsol Multiphysics 3.3, avec une représentation 2D, où les propriétés du milieu réactionnel étaient supposées celles de l'eau pure. L'huile minérale de transformateur, fortement contaminés par les PCB (polychlorinated biphenyls) était éliminée avec le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant, les paramètres cinétiques utilisés étaient aussi ceux trouvés par J. Sánchez-Oneto et al [59]. Le modèle proposé avait pour objectif de trouver les conditions opératoires optimales pour atteindre un fonctionnement idéal du pilote dont le réacteur est tubulaire. Les simulations avaient montré que le fonctionnement du pilote proposé n'était pas possible ; en raison de la température élevée à l'intérieur du réacteur qui résultait des réactions d'oxydation fortement exothermique et qui pouvait atteindre 1000 K pour une température à l'entrée de 800 K, comme montré sur la Figure (1. 19). Ils recommandaient, donc d'utiliser une température d'entrée inférieure afin d'éviter des conditions de fonctionnement de température dangereuses, tout en maintenant les objectifs de destruction de la charge organique et de PCB identiques.

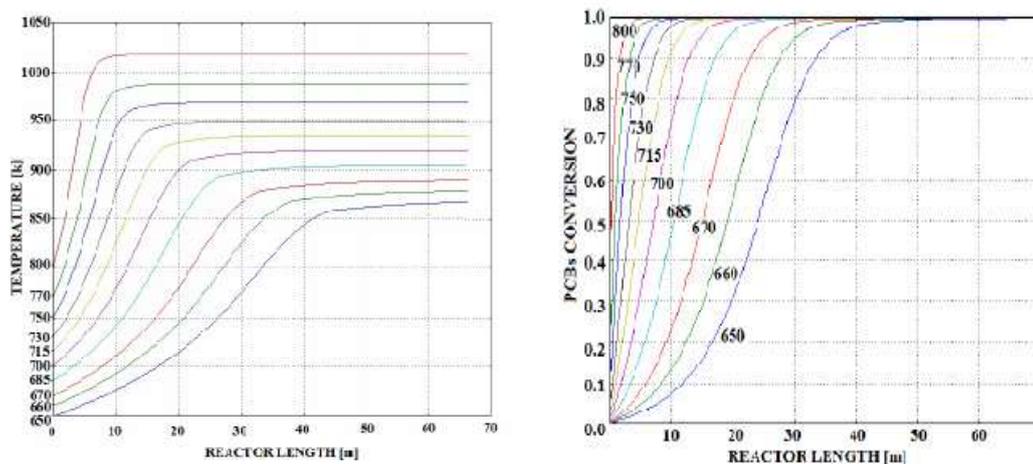


Figure 1. 19: Le profil de température avec le taux de conversion de PCB pour différentes valeurs de température à l'entrée, V. Marulanda [60].

Dans le cas d'une simulation 3D, N. Zhou et al [92] avaient réalisé une représentation dans un réacteur réservoir de l'oxydation supercritique du méthanol ; avec l'utilisation du code commercial CFD-ACE+. Le modèle standard $k-\varepsilon$ a été utilisé pour simuler la turbulence de l'écoulement, le réacteur est considéré totalement adiabatique, et parfaitement agité ; et les propriétés physiques du fluide étaient celles du mélange et obtenues à l'aide du logiciel ASPEN PLUS.

Cette étude représente mieux le mouvement de l'agitateur, et compare la conversion expérimentale à celle obtenue par le modèle 3D, dont les résultats étaient très proches de ceux expérimentaux.

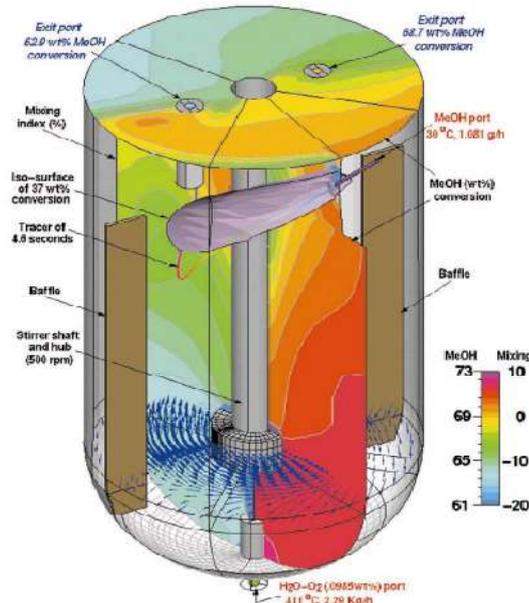


Figure 1. 20: Résultats CFD de la conversion du méthanol avec Simulation 3D, N. Zhou et al [92].

1.11. La récupération d'énergie

Les produits de la réaction dans les réacteurs supercritiques quittent le réacteur à une température élevée, en fonction de la conception du réacteur, et de la chaleur produite par la réaction, ce flux doit être refroidi. Il est alors possible d'utiliser la chaleur résiduelle des produits pour préchauffer les effluents jusqu'à la température de fonctionnement, et également pour récupérer de l'énergie.

La dépressurisation des effluents est aussi un aspect essentiel dans les installations SCWO ; car un fonctionnement correct implique un contrôle adéquat de la pression du système. De cette manière, dans la conception des installations SCWO, le choix du meilleur système de contrôle de pression est très important [67].

L'équipe de l'université de Cádiz [51], utilise des résistances qui fournissent la chaleur nécessaire pour démarrer la réaction, par la suite, la chaleur produite par la réaction est utilisée pour préchauffer l'alimentation liquide et air par l'utilisation des échangeurs de chaleur [93]. Une simulation a été réalisée pour évaluer la viabilité de la production d'énergie à l'échelle industrielle des déchets huileux, dans ce même procédé [94], les résultats avaient montré que l'effluent du pilote SCWO permettait de produire de l'eau

chaude ou de la vapeur en récupérant la chaleur dégagée de la réaction d'oxydation des déchets organiques. Les deux alternatives (eau chaude ou vapeur) sont évaluées pour une installation industrielle SCWO à 1000 kg/h, avec une possibilité de récupération maximale de 118 kW, soit 71% du contenu énergétique des eaux usées.

M. D. Bermejo et al [95] avaient réalisé une étude sur la production d'énergie issue de l'oxydation dans de l'eau supercritique du charbon. Les effluents quittant le réacteur à 650 °C et 30 MPa étaient détendus dans une turbine à vapeur jusqu'à la pression atmosphérique et la chaleur récupérée était utilisée pour préchauffer partiellement les courants d'air et d'eau. Le rendement énergétique à 650 °C et 30 MPa étaient de 40%.

M. Florent et al [96] avaient réalisé une simulation avec le logiciel ProSim Plus, qui a permis de déterminer des paramètres de fonctionnement optimaux pour maximiser l'efficacité électrique. Cette efficacité maximale était de 1,75% dans le cas du SCWO de biomasse, ce qui est une valeur très faible et non rentable.

N. Outili et al [97] avaient réalisé une simulation sous le logiciel SuperPro Designer, dans le cas de l'oxydation hydrothermale en voie humide pour le phénol, ils avaient calculé la valeur exacte du point autothermique ; ainsi que du point autoélectrique du procédé étudié, le point autothermique correspondait à 98.78 gO₂/L, et le point autoélectrique correspondait à 118.79 gO₂/L (concentrations en polluant à partir desquelles le procédé devient auto énergétique).

D'autres travaux avaient mentionné que, mis à part les déchets organiques, la récupération de la chaleur dégagée par l'utilisation d'alcools secondaires à valeur calorifique élevée (comme combustibles auxiliaires), avait pu améliorer l'efficacité énergétique du procédé SCWO. Son utilisation pour le préchauffage de l'alimentation permettait d'atteindre l'autosuffisance énergétique du processus, comme c'est le cas dans les travaux de Cocero et al [35] avec le 2-propanol comme carburant pour les composés contenant de l'azote, M.D. Bermejo et al [36] avec l'alcool isopropylique pour l'ammoniac, et J.M.Benjumea [51] avec l'éthanol pour le déchet d'huile d'olive.

1.12. État actuel de la technologie commerciale / industrielle SCWO

L'idée de l'eau supercritique pour le traitement des eaux usées et de déchets est apparue à la fin des années 1970, et l'étude s'est accélérée durant les années 1980 [98], où elle était devenu un support intéressant pour un grand nombre d'applications, notamment dans le domaine du traitement des eaux usées et les déchets aqueux en général.;

où Michael Modell a étendu les travaux de la destruction des déchets toxiques et dangereux, créant ainsi la société MODAR pour commercialiser le procédé [98], [51], [99]. Depuis 1996, MODAR fait partie du groupe General Atomics (GA) [100] ; qui avait appliqué cette technologie à la destruction de produits chimiques résultant des armes ; en parallèle, il a créé une autre société, nommé MODEC [51].

C'est en Allemagne, à Karlsruhe et sous la contrainte de normes très strictes sur les rejets, où une forte culture de l'eau supercritique imprégnée par le Professeur E. U. Franck et ses collaborateurs ; travaillant sur l'eau à très haute pression depuis les années 60 ; qu'ont été construits les premiers bancs d'essai [30]. Ils avaient amorcé une phase de progrès dans les processus de combustion et de diffusion des flammes dans des fluides aqueux supercritiques à haute pression dans les années 80 [51].

Eco Waste Technologies avait exploité en 1994 sa première installation commerciale SCWO ; pour l'usine pétrochimique Huntsman à Austin, avec une capacité de traitement de 1500 kg/h, principalement pour des hydrocarbures oxygénés et azotés (tels que l'alcool, les glycols, les amines) [100].

En 1998, « GA » General Atomics avait construit une installation de traitement des déchets militaires d'une capacité de 450 L / h et au cours de l'année suivante, une version de 36 L / h de capacité a été mise au point pour intégrer l'usine dans le système de traitement des déchets armés [51].

En 1999, la société suédoise Chematur avait acquis les droits exclusifs d'EcoWaste Technologies de SCWO [100], et après Chematur Engineering avait exploité sa première unité complète SCWO (AquaCat) en 2002 pour Johnson Matthey au Royaume-Uni, pour la récupération de précieux métaux des catalyseurs usés tout en détruisant les contaminants organiques. Cette unité était la première unité commerciale en Europe [101], [100].

En 2001, HydroProcessing avait construit la première usine commerciale de traitement des boues provenant de l'usine de traitement de Harlingen au Texas [51] avec une capacité de traitement de 9,8 tonnes/jour de boues, actuellement cette usine est inactive à cause de problèmes de corrosion [100].

Au Japon, la société Organo Corp, agréée par MODAR et MODEC, conjointement avec l'Agence japonaise des eaux usées, avaient mis en place une station d'épuration pour la désintoxication des boues, et par la suite d'autres sociétés telles que : Hitachi et NGK, Kubota, Sumitomo Heavy Industry et Toshiba étaient devenues sociétés actives dans l'utilisation des procédés SCWO [51]. Aussi, SRI International avait accordé la licence à

Mitsubishi Heavy Industries (MHI), qui avait mis en œuvre en 2005 son premier procédé à grande échelle au Japon pour le traitement des déchets contenant des PCB, d'une capacité de 6 tonnes / jour.

La société française Hydrothermale Oxidation Option (HOO), en collaboration avec le CNRS, avaient développé deux installations de démonstration industrielle (toutes les deux 100 kg / h) destinées à être commercialisées dans le traitement des déchets industriels.

En France, Innoveox avait exploité en 2011 une usine SCWO pour les déchets industriels, notamment de pétrochimie et de la pharmacie.

Le tableau (I. 3) suivant donne ces installations commerciales SCWO à grande échelle avec d'autre, [100], [99], [51], [54].

Tableau 1. 3 : État actuel de la technologie commerciale SCWO.

Procédé/Entreprise	Localisation	Déchets traités	Période
MODAR	Nittetsu Chemical Engineering : Japan	Déchets issus de l'industrie des semi-conducteurs (63 kg/h)	1998-2002
	transféré à l'université de Tokyo	Déchets des laboratoires universitaires	2002-2010
MODEC	-	Déchets pharmaceutiques, usines de pâtes et papiers, boues d'épuration	1991- 1996
Général Atomique	U.S. Army, Newport, IN (USA)	Agents chimiques, explosifs, bois de calage, déchets de bord et propergol de fusée	1993-2004
Foster-Wheeler « Transpiring Wall Reactor »	U.S. Army, Blue Grass Army Depot, KY (USA)	Munitions obsolètes, armes chimiques, explosifs issus de l'armée, déchets pyrotechniques. 14 m ³ /h d'armes chimiques, de propergols solides et autres déchets toxiques. Installation de 0,045 t/h pour oxyder les effluents issus des navires militaires T = 650°C ; P = 31 MPa.	1998-2002
Eco Waste Technologies	Huntsman Chemical, Austin, (USA)	Hydrocarbures oxygénés et azotés (par exemple, alcools, glycols, amines)	1994-2000
Chematur	Johnson Matthey, Brimsdown, UK	Catalyseur usé (récupération du platine et destruction des contaminants organiques)	2002-2007
	Japan	Boues municipales	2000-2004
SRI international	JESCO, Japan	PCB, déchets chlorés	2005- présent
Hydro-Processing	Harlingen ; USA	Déchets issus de stations d'épuration 9,8 t/jour.	2001-2002
Hanwha Chemical	Namhae Chemical Corp, Corée	DNT / MNT et eaux usées de l'usine de mélamine	2000-2005
	Fine Chemical Co., Corée	Diisocyanate de toluène (TDI)	2008-présent
Hydrothermale Oxidation Option « HOO »	France	Résidu de l'industrie alimentaire	2004-2006
SuperCritical Fluids International (SCFI)	Irlande	Traitement des eaux usées	2012-présent
SuperWater Solutions	Orlando, Floride	Boues d'épuration	2013-présent
Innoveox	France	Déchets de l'industrie pétrolière et pharmaceutique	2011-présent
Abengoa-emasesa	Espagne	/	2009-2010

1.13. Problèmes liés au processus de SCWO et les solutions proposées

Les effluents traités par SCWO contiennent de grandes quantités de matières organiques, de sels inorganiques solubles et de sels insolubles, avec la combinaison à haute température et haute pression, et une grande quantité d'oxygène; les matériaux de structure utilisés dans les installations SCWO (notamment dans les réacteurs, les échangeurs de chaleur et les préchauffeurs) subissent une corrosion chimique et électrochimique [102] et posent le problème de la précipitation des sels. Bien que certaines entreprises aient commercialisé le SCWO à grande échelle, cette technologie présente toujours des défis, tels que les deux mentionnés. Ces défis techniques pourraient affecter les performances et la fiabilité des processus SCWO, en particulier à grandes échelles.

1.13.1. La corrosion

Au niveau des matériaux, les principaux types de la corrosion dans le milieu supercritique sont : la corrosion générale, la corrosion intergranulaire, la corrosion sous contrainte et la corrosion par piqûre [85], [102]. Elle est influencée par la dissociation des acides, des sels et des bases, la solubilité des gaz, la solubilité des produits de corrosion et la stabilité de la couche d'oxyde protectrice [103]. Le taux de corrosion dans les systèmes SCWO augmente particulièrement lorsque des espèces ioniques sont présentes [104]. Généralement la valeur du pH est basée sur la réaction à l'équilibre de l'autodissociation de l'eau :



Cette réaction a un caractère endothermique et, par conséquent, à des températures élevées, l'équilibre se déplace vers le côté droit, c'est-à-dire qu'à une pression de 25 MPa et à des températures élevées, les concentrations de H^+ et de OH^- sont d'environ trois ordres de grandeur au-dessus des valeurs dans l'eau ambiante, de sorte que l'eau puisse être considérée à la fois acide et alcaline [100].

En fait, la corrosion des réacteurs est la principale raison qui retarde la commercialisation du procédé SCWO [51]. Plusieurs auteurs avaient réalisé des études pour tenter de résoudre ce problème de corrosion. M.Hayward et al [104] avait étudié la corrosion d'un réacteur en acier inoxydable pour l'oxydation de l'eau supercritique; l'effet de l'oxygénation sur la corrosion a été examiné en utilisant de l'eau dégazée, de l'eau oxygénée et une solution de H_2O_2 à 3%. Pour l'utilisation d'eau dégazée et d'eau oxygénée, aucune variation

significative du degré de corrosion n'a été observée, mais lorsque H_2O_2 était ajouté dans le flux, la corrosion augmentait considérablement, à des températures proches de la température critique, et le taux de corrosion moyen le plus élevé était de 0,125 mm / an à 375 ° C. Ils ont prouvé aussi que l'exposition du réacteur à l'air libre entre les expériences est un facteur contribuant à la corrosion du matériau du réacteur. D'autre part, BR Foy [105] avaient étudié la corrosion du réacteur en titane et le peroxyde d'hydrogène est l'agent oxydant. La vitesse de corrosion la plus élevée observée était de 14 mm / an. Yuzhen Wang et al [106], avaient réalisé la comparaison entre la corrosion de l'acier inoxydable 316L et de l'alliage 625 « alloy 625 », la réaction a été testée dans un procédé d'oxydation à l'eau supercritique pour le traitement de l'eau de cokéfaction « coking waste water », ils avaient constaté une corrosion par piqûre à la surface d'acier inoxydable 316L avec une vitesse de corrosion de 0,334 mm / an. Bien qu'aucune corrosion remarquable n'ait été constatée à la surface de l'alliage 625, sa vitesse de corrosion était de 0,052 mm/an, d'après cette étude, la résistance à la corrosion de l'alliage 625 est beaucoup plus élevée que celle de l'acier inoxydable 316L dans les conditions supercritiques.

En ce qui concerne l'économie et la résistance à la corrosion, les aciers inoxydables et les alliages à base de nickel ont d'avantage attiré l'attention des chercheurs que les autres matériaux [107]. Jusqu'à présent, aucun alliage spécifique n'a été développé pour une utilisation dans le SCW. Les principaux matériaux métalliques couramment utilisés dans les systèmes des fluides supercritiques comprennent les aciers doux, les aciers inoxydables et les alliages à base de nickel [108].

1.13.2. La précipitation des sels

En raison des propriétés uniques de l'eau dans des conditions supercritiques, les substances organiques et l'oxygène ont une solubilité complète, tandis que les espèces polaires telles que les sels inorganiques sont insolubles et précipitent [5]. Ce phénomène est dû essentiellement à la faible constante diélectrique de l'eau supercritique et peut aller jusqu'à l'obturation du réacteur [54]. S'ils ne sont pas contrôlés, les sels déposés peuvent bloquer le réacteur, l'échangeur de chaleur, les lignes de transport ou d'autres zones, et même provoquer une explosion, entraînant la défaillance où l'arrêt coûteux des systèmes. Le dépôt de sel à long terme provoque également un encrassement et une corrosion plus rapide du réacteur.

Par conséquent, mis à part les méthodes de nettoyage conventionnelles qui sont coûteuses, des conceptions spéciales de réacteurs et/ou des approches opérationnelles pratiques sont nécessaires pour surmonter le défi du dépôt de sel [99]. Chematur dans ses applications commerciales avait procédé à augmenter la vitesse du fluide pour maintenir les particules en suspension et éviter le dépôt [82]. L'augmentation de la pression de fonctionnement permet d'augmenter la densité de la solution, et par la suite la solubilisation des sels. Le problème de cette solution est que la solubilité de la couche d'oxyde protectrice augmente également, ce qui favorise la corrosion [100]. P. Kritzer et E. Dinjus [109] avaient souligné que la densité de la solution dans le réacteur devait être inférieure à 200 kg / m^3 afin de minimiser la corrosion, et ils ont indiqué que la meilleure solution pour éviter la précipitation de sel est de réduire la quantité de sel présente dans l'alimentation, grâce à des dispositifs de séparation solide-fluide. Ces dispositifs peuvent être utilisés avant ou après l'étape de réaction.

1.14. Conclusion

L'oxydation hydrothermale en tant que technologie d'oxydation avancée, a démontré son efficacité pour traiter une large gamme de déchets toxiques et non biodégradables, tels que les déchets aqueux chimiques, pétrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques [32].

De plus, des mesures de contrôle élevées sont nécessaires en raison de l'utilisation de pressions et de températures relativement élevées, en particulier pour les applications à grande échelle de SCWO [32]. En raison du coût élevé de la construction et de l'exploitation de ces réacteurs, la modélisation est un outil nécessaire au développement de cette technologie pour mieux comprendre les caractéristiques du réacteur, difficiles à obtenir expérimentalement, et de mieux comprendre le processus de mélange et le comportement du réacteur lors d'une réaction. La modélisation d'un réacteur SCW dans le cas 2D a été peu étudiée dans la littérature, et la plupart du temps, la résolution nécessite un logiciel CFD (Computational Fluid Dynamics) pour obtenir les profils de température et de concentrations le long du réacteur étudié. Pour obtenir de bonnes simulations, il est essentiel de posséder des valeurs précises des propriétés thermodynamiques et de transport du mélange réactionnel.

Davantage de recherches devraient être menées pour améliorer la construction des matériaux et la récupération de chaleur de la SCWO, ainsi que pour développer d'autres

conceptions de réacteur capables d'assurer une bonne protection des matériaux, évitant ainsi la corrosion et le dépôt de sel tout en maximisant la récupération d'énergie.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE L'OXYDATION HYDROTHERMALE

2. 1. Introduction

Les simulations numériques ont pris une importance grandissante ces dernières années, tant pour l'étude des phénomènes physiques que pour le calcul d'écoulements industriels. Moins coûteuses que les expériences sur les bancs d'essai, elles permettent de modifier facilement les paramètres de l'écoulement et la géométrie. Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un outil numérique performant, qui s'adapte facilement aux géométries complexes rencontrées dans l'industrie, et qui prenne en compte les comportements complexes d'un fluide en situation réelle (turbulence, compressibilité, ect...). Il faut toutefois noter que l'utilisation d'un modèle numérique" n'exclut pas l'expérience, mais constitue une approche complémentaire permettant de remplacer à moindre coût de trop nombreux essais.

La simulation numérique à l'aide de Computational Fluid Dynamics (CFD) est considérée comme une approche utile pour le développement fiable des corrélations de transfert de chaleur ; et de fournir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et de transfert de chaleur dans des géométries et des conditions opératoires pour les réacteurs d'oxydation dans l'eau supercritique.

CFD est un ensemble de méthodes numériques appliquées pour obtenir des solutions approchées de problèmes de dynamique des fluides, et de transfert de chaleur dans l'espace multidimensionnel. Selon cette définition de CFD, elle est un moyen d'appliquer les méthodes d'une discipline (analyse numérique) à un autre (de la dynamique des fluides et de transfert de chaleur).

Ce chapitre illustrera la partie expérimentale et de simulation numérique de cette recherche. Concernant la partie expérimentale, cela inclut une description complète des équipements utilisés et du fonctionnement du système dans le cas d'oxydation dans des

conditions supercritique « SCWO ». La description comprend également les matériaux, et les procédures utilisées lors de la réalisation des expériences. Pour la partie simulation, nous décrirons en détail la procédure utilisée, le code de calcul COMSOL Multiphysics 5.2 développé pour réaliser cette étude, le calcul des propriétés thermo physiques dans les conditions supercritiques, le calcul du coefficient de transfert de chaleur, et le développement du modèle à partir des équations de conservation de la masse, la quantité de mouvement, d'énergie, et la conservation des différentes espèces dans le milieu réactionnel, en tenant compte des conditions aux limites, on terminera le chapitre par l'étude de la récupération d'énergie.

2. 2. Description du procédé expérimental

Cette section décrit les équipements dans lesquels le travail expérimental a été développé, à savoir, l'installation de l'oxydation dans les conditions supercritiques à l'échelle pilote appartenant au groupe de recherche du département de génie chimique et technologie alimentaire de la faculté des sciences, à l'université de Cádiz en Espagne.

L'installation pilote est conçue pour fonctionner en continu avec un débit nominal de 25 L/h, elle est constituée essentiellement d'un réacteur tubulaire et des éléments supplémentaires, comprenant des réservoirs de préparation de l'alimentation, des pompes à impulsion, un compresseur à air, des échangeurs de chaleur pour préchauffer les flux d'alimentation, le refroidisseur de l'effluent final et des vannes de régulation de pression.

La Figure (2. 1) représente une photo du pilote, et sur la Figure (2. 2) un schéma représentatif de la configuration du pilote pour faciliter l'explication ultérieure du fonctionnement de l'équipement.



Figure 2. 1: Photo du pilote d'oxydation supercritique de l'université de Cádiz.

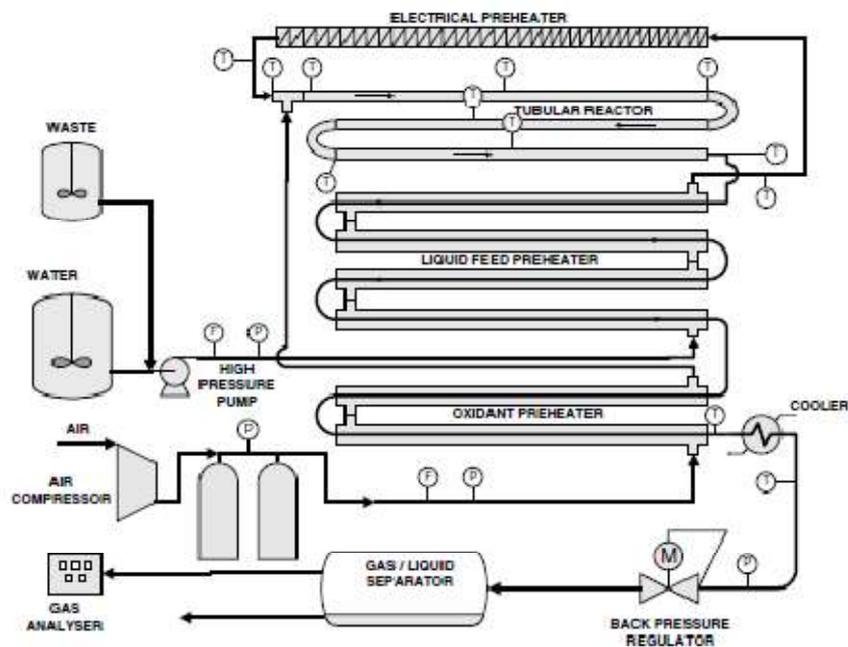


Figure 2. 2 : Schéma de fonctionnement général du pilote de l'université de Cádiz [86].

Le fonctionnement du pilote comprend les étapes suivantes : Premièrement, la charge liquide (déchets à traiter) est stockée dans un réservoir, muni d'un agitateur à hélice pour assurer l'homogénéisation. À partir de ce réservoir, les déchets sont acheminés vers le système par le biais d'une pompe haute pression (voir Figure (2. 3)), la pression est

maintenue à 250 bars à l'aide d'une soupape de régulation. Ensuite, l'alimentation est introduite dans un échangeur de chaleur à tubes concentriques à contre-courant, pour la préchauffer. Cependant, pour démarrer l'installation, il existe un système de résistances enroulées sur le tube d'alimentation. D'un autre côté, l'air utilisé comme oxydant, est aussi conduit par un compresseur (voir Figure (2. 4)) vers deux bouteilles où il est stocké, et après il conduit vers un autre échangeur de chaleur également en tubes concentriques à contre-courant, pour le préchauffage. Les deux fluides sont mélangés à l'entrée du réacteur tubulaire et la température du mélange recommandée (environ 400 °C) pour commencer l'oxydation du résidu dans des conditions supercritiques. Comme cette réaction est très exothermique, la chaleur produite peut être utilisée pour préchauffer partiellement les alimentations en liquide et en air. Ce courant est alors utilisé pour alimenter les échangeurs de chaleur destinés au préchauffage des courants d'entrée. A la sortie des échangeurs, l'effluent reste à une température élevée (≈ 200 °C), un refroidissement est donc nécessaire pour atteindre des conditions acceptables de température ($T < 40$ °C) avant son entrée dans le séparateur final gaz-liquide. Pour cela, on utilise un refroidisseur à plusieurs étages, qui utilise l'eau du réseau comme réfrigérant.

Une fois refroidi, le courant est dépressurisé à l'aide de l'électrovanne de régulation de pression, passe dans une conduite dirigée vers le séparateur gaz-liquide, où le courant est séparé en une phase gazeuse et une phase liquide.

Un autre réservoir contient juste l'eau, est utilisé pour le nettoyage du système après les expériences.



Figure 2. 3: Photographie de la pompe à haute pression.



Figure 2. 4: Photographie du compresseur.

2.2.1. Description des appareils

a) Le Réacteur

Il s'agit d'un réacteur tubulaire constitué de trois sections de tubes en acier inoxydable (AISI 316L), de 9.52 m de longueur, de 12.32 mm de diamètre intérieur et 19.05 mm de diamètre extérieur. Les sections ont une longueur de 2920, 2960, 3000 mm, respectivement, elles sont placées horizontalement et sont reliées par des pinces « Hoke » pour les applications à haute pression, avec des sections verticales de longueurs 69,3 et 69,9 mm. Au total, le réacteur a un volume de 1230 cm³, et le long du réacteur, il y a 24 thermocouples soudés à des colliers métalliques et placés sur le tube, comme indiqué dans le Tableau (2. 1) suivant :

Tableau 2. 1 : Les thermocouples placés sur le réacteur.

Thermocouple	Longueur du réacteur (m)	Thermocouple	Longueur du réacteur (m)
1	0.05	13	3.63
2	0.22	14	4.65
3	0.32	15	4.82
4	0.48	16	5.04
5	0.64	17	6.16
6	1.13	18	6.26
7	1.63	19	6.36
8	2.11	20	7.39
9	2.62	21	7.79
10	3.12	22	9.01
11	3.3	23	9.27
12	3.43	24	9.52

❖ L'isolation thermique

Comme indiqué précédemment, l'installation pilote est conçue pour que le processus soit autonome du point de vue énergétique, de sorte que la chaleur dégagée lors du processus d'oxydation soit suffisante pour préchauffer l'alimentation, en liquide et en gaz, à la température requise à l'entrée du réacteur (380-400 °C). Pour minimiser les pertes thermiques, il est essentiel d'isoler thermiquement à la fois le réacteur et les échangeurs de chaleur des courants d'entrée, afin de maximiser la chaleur dégagée. Le matériau isolant utilisé est une couverture thermique de la maison de commerce Unifrax, plus précisément, le Fiberfrax Durablanket S avec une composition de 43-47% d'AL₂O₃ et de 53-57% de SiO₂. Le Tableau (2. 2) suivant indique les épaisseurs d'isolation utilisées dans chacun des équipements :

Tableau 2. 2 : Les épaisseurs d'isolation du réacteur, échangeurs et préchauffeurs électrique.

Unité	Epaisseurs (mm)
Réacteur	45.73
Échangeur de liquide	32.99
Échangeur de gaz	32.78
Préchauffeur électrique	45.73

b) Échangeur de chaleur pour le flux de liquide

L'échangeur de chaleur est constitué de tubes concentriques à contre-courant, en acier inoxydable AISI 316 L. Les tubes externes ont un diamètre interne de 19.05 mm et externe de 12.32 mm avec les mêmes caractéristiques que celles du réacteur. Les tubes internes ont 9.53 mm de diamètre extérieur et 4.9 mm de diamètre intérieur, également en acier et avec les mêmes caractéristiques.

Il comporte quatre sections d'échange d'une longueur totale de 11476,9 mm pour les tubes externes et de 15642,2 mm pour les tubes internes.

Sur les calculs de conception qui ont été faites sur le fluide froid, la température d'entrée et de sortie est autour de 25 ° C et 420 ° C respectivement, et pour le fluide chaud autour de 600 °C et 250 °C respectivement.

c) Echangeur de chaleur pour le flux de l'air

Les caractéristiques de cet échangeur sont analogues à celles du flux liquide, seulement, dans ce cas, il est constitué de deux sections dans lesquelles les tubes externes ont une longueur totale de 5257,5 mm, et les internes de 6951,4 mm.

Sur les calculs de conception qui ont été effectués, les températures d'entrée et de sortie d'air (fluide froid) étaient respectivement de 20 °C et 200°C, tandis que le fluide chaud qui pénètre à 250 °C quitte l'échangeur à une température proche de 200 °C.

d) Système de préchauffage électrique

Lors du démarrage de l'installation, il est nécessaire de chauffer l'alimentation de la canalisation principale ; pour atteindre la température nécessaire à l'entrée du réacteur et déclencher la réaction de l'oxydation, pour cela, l'installation dispose autour d'un système de préchauffage électrique de type câble chauffant, qui est enroulé autour du pipeline à travers lequel la charge liquide s'écoule juste avant l'entrée dans le réacteur, il se compose de deux câbles chauffants en acier inoxydable. Ce système est isolé thermiquement de la même manière que les échangeurs de chaleur à tubes centrés (voir Tableau (2.2)). La Figure (2. 5) présente une des résistances enroulée.



Figure 2. 5: L'une des résistances enroulées.

e) Refroidisseur multi-étages

Le courant de l'effluent de sortie du réacteur est utilisé pour alimenter les échangeurs de chaleur destinés au préchauffage des courants d'entrée, à la sortie des échangeurs, l'effluent reste à une température élevée (≈ 200 °C), valeur bien supérieure à celle nécessaire à son rejet, pour refroidir ledit flux du produit à une température de 40 °C, l'installation dispose d'un dernier échangeur. Ce refroidisseur est un échangeur à plusieurs étages, et présentant des dimensions extérieures très compactes, il est alimenté en eau de robinet.

Après avoir traversé les échangeurs de préchauffage des flux d'alimentation et le refroidisseur, le courant de sortie entre dans la soupape de régulation de pression pour son dépressurisation.

f) Séparateur gaz-liquide

Le séparateur gaz-liquide est fabriqué par l'équipe de l'Université de Cádiz, il contient deux orifices, l'une pour l'entrée du flux de produit après sa dépressurisation et l'autre pour la sortie de la phase liquide une fois séparée. De plus, une sortie pour le flux de gaz a été soudée dans la partie supérieure.

Le séparateur gaz-liquide (Figure (2. 6)) a une capacité de 50 L et comprend une soupape de sécurité, un prélèvement de liquide et un prélèvement de gaz.

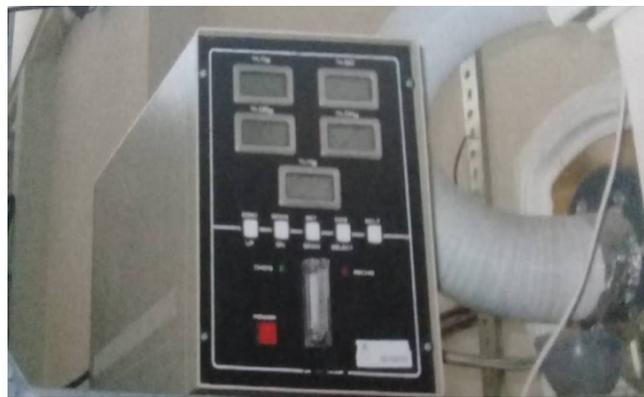


Figure 2. 6 : Le séparateur gaz-liquide.

Pour mesurer la composition de la phase gazeuse produite lors des différents tests réalisés dans l'installation pilote, il existe un analyseur portable de CO, CO₂, O₂, H₂ et CH₄, modèle 79000 P-5, fabriqué par NOVA (USA). Pour effectuer les différentes mesures, il est muni d'un détecteur infrarouge de CO, CO₂ et CH₄, capteur électrochimique O₂, cellule de thermo-conductivité pour H₂.

2.2.2. Systèmes de mesure, de commande et d'acquisition des données

Le fonctionnement de l'installation pilote est contrôlé par un système automatique, qui reçoit les signaux des différents dispositifs de mesure, et de contrôle installés dans celle-ci. Par exemple, les réservoirs de la charge liquide sont munis d'électrodes dont les signaux sont collectés et envoyés au système de contrôle. Pour mesurer le débit d'air fourni, un débitmètre de gaz calibré entre 0 et 400 g/min est utilisé, il a aussi un affichage sur l'écran de l'ordinateur permettant de visualiser la mesure en cours.

La commande de l'installation pilote est effectuée au moyen d'un système de contrôle SCADA (System Control And Data Acquisition) développé par SCHNEIDER pour le traitement de l'information (courbes de tendances, statistiques, etc). Il est programmé pour des arrêts d'urgence avec l'activation des alarmes dans diverses situations : augmentation de la température du réacteur au-dessus de 600 ° C, augmentation de la pression au-dessus de 280 bars en tout point de l'installation, diminution rapide de la pression, température après le refroidisseur dépassant 50 ° C et vidange des réservoirs d'alimentation.

La Figure (2. 7) illustre un écran SCADA permettant de contrôler l'installation et d'observer les mesures des différentes variables en temps réel.

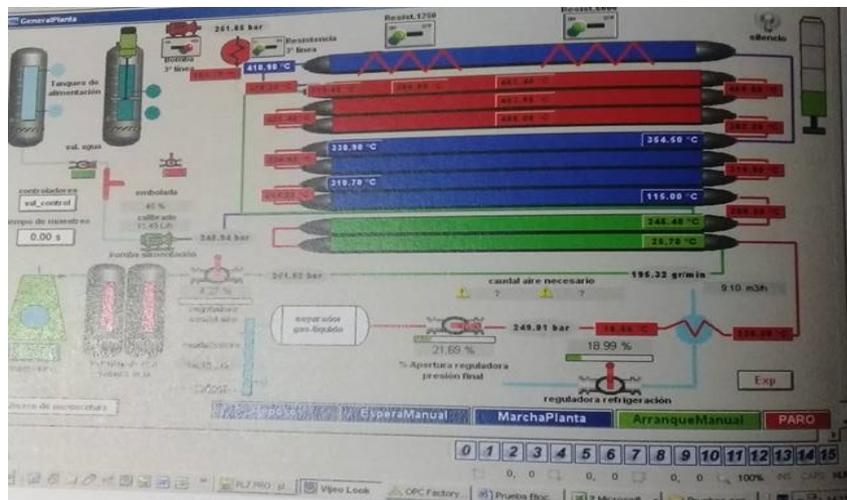


Figure 2. 7 : Écran SCADA pour le contrôle et l'acquisition des données.

2.2.3. Protocole expérimental

Pour démarrer l'installation pilote de manière sûre et stable, il faut suivre les étapes suivantes:

1. Allumer l'interrupteur principal et l'ordinateur.
2. Charger le programme Vijeo Look sous le logiciel du système de contrôle, et passer à l'état « Run ». Les variables seront affichées et le contrôle de projet du pilote ouvert, en sélectionnant l'état Démarrage manuel : allumer la pompe, ouvrir la vanne manuelle des réservoirs du liquide... etc.
3. La pression commence à monter dans le système jusqu'à atteindre automatiquement une valeur de référence, introduite dans le PID correspondant, par exemple 50 bars. Une fois stabilisée, la pression augmente à nouveau en

- introduisant une nouvelle valeur de référence dans le PID, par exemple 75 bars, et ainsi de suite jusqu'à atteindre environ 250 bars.
4. Au même temps, le compresseur d'air peut être activé en appuyant sur le bouton d'alimentation. La vanne de régulation du débit d'air est alors ouverte en cliquant sur l'icône correspondante sur l'écran de l'ordinateur et sur l'écran PID correspondant.
 5. À ce stade, le contacteur des résistances est activé sur l'écran PID correspondant, on place un signal de référence pour la température et il est modifié en mode automatique, de sorte qu'à la jonction des différents courants à l'entrée du réacteur atteint la température de l'entrée demandée.
 6. Au moment où toutes les conditions optimales pour l'essai en question sont atteintes, la conduite du déchet à traiter est ouverte, puis la conduite d'eau est fermée et le test démarre.
 7. Attendre la stabilité des valeurs des variables mesurées, pendant tout ce temps, les données de pression, les débits et les températures sont collectés dans le serveur de données activé au début du test.
 8. Une fois l'état d'équilibre atteint, prélever plusieurs échantillons de liquide à la sortie du système.
 9. Une fois qu'un nombre suffisant d'échantillons a été prélevé, il est possible de modifier certaines variables d'opération afin de réaliser un nouveau test, pour lequel il sera nécessaire d'attendre à nouveau que l'état d'équilibre soit atteint.
 10. Une fois la série de tests terminée, le flux de déchets est remplacé par de l'eau pour commencer le nettoyage du système. La vanne correspondante du réservoir d'eau est ouverte et le réservoir du déchet est fermé. Le préchauffage est éteint et la température dans le système diminue progressivement. Le système reste sous pression jusqu'à ce que la température baisse suffisamment et que l'eau nettoie le système.
 11. Diminuez ensuite progressivement la pression à des intervalles de 50 bars, par la suite, la conduite d'air est désactivée.
 12. Attendre jusqu'à ce que de l'eau propre sorte du système, sans aucun résidu, ensuite, éteindre la pompe et arrêter l'eau de refroidissement.
 13. Fermer le programme Vijeo Look et déconnecter l'ordinateur.

2.2.4. Méthode d'analyse

a) Analyse de l'effluent gazeux

Cette analyse est nécessaire pour connaître la composition de l'effluent gazeux (pourcentage et type de gaz produits) lors de l'oxydation, pour réaliser le bilan carbone du processus et pour vérifier la permanence d'oxygène en excès à la fin de la réaction d'oxydation. La composition de la phase gazeuse produite lors des expériences menées dans l'installation pilote est analysée à l'aide d'un analyseur de gaz (voir section f dans le paragraphe 2.2.1).

b) Analyse de l'effluent liquide « Demande chimique en oxygène DCO »

Ce paramètre indique la quantité de la matière organique oxydable présente dans l'effluent, et il est très intéressant de connaître son évolution, car il indique l'étendue du processus et le degré de purification atteint. L'analyse a été réalisée selon la méthode du bichromate (APHA & col, 1990) [93]. La méthode consiste à :

Introduire 2 ml de la solution aqueuse, dont la DCO doit être déterminée dans des flacons contenant 3 ml d'un réactif fortement oxydant, et ajouter une pointe de sulfate de mercure (II) à la spatule, afin d'éviter d'éventuelles interférences des halogénures. Le réactif oxydant est constitué de dichromate de potassium 0,5 N, dissous dans un mélange d'acide sulfurique à 50% et d'acide orthophosphorique à 50%. Cette solution oxydante comprend en outre du sulfate d'argent qui joue le rôle de catalyseur pour la réaction. Les flacons sont placés dans un thermoréacteur MERCK TR 205, équipé d'une minuterie et d'un contrôle automatique de la température, où ils sont maintenus à 148 ° C pendant deux heures. Ensuite, l'excès de bichromate de potassium présent dans le flacon est déterminé par spectrophotométrie (mesure de l'absorbance à $\lambda = 584$ nm), dans un colorimètre Nanocolor, modèle PF-11. Cette méthode est valable pour les échantillons dont la DCO est inférieure à 5 000 mg O₂ / L, de sorte que les échantillons contenant davantage de matières oxydables doivent être préalablement dilués avec de l'eau désionisée. La méthode spectrophotométrique a nécessité un étalonnage préalable avec des normes DCO connues.

2.3. Méthodologie du modèle CFD et modélisation de l'oxydation hydrothermale

Cette partie comprend la théorie pertinente à ce travail de thèse et la méthode numérique de prévision utilisée, l'approche est basée, comme nous avons mentionné, sur les techniques numériques de la dynamique des fluides dits 'Computational Fluid Dynamics : CFD'. Elle contient la théorie générale de la dynamique des fluides et de la

CFD, telles que les équations de Navier-Stokes et la théorie des modèles de turbulence. Les relations utilisées pour le calcul des propriétés thermo physiques du milieu réactionnel et le coefficient de transfert de chaleur sont présentés, ainsi qu'un aperçu sur les méthodes numériques utilisées pour la résolution des modèles obtenus et la méthodologie pour la récupération d'énergie.

2.3.1. La théorie générale de la dynamique des fluides

La modélisation et la simulation multiphysique des CFD sont basées sur quatre équations de conservation: conservation de la masse, conservation de mouvement, conservation de l'énergie et conservation des espèces. Ils représentent des formulations mathématiques des lois de conservation de la physique. Ces équations sont généralement suffisantes pour résoudre la majorité des systèmes de génie chimique, comme dans le cas de l'oxydation supercritique.

❖ Conservation de Masse

L'équation pour la conservation de la masse, également appelée équation de continuité, est présentée comme:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = 0 \quad (2.1)$$

Avec : ρ : la masse volumique (kg/m^3) et \vec{u} : le vecteur vitesse (m/s)

L'équation dominante (2.1) est applicable à tout écoulement compressible tridimensionnel, ce qui est compatible pour le cas du modèle des réacteurs supercritiques.

❖ Conservation de mouvement

La conservation de mouvement est mathématiquement décrite par l'équation de la conservation de quantité de mouvement, aussi connu « équation de Navier-Stokes ». Son interprétation physique est basée sur la deuxième loi de Newton, elle est donnée par l'équation suivante dans un système tridimensionnel:

$$\frac{\partial(\rho \cdot \vec{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u} \cdot \vec{u}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \cdot \vec{g} \quad (2.2)$$

Avec : P : la pression (Pa), \vec{g} : le vecteur gravité (m/s^2).

$\bar{\tau}$ exprime le tenseur des contraintes visqueuses et il est donné par la relation suivante :

$$\bar{\tau} = \mu \cdot \left[(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} I \right] \quad (2.3)$$

Avec : μ la viscosité moléculaire (kg/m.s) et I : matrice identité.

❖ Conservation d'énergie

La conservation de l'énergie est mathématiquement décrite par l'équation énergétique, son interprétation physique est basée sur la première loi de la thermodynamique. Cette équation est présentée comme suite :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot E) + \nabla \cdot (\rho \cdot E \cdot \vec{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (P \cdot \vec{u}) + \dot{Q} - \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \vec{u}) \quad (2.4)$$

Avec : E : désigne l'énergie totale par unité de masse, \mathbf{q} : vecteur du flux de chaleur, \dot{Q} : source de chaleur volumique.

❖ Conservation des espèces

L'équation de conservation des espèces est écrite comme :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y_j) + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u} \cdot y_j) = -\nabla \cdot \vec{J}_j + R_j + S_j \quad (2.5)$$

Avec : \vec{J}_j : le flux de diffusion des espèces, y_j : la fraction massique des espèces j , R_j : est le taux de production nette des espèces j par réaction chimique, S_j : est le terme source de la phase dispersée et n'importe quelle source définie par l'utilisateur [110].

❖ Modèles de turbulence applicables au flux SCW

La turbulence est une propriété du champ d'écoulement et se caractérise par une large gamme d'échelles d'écoulement: les échelles les plus grandes qui dépendent de la géométrie, les échelles les plus petites, et toutes les échelles intermédiaires [111].

Dans le cas d'un écoulement turbulent, il est nécessaire de résoudre les équations (2. 1), (2. 2), (2. 4) et (2. 5) sur des cellules de petites tailles afin de représenter correctement toutes les échelles de la turbulence [12].

L'analyse théorique et la prévision de la turbulence a été, et jusqu'à ce jour, le problème fondamental de la dynamique des fluides ; notamment ; de la Dynamique des Fluides Computationnel (CFD). Les principales difficultés sont dues à la nature aléatoire ou chaotique des phénomènes de turbulence. Aussi le problème réside dans le fait qu'il n'y a pas de séparation entre les grandes et les petites échelles : on ne peut pas traiter le comportement à grande échelle sans tenir compte explicitement des mécanismes mis en jeu à petites échelles, et inversement. Les deux attitudes, sont donc fortement liées l'une à l'autre.

Il existe principalement trois méthodes pour modéliser les écoulements turbulents, la simulation numérique directe (Direct Numerical Simulations : DNS), la simulation des

grandes échelles (Large Eddy Simulations : LES), et les méthodes statistiques (Reynolds Averaged Navier-Stokes : RANS) [110].

La méthode RANS avec des modèles de turbulence appropriés est largement utilisée pour les applications industrielles [112], et c'est celle qui est la plus utilisée par les codes CFD commerciaux, pour cette raison, dans la présente étude nous nous attarderons tout particulièrement sur l'approche RANS.

❖ **Équations gouvernantes: Reynolds Moyenne Navier-Stokes (RANS)**

L'approche RANS implique l'application des propriétés d'écoulement moyen pour la résolution de l'équation de Navier Stokes, et pour la fermeture de toute équation de transport utilisée pour modéliser la turbulence [110].

Une fois l'écoulement est devenu turbulent, toutes les quantités fluctuent dans le temps et dans l'espace. Alors que la moyenne de Reynolds est appliquée pour les écoulements incompressibles, une méthode plus pratique pour l'écoulement compressible est la moyenne de Favre [27]. Dans ce cas la moyenne pondérée en fonction de la densité est souvent utilisée pour tenir compte de fortes fluctuations de densité, tout en conservant la forme relativement simple des équations obtenues par l'approche classique de moyenne de Reynolds [113]. Bien que la décomposition de Favre et de Reynolds soient utilisées, l'équation obtenue sera appelée équation de « Reynolds Averaged Navier-Stokes équation: RANS » [114].

Sur la représentation moyenne de Reynolds, chaque variable est décomposés en deux termes, un terme moyen et un terme fluctuant lié au petites échelles à une valeur de Reynolds moyen nulle, ce qui donne alors pour n'importe quelle quantité scalaire du flux ϕ [111]:

$$\phi = \bar{\phi} + \phi' \quad (2. 6)$$

Où $\bar{\phi}$ représente la partie moyenne et ϕ' représente la partie fluctuante.

Par l'application de la décomposition de Reynolds, des termes supplémentaires apparaissent dites tenseurs de Reynolds, et le système devient ouvert. Pour la fermeture de ce système, un modèle de turbulence sera utilisé, ce modèle va donner une description plus réaliste des phénomènes d'interaction turbulente en suivant l'évolution de chaque paramètre turbulent par des équations de transport.

Différents modèles de turbulence invoquent différentes hypothèses sur les échelles non résolues résultant en différents degrés de précision, pour différents cas d'écoulement [111],

tel que modèles algébriques Zero-Equation, les modèles à une-Equation, les modèles à deux équations, les modèles de fermeture de second ordre.

Les deux modèles turbulents connus pour donner des résultats raisonnablement précis sont le $k-\varepsilon$ et le $k-\omega$ de modèles à deux équations.

Dans ce travail, le modèle utilisé est le $k-\varepsilon$ de Launder et Spalding, qui résout deux équations de transport supplémentaires pour l'énergie cinétique turbulente (k) et le taux de dissipation de la turbulence (ε) [113]. L'énergie cinétique turbulente est la mesure de l'intensité de la turbulence dans un écoulement de fluide, donc c'est la mesure de l'énergie cinétique contenue dans la région turbulente d'un écoulement de fluide [80]. D'autre part, le taux de dissipation de turbulence est défini comme le taux auquel l'énergie cinétique turbulente est dissipée sous forme d'énergie interne dans le système, telle que l'énergie thermique. Ces deux paramètres sont à la base de la modélisation de la turbulence $k-\varepsilon$, ils seront présentés selon le logiciel COMSOL Multiphysics version 5.2 dans la partie (2.3.3).

2.3.2. Modèle unidimensionnel 1D

Le modèle unidimensionnel est basé sur les équations de la conservation de la masse, de mouvement, de l'énergie et la conservation des différentes espèces chimiques en régime de fonctionnement continu, et suivant la longueur du réacteur comme seule dimension. Ce modèle avait déjà été utilisé dans notre travail de Magistère où la méthode des différences finies avait été utilisée pour la résolution du modèle mathématique, avec le développement d'un programme sous le logiciel Mathcad, pour l'obtention des profils de température et des concentrations le long du réacteur. L'oxydation supercritique du phénol, comme molécule modèle, avait été utilisée avec le réacteur tubulaire du pilote de l'UCA (Figure (2. 2)), ainsi que les résultats expérimentaux de A.Fourcault et al [18] pour la validation du programme développé.

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses simplificatrices facilitant le calcul numérique, à savoir, considérer les propriétés thermo-physiques du milieu réactionnel comme étant celles de l'eau pure et les calculer à partir de la formulation d'IAWPS. Ce modèle a bien été détaillé avec le programme de résolution dans notre thèse de Magistère [1].

2.3.3. Modèle 2D et le code de calcul

Dans ce présent travail, on va améliorer les résultats obtenus avec le modèle unidimensionnel, en tenant compte d'une dimension supplémentaire et qui est la dimension radiale. Un modèle 2D axisymétrique a donc été appliqué, tenant compte de la turbulence,

fortement présente dans les réacteurs supercritiques tubulaires, dont le Reynolds peut atteindre les 10 000. Compte tenu de la complexité des modèles de turbulence et du cas bidimensionnel, un logiciel recommandé par la littérature pour ce type d'étude a été utilisé : le COMSOL Multiphysics [60], [27].

COMSOL est un logiciel qui a été largement utilisé pour la modélisation et la simulation physique, c'est un environnement interactif puissant, permettant de modéliser et de résoudre tous types de problèmes scientifiques, et d'ingénierie basés sur des équations aux dérivées partielles (EDP). L'avantage de ce logiciel, c'est qu'on peut coupler et combiner plusieurs phénomènes physiques lors d'une même simulation numérique, ce qui permet d'étendre des modèles conventionnels pour un type de physique à des modèles Multiphysiques résolvant des phénomènes couplés simultanément : écoulement de fluide, transfert de chaleur, réaction chimique, électrochimie, mécanique des structure,...etc.

Le module COMSOL CFD permet de modéliser les écoulements turbulents à l'aide de modèles physiques déjà mis en œuvre. Les interfaces de la physique des écoulements des fluides de ce module sont basées, comme dans tout code numérique pour la dynamique des flux et le transfert de chaleur, sur les lois de conservation de quantité de mouvement, de la masse, de l'énergie et de la concentration des différentes espèces dans le milieu réactionnel. Ces lois de la physique sont traduites en équations aux dérivées partielles et sont résolues avec les conditions initiales et aux limites spécifiées [111].

Le processus de modélisation et de simulation numérique sous le logiciel COMSOL Multiphysics 5.2 comporte les étapes suivantes:

- ❖ Sélection du mode d'application approprié dans le navigateur de modèle, et la prise en compte des différents phénomènes physiques pouvant exister dans le problème considéré.
- ❖ La définition globale des paramètres et des variables liés à notre modèle.
- ❖ La définition de la géométrie.
- ❖ Le choix des matériaux et des propriétés du fluide utilisé.
- ❖ Le maillage.
- ❖ La résolution du problème à l'aide de l'un des différents solveurs.
- ❖ Visualisation des résultats en mode post-traitement.

a) Les physiques choisies

La première étape pour réaliser un modèle sur le logiciel COMSOL est de choisir les physiques appropriées avec les phénomènes physiques et chimiques relatives à notre

problème, en fonction desquelles, les modèles mathématiques appropriés seront établis. Ainsi, on a adopté l'hypothèse de considérer l'écoulement à eau supercritique comme étant un écoulement monophasique. Pour développer les équations de conservation pour des écoulements monophasique, on a appliqué les physiques suivantes : écoulement monophasique turbulent, transfert de chaleur dans les fluides, chimie et transport des espèces diluées et ce en régime stationnaire, (voir Figure (2. 8)).

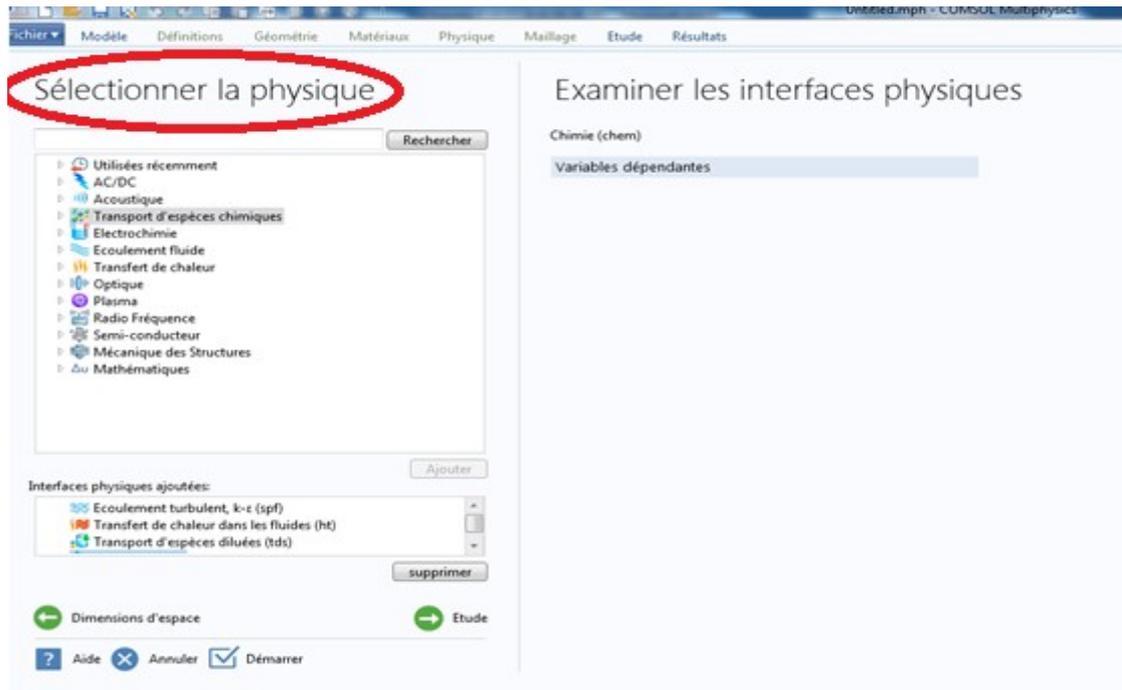


Figure 2. 8 : La première étape « Sélectionner les physiques sur COMSOL » [111].

b) Définition de la géométrie

Il est possible sur COMSOL Multiphysics de créer des modèles 1D, 2D, 2D axisymétriques et 3D, dans lesquels la géométrie, la physique et le maillage peuvent être définis, le tout sans aucun logiciel supplémentaire.

Du fait de l'augmentation du coût de calcul entre 2D et 3D, à la fois en mémoire et en temps de traitement, nous avons considéré une modélisation bidimensionnelle (2D) pour la résolution de notre problème de la simulation du réacteur tubulaire du pilote de l'UCA présenté dans la partie (2.2.1), avec une géométrie axisymétrique, les directions examinées sont la longueur (L) égale à 9.52 m, et le rayon (r) dont le diamètre intérieur D_{in} , égal à 12,32 mm, comme montré dans la Figure (2. 9) suivante.

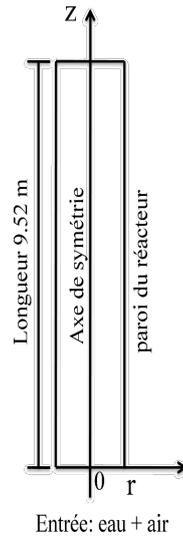


Figure 2. 9 : Modèle bidimensionnel pour le réacteur tubulaire.

c) Calculs des propriétés thermo-physiques

Le milieu réactionnel dans l'oxydation supercritique est constitué de plus de 70% eau, c'est pourquoi certaines études avaient considéré que les propriétés physiques et thermodynamiques du milieu sont celles de l'eau pure [18], [21]. Comme déjà mentionné, aux conditions supercritiques de l'eau, les propriétés changent considérablement et nous ne pouvons pas les considérer comme constantes. Nous avons donc utilisé la formulation de l'IAPWS pour les calculer. Il s'agit d'un ensemble d'équations qui couvrent la plage suivante de température et de pression, divisé en cinq régions tel que montré sur la Figure (2. 10):

$$273.15 \leq T \leq 1073.15 \text{ K et } P \leq 100 \text{ MPa}$$

$$1073.15 \leq T \leq 2273.15 \text{ K et } P \leq 10 \text{ MPa}$$

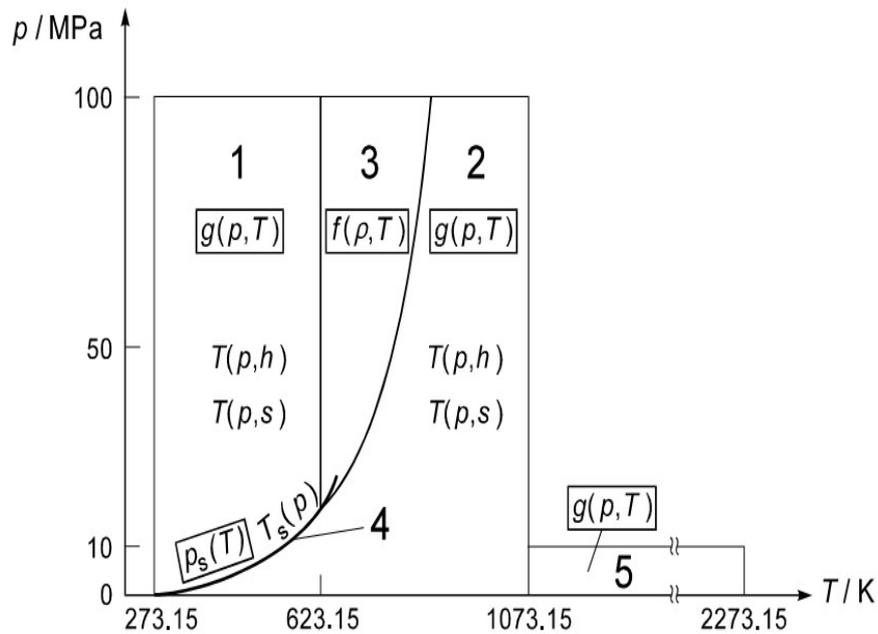


Figure 2. 10: Régions et équations d'IAPWS-IF97 : W. Wagner et H.J. Kretzschmar [26].

Chaque région de la figure ci-dessus est représentée par une équation. À partir de cette formulation, nous avons développé un programme sous le logiciel Mathcad; ce programme détermine la variation de toutes les propriétés thermodynamiques de l'eau en fonction de la température et de la pression dans l'intervalle qui couvre les cinq régions (densité, viscosité, conductivité thermique et capacité thermique). Nous avons comparé nos résultats avec ceux des valeurs tests de W. Wagner et H.J. Kretzschmar [26], et nous avons trouvé un très bon accord. La formulation IAPWS utilisée ainsi que le programme développé et sa validation sont bien détaillés dans notre thèse de Magistère [1].

A partir des résultats du programme développé, les données sont transférées dans le programme principal COMSOL et une interpolation linéaire est réalisée pour chaque propriété en fonction de la température avec une pression fixe (25 MPa). La température est variée entre 298,15 et 1000 K et la fonction d'interpolation est définie par un fichier contenant les valeurs de la fonction en points discrets, comme montré sur la Figure (2.11) suivante.

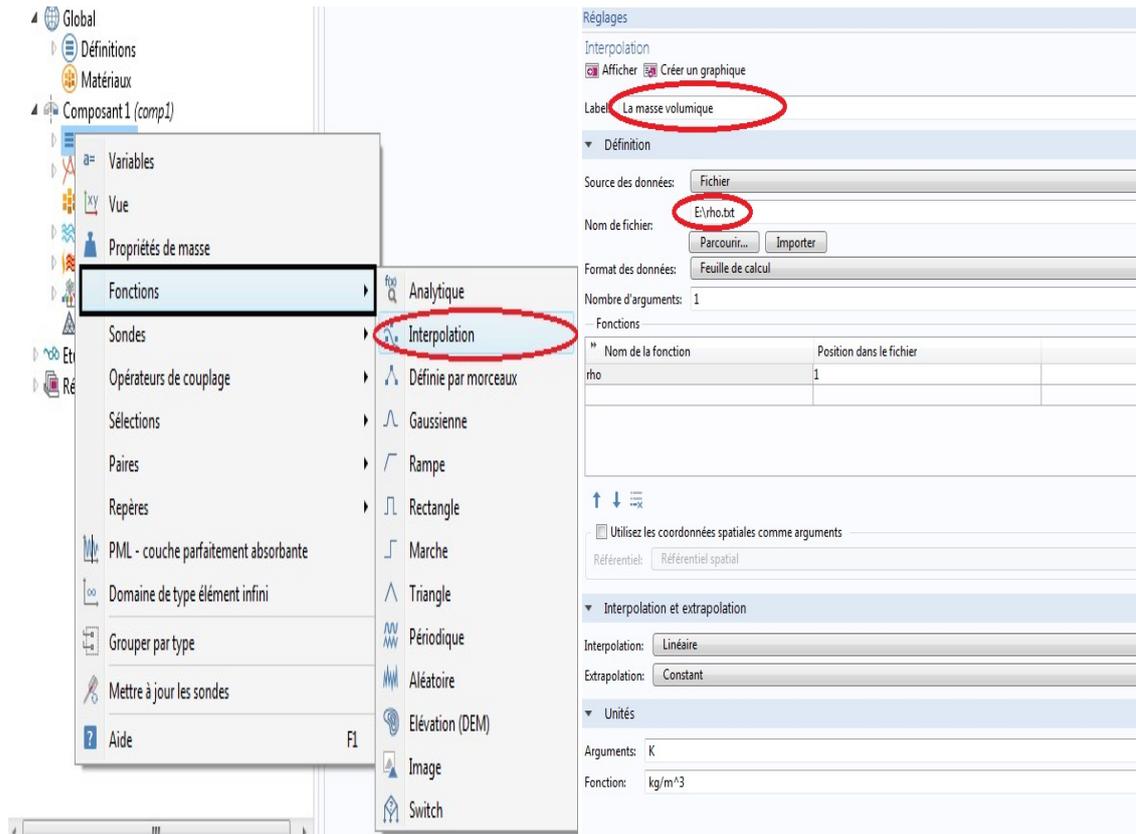


Figure 2. 11 : Interpolation linéaire à partir des résultats du programme Mathcad sous le logiciel COMSOL « exemple de la Masse volumique » [111].

Dans ce travail, nous avons considéré les deux cas de figures : le premier, lorsque l'eau pure est considérée comme milieu réactionnel pour lequel les propriétés IAPWS interpolées sont utilisées, et le deuxième en considérant le milieu réactionnel comme mélange de toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel dont plus de 70% sont de l'eau. Pour les propriétés de l'azote, l'oxygène, le CO₂ elles proviennent à une pression constante de 25 MPa de la base de données NIST [115] (le polluant étant considéré négligeable).

Pour le calcul de ces propriétés, le mélange des différentes espèces est ensuite supposé idéal, c'est-à-dire que chaque propriété du mélange est calculée par la somme pondérée à partir d'une moyenne massique de chaque composé selon l'expression suivante [86] , [34], [12] :

$$\text{Prop}(T, P) = \frac{\sum m_i \cdot \text{Prop}_i(T, P)}{\sum m_i} \quad (2. 7)$$

Avec Prop (T, P) représente la propriété calculée à partir de chaque substance « i », évaluée à la température T et à la pression P, m_i représente la masse de la substance i.

d) Modèle mathématique utilisé sur COMSOL

Pour cette modélisation, le système a été envisagé à l'aide d'un modèle bidimensionnel dans un état stationnaire.

Compte tenu des conditions générales de fonctionnement dans le réacteur, où la température à l'entrée est à environ 400 °C, la pression est de 25 MPa et le débit massique est supérieur à 10 kg/h, le nombre de Reynolds à l'entrée du réacteur peut être estimé à $2,5 \cdot 10^4$, par conséquent l'écoulement est turbulent à l'intérieur du réacteur, dans ces conditions de fonctionnement, la turbulence à l'intérieur du réacteur devrait être entièrement développée.

Le choix du modèle de turbulence est basé comme nous avons déjà noté, sur le modèle RANS (Reynolds en moyenne Navier – Stokes), et le modèle standard k- ϵ car c'est le modèle couramment utilisé pour simuler les réacteurs à eau supercritique [111].

Compte tenu des physiques et modèle de turbulence sélectionnés, les équations utilisées sur la base de ces hypothèses sont présentées par COMSOL comme :

❖ Équation de quantité de masse et de mouvement

$$\nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (2. 8)$$

$$\rho \cdot (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \left[-PI + (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}(\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u})I - \frac{2}{3}\rho kI \right] \quad (2. 9)$$

$$\rho \cdot (\mathbf{u} \cdot \nabla) k = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \epsilon \quad (2. 10)$$

$$\rho \cdot (\mathbf{u} \cdot \nabla) \epsilon = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P_k - C_{\epsilon 2} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (2. 11)$$

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (2. 12)$$

$$P_k = \mu_T \left[\nabla \mathbf{u} : (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}(\nabla \mathbf{u})^2 \right] - \frac{2}{3}\rho k \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (2. 13)$$

Avec : ρ désigne la densité de la solution (kg/m^3), \mathbf{u} est le champ de vitesse (m/s), P la pression (Pa), μ représente la viscosité de la solution ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$), μ_T : viscosité turbulente ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$), k : l'énergie cinétique turbulente (m^2/s^2), ε : taux de dissipation turbulente (m^2/s^3), et I désigne la matrice d'identité.

Les valeurs des paramètres du modèle de turbulence données par COMSOL sont les suivantes:

$$C_{\varepsilon 1}=1.44; C_{\varepsilon 2}=1.92; C_u=0.09, \sigma_k=1, \sigma_\varepsilon=1.$$

❖ Transfert de chaleur dans les fluides

L'équation du bilan énergétique appliquée au réacteur étudié considère le transfert de chaleur par convection et par conduction :

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla(k \cdot \nabla T) + \mathbf{u} \cdot \nabla P + Q + Q_{vd} \quad (2.14)$$

Où : C_p : capacité thermique $J/(\text{kg} \cdot \text{K})$, k : conductivité thermique ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), T : température (K), Q : sources de chaleur autres que la dissipation visqueuse (W/m^3) et Q_{vd} : Dissipation visqueuse (W/m^3).

Le flux de chaleur convectif sur les limites en contact avec le fluide est ensuite modélisé comme étant proportionnel à la différence de température à travers une couche limite thermique fictive. Mathématiquement, le flux de chaleur est décrit par l'équation:

$$- \mathbf{n} \cdot (-k \nabla T) = H (T_{\text{ext}} - T) \quad (2.15)$$

Avec : H est le coefficient de transfert de chaleur et T_{ext} indique la température du fluide externe.

De plus, le terme de source de chaleur, Q , est donné par la chaleur de la réaction, $\Delta H (T)$ et la vitesse de réaction, r :

$$Q = -r \cdot \Delta H (T) \quad (2.16)$$

Avec: r la vitesse de réaction ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) et $\Delta H (T)$ est la chaleur de la réaction (kJ/mol).

❖ Transport d'espèces diluées

Le transfert de masse dans le domaine du réacteur est donné par l'équation de convection et de diffusion.

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + u \cdot \nabla c_i = r_i \quad (2. 17)$$

Avec:

D_i représente le coefficient de la diffusion (m^2/s) de l'espèce i , et r_i représente la vitesse de réaction ($mol/ (m^3.s)$), c_i la concentration en espèces i ($i =$ polluant, O_2 , H_2O et CO_2 (mol/m^3)).

Les trois caractéristiques physiques de ce modèle: écoulement turbulent, transfert de chaleur dans les fluides, chimie et transport d'espèces diluées sont couplées pour obtenir le modèle global. En effet, les équations de transport donnent le champ de vitesse; le transfert de chaleur représenté par l'équation (2. 14) utilise ce champ de vitesse et donne la variation de température, et la réaction représentée par l'équation (2. 17) donne la distribution des espèces en utilisant le champ de vitesse et la température.

❖ Le calcul du coefficient du transfert de chaleur

Le profil de la température dans le réacteur est estimé à partir de l'équation de transfert de chaleur. En effet, et puisque le comportement de ce dernier n'est pas totalement adiabatique, l'évaluation des pertes thermiques est nécessaire pour développer un modèle capable de prédire avec précision le profil de température et l'efficacité d'élimination le long du réacteur. En raison de la température élevée atteinte le long du réacteur, la perte de chaleur joue un rôle important dans la résolution du bilan énergétique.

Pour estimer les pertes thermiques, nous avons besoin d'estimer la valeur du coefficient de transfert thermique entre le réacteur et le milieu extérieur, qui est estimée expérimentalement en utilisant le profil de température le long du réacteur dans le cas où seule de l'eau pure était introduite dans le réacteur avec un flux d'oxydant en l'absence de toute réaction chimique (expérience à blanc) [18], [43].

Une partie du travail a été consacrée à l'estimation de ce coefficient «H» en utilisant des corrélations appropriées pour la convection naturelle et la convection forcée. Nous supposons dans ce cas que l'air est instantanément et complètement mélangé au milieu réactionnel une fois qu'il est injecté dans le réacteur.

La chaleur est transférée du fluide à l'air ambiant de manière radiale à travers le réacteur et le matériau isolant, le transfert thermique axial peut être ignoré par rapport au transfert radial. Initialement, la chaleur est transférée du fluide chaud à la paroi du réacteur par convection forcée, puis elle est transférée par conduction à travers la paroi du réacteur en

acier inoxydable, le matériau isolant et l'enveloppe en aluminium « coque en aluminium », et enfin, la chaleur est dissipée dans l'air environnant par convection naturelle.

- **Convection forcée**

Dans les réacteurs supercritiques, la convection forcée entre l'intérieur du réacteur et la paroi interne, est représentée par le coefficient de transfert de chaleur interne « h_i », et calculée par la corrélation de Dittus-Boelter pour un écoulement turbulent [81] :

$$Nu = 0,0243 \cdot Re_b^{0.8} \cdot Pr_b^{0.4} \quad (2.18)$$

Avec Re et Pr : Reynolds et Prandlt nombres sans dimension, respectivement.

- **Conduction à travers le matériau du réacteur**

La conduction à travers le matériau du réacteur « AISI 316L » est représentée par la conduction du matériau λ_1 , qui varie en fonction de la température [116], en utilisant une interpolation linéaire avec le logiciel COMSOL Multiphysics. La variation de la conductivité de l'AISI 316 L en fonction de la température est représentée dans l'annexe (B).

- **Conduction à travers le matériau isolant**

Le matériau isolant est une couverture thermique; il s'agit du Fiberfrax Durablanket S, et donc la même procédure a été utilisée pour prendre en considération la variation de conductivité, notée λ_2 , avec la température comme montré dans l'annexe (B) [93].

- **Conduction à travers la coque en aluminium**

L'isolant Fiberfrax Durablanket S était entouré d'une surface en aluminium blanc de 1,2 mm d'épaisseur. Nous avons donc ajusté la variation de conductivité λ_3 en fonction de la température [117], tel que représentée dans l'annexe (B).

- **Convection naturelle**

La convection naturelle entre la surface externe du réacteur et l'air ambiant, est représentée par le coefficient de transfert de chaleur externe « h_e », cette convection dépend du nombre de Grashof (Gr), elle peut être laminaire ($Gr < 10^9$) ou turbulente ($Gr > 10^9$), et l'expression de Nu est de la forme suivante [118]:

$$Nu = C (Gr \cdot Pr)^n \quad (2.19)$$

Avec: $n=1/4$, $0.2 < C < 0.6$ (convection laminaire).

$n=1/3$, $0.07 < C < 0.15$ (convection turbulente).

Les propriétés de l'air pour le calcul de la convection naturelle: densité, conductivité thermique, capacité calorifique et viscosité, sont utilisées en fonction de la température (Frank M. White, 1988) [119]. Le Gr est $<10^9$, et la corrélation de convection laminaire est utilisée avec $C = 0.4$.

Le coefficient de transfert de chaleur global est donc donné par:

$$\frac{1}{H} = \frac{1}{h_i} + \frac{D_{in} \cdot \ln\left(\frac{D_2}{D_{in}}\right)}{\lambda_1} + \frac{D_{in} \cdot \ln\left(\frac{D_3}{D_2}\right)}{\lambda_2} + \frac{D_{in} \cdot \ln\left(\frac{D_{ext}}{D_3}\right)}{\lambda_3} + \frac{D_{in}}{D_{ext} \cdot h_e} \quad (2. 20)$$

Avec :

H : représente le coefficient de transfert de chaleur global ($W/m^2.K$).

h_i , h_e : représentent respectivement les coefficients de transfert de chaleur interne et externe ($W/m^2.K$).

D_{in} , D_2 , D_3 et D_{ext} : représentent respectivement le diamètre intérieur du réacteur, Fiberfrax Durablanket S, la coque en aluminium et le diamètre extérieur (m).

e) Conditions aux limites

Comme on a déjà mentionné, l'étude de l'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique dans cette thèse considère premièrement la molécule modèle du phénol, dans le cadre de la continuation de notre travail de Magistère [1], et comparaison des modèles 1D avec 2D. Et après, les deux déchets industriels réels ont aussi été considéré qui sont l'huile de coupe « Biocut 35 », et le déchet d'huile d'olive.

La première étape du travail, consistait à confirmer la valeur du coefficient de transfert de chaleur entre l'appareil expérimental et le milieu extérieur. Pour cela, nous avons utilisé notre modèle tout d'abord dans le cas sans réaction chimique, il suffit d'introduire de l'eau et de l'air dans le réacteur sans le polluant. Deuxièmement, nous avons utilisé notre modèle avec réaction chimique.

Le Tableau (2. 3) présente les paramètres de fonctionnement utilisés dans le cas sans réaction, et le Tableau (2. 4) présente les paramètres de fonctionnement utilisés dans le cas avec réaction pour la molécule modèle phénol et les deux déchets réel, l'huile de coupe « Biocut 35 » et le déchet d'huile d'olive.

Tableau 2. 3: Paramètres de fonctionnement pour estimer le coefficient de transfert de chaleur.

Composés	P (MPa)	Débit de l'eau (kg/h)	Température (°C)	Débit de l'air (kg/h)	Référence
Phénol	25	10.58	430	3.98	A.Fourcault et al [18]
Biocut 35	25	10.38	350.2	5.17	V.Vadillo et al [43]

Tableau 2. 4: Paramètres de fonctionnement avec réaction chimique.

Composés	P (MPa)	T (°C)	Concentration	Débit de l'eau (kg/h)	Débit de l'air (kg/h)	Le coefficient d'excès en O ₂	Référence
Phénol	25	430	5 g/L	12.5	3.96	1	A.Fourcault et al [18]
	25	374.3	12.36 g/L	10.18	3.49	3	B. G. Jarana [34]
Biocut 35	25	428	19 g O ₂ /L	10.6	4.07	4.2	V.Vadillo et al [43]
	25	388	94.4 g O ₂ /L	10.1	4.22	1	
Déchet d'huile d'olive	25	405	44.2 g O ₂ /L	14.4	4.54	1.5	J.M. Benjumera [51]

À propos de l'énergie cinétique turbulente k et de la dissipation de l'énergie turbulente ε à l'entrée, elles ont été calculées automatiquement dans COMSOL. Pour le modèle de turbulence, l'écoulement aux limites a été traité à l'aide des fonctions de paroi.

❖ Hypothèses simplificatrices

- Nous supposons dans cette modélisation que l'air est instantanément et complètement mélangé au milieu réactionnel une fois qu'il est injecté dans le réacteur [18].
- Concernant la formule de l'huile de coupe Biocut 35, nous avons utilisé la formule théorique proposée par J. S-Oneto et al [41], à la base d'une analyse élémentaire qui avait donné :

Tableau 2. 5: Composition élémentaire de « Biocut 35 ».

Elément	(%) en poids sec
C	70.10±0.42
H	16.54±2,61
N	0.26±0.05
S	0.36±0.04
Autres	12.74

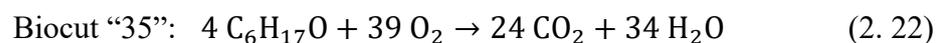
La formule proposée par J. S-Oneto et al [41] pour l'huile de coupe « Biocut 35 », à partir de cette analyse est $C_6H_{17}O$.

- Pour la formule chimique de déchet d'huile d'olive, nous avons utilisé l'analyse élémentaire réalisée par Hafidi et al [120], qui donne :

Tableau 2. 6: Composition élémentaire de déchet de l'huile d'olive.

Elément	(%) en poids sec
C	± 55.64
H	± 7.57
O	± 34.69
N	± 2.11

- La description détaillée du mécanisme réactionnel dans l'eau supercritique comprend un grand nombre d'espèces intermédiaires. Toutefois, pour des raisons de simplification mathématique, nous considérons que les réactions globales suivantes du phénol, de l'huile de coupe Biocut 35 et de déchet d'huile d'olive, pour ce dernier, nous avons supposé qu'il est composé juste de C, O et H et on élimine le pourcentage de N :



- La cinétique de ces réactions a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et de simulations, et peut être exprimée comme suite:

$$\text{phénol} \quad (-r_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}) = k^{\circ} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \quad (2.24)$$

$$\text{Biocut 35} \quad (-r_{\text{DCO}}) = \frac{-d\text{DCO}}{d\tau} = k^{\circ} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{DCO}] \quad (2.25)$$

$$\text{Déchet d'huile d'olive} \quad (-r_{\text{DCO}}) = \frac{-d\text{DCO}}{dt} = k^{\circ} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot [\text{DCO}] \quad (2.26)$$

Avec : k° , le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (1/s), E_a : l'énergie d'activation de la réaction (J / mol) et R: la constante de gaz en J / (mol. K). Les valeurs des paramètres cinétiques sont présentées dans le Tableau (2. 7) suivant :

Tableau 2. 7 : Les paramètres cinétiques.

Composant		k° (s ⁻¹)	Ea (J/mol)	Référence
Phénol		$10^{1.34 \pm 0.77}$	39200 ± 1007	[65]
Biocut 35	1 ^{er} étape	3207 ± 222	62200 ± 3400	[41]
	2 ^{eme} étape	13020 ± 2080	86700 ± 9100	
Déchet d'huile d'olive		15-30	35000	[47]

Concernant l'oxydation de Biocut "35", les paramètres cinétiques utilisés dans ce travail sont ceux développés par J. Shánchez -Oneto et al [59], où ils avaient constaté que l'évolution de la DCO suivait un schéma en deux étapes: la première étape est une élimination rapide où la plupart des substances organiques sont oxydées (95%) et la deuxième étape est une oxydation lente du reste des composés.

Au niveau de notre programme bidimensionnel principal sous COMSOL, une expression conditionnelle a été utilisée, en fonction du taux d'élimination du Biocut 35.

f) Le Maillage

La création du maillage est une étape cruciale dans le contexte de la méthode des éléments finis, que COMSOL utilise pour résoudre l'ensemble des équations différentielles.

Sur COMSOL, on peut soit utiliser la valeur par défaut, via l'utilisation d'une option appelée "maillage contrôlé par la physique", soit créer notre propre maillage pour l'adapter

à la physique étudiée. L'adaptation du maillage permet de faciliter le calcul et aussi d'obtenir des résultats précis. Comme notre géométrie est simple, nous avons choisi le maillage par défaut sous COMSOL, utilisant comme nous pouvons le voir sur la Figure (2. 12); un maillage triangulaire libre (2214 éléments) à l'intérieur du flux, loin des parois, tandis que des couches limites ont été ajoutées à proximité des murs constituées d'éléments quadrilatéraux (5290 éléments) serrés dans la direction normale aux parois.

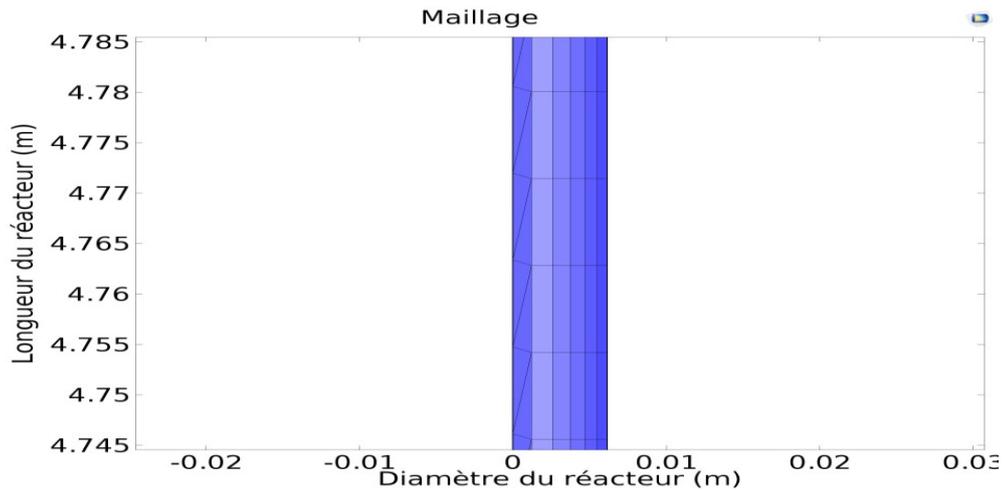


Figure 2. 12: Le maillage de calcul avec des éléments triangulaires sur le domaine intérieur et des éléments quadrilatéraux sur les parois.

g) La méthode de résolution du programme

COMSOL utilise la méthode des éléments finis pour la résolution et la simulation de différents phénomènes physiques. Dans notre cas, COMSOL a utilisé un solveur stationnaire avec la méthode de Newton-Raphson pour résoudre les équations de Navier-Stokes non linéaires. Le solveur utilise un processus itératif pour trouver la solution, et pour chaque itération le système d'équations non linéaire est linéarisé et résolu. Les méthodes de résolution sont directes et utilisent l'élimination gaussienne, ou factorisation LU, pour résoudre le système matriciel linéarisé.

Une fois les équations résolues, l'étape de post-traitement permet à l'utilisateur de visualiser les résultats de l'analyse au moyen d'outils de traçage et d'exportation de données. La Figure (2. 13) suivante montre un organigramme des étapes de base du programme bidimensionnel développé sous COMSOL [111].

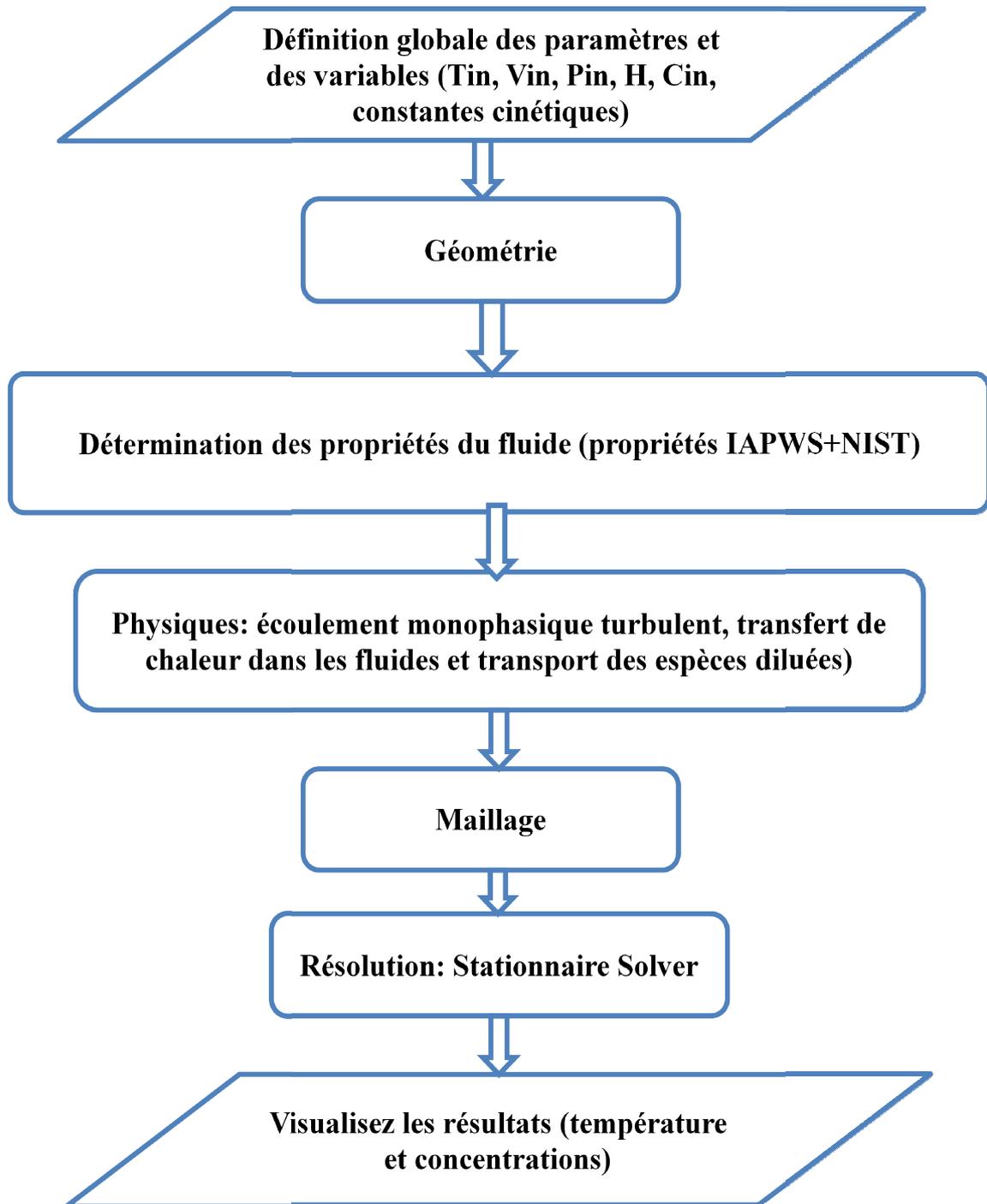


Figure 2. 13: Organigramme du programme de calcul du modèle 2D sur COMSOL Multiphysics 5.2.

2.3.4. Optimisation de certains paramètres du modèle utilisé

Le Module Optimisation est un module intégré dans le module mathématique de COMSOL et qui permet d'optimiser des paramètres ou variables. Ce module est une interface générale permettant de définir des fonctions objectives, des variables de contrôle

et de préciser des contraintes. Les données d'entrée du modèle, qu'il s'agisse des dimensions géométriques, des formes d'une pièce, des propriétés d'un matériau ou des distributions spatiales des matériaux, peuvent être traitées comme variables de contrôle. Tout type de données de sortie du modèle peut être utilisé pour définir la fonction objective. Dans notre programme, nous l'avons utilisé pour optimiser la valeur du coefficient de transfert de chaleur.

Dans ce cas, nous avons choisi de créer un objectif des moindres carrés (Figure (2. 14)), avec la méthode de Levenberg-Marquardt avec une tolérance de 10^{-6} , chaque caractéristique de l'objectif du moindre carré correspond à une expérience dans laquelle les mesures ont été obtenues. Par rapport au profil de la température; nous cherchons par exemple la valeur du coefficient de transfert de chaleur qui correspond le mieux aux données expérimentales du profil de la température. Cette démarche comprend les étapes suivantes :

- ❖ D'abord, nous définissons la fonction objective : cette fonction permet de décrire le comportement du système simulé en rapport à un objectif précis, la fonction objective est la somme des carrés de déviations entre le profil de température obtenu à partir de notre simulation et les valeurs expérimentales de température.
- ❖ Ensuite, nous définissons un ensemble de variables de contrôle, c'est-à-dire les données d'entrée du modèle qu'on veut modifier, en lien avec l'objectif.
- ❖ Troisièmement, nous précisons un ensemble de contraintes : les limites des intervalles de valeurs des variables de contrôle ou des conditions de fonctionnement qui doivent être remplies.
- ❖ Enfin, nous utilisons le module Optimisation pour optimiser notre design en ajustant ces variables.

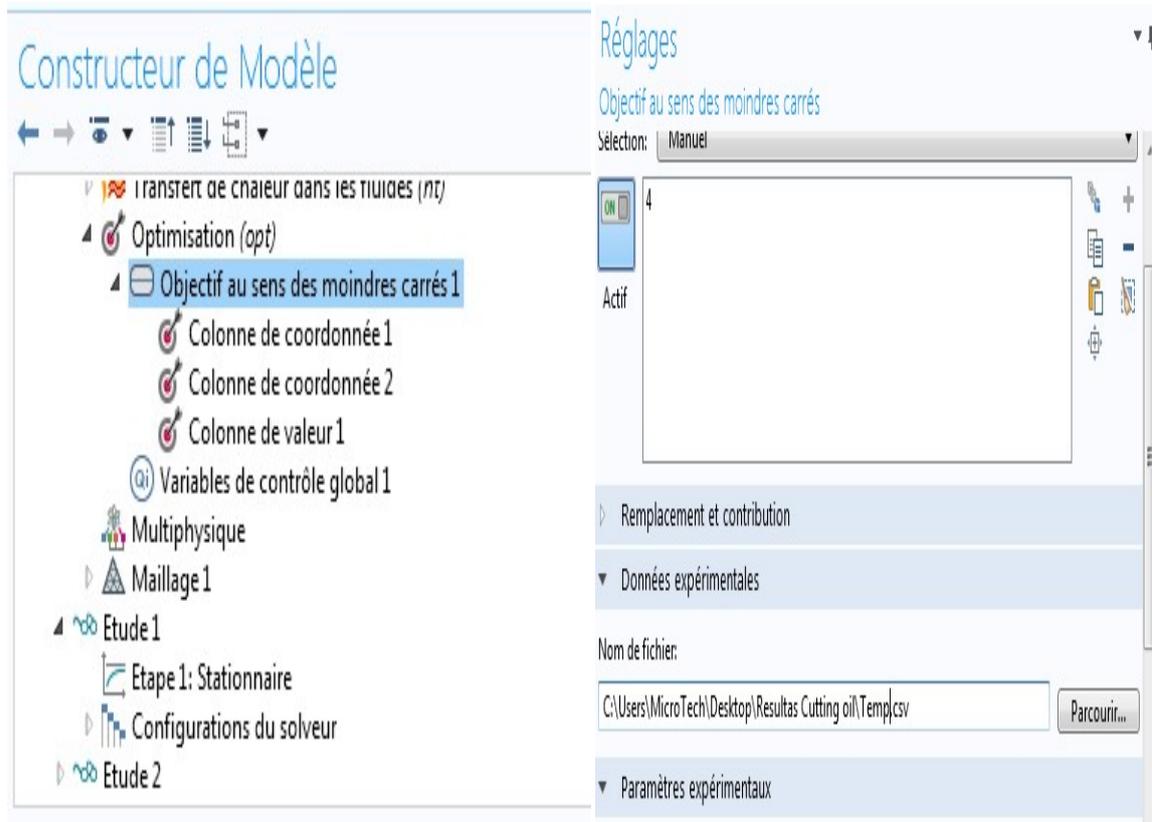


Figure 2. 14: Méthode d'optimisation des paramètres « COMSOL » [111].

2.4. Etude paramétrique et la récupération d'énergie

Dans un processus d'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique, il est très important d'estimer le profil de la température dans le réacteur, sa valeur à la sortie du réacteur donne une idée sur la quantité de la chaleur pouvant être récupérée pour préchauffer l'effluent à l'entrée, et la température maximale dans le réacteur ne doit pas dépasser la valeur limite dans le réacteur afin de permettre de travailler en toute sécurité.

Pour le phénol, l'étude de la récupération d'énergie a été effectuée sur le modèle unidimensionnel développé sur le logiciel Mathcad, une étude paramétrique du procédé a été réalisée en utilisant un plan d'expérience factoriel complet (DOE), en étudiant l'influence de trois variables indépendantes :

La température à l'entrée du réacteur,

La concentration initiale du phénol,

Le débit de l'effluent à l'entrée du réacteur.

L'influence de ces trois paramètres a été étudiée sur les deux variables dépendantes suivantes:

L'efficacité de traitement ou le taux d'élimination,

La chaleur à récupérer dans le réacteur.

Les réponses du DOE (Design Of Experiments) considéré ont été obtenues en remplaçant les expériences par des exécutions numériques du programme 1D développé.

Deuxièmement, et une fois notre modèle bidimensionnel sous COMSOL Multiphysics a été validé, une étude paramétrique similaire a été réalisée en utilisant un plan d'expérience factoriel complet, en étudiant l'influence dans ce cas de trois variables indépendantes:

La température à l'entrée du réacteur,

La concentration de la charge exprimée en DCO,

Le débit de l'effluent à l'entrée du réacteur.

L'influence de ces trois paramètres a été étudiée sur les trois variables dépendantes:

L'efficacité d'élimination de la DCO,

La température maximale dans le réacteur,

La chaleur récupérée dans le réacteur.

Les réponses du DOE considéré ont été obtenues en remplaçant toujours les expériences par des exécutions numériques du programme bidimensionnel développé sous COMSOL pour les déchets réels : huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive.

Le traitement numérique du DOE a été effectué dans le cas du phénol, huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive à l'aide du logiciel Minitab16.

2.5. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre nous avons présenté le pilote de l'oxydation hydrothermale de l'université de Cádiz, et nous avons détaillé les caractéristiques de notre réacteur, la méthodologie expérimentale ainsi que le travail de modélisation.

La simulation numérique de l'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique de ce réacteur a été réalisée sous le logiciel COMSOL Multiphysics 5.2, en 2D axisymétrique. L'approche RANS et le modèle de turbulence k-epsilon ont été choisis pour modéliser la turbulence. Cette simulation a été réalisée dans le but d'améliorer notre programme unidimensionnel développé sous le logiciel Mathcad durant le travail de Magistère.

La simulation a été appliquée sur la molécule modèle phénol et les deux déchets réels l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive.

Pour le calcul des propriétés, on avait étudié les deux cas de figures : considérer les propriétés du milieu comme étant celles de l'eau pure et ensuite le considérer comme un mélange. L'optimisation de quelques paramètres a aussi été introduite dans le but d'améliorer le modèle 2D étudié.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Introduction

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus ainsi que leur discussion. Dans l'objectif d'une maîtrise du procédé de l'oxydation hydrothermale pour une éventuelle application industrielle en Algérie, nous avons essayé d'étudier tous les aspects de la SCWO, dans la limite de la disponibilité des données et des équipements, allant du transfert de chaleur, modélisation et simulation du procédé, récupération énergétique et stabilité du réacteur. Nous commencerons par la présentation des propriétés de l'eau dans les conditions supercritiques sous le logiciel COMSOL, et la présentation des propriétés en cas du mélange eau_air, ensuite seront présentés les résultats du programme basé sur le modèle bidimensionnel, ainsi que la comparaison avec le modèle unidimensionnel développé sous le logiciel Mathcad durant le travail de magister. Les résultats de l'étude du coefficient de transfert de chaleur seront ensuite présentés, avec une nouvelle corrélation ajustée basée sur la corrélation de Dittus-Boelter.

Une fois le programme validé par des valeurs expérimentales de traitement de molécule modèle et des déchets réels, il sera exploité pour étudier l'effet des conditions de fonctionnement telles que la température, la concentration d'alimentation en polluants et le débit d'entrée du réacteur sur les profils de la température et de la concentration. A la base de ces profils, une analyse utilisant un plan d'expérience factoriel complet (DOE) sera réalisée afin d'étudier l'effet des variables indépendantes, telles que la température d'entrée, la concentration initiale en polluant et le débit sur des variable dépendantes telles que le rendement, la température maximale et la chaleur récupérée. Ces résultats seront exploités par la suite dans l'étude de sécurité du fonctionnement du réacteur.

3.2. Modélisation à 2D

Les résultats de l'utilisation d'un modèle unidimensionnel pour l'étude d'un réacteur d'oxydation hydrothermale, durant le travail de magister avait montré certaines déviations par rapport aux valeurs expérimentales. De ce fait, l'objectif principal de cette thèse a été de développer un programme de calcul basé sur un modèle bidimensionnel afin d'améliorer les résultats pour une meilleure compréhension de la SCWO.

Comme montré dans le chapitre précédent, quelque soit le modèle à utiliser, il est dépendant des propriétés thermo physiques de l'eau, ou le milieu réactionnel de façon générale, qui varient beaucoup en fonction de la température et de la pression surtout autour du point critique. Il faut donc inclure cette variation dans le programme COMSOL Multiphysics développé pour le cas 2D, en exploitant les résultats du programme Mathcad des propriétés de l'eau IAPWS, développé durant le travail de magister. Rappelons que ce programme avait déjà été validé par les valeurs test de W. Wagner et H.J. Kretzschmar [26], avec huit chiffres après la virgule comme précision (voir Annexe (C)).

3.2. 1. Propriétés thermo-physiques de l'eau supercritique

Pour la simulation, il est nécessaire que les propriétés thermo physiques soient décrites le plus précisément possible, et comme l'état supercritique n'est pas inclut directement dans les variations des propriétés de l'eau dans la base des données du COMSOL, nous avons commencé par inclure les données à pression de fonctionnement et procédé à une interpolation linéaire à partir de nos résultats du programme Mathcad, ces propriétés sont donc incluses dans le programme en utilisant l'option « interpolation » dans la rubrique « définition ». Les propriétés de l'eau sur le logiciel COMSOL sont présentées dans la Figure (3.1), pour des températures entre 300 K et 1000 K et une pression de 22.1 MPa, 25 MPa et 30 MPa.

Notons que ces résultats peuvent être utilisés dans n'importe quel travail de modélisation dans les conditions supercritiques et non supercritiques de l'eau dans ce logiciel, dans l'intervalle de température entre 273.15 K et 2273.15 K et une pression inférieure à 100 MPa, ils peuvent donc être utilisés comme un code de calcul pour générer les propriétés de l'eau dans cet intervalle de température et de pression sur le logiciel COMSOL.

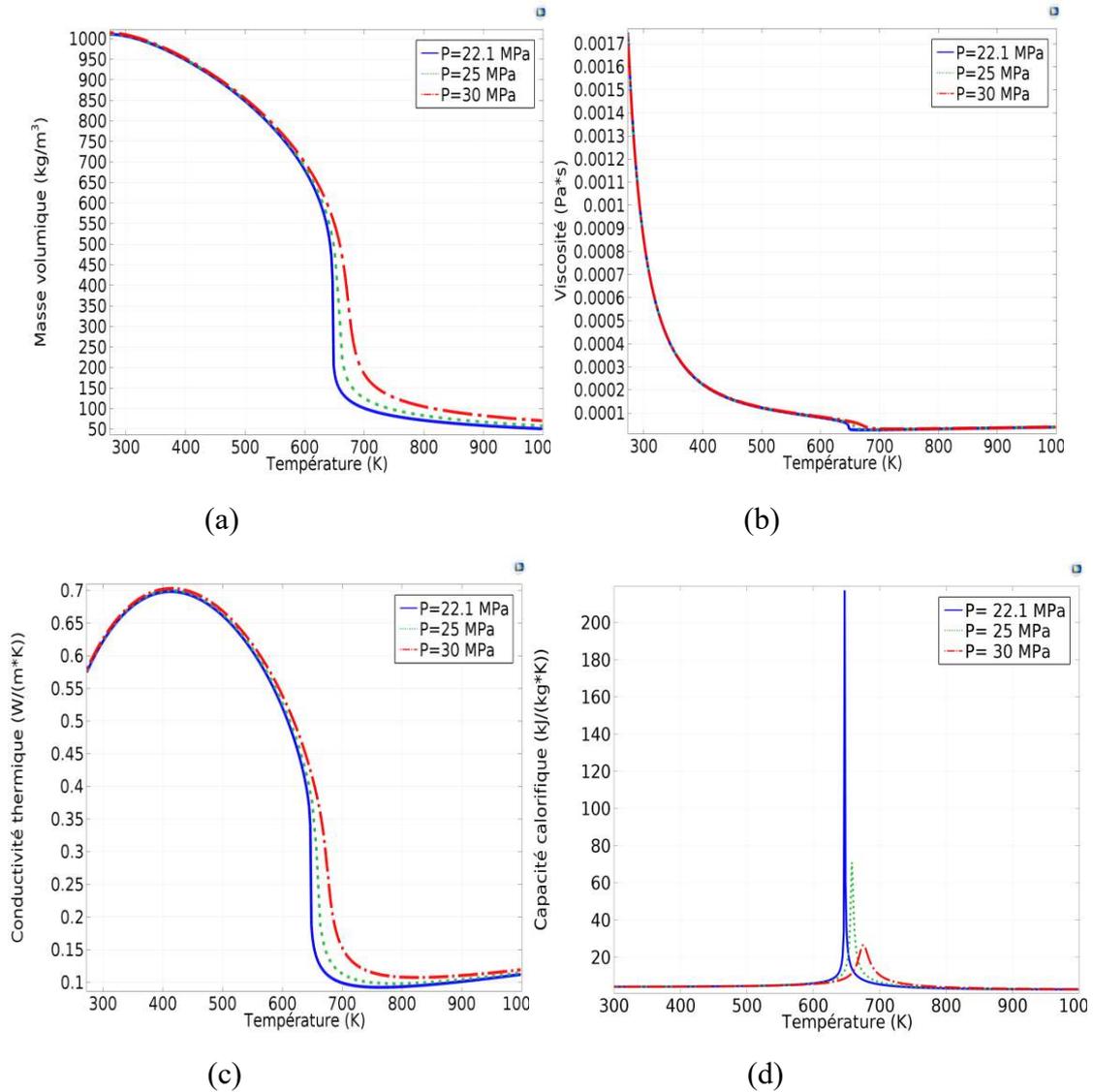


Figure 3. 1 : Propriétés thermo-physiques en fonction de la température et la pression pour l'eau pure générées par l'interpolation incluse dans COMSOL.

Dans la majorité des travaux de modélisation de SCWO, les propriétés du milieu réactionnel, composé majoritairement d'eau sont supposées celles de l'eau pure. Toutefois, certaines études avaient considéré le milieu réactionnel comme un mélange eau-air plus toutes les espèces présentes dans le milieu.

Une comparaison entre les résultats des propriétés physiques obtenues pour l'eau pure et pour un mélange eau-air (les deux composés majoritairement présents dans le milieu réactionnel) est présenté sur la Figure (3. 2). Pour les propriétés de l'azote et l'oxygène, elles proviennent de la base de données NIST [115], à pression constante de 25 MPa et aux

températures expérimentales, elles ont aussi été incluses par interpolation à la base de données du COMSOL.

Les résultats montrent la variation de toutes les propriétés thermo-physiques utilisées dans le programme bidimensionnel COMSOL, à savoir: la masse volumique, la viscosité dynamique, la conductivité thermique et la capacité calorifique en fonction de la température et pour différents pourcentages de l'eau.

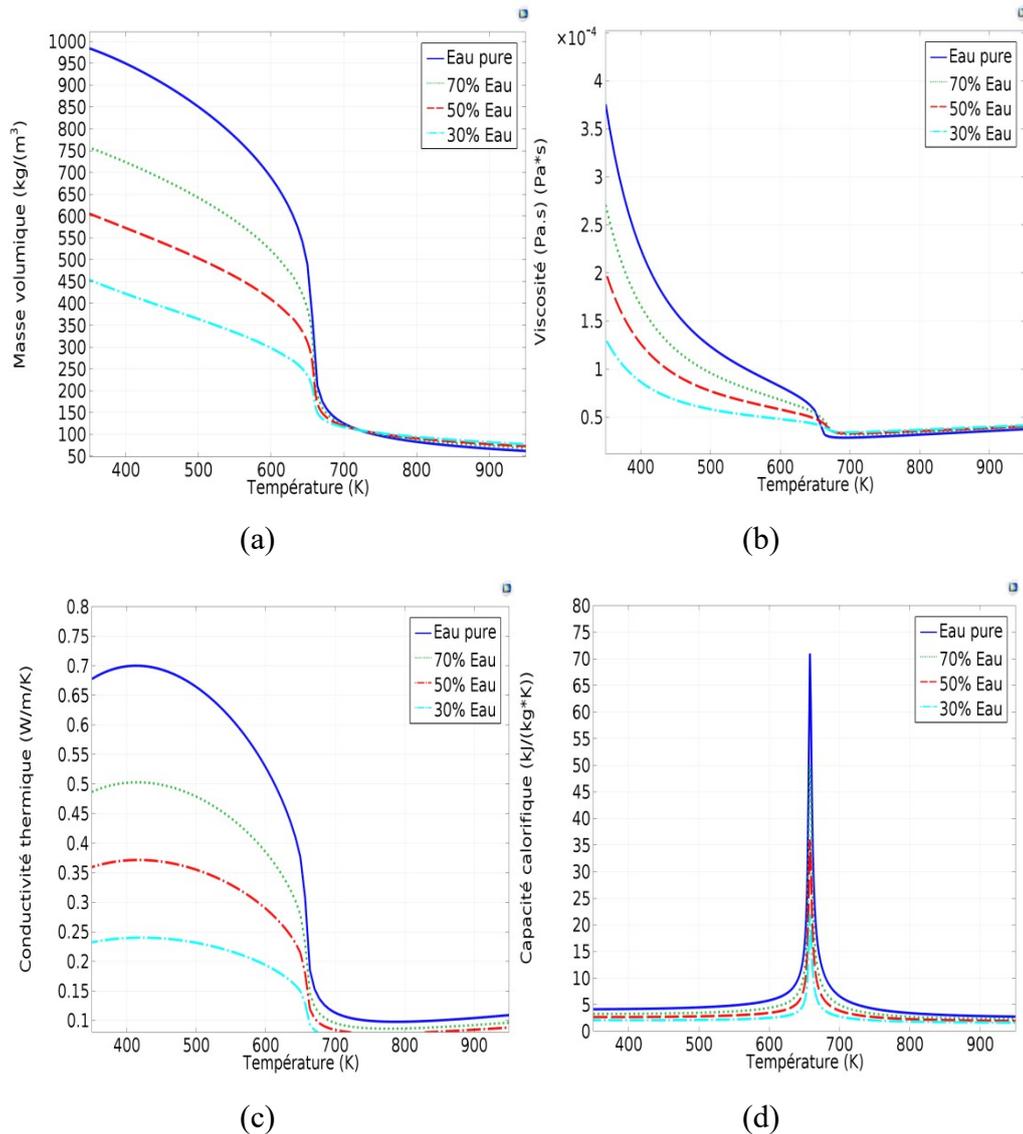


Figure 3. 2: Propriétés thermo-physiques en fonction de la température à 25 MPa pour l'eau pure et le mélange eau-air (70%, 50% et 30% d'eau).

Les résultats montrent la grande variation des propriétés en fonction de la température surtout autour de l'état supercritique (Figure (3. 1)), ce point est particulièrement important

pour la densité car il affecte la solubilité des composés organiques et des gaz dans le milieu réactionnel [12]. Aussi, la différence entre les propriétés de l'eau pure et celles du mélange est fortement influencée par le pourcentage surtout à l'état sous-critique et ce sont la masse volumique et la conductivité thermique qui en sont le plus influencées. Après le point critique la différence est négligeable. Le pic de la capacité calorifique diminue en fonction de la fraction de l'air, et la masse volumique augmente avec la fraction en eau et diminue avec la température pour des températures inférieures à 718 K, pour des températures supérieures à 718 K, les valeurs de la masse volumique diffèrent peu quelle que soit la composition eau/air, ceci peut s'expliquer par l'évolution de la masse volumique de l'eau pure relativement à celle de l'air : bien que l'eau soit nettement plus dense que l'air à température ambiante, cette tendance s'inverse au-delà d'une température d'environ 718 K.

3.2. 2.Comparaison des modèles 1D-2D

Dans ce présent travail nous avons développé un programme sous le logiciel COMSOL basé sur le modèle 2D explicité au chapitre précédent (équations : 2. 8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12 et 2. 13) afin d'améliorer les résultats obtenus au magister avec le modèle 1D développé sous le logiciel Mathcad.

Le phénol était la molécule choisie pour le travail réalisé en 1D, suivant la longueur du réacteur seulement, en utilisant le réacteur pilote de l'université de Cádiz (Figure 2. 2) et les valeurs expérimentales de A. Faurcault et al [18].

Nous avons donc utilisé le même pilote, les mêmes hypothèses simplificatrices dont les propriétés du milieu réactionnel sont celles de l'eau pure, et les mêmes données comme entrées du programme COMSOL 2D considérant la longueur du réacteur et aussi son diamètre.

La chaleur globale de la réaction d'oxydation du phénol était calculée à une pression constante de 25 MPa, ou nous avons trouvé une valeur de 2947 kJ/mol [1].

La Figure (3.3) suivante présente une comparaison entre le profil expérimental de la température, le modèle unidimensionnel et le modèle bidimensionnel développé dans le cas d'expérience à blanc (sans réaction chimique) et pour les conditions d'entrée présentées dans le tableau (2.3). Le coefficient de transfert de chaleur utilisé est celui trouvé expérimentalement par A. Foucault et al [18], égal à 30 W/m²·K. Le résultat du programme Mathcad 1D a été transféré au programme COMSOL pour faire la comparaison avec les résultats générés par ce dernier.

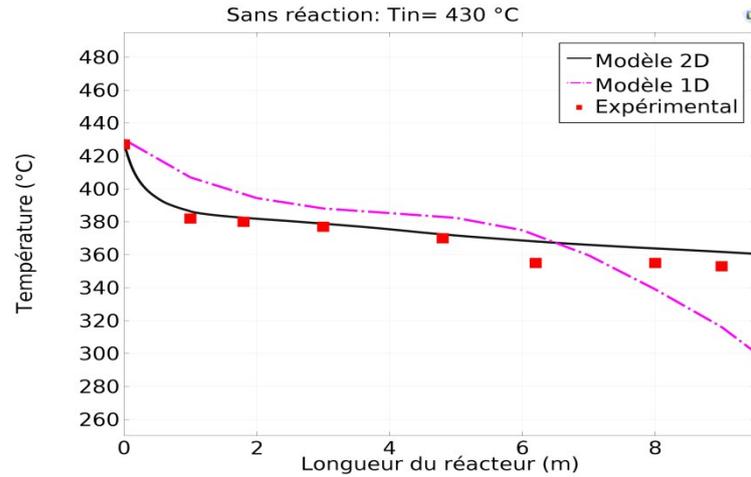


Figure 3.3 : Comparaison des profils de la température expérimentale, 1D et 2D en fonction de la longueur du réacteur dans le cas sans réaction chimique.

D'après la Figure (3. 3) et dans le cas sans réaction chimique, le modèle bidimensionnel développé sous COMSOL donne un meilleur résultat et représente mieux les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0.96, contre un R^2 de 0.7 pour le modèle 1D. On remarque que la déviation entre le modèle 1D et les valeurs expérimentales à la sortie du réacteur (trouvée aussi par le modèle 1D de Foucault et al [18]) n'apparaît plus avec le modèle 2D.

En présence de la réaction chimique, les Figures (3. 4) et (3. 5) suivantes présentent une comparaison des profils de la température et de la concentration du phénol expérimentaux, modèle 1D et modèle 2D.

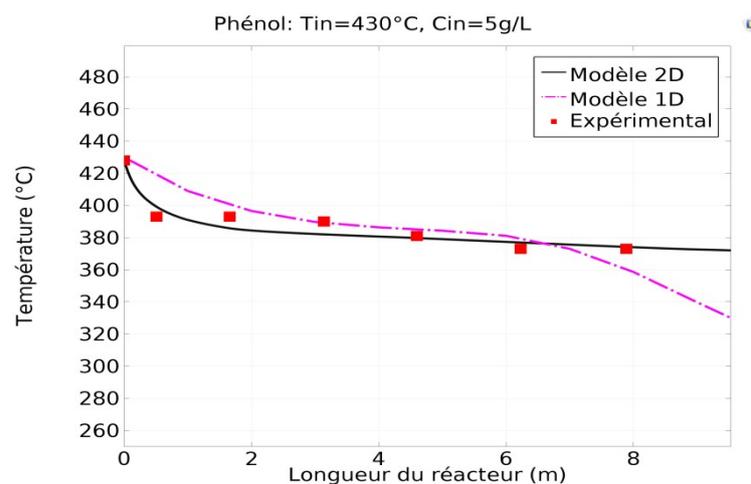


Figure 3.4 : Comparaison des profils de la température expérimental, 1D et 2D en fonction de la longueur du réacteur dans le cas avec réaction chimique « phénol ».

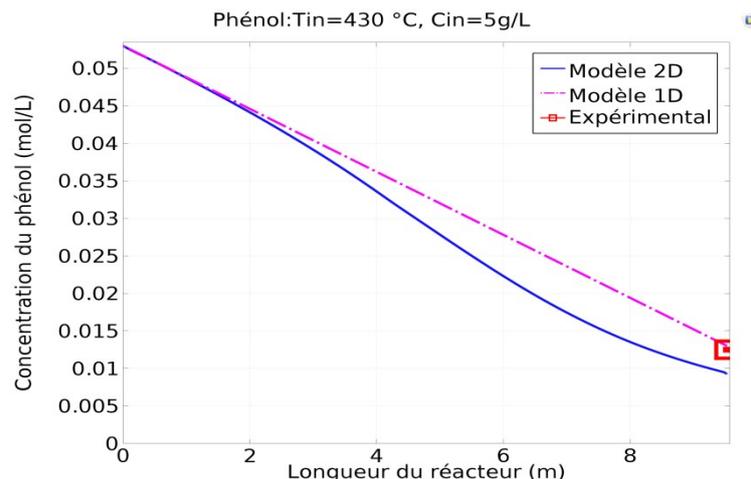


Figure 3.5 : Comparaison des profils de la concentration expérimental, 1D et 2D en fonction de la longueur du réacteur « phénol ».

D'après la Figure (3.4), on peut voir que le profil de température simulé en 1D est en accord avec le profil de température expérimental. Cependant, il y a une déviation pour des points du réacteur surtout à l'entrée et à la sortie, par contre le profil du modèle 2D est très proche du profil expérimental notamment à l'entrée et à la sortie du réacteur avec un coefficient de corrélation de $R^2=0.952$ contre un $R^2= 0.79$ pour le modèle 1D.

Concernant le profil de la concentration du phénol présenté sur la Figure (3.5), pour lequel nous n'avons que la dernière valeur expérimentale à la sortie du réacteur et non le profil complet (la conception du pilote ne permet pas une mesure de la concentration à différents points), le modèle 1D nous donne un résultat meilleur que le modèle 2D, toutefois la différence n'est pas aussi significative que pour le profil de température (déviations de 0.5 % pour le modèle 1D et 4.63% pour le modèle 2D) et n'est basée que sur un seul point.

Le modèle 2D apporte une précision supplémentaire sur le profil de la température dans le réacteur par rapport au modèle 1D. On note que c'est le premier travail de comparaison entre modélisation 1D-2D dans les réacteurs supercritiques. Ce résultat est très important et permet d'atteindre le premier objectif de cette thèse et qui est d'améliorer le résultat obtenu avec le modèle 1D, pour lequel, les déviations à l'entrée et à la sortie du réacteur étaient attribuées en partie au modèle. Ceci valide aussi le programme 2D et permet de l'exploiter pour l'étude de la SCWO.

Après avoir testé le modèle bidimensionnel avec l'hypothèse de l'eau pure comme milieu réactionnel, on présente les profils dans le cas où le milieu réactionnel est supposé un

mélange : eau, N₂, O₂ et CO₂. Le programme calcule toutes les propriétés du mélange à partir d'une moyenne massique de chaque composé selon l'expression (2. 7).

La Figure (3. 6) présente la comparaison entre le profil de la température dans les deux cas avec les résultats expérimentaux. Les résultats montrent une légère amélioration surtout à l'entrée du réacteur entre le profil de la température dans le cas où les propriétés sont égales à celles de l'eau pure ou le coefficient de corrélation R² est égal à 0.952, et celles du mélange réactionnel avec un R² égal à 0.966.

Par rapport à la concentration, la Figure (3. 7) présente une comparaison pour le profil de la concentration et le résultat montre aussi une légère amélioration : le taux d'élimination du phénol dans le cas du mélange est plus proche du résultat expérimental avec une déviation de 2.7%, au lieu de 4.63% dans le cas des propriétés de l'eau pure.

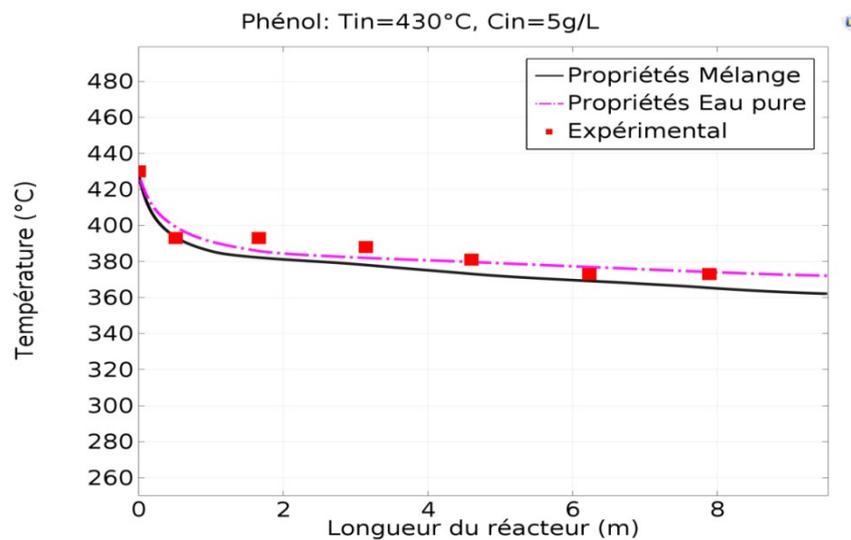


Figure 3. 6 : Comparaison entre les profils de la température dans le cas des propriétés égales à celles de l'eau pure et de mélange.

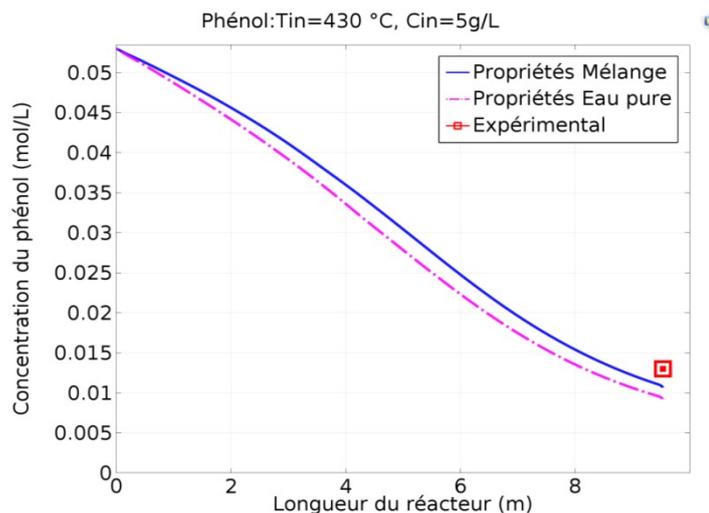


Figure 3. 7 : Comparaison entre les profils de la concentration dans le cas des propriétés égales à celles de l'eau pure et du mélange.

Le fait que l'amélioration ne soit pas très significative, s'explique par le fait que le milieu réactionnel dans ce cas soit constitué de plus de 70% de l'eau.

Donc d'après ces résultats, dans la section suivante, on va considérer que les propriétés du milieu réactionnel sont celles du mélange, et on va prendre en considération les propriétés des espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Par rapport au temps de calcul, l'exécution du programme 1D sous le logiciel Mathcad est très lente, le premier point est obtenu après environ **3 mn** et la courbe de variation de température est obtenue après **130 mn**, par contre le programme 2D développé sous le logiciel COMSOL, l'exécution est très rapide, les résultats sont obtenus pour tous les points après **168 s**, sachant que le processeur du micro ordinateur utilisé est de 2.4 GHz.

3.2. 3. Utilisation du modèle 2D pour l'étude de SCWO

Le modèle 2D sera donc utilisé dans cette partie pour l'étude de l'oxydation dans l'eau supercritique du composé modèle, qui est le phénol et les deux déchets réels qui sont l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet de l'huile d'olive.

a) Le phénol

Deux simulations ont été réalisées en utilisant le modèle bidimensionnel à partir des conditions de fonctionnement des deux expériences déjà présentés au Tableau (2.4), pour l'étude expérimentale de A. Fourcault et al [18] et B.G. Jarana et al [34], obtenus à partir

du réacteur de pilote de l'université de Cádiz. Dans ce cas nous avons utilisé directement la valeur expérimentale du coefficient de transfert de chaleur qui est de $30 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ [18], [34] et nous avons considéré que les propriétés du milieu réactionnel sont celles du mélange réactionnel dont 77% est de l'eau dans la première expérience et 74 % pour la deuxième. Sur les Figures (3. 8) et (3. 9), nous présentons une comparaison entre les profils de température et de concentration expérimentaux et les résultats de simulation de notre modèle 2D avec les deux conditions opératoires différentes.

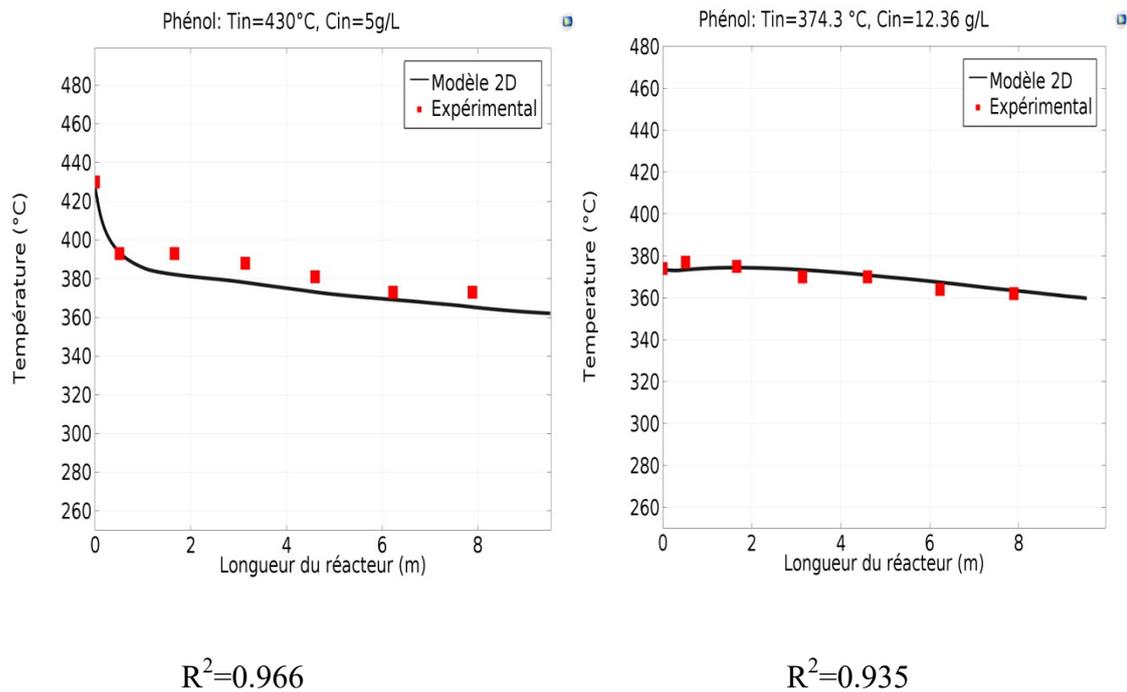


Figure 3. 8: Comparaison entre les profils expérimentaux et simulés de la température pour l'oxydation du phénol.

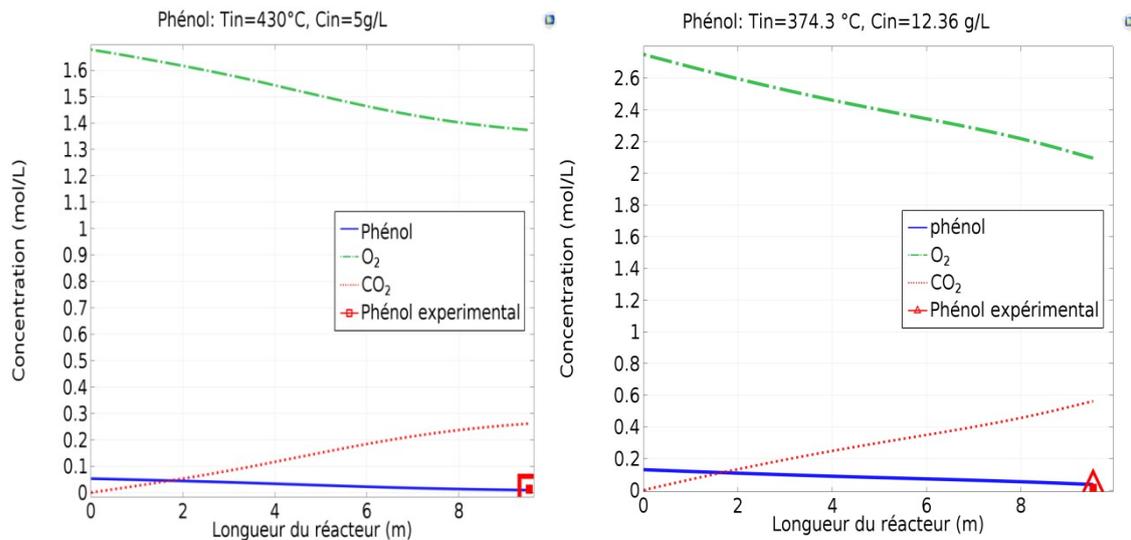


Figure 3. 9: Comparaison entre les profils expérimentaux et simulés de la concentration pour l'oxydation du phénol.

Comme on peut voir sur les Figures (3. 8) et (3. 9), le programme 2D donne un bon accord pour les profils de température pour les deux conditions d'entrée ($T=430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C=5\text{ g/L}$ et $T=374.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C=12.36\text{ g/L}$) avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 0.966 et 0.935 respectivement.

Dans la première expérience, en raison de la faible concentration du phénol (5 g/L) et les pertes thermiques importantes ($H=30\text{ W/m}^2\text{ K}$), la température diminue au dessous de 370°C à la sortie du réacteur, avec une efficacité d'élimination de 79.2% (une déviation de 2.7 % avec les résultats expérimentaux). Dans la deuxième expérience, malgré le fait que les pertes thermiques sont importantes, et la température d'entrée est relativement faible (374.3°C), la température diminue légèrement en raison de la concentration d'entrée élevée du phénol (12.36 g/L), avec une efficacité d'élimination de phénol de 68.93% proche de la valeur expérimentale qui est 62%.

Les champs de la température et de la concentration à l'intérieur du réacteur simulés par le programme 2D, pour les deux conditions d'entrée sont présentés sur la Figure (3. 10) et (3. 11) respectivement, et les Figures (3. 12) et (3. 13) montrent le changement de profil de la température et de la concentration dans la direction radiale à différentes positions axiales de longueur 1 m jusqu'à 9 m, et cela pour la première expérience.

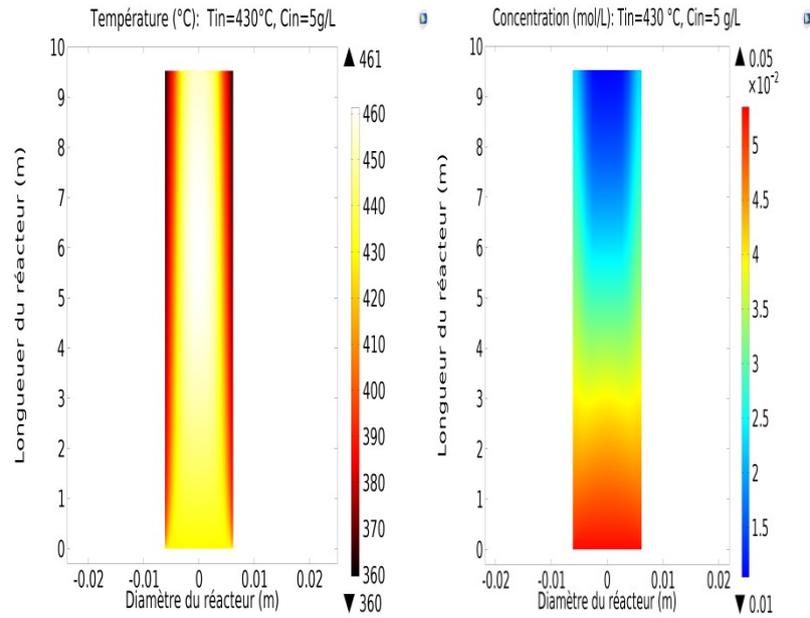


Figure 3. 10: Tracé de surface de la température et de la concentration pour le réacteur tubulaire pour l'expérience une « phénol ».

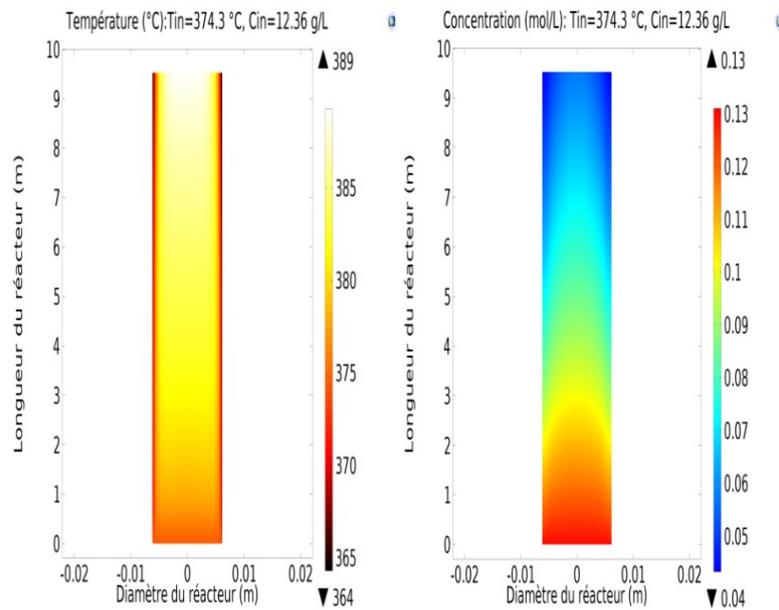


Figure 3. 11 : Tracé de surface de la température et de la concentration pour le réacteur tubulaire pour l'expérience deux « phénol ».

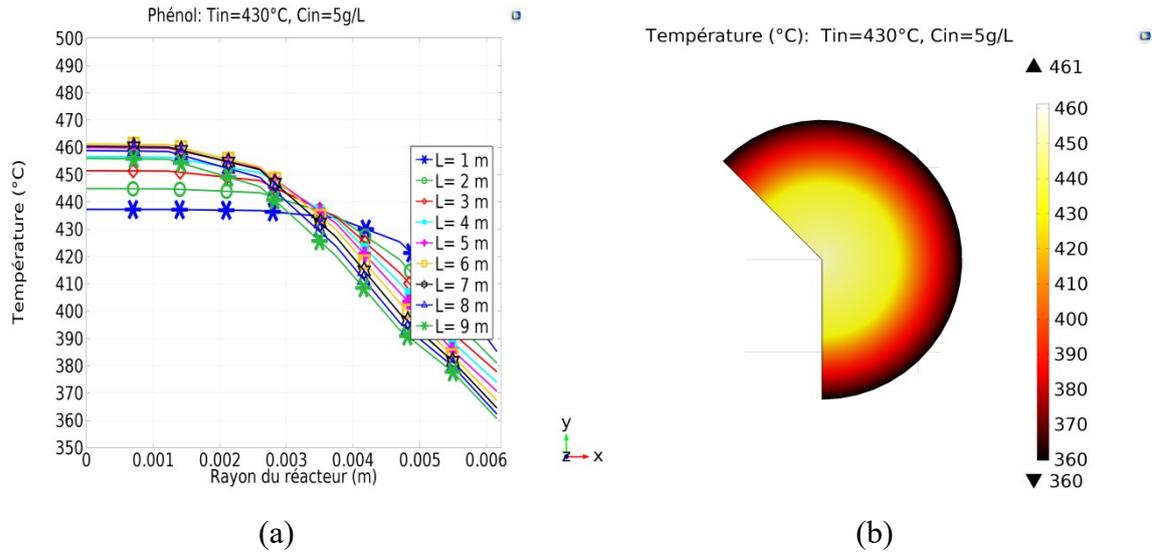


Figure 3. 12 : Profil de la température en fonction du rayon du réacteur (a) avec un plan de coupe à la sortie (b), « expérience une, phénol ».

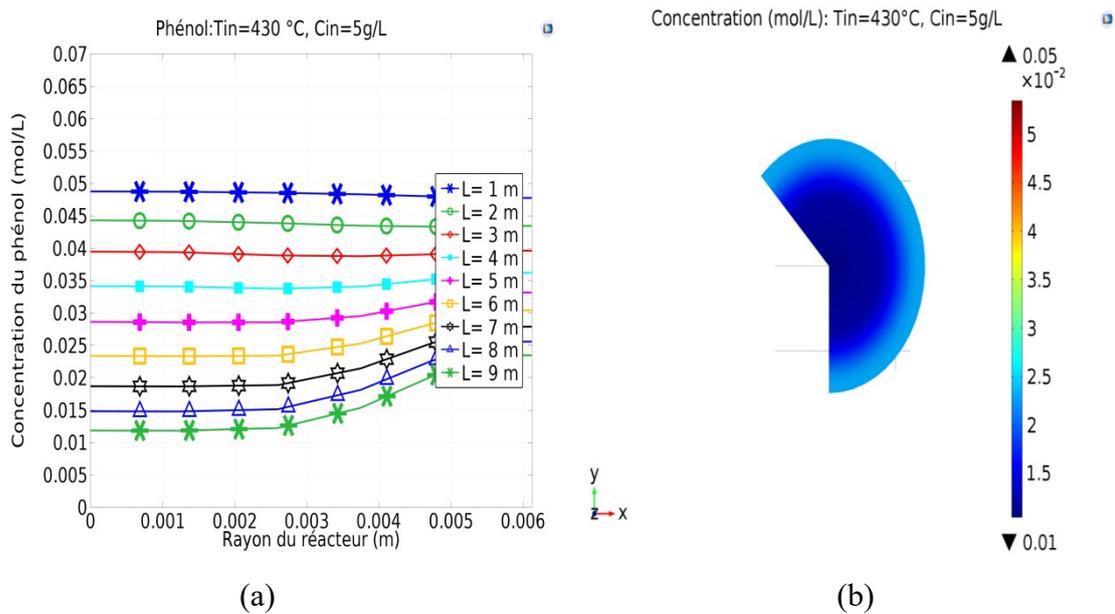


Figure 3. 13 : Profil de la concentration en fonction du rayon du réacteur (a), avec un plan de coupe à la sortie (b), « expérience une, phénol ».

Comme on peut voir sur les Figures (3. 10) et (3. 12), la température augmente en fonction de la longueur lorsque la réaction a lieu, en raison de la chaleur dégagée par l'oxydation exothermique, et avec les pertes thermiques dans la paroi du réacteur, la température dans les couches de fluide adjacentes à cette dernière diminue. Dans la dernière section du réacteur, la température à la paroi baisse en dessous de point critique, par conséquent la

densité du milieu réactionnel, qui est composé de plus de 70 % d'eau, augmente près de la paroi, c'est pourquoi la solubilité du polluant est faible dans cette région.

On note qu'aucun travail relatif à la modélisation des réacteurs d'oxydation supercritique n'avait présenté les profils de la température et de la concentration en fonction du diamètre ou rayon du réacteur.

b) L'huile de coupe Biocut 35

Concernant l'étude du déchet réel : huile de coupe Biocut 35, nous avons d'abord utilisé la valeur expérimentale du coefficient de transfert de chaleur qui est de $9.83 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ [43], [93] et nous avons considéré que les propriétés du milieu réactionnel sont égales aux propriétés du mélange (eau, oxygène, dioxyde de carbone et azote). Les contributions de l'huile de coupe dans le mélange peuvent être considérées comme négligeables, car sa concentration dans l'eau est inférieure à 0,032% en poids.

La chaleur globale de la réaction a été calculée en utilisant la formule générale de Biocut 35, obtenue par analyse élémentaire: $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}$ et l'expression empirique proposée par M. J. Cocero [121] pour le SCWO des composés modèles à une température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ et une pression de 250 bar:

$$-\Delta H = 415 \cdot n + 107 \cdot m - 193 \cdot f \quad (3. 1)$$

Où n représente le nombre d'atomes de carbone, m : nombre d'atomes d'hydrogène, f : nombre d'atomes d'oxygène, et ΔH est la chaleur globale de la réaction en (kJ/mol). L'erreur relative maximale pour cette expression est estimée à 4% [121].

Deux simulations ont été réalisées en utilisant le modèle k-epsilon à partir des conditions de fonctionnement des deux expériences déjà présentés au Tableau (2.4). Une comparaison entre le profil simulé et expérimental de la température et de la concentration est présentée dans les Figures (3. 14) et (3. 15) suivantes :

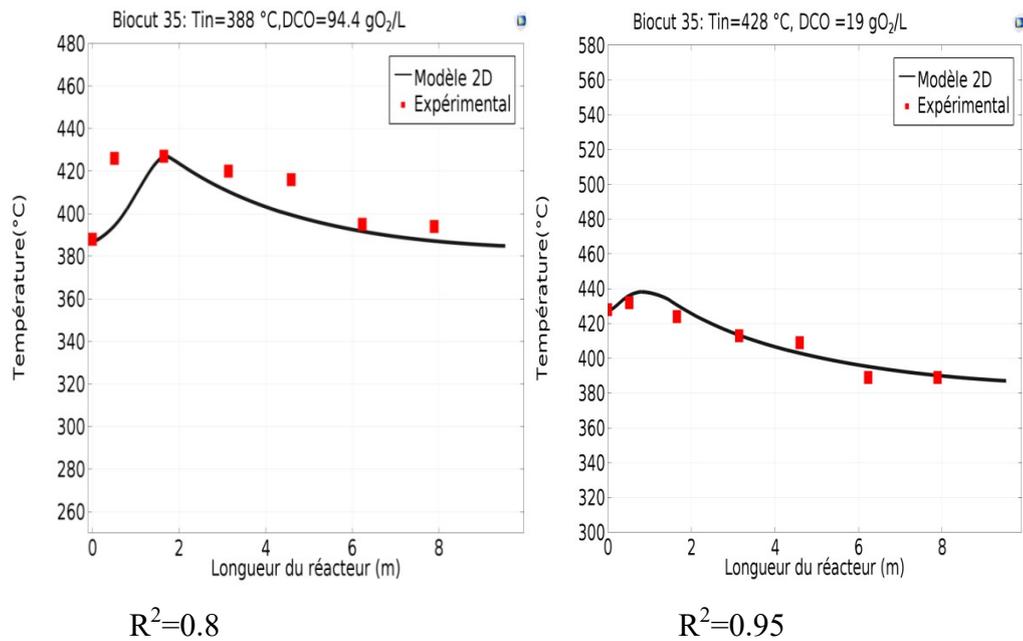


Figure 3. 14 : Comparaison entre les profils de température expérimentaux et simulés de SCWO de Biocut 35.

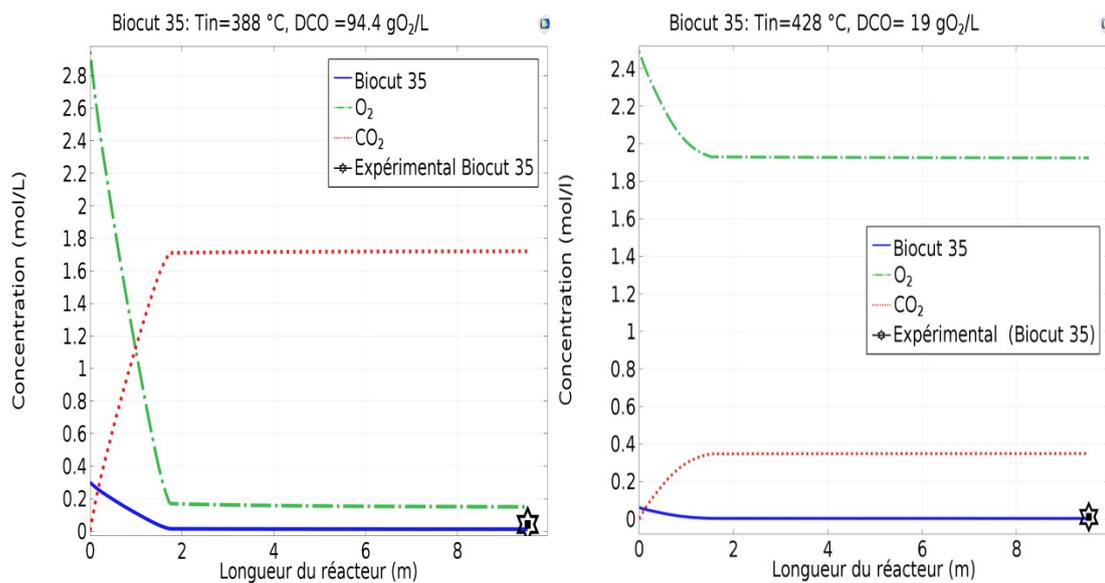


Figure 3. 15 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentaux et simulés de SCWO de Biocut 35.

Les résultats montrent un bon accord pour le profil de la température principalement pour les conditions : température d'entrée = 428 °C et DCO d'entrée = 19 g O₂/L. Pour une température plus basse et une DCO plus élevée, le modèle est moins précis, notamment à l'entrée du réacteur.

L'efficacité de l'oxydation dans l'eau supercritique pour la destruction de Biocut 35 est présentée sur la Figure (3. 15). Le graphique présente les profils de concentration des espèces le long du réacteur, mais la comparaison avec les résultats expérimentaux ne peut être faite que pour la concentration de Biocut 35 à la sortie du réacteur.

L'élimination prédite de la DCO était de l'ordre de 96,66% et 95,47% pour les conditions opératoires des expériences une et deux respectivement et les valeurs expérimentales correspondantes sont: 85.2% et 80.8%.

Sur les Figures (3. 16) et (3. 17), les profils de la température et de la concentration de Biocut 35 sont présentés en géométrie 2D, et la Figure (3. 18) montre le changement de profil de la température et de la concentration dans la direction radiale à différentes positions axiales de longueur 1 m jusqu'à 9 m pour la température, et de 0.5 m à 9 m pour la concentration, et cela pour la première expérience.

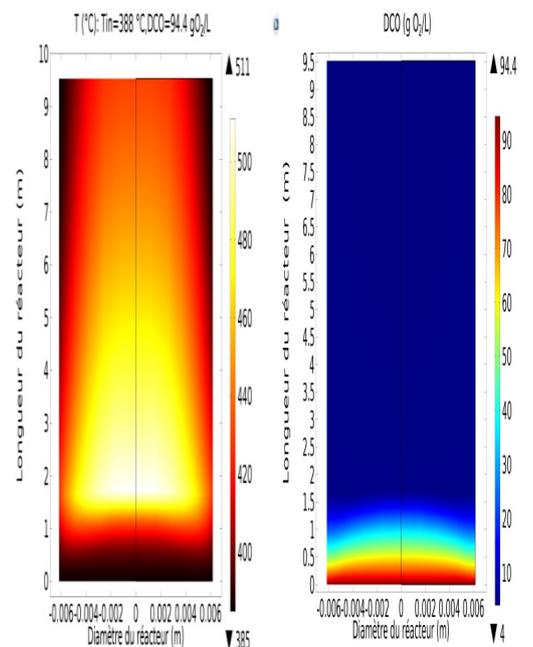


Figure 3. 16: Tracés de surface de la température et de la concentration du réacteur tubulaire pour l'expérience une, Biocut 35.

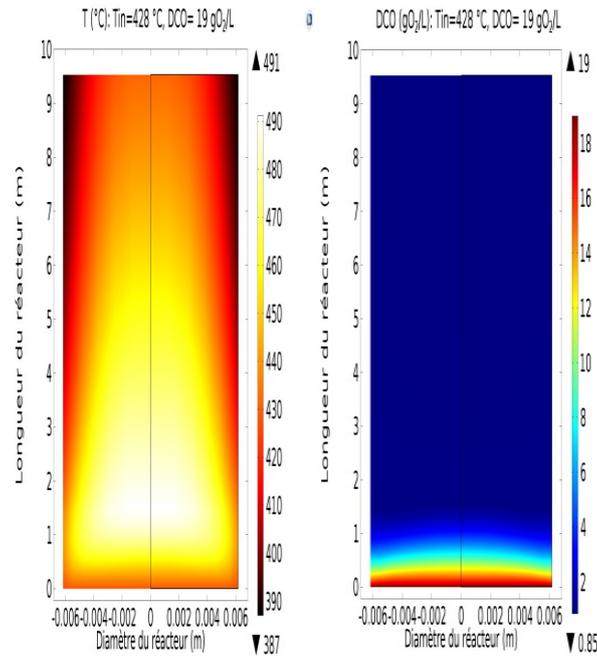


Figure 3. 17: Tracés de surface de la température et de la concentration du réacteur tubulaire pour l'expérience deux, Biocut 35.

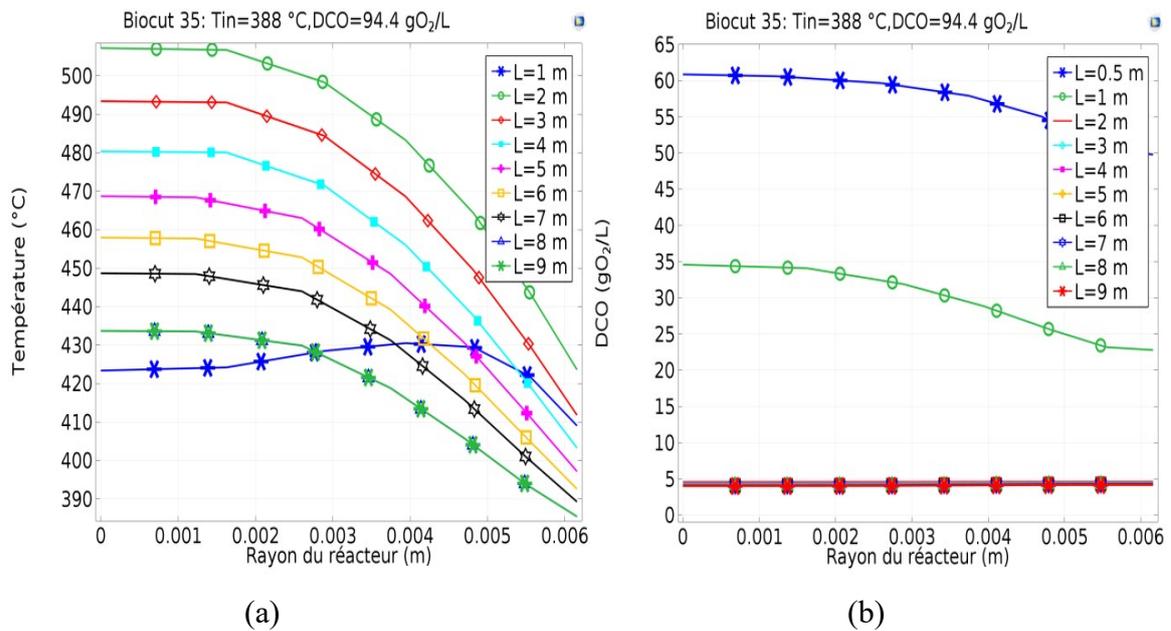


Figure 3. 18 : Profils de la température (a) et de la concentration (b) en fonction du rayon du réacteur suivant différentes longueurs « Biocut 35 ».

Les résultats montrent une dégradation rapide du Biocut 35 au début du réacteur et à des températures élevées à l'axe du réacteur qui diminuent en fonction de la longueur du réacteur.

La température est minimale à l'entrée, et elle augmente rapidement après environ le deuxième mètre du réacteur, ou elle peut atteindre une valeur maximale de 511 °C, due à la

chaleur dégagée par les réactions d'oxydation fortement exothermique de l'huile de coupe Biocut 35, ensuite elle diminue en fonction de la longueur.

L'utilisation du modèle 2D nous permet de connaître exactement la position dans le réacteur où la réaction a lieu, et d'éviter les points chauds dans ce dernier, qui diffèrent en fonction du type de déchets et des conditions opératoires, ainsi la géométrie bidimensionnelle permet d'affiner la configuration du réacteur avec, par exemple, plusieurs injections d'oxydants, ou injections de l'eau froide dans le but de contrôler la température dans le réacteur [122].

3.2.4. Etude du transfert de chaleur de la SCWO

La valeur du coefficient de transfert thermique entre le réacteur et le milieu extérieur a été estimée expérimentalement, en utilisant le profil de température le long du réacteur dans le cas où seule de l'eau pure était introduite dans le réacteur avec un flux d'oxydant, en l'absence d'une réaction chimique (essai à blanc) [93].

Pour montrer l'effet des conditions supercritiques sur le coefficient de transfert de chaleur (CTC), nous présentons en premier lieu, sur la Figure (3. 19), la variation du coefficient de transfert de chaleur interne calculé à l'aide de la corrélation de Dittus-Boelter présentée par l'équation (2. 20), avec la variation de la température et la pression, nous avons considéré que les propriétés thermo-physiques sont celles de l'eau et que l'écoulement est turbulent (une température à l'entrée égale à 700 K et un débit de 12.5 L/h).

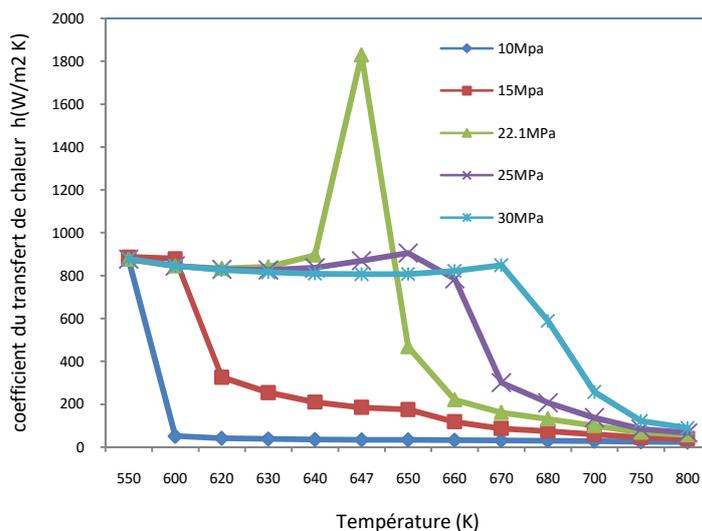


Figure 3. 19 : Variations du coefficient de transfert de chaleur interne en fonction de la température (corrélacion de Dittus-Boelter).

À partir de ce résultat, on peut voir que l'effet de la température et de la pression est important surtout à proximité du point critique. Les résultats montrent également que le coefficient de transfert en mode convectif forcé est élevé, ce qui implique une faible résistance au transfert de chaleur à l'intérieur du réacteur.

Par la suite, on a calculé le coefficient de transfert de chaleur global, basé sur l'équation (2. 20), où h_i et h_e dépendent de la température et sont calculés en utilisant les équations de Nusselt (2. 18) et (2. 19). Les résultats du coefficient de transfert de chaleur global pour un écoulement turbulent pour les dimensions du réacteur et les conditions de fonctionnement utilisées par V. Vadillo et al [43], présentées sur le Tableau (2. 3) sont reportés sur la Figure (3. 20) où les résultats sont comparés avec la valeur expérimentale qui est de $9.83 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ [93].

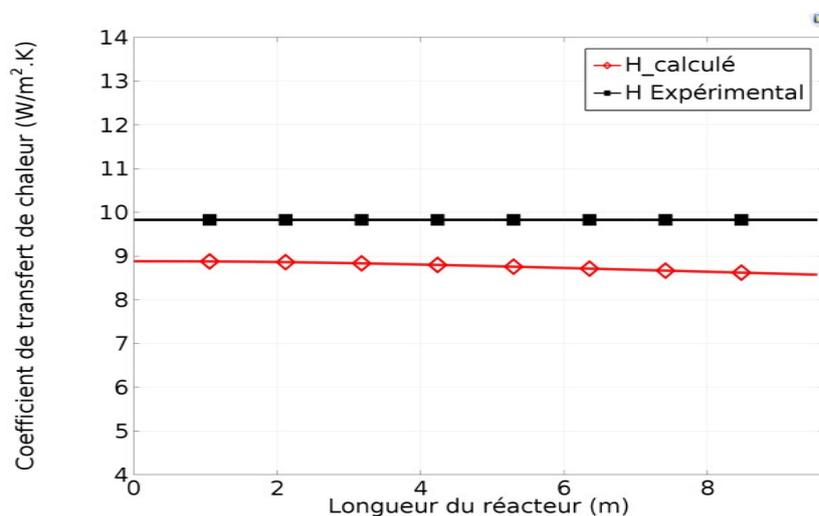


Figure 3. 20 : Comparaison entre le coefficient de transfert de chaleur calculé et sa valeur expérimentale.

D'après ce résultat, le coefficient de transfert de chaleur calculé n'est pas constant et varie légèrement le long du réacteur entre 8.57 et $8.89 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, ce résultat concorde avec certains travaux de la littérature, où il a été prouvé que le coefficient de transfert était en fonction de la température et du débit [34], toutefois la valeur moyenne a une erreur relative de 0.108 par rapport à la valeur expérimentale.

Dans la Figure (3. 21), nous avons présenté le profil de la température en utilisant les données d'entrée présentées dans le Tableau (2.3) [43], [93], et ce, en utilisant le modèle 2D avec un coefficient de transfert ayant : la valeur expérimentale de V. Vadillo [93] et ceux obtenus par notre calcul.

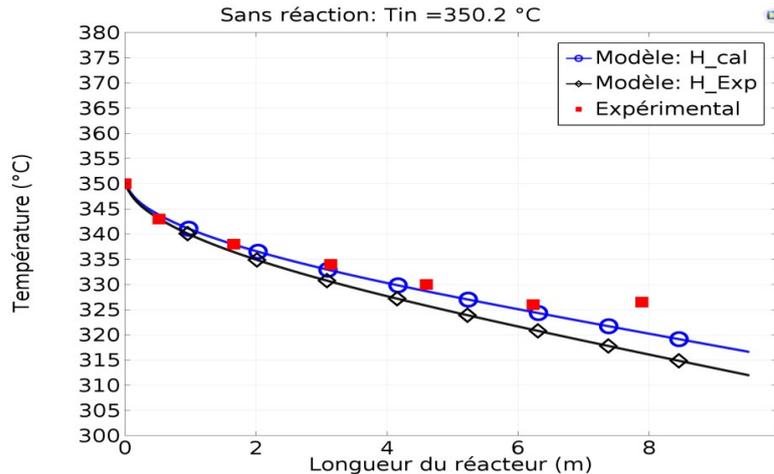


Figure 3. 21: Comparaison du profil de la température dans le cas sans réaction chimique avec CTC calculé, sa valeur expérimentale et le résultat expérimental.

Les résultats de simulation montrent une amélioration puisque le coefficient de corrélation R^2 passe de 0.957 à 0.973 dans le cas où le CTC est calculé à partir de l'équation (II. 20).

Pour améliorer notre simulation, nous avons procédé aussi à l'optimisation de la valeur du CTC en utilisant le modèle 2D et le module optimisation de COMSOL.

Comme déjà mentionné, une fonction objective au sens des moindres carrés a été choisie, chaque caractéristique de l'objective du moindre carré correspond à une expérience où les mesures ont été obtenues en utilisant la température, on cherche donc la valeur du coefficient de transfert de chaleur « Variable du contrôle » qui correspond le mieux aux données expérimentales. Cette valeur est considérée comme celle qui minimise l'erreur quadratique totale.

Le résultat de l'optimisation donne une valeur de $8.55 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, avec une erreur relative cette fois-ci qui passe à 0.025 pour la valeur moyenne calculée. La Figure (3. 22) suivante présente une comparaison du profil de la température dans le cas sans réaction chimique avec CTC calculé, expérimental et optimisé.

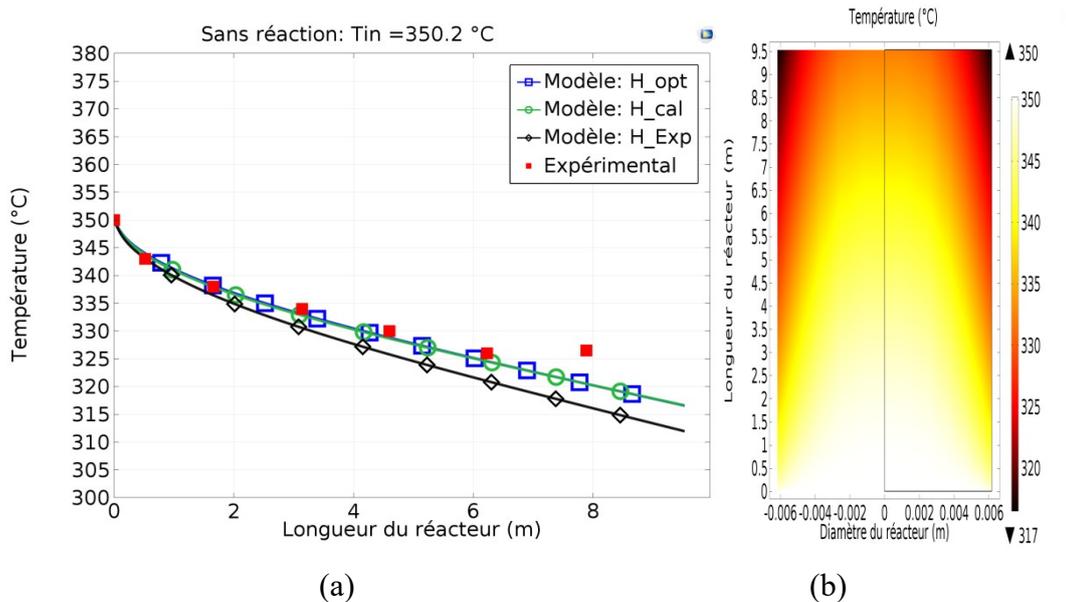


Figure 3. 22: Comparaison entre le profil de température avec CTC calculé, expérimental et optimisé en fonction de L (a) et en fonction du D (b) Tracé de surface.

Comme on peut voir sur la Figure (3. 22), le profil de la température avec CTC optimisé est superposé au profil de la température dans le cas où le CTC est calculé, cependant la déviation par rapport au dernier point persiste, cela peut être dû au fait de travailler avec un coefficient de transfert constant le long du réacteur, or la variation de la température peut avoir une influence sur son estimation, d'autant plus que les variations des propriétés physiques sont importantes.

Dans l'objectif d'améliorer encore plus le résultat, nous avons procédé à l'optimisation des constantes de la corrélation de Dittus-Boelter présentée dans l'équation (2. 18). En effet, ces constantes, sont modifiées ou bien ajustées selon les résultats expérimentaux par plusieurs auteurs [83], certaines de ces modifications ont été présentées au Tableau (1. 2).

Les résultats de l'optimisation en utilisant notre programme Comsol sont:

$$a=0.3158, b=0.17007, c= 0.35023.$$

La nouvelle corrélation devient donc:

$$Nu = 0.3158 \cdot Re_b^{0.17007} \cdot Pr_b^{0.35023} \quad (3. 2)$$

La Figure suivante (3. 23) présente le profil de la température obtenu en utilisant la corrélation ajustée, avec une comparaison avec le profil de la température dans le cas de CTC expérimental, calculé à partir de corrélation de Dittus-Boelter, calculé à partir de corrélation de Dittus-Boelter ajustée et CTC optimisé.

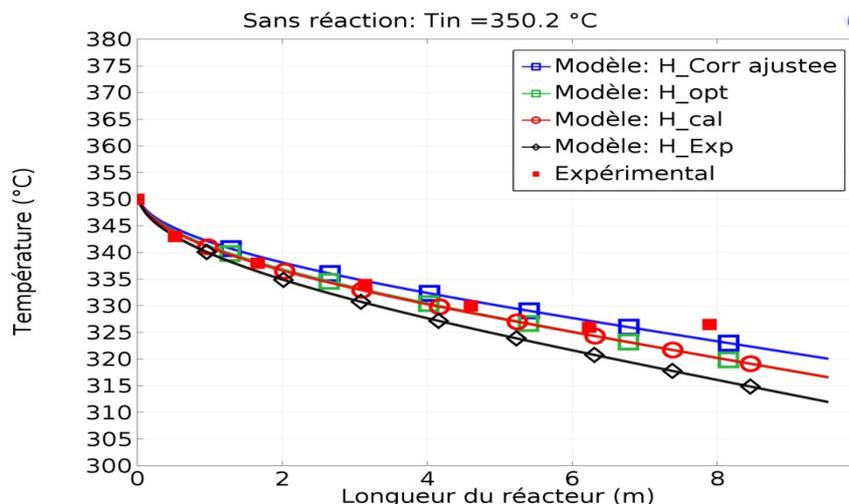


Figure 3. 23: Comparaison entre le profil de température expérimental et ceux calculés en utilisant un CTC expérimental, optimisé, calculé.

Le module d'optimisation permet d'avoir une corrélation ajustée pour le calcul de CTC qui a donné un profil de température plus précis avec un coefficient de corrélation de 0.975 et une diminution de l'écart à la sortie; et sera donc à utiliser dans la modélisation de l'oxydation supercritique dans ce réacteur. La précision des résultats du modèle dépend fortement de la valeur du coefficient de transfert de chaleur.

3.2.5. Etude de SCWO de déchet de l'huile d'olive

Après avoir obtenu une corrélation ajustée pour le calcul du coefficient du transfert de chaleur, nous avons appliqué notre programme 2D pour validation avec les résultats expérimentaux du déchet d'huile d'olive, obtenus par le groupe de recherche de l'université de Cádiz, sur le réacteur tubulaire du pilote, et pour lesquels l'étude de simulation et le calcul du CTC n'ont pas été réalisés.

Concernant les propriétés du milieu réactionnel, nous les avons considérées comme celles du mélange (eau, oxygène, dioxyde de carbone et azote); les contributions de déchet de l'huile d'olive peuvent être considérées comme négligeables, car sa concentration dans l'eau est inférieure à 0,03% en poids et le pourcentage de l'eau est de 78%. La chaleur globale de la réaction a été obtenue à partir de la formule moléculaire du déchet de l'huile d'olive : $C_5H_8O_2$ obtenue par analyse élémentaire, et en utilisant l'expression empirique (3. 1) trouvée par M. J. Cocero [121].

Une simulation a été réalisée en utilisant toujours le modèle bidimensionnel à partir des conditions de fonctionnement déjà présentés au Tableau (2. 4). Sur la Figure (3. 24) nous présentons une comparaison entre le profil expérimental de la température et les résultats de simulation du modèle 2D, sur la Figure (3. 25) une comparaison entre le profil expérimental de la concentration et simulé, et sur la Figure (3. 26), les profils de la température et de la concentration de déchet d'huile d'olive sont présentés en géométrie 2D.

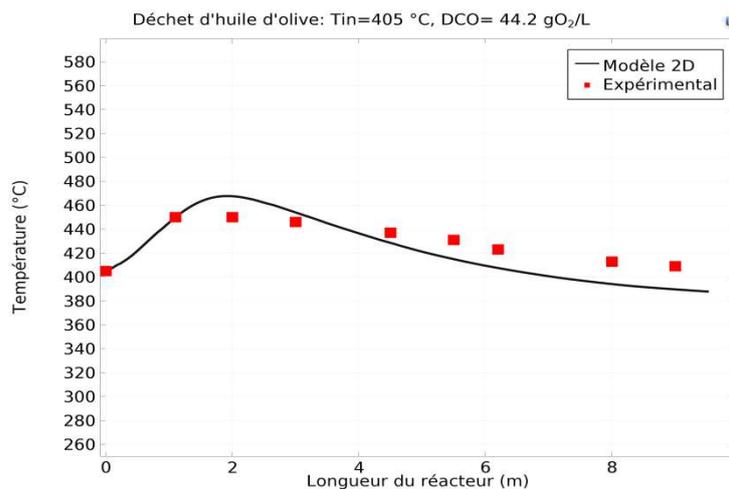


Figure 3. 24 : Comparaison entre le profil de température expérimental et simulé de SCWO de déchet d'huile d'olive ($R^2=0.875$).

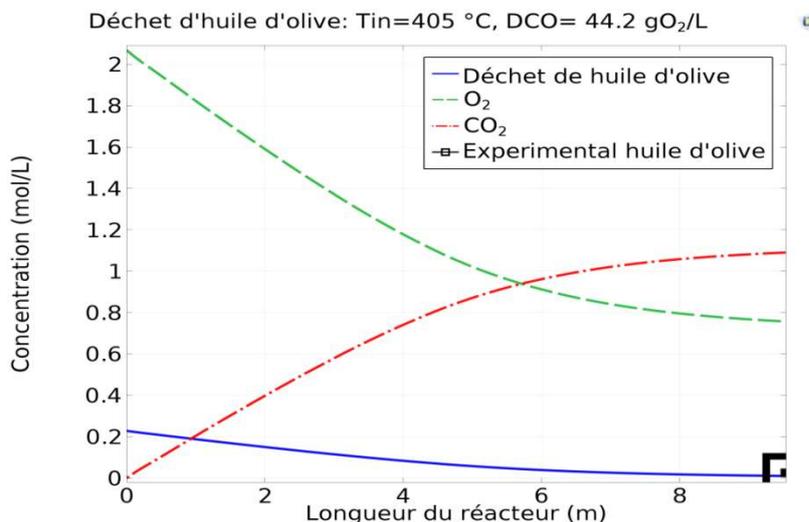


Figure 3. 25 : Comparaison entre le profil de la concentration expérimental et simulé de SCWO de déchet d'huile d'olive.

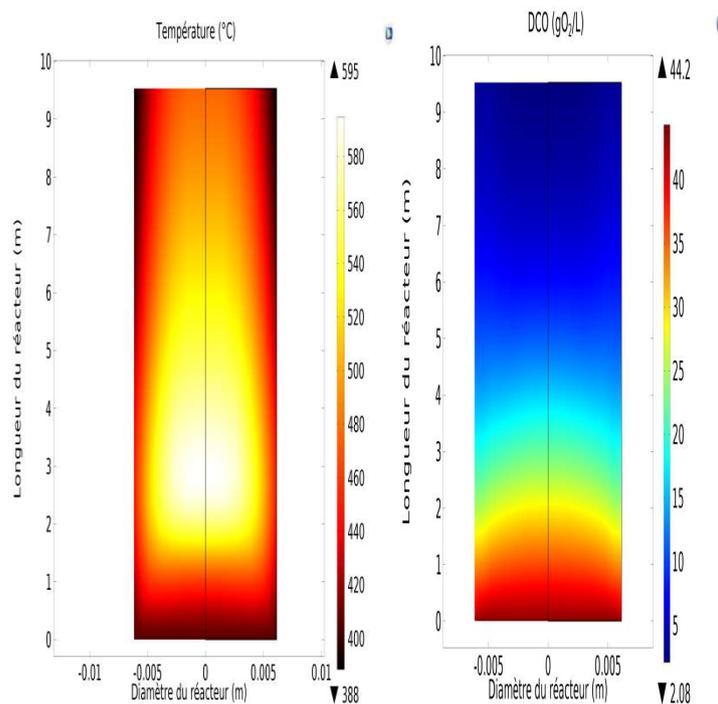


Figure 3. 26 : Tracé de surface 2 D de la température et de la concentration du réacteur tubulaire pour le déchet d’huile d’olive.

Les résultats montrent un accord acceptable pour le profil de la température avec un coefficient de corrélation égal à 0.875, cependant il ya une déviation à l’entrée.

L’efficacité d’oxydation dans l’eau supercritique pour la destruction du déchet d’huile d’olive est présentée sur la Figure (3. 25), le graphique présente les profils de concentration des espèces le long du réacteur, la comparaison avec les résultats expérimentaux a été faite toujours avec le dernier point : concentration en déchet d’huile d’olive à la sortie, ou nous avons trouvé un taux d’élimination de 95.2%, et la déviation avec le résultat expérimental est de 6.3%.

Les résultats des simulations du réacteur dans le domaine 2D donnent plus d’informations sur la distribution de la température et de la concentration, (Figure (3. 26) et (3. 27)), à l’intérieur du réacteur. Dans le cas déchet d’huile d’olive, la température est minimale à l’entrée, et elle augmente après le deuxième mètre du réacteur, ou elle peut atteindre une valeur maximale de 599 °C dans le réacteur, après elle diminue en fonction de la longueur. Près de la paroi la température est plus basse en raison des pertes thermiques avec l’extérieur, aussi, on remarque que la zone de fortes températures est bien délimitée, ce qui constitue une information très importante pour la sécurité du réacteur. Pour la concentration aussi, la variation en fonction du diamètre est bien claire.

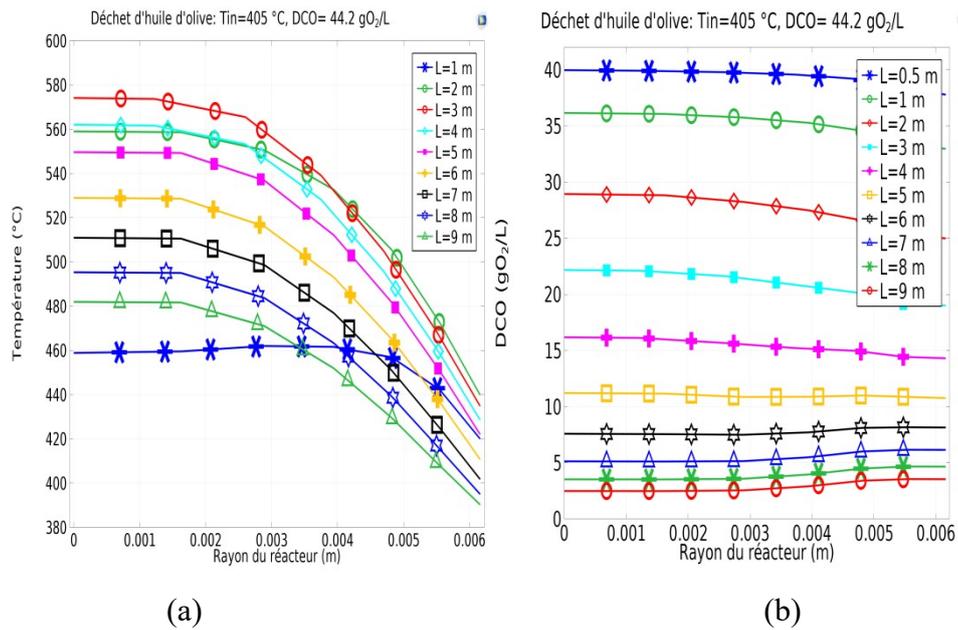


Figure 3.27 : Profils de la température (a) et de la concentration (b) en fonction du rayon du réacteur pour différentes longueurs « déchet d'huile d'olive ».

3.2.6. Etude de l'effet des conditions opératoires

Après validation du programme 2D, une simulation numérique a été réalisée afin de mieux comprendre le comportement du réacteur. Pour cela, le programme 2D a été utilisé pour étudier l'effet de certains paramètres tels que la température, la concentration en polluant et le débit à l'entrée du réacteur sur le profil de la température et le taux d'élimination du phénol, l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive.

a) Phénol

Les Figures (3.28) et (3.29) montrent l'effet de la température initiale, de la concentration initiale et du débit d'effluent à l'entrée du réacteur sur le profil de la température (Figures 3.28 : a, b, c) et le taux d'élimination (Figures 3.29 : a, b, c). La température à l'entrée varie entre 375 et 460°C, la concentration initiale de 10 à 30 g/L et le débit de l'effluent de 9 à 25 kg/h.

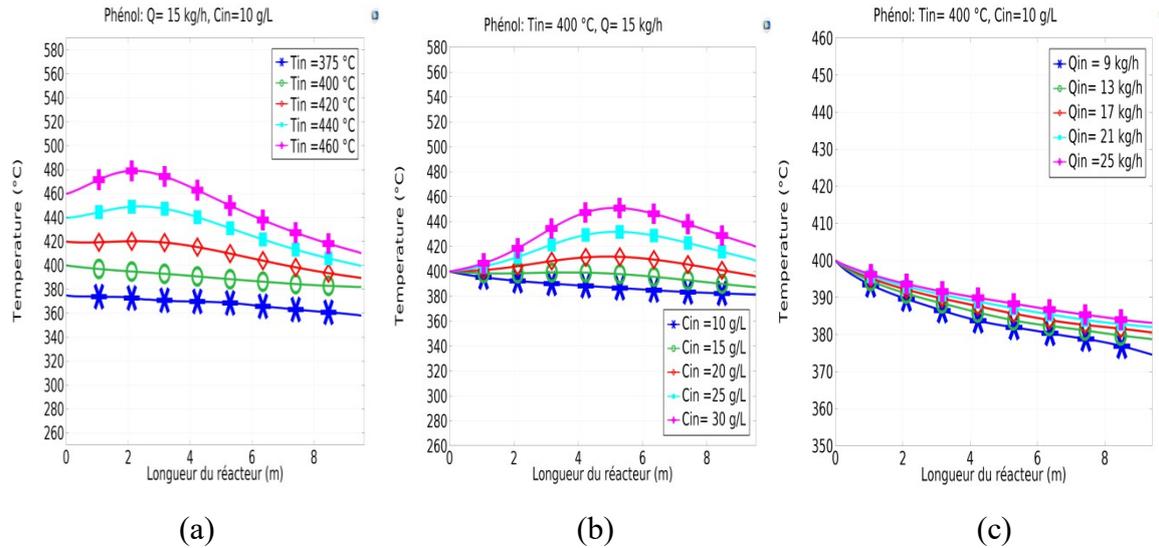


Figure 3. 28 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil de la température de Phénol.

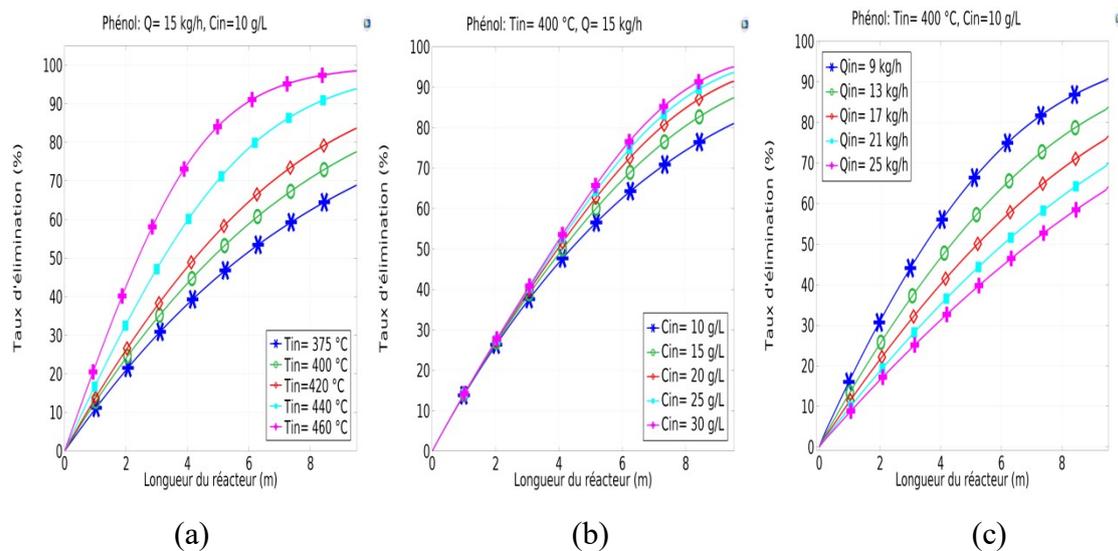


Figure 3. 29 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil du taux d'élimination du Phénol.

La température et la concentration en phénol à l'entrée ont un effet significatif sur la température du réacteur, l'augmentation de la température initiale et la concentration initiale augmentent la température du réacteur et le taux d'élimination, qui atteignent des températures plus de 480 °C et une élimination de 99% pour une température à l'entrée de 460 °C et une concentration de 10 g/L. Comme nous pouvons le voir sur la Figure (3.29.b), lorsque la concentration est de 30 g/L, le taux d'élimination augmente est atteint plus de 95 %, cela peut être justifié par le fait que la concentration élevée augmente la température à

l'intérieur du réacteur et donc la vitesse de réaction. Concernant le débit, avec l'augmentation du débit, la température à la sortie augmente, mais le taux d'élimination diminue. Les résultats montrent aussi, qu'il y a un risque d'augmentation rapide de la température au sein du réacteur si la température et la concentration à l'entrée sont élevées.

b) L'huile de coupe Biocut 35

Les Figures (3.30) et (3.31) montrent l'effet de la température initiale, de la concentration initiale en fonction de DCO et du débit d'effluent à l'entrée du réacteur sur le profil de la température (3. 30. a, b, c) et le taux d'élimination (3. 31. a, b, c).

La température à l'entrée varie entre 375 et 420°C, la concentration initiale de 19 à 50 gO₂/L et le débit de l'effluent de 9 à 25 kg/h.

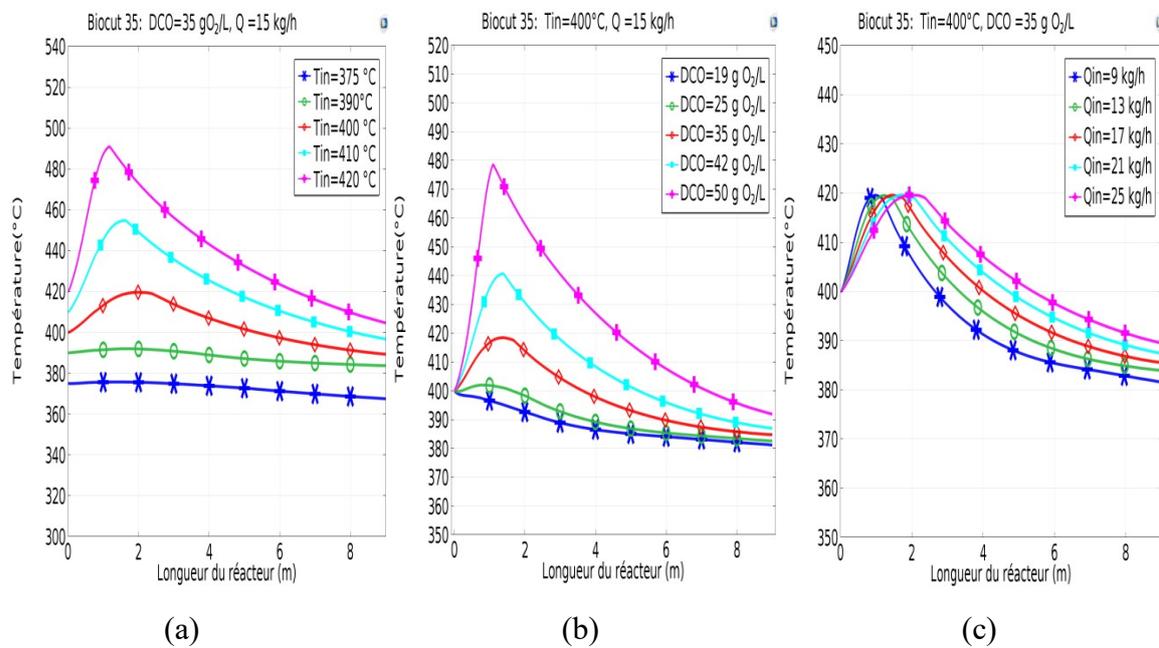


Figure 3. 30: Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil de la température de Biocut 35.

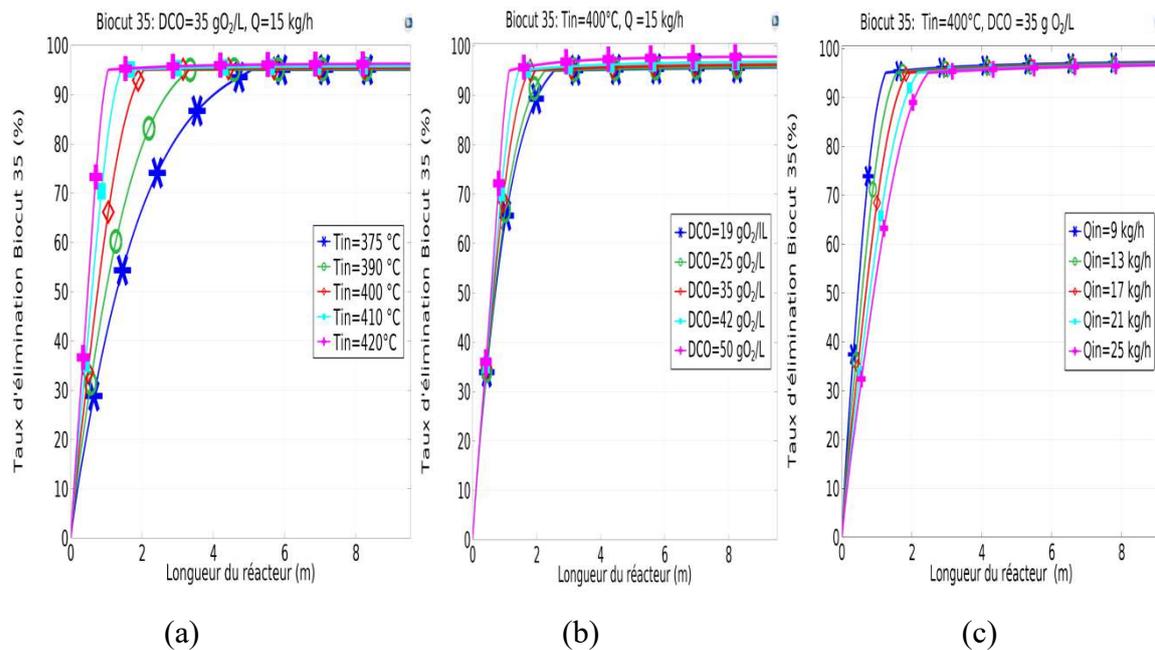


Figure 3. 31 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil du taux d'élimination du Biocut 35.

Comme on peut le voir sur les Figures (3.30.a et b), la température et la concentration de huile de coupe Biocut 35 à l'entrée ont un effet important sur le profil de température du réacteur et sur le déroulement de la réaction. L'augmentation de la température et de la concentration augmentent la température maximale, sauf que pour ce cas, cette température est atteinte plutôt au début du réacteur.

L'augmentation de la température d'entrée conduit à un démarrage plus rapide de la réaction, selon la Figure (3.30. a), l'oxydation avec une température d'entrée de 420 ° C est légèrement plus rapide que pour 410 et 400 ° C, et la température maximale atteinte est plus élevée, ce qui permet d'obtenir une efficacité d'élimination de la DCO dans une longueur de réacteur plus courte, c'est-à-dire avec un temps de séjour inférieur.

En ce qui concerne le débit d'effluent, comme le montre la Figure (3.30. c), son influence sur le profil de la température dans la plage étudiée est inférieure à l'influence de la température et de la concentration initiales; dès que le débit diminue, la température maximale peut être atteinte plus près de l'entrée du réacteur car le temps de séjour nécessaire pour achever l'ensemble des réactions d'oxydation, comme on peut l'observer sur la Figure (3.31. c), est plus faible; de plus la température de sortie diminue, car de façon nette, il y a moins de matière organique à oxyder et donc une moindre quantité de chaleur dégagée par les réactions d'oxydation.

Ces résultats relatifs aux profils de température sont en accord avec les résultats de simulation unidimensionnel réalisés par V. Vadillo et al [43] pour l'huile de coupe Biocut 35.

c) Le déchet d'huile d'olive

Nous avons aussi étudié l'effet de la température, la DCO et le débit à l'entrée sur les profils de la température et de la concentration de déchet d'huile d'olive le long du réacteur, les résultats sont présentés sur les Figures (3. 32) et (3. 33) suivantes.

La température à l'entrée varie toujours entre 375 et 420°C, la concentration initiale de 35 à 71 gO₂/L et le débit de l'effluent de 9 à 25 kg/h.

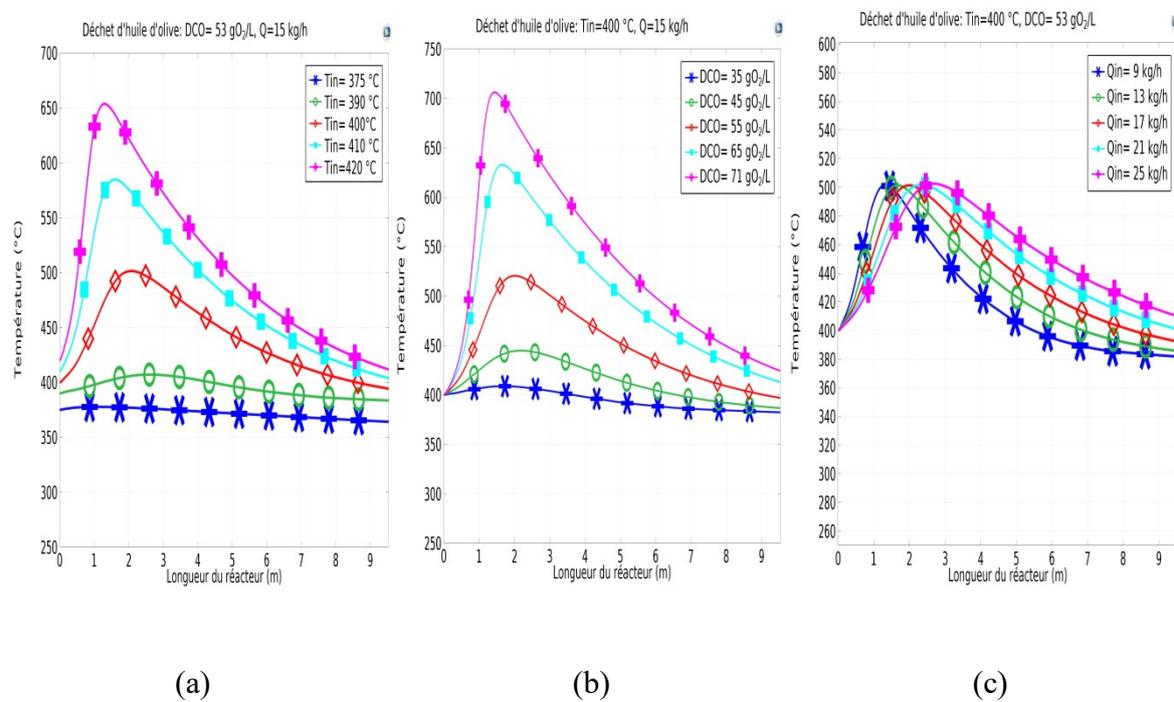


Figure 3. 32 : Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil de la température de déchet d'huile d'olive.

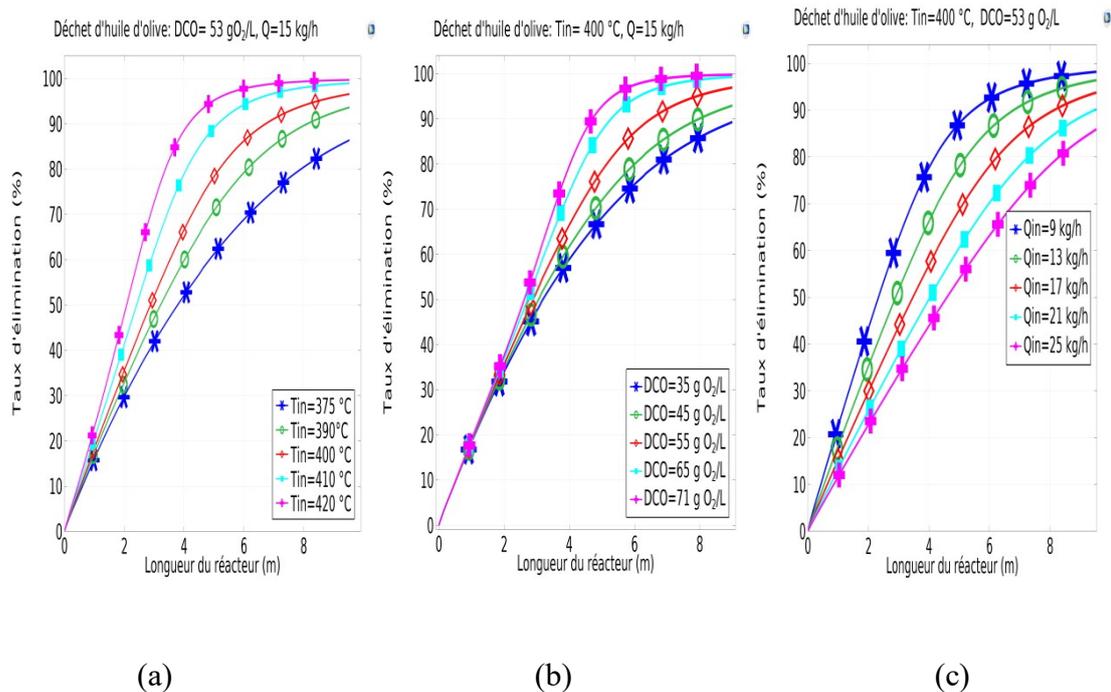


Figure 3. 33: Effet de la température initiale (a), de la concentration initiale (b) et le débit (c) sur le profil du taux d'élimination de déchet d'huile d'olive.

Comme dans le cas d'huile de coupe Biocut 35, la température et la concentration de déchet à l'entrée ont un effet important sur le profil de la température du réacteur et sur le déroulement de la réaction, spécialement la température maximale dans le réacteur. Dans le cas de déchet d'huile d'olive, pour une température à l'entrée de 400°C et une concentration de 71 gO₂/L, la température maximale dépasse 600 °C, ce qui dépasse les limites des conditions de sécurité pour le réacteur (entre 550 et 600°C) [18], [122]. Visiblement, d'après la Figure (3.32.a), dans ces mêmes conditions, la température à l'entrée ne doit pas dépasser 400°C pour des raisons de sécurité.

Concernant le débit d'effluent, comme le montre sur la Figure (3.32. c), son influence sur le profil de la température est inférieure par rapport à l'influence de la température et la concentration initiales; le même effet que dans le cas de l'huile de coupe Biocut 35.

La température et la concentration à l'entrée sont des paramètres sensibles qui permettent de contrôler le profil de la température évitant ainsi des points chauds dans le réacteur, donc, il faut éviter de travailler avec des températures et des concentrations élevées.

3.3. Etude paramétrique et la récupération d'énergie

Comme nous avons mentionné ci-dessus, la réaction d'oxydation supercritique est fortement exothermique, et la chaleur produite peut être récupérée pour préchauffer l'effluent à l'entrée jusqu'à une valeur de fonctionnement souhaitée. Cette récupération énergétique est en faveur de la commercialisation du procédé à eau supercritique qui tarde souvent à cause de la consommation énergétique du procédé [94], [123].

L'objectif de cette partie est de quantifier les effets, les interactions et d'obtenir une relation mathématique reliant les variables dépendantes et indépendantes de l'étude, pour le phénol, l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive. On note que la partie du phénol a été réalisée sur le programme 1D, avant le stage effectué à Cádiz durant lequel nous avons réalisé un essai sur le réacteur pilote et vu les modifications apportées à la conception du pilote depuis le travail expérimental de A. Foucaults et al. [18], sur le phénol.

En effet, la chaleur produite par la réaction est utilisée partiellement pour préchauffer l'effluent à l'entrée, donc ce que nous avons fait avant le stage, c'est le cas où l'effluent sortant du réacteur est introduit directement au refroidisseur pour sortir à une température de 303 K, alors que le cas réel réalisé avec les deux déchets réels, l'effluent sortant du réacteur est utilisé partiellement pour préchauffer l'alimentation et passe par la suite dans le refroidisseur pour sortir à une température de 313 K.

3.3. 1. Etude de la récupération d'énergie dans le cas du phénol

Le programme élaboré 1D, a été validé à l'aide des données expérimentales réalisé au niveau du pilot de SCWO de l'université de Cádiz, comme on a déjà mentionné, par A. Faucault et al [18], avec R^2 de 0.79 pour la température, et valeur proche pour la concentration à la sortie avec une déviation de 0.5%. Nous l'avons exploité pour effectuer d'autres conditions de fonctionnement afin d'étudier l'effet de la température, de la concentration et du débit d'effluent à l'entrée du réacteur sur la réaction d'oxydation supercritique du phénol en utilisant un plan d'expérience factoriel complet 2^3 ; remplaçant les expériences sur pilote, (difficiles à réaliser toutes expérimentalement avec des variations importantes sur chaque facteur), par des exécutions numériques du programme 1D selon la matrice DOE utilisée sous le logiciel Minitab.

Les trois facteurs indépendants considérés sont la température d'entrée (T_{in}), la concentration du phénol à l'entrée (C_{in}) et le débit d'alimentation (Q_{in}), avec deux niveaux pour chaque facteur correspondant au minimum (-1 en valeur codée) et au maximum (+1

en valeur codée) comme présenté dans le Tableau (3.1). Les réponses factorielles du DOE sont la chaleur produite (Q_R) et l'efficacité du traitement exprimée par le taux d'élimination (Y). Dans toutes les exécutions numériques, la pression est de 25 MPa, le débit d'air est de 3.6 kg/h, les propriétés du milieu réactionnel sont supposées celles de l'eau pure et calculées à partir de la formulation de l'AIPWS.

L'intervalle de la température est choisi pour assurer un milieu réactionnel supercritique, pour le débit et la concentration nous avons choisi des valeurs moyennes.

Tableau 3. 1 : Variables codées et réelles utilisées dans le plan factoriel complet « phénol ».

Variable	-1	+1
Température initiale (K)	673	873
Concentration initiale (g/L)	5	15
Le débit de l'effluent (kg/h)	10	30

Les flux froid et chaud du procédé peuvent être schématisés sur la Figure (3. 34) suivante :

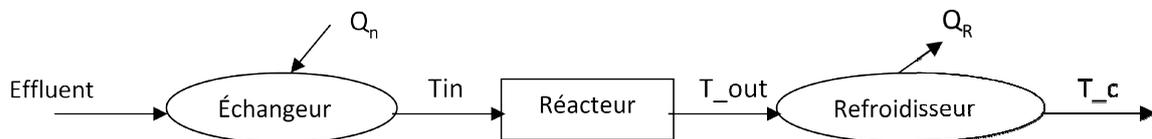


Figure 3. 34 : Schéma bloc du procédé SCWO avec échangeurs de chaleur.

La chaleur requise pour refroidir le flux de sortie et qui peut d'être réutilisée pour préchauffer le flux d'entrée, est calculée selon l'expression suivante :

$$Q_R = m C_p (T_{out} - T_c) \quad (3. 3)$$

Q_R représente la chaleur requise pour refroidir le flux à la sortie du réacteur, où la chaleur à récupérer en (J), m est la masse d'effluent en (kg), C_p est la chaleur spécifique en (J/kg·K),

T_{out} et T_c : les températures à la sortie du réacteur et à la sortie du refroidisseur respectivement en K. Nous avons considéré que la température à la sortie du refroidisseur est égale à 303 K.

Le taux d'élimination est calculé comme suit :

$$Y = (C_{in} - C_f) / C_{in} \quad (3.4)$$

Avec Y représente le taux d'élimination du phénol en (%), C_{in} et C_f les concentrations initiales et finales du phénol (g/L).

Les exécutions sont réalisées toujours dans le modèle unidimensionnel développé sous le logiciel Mathcad dans le cas d'un réacteur totalement adiabatique, les résultats sont présentés sur le Tableau (3. 2) suivant :

Tableau 3. 2 : Matrice de conception factorielle complète et réponses pour le phénol.

Exécutions	T_{in} (K)	C_{in} (g/L)	Débit (kg/h)	T_{out} (K)	Y (%)	Q_R (J)
	A	B	C		Y	Q
1	673	5	10	679.75	53.2	$3.019 \cdot 10^4$
2	873	5	10	923.49	99.999	$7.092 \cdot 10^4$
3	673	15	10	698.78	53.7	$3.205 \cdot 10^4$
4	873	15	10	$1.03 \cdot 10^3$	99.999	$2.569 \cdot 10^5$
5	673	5	30	676.62	30.3	$2.98 \cdot 10^4$
6	873	5	30	921.63	96.64	$7.019 \cdot 10^4$
7	673	15	30	685.39	30.3	$3.073 \cdot 10^4$
8	873	15	30	$1.03 \cdot 10^3$	99.4	$2.569 \cdot 10^5$

❖ Analyse de la chaleur à récupérer et le taux d'élimination du phénol

D'après les résultats du Tableau (3. 2), deux expériences permettent d'atteindre un taux d'élimination presque de 100%, à savoir l'expérience 2 et l'expérience 4, avec une température à l'entrée maximale et un débit minimal, concernant la chaleur à récupérer, elle est maximale pour la température et la concentration initiale les plus élevées.

Les corrélations mathématiques de premier ordre reliant les réponses étudiées aux facteurs ont été obtenues comme suit :

$$Y=70.4423+28.5672 A+0.4075 B-6.2822 C+0.2825 A B+5.2928 A C+ 0.2825 B C \quad (3. 5)$$

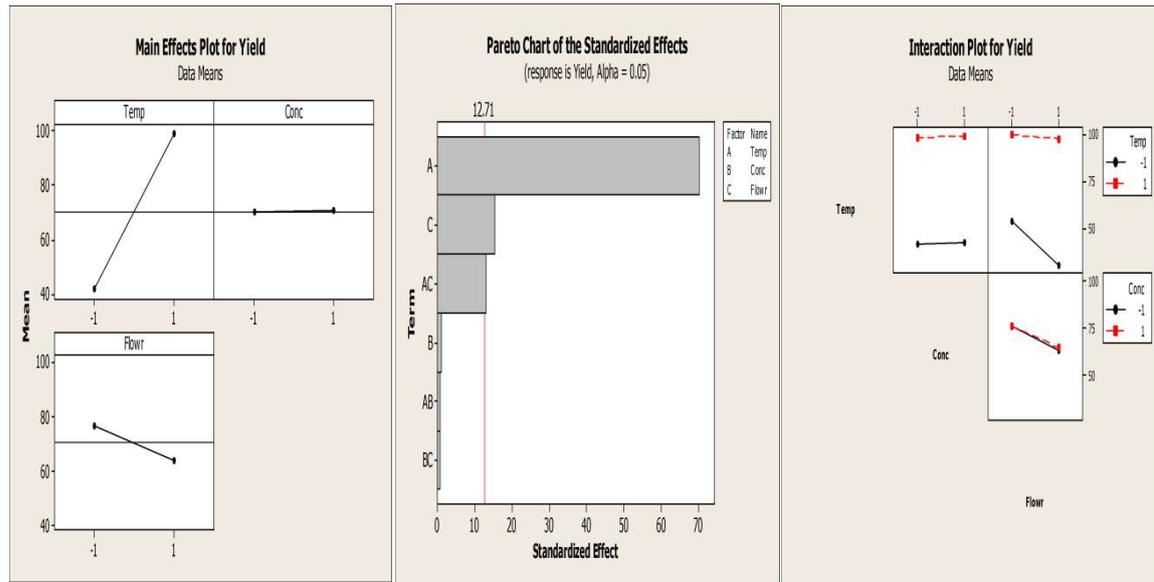
$$Q=97210.0+66517.5 A+46935.0 B-305.0 C+46237.5 A B+122.5 A C-25.0 B C \quad (3. 6)$$

Où A, B et C représentent les principaux facteurs cités ci-dessus et AB, AC et BC leurs interactions bidirectionnelles. Les coefficients de détermination correspondants étaient de 0,999, 0,994 pour le taux d'élimination du phénol et la quantité de la chaleur à récupérer respectivement. Les modèles obtenus sont donc validés et peuvent être utilisés pour prédire le rendement de l'élimination et la chaleur à récupérer pour des facteurs à l'intérieur du domaine de l'étude.

a) Analyse du taux d'élimination du phénol

La Figure (3. 35) présente les principaux graphiques des effets et des interactions ainsi que le graphique de Pareto pour la réponse : taux d'élimination du phénol. Dans ce cas, la température d'entrée a eu l'effet le plus important, la concentration initiale n'a pratiquement aucun effet et le débit a un léger effet négatif sur le taux d'élimination du phénol. Pour les interactions, les Figures (3. 35.b) et (3. 35.c) montrent que la seule interaction significative est: température-débit, les autres n'ont aucun effet sur l'efficacité d'élimination du phénol. Les facteurs principaux A et C (température et débit) sont les plus significatifs ainsi que leur interaction.

Ce résultat graphique est confirmé par les valeurs des p-values et du test de Student du tableau ANOVA (Tableau 3.3).



(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d'interaction des facteurs

Figure 3. 35 : Graphiques du DOE pour le taux d'élimination du phénol.

L'analyse de variance (ANOVA) de ce modèle est présentée dans le Tableau (3. 3) suivant :

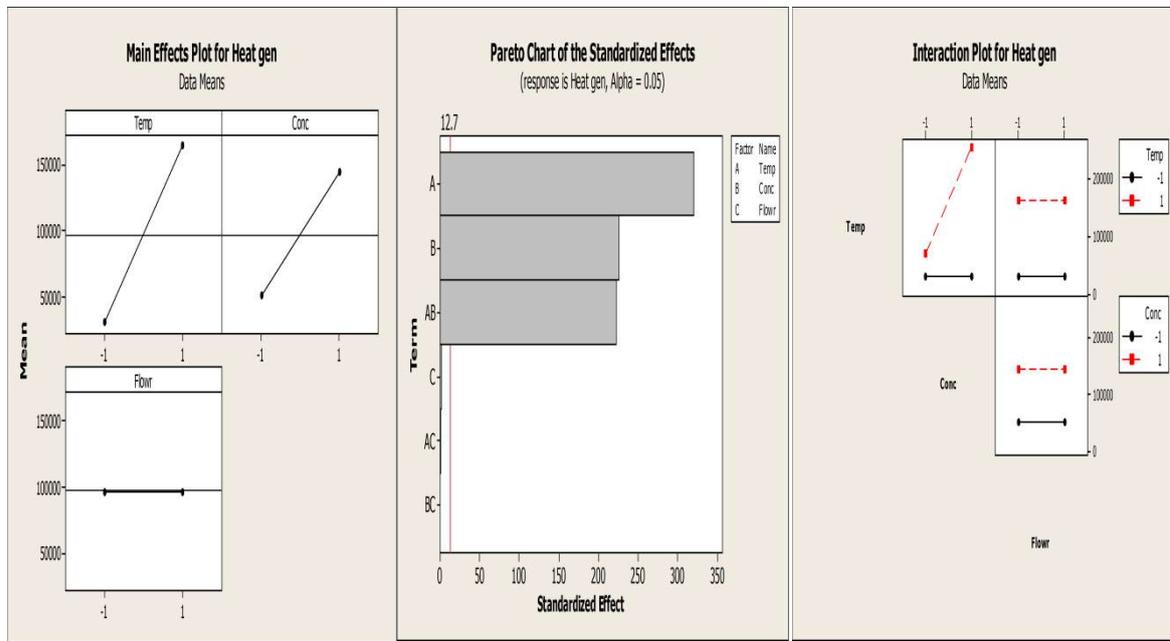
Tableau 3. 3: Analyse de la variance pour le taux d'élimination du phénol.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		70.4423	0.4075	172.86	0.004
A	57.134	28.5672	0.4075	70.10	0.009
B	0.815	0.4075	0.4075	1.00	0.5000
C	-12.564	-6.2822	0.4075	-15.42	0.041
A*B	0.565	0.2825	0.4075	0.69	0.614
A*C	10.586	5.2928	0.4075	12.99	0.049
B*C	0.565	0.2825	0.4075	0.69	0.614

b) Analyse de la chaleur à récupérer

La Figure (3. 36) présente les principaux graphiques des effets et des interactions ainsi que le graphique de Pareto pour la réponse chaleur à récupérer. Dans ce cas et suivant le graphe Pareto sur la Figure (3. 36.b), la température initiale a un grand effet positif sur la quantité de la chaleur à récupérer, et la concentration initiale est également un facteur significatif, par contre le débit a un effet négligeable. Pour les interactions, les Figures (3. 36.b) et (3. 36.c) montrent que sur la récupération de chaleur, la seule interaction significative est la température-concentration à l'entrée du réacteur. D'après l'analyse ANOVA présentée sur

le Tableau (3.4), l'effet des facteurs significatifs est beaucoup plus marqué pour la chaleur à récupérer que pour le taux d'élimination, les facteurs température, concentration initiale et leur interaction ont les valeurs du T-Student de 320.57, 226.19 et 222.83 respectivement. L'effet de l'interaction dans ce cas est très important.



(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d'interaction des facteurs

Figure 3. 36 : Graphiques du DOE pour la quantité de chaleur à récupérer du phénol.

L'analyse de variance (ANOVA) de ce modèle est présentée dans le tableau (3. 4) suivant :

Tableau 3. 4: Analyse de la variance pour la chaleur à récupérer du phénol.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		97210.0	207.5	468.48	0.001
A	133035.0	66517.5	207.5	320.57	0.002
B	93870.0	46935.0	207.5	226.19	0.003
C	-610.0	-305.0	207.5	-1.47	0.380
A*B	92475.0	46237.5	207.5	222.83	0.003
A*C	245.0	122.5	207.5	0.59	0.660
B*C	-50.0	-25.0	207.5	-0.12	0.924

L'importance de l'application d'un plan des expériences dans cette partie du travail est d'étudier l'effet des facteurs cités ci-dessus, et aussi de trouver un optimum. Comme présenté ci-dessus, les trois facteurs étudiés n'ont pas eu la même influence sur les deux réponses: taux d'élimination, et la quantité de la chaleur à récupérer. Pour cela, nous utilisons l'Optimizer de Minitab pour trouver les conditions optimales afin de maximiser les deux réponses au même temps. Les résultats de cette étape sont présentés sur les Figures (3.37.a) et (3.37.b):

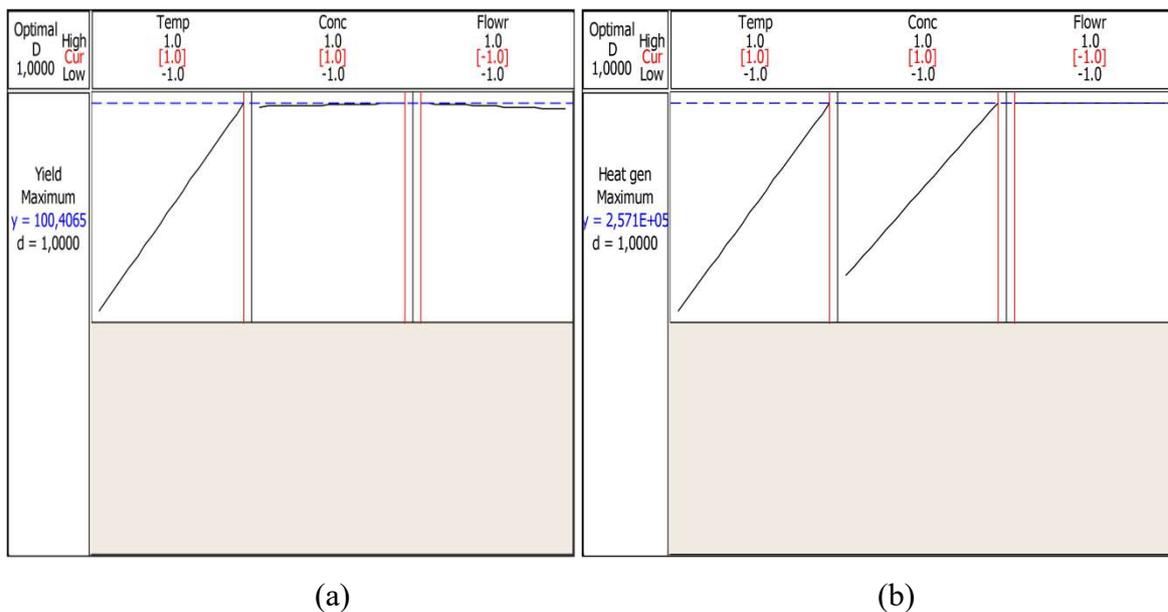


Figure 3.37 : Optima codés pour maximiser l'efficacité d'élimination (a) et la quantité de la chaleur à récupérer (b).

À partir de cette étude d'optimisation, nous devons opérer à un maximum de température initiale, maximum de concentration initiale et un débit minimum pour atteindre un taux max d'élimination du phénol de 100% et $2,571 \cdot 10^5$ J de chaleur à récupérer du flux de sortie.

Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié dans le journal International: « Hydrogen Energy » sous le titre « Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water » [29].

3.3. 1. Etude de la récupération d'énergie pour les déchets réels

Dans cette partie, nous avons exploité le programme 2D élaboré sous le logiciel COMSOL Multiphysics pour étudier l'effet des conditions opératoires, température,

concentration et débit de l'effluent à l'entrée du réacteur sur le taux d'élimination et la récupération énergétique. Cette partie du travail a été réalisée après le stage à l'université de Cádiz et vu les résultats obtenus avec les simulations 2D et le travail réalisé sur la récupération d'énergie à partir de la SCWO du phénol, il a été décidé d'appliquer cette étude au cas des déchets réels et d'inclure la température maximale à l'intérieur du réacteur comme troisième réponse du plan de par l'importance de la sécurité dans ce type de réacteur. Pour cette étude nous avons donc considéré le réacteur actuel après les modifications apportées, où l'effluent sortant du réacteur est utilisé pour préchauffer partiellement l'alimentation en utilisant un échangeur de chaleur dont la température à sa sortie est de 200°C, après ce courant est introduit dans le refroidisseur pour sortir à une température de 40 °C, comme montré sur la Figure (3. 38) suivante.

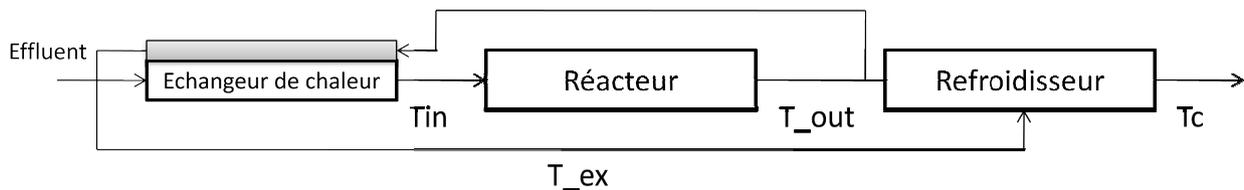


Figure 3. 38 : Schéma bloc du procédé SCWO avec échangeurs de chaleur et recyclage d'une partie de l'effluent.

La chaleur requise qui peut être réutilisée pour préchauffer le flux d'entrée à partir de flux de sortie du réacteur est calculée selon l'expression suivante :

$$Q_{rec_polluant} = m \cdot C_p (T_{out} - T_{ex}) \quad (3. 7)$$

$Q_{rec_polluant}$: représente la chaleur récupérée du polluant en (J), m est la masse d'effluent en (kg), C_p est la chaleur spécifique en (J/kg·K), T_{out} et T_{ex} : les températures à la sortie du réacteur et à la sortie de l'échangeur respectivement en K.

Donc, un plan factoriel complet 2^3 a été utilisé en remplaçant toujours les expériences sur pilote par des exécutions numériques du programme selon la matrice DOE utilisée.

Dans toutes les exécutions, la pression est de 25 MPa, le débit d'air est de 4 kg/h, et le coefficient du transfert de chaleur égal à ceux calculés à partir de l'équation (2. 20) avec la nouvelle corrélation.

L'objectif de cette partie était de quantifier les effets, les interactions et d'obtenir des corrélations entre les variables dépendantes et indépendantes de l'étude, et cela dans le cas réel et avec les deux déchets réels, l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive. L'analyse des données du plan factoriel a été réalisée à l'aide du logiciel Minitab 16.

A. Huile de coupe Biocut 35

Pour l'huile de coupe Biocut 35, les trois facteurs indépendants considérés, comme nous avons mentionné, sont la température d'entrée, la concentration d'entrée exprimé en DCO et le débit d'effluent, avec deux niveaux pour chaque facteur correspondant au minimum (-1 en valeur codée) et au maximum (+1 en valeur codée).

Les réponses du DOE étaient le taux d'élimination, la température maximale à l'intérieur du réacteur et la chaleur récupérée.

La limite de température de sécurité du réacteur étant fixée entre 550 ° C et 600 ° C [94], [123]. A partir des résultats présentés sur la Figure (3. 30), la température peut atteindre des valeurs non autorisées à l'intérieur du réacteur, pour cette raison, nous avons décidé d'exploiter les résultats du plan d'expérience pour délimiter une «zone d'opérations de sécurité».

Le Tableau (3. 5) présente les valeurs codées et réels pour chaque facteur. Les valeurs de la concentration sont estimées à partir des valeurs minimale et maximale déjà réalisées sur ce pilote.

Tableau 3. 5: Variables codées et réelles utilisées dans le plan factoriel complet « Biocut 35 ».

Variable	-1	+1
Température initiale (°C)	375	420
Concentration initiale DCO (g O ₂ /L)	19	50
Le débit de l'effluent (kg/h)	9	25

La matrice du plan factoriel complet utilisée et les réponses pour les huit expériences correspondantes au DOE 2³ est présentée sur le Tableau (3. 6). Par conséquent, 8 exécutions numériques du programme développé 2D en fonction des conditions de fonctionnement de la matrice DOE nous donnent la température à la sortie (T_{out}), le taux d'élimination (Y_{DCO}), la température maximale (T_{max}) et la chaleur récupérée (Q_{rec_Bio}) dans le procédé comme suit :

Tableau 3. 6 : Matrice du plan factoriel complet et réponses « Biocut 35 ».

Exécutions	T _{in} (°C)	DCO (gO ₂ /L)	Débit (kg/h)	(T _{out}) (°C)	(Y _{DCO}) (%)	(T _{max}) (°C)	(Q _{rec_Bio}) (J)
1	375	19	9	349.56	95.1	375	1.308·10 ⁴
2	420	19	9	378.34	95.5	421	1.614·10 ⁴
3	375	50	9	359	95.16	378.45	1.405·10 ⁴
4	420	50	9	400	97.86	558	1.869·10 ⁴
5	375	19	25	359.82	95.0	375	1.414·10 ⁴
6	420	19	25	385.19	95.31	421	1.692·10 ⁴
7	375	50	25	368.28	95.08	377.5	1.504·10 ⁴
8	420	50	25	419	97.74	551	2.048·10 ⁴

❖ **Analyse du taux d'élimination de DCO, température maximale, la chaleur récupérée**

D'après les résultats du plan factoriel, deux expériences ont conduit au dépassement de la température limite à l'intérieur du réacteur : les expériences 4 et 8 pour lesquelles la température et la DCO à l'entrée sont maximales, ce sont aussi les deux réponses qui permettent d'avoir le maximum de la chaleur récupérée. Concernant le taux d'élimination, la variation d'une expérience à l'autre n'est pas assez importante, aussi les deux expériences 4 et 8 présentent le taux le plus élevé.

Les corrélations mathématiques de premier ordre reliant les réponses étudiées aux facteurs ont été obtenues comme:

$$Y_{DCO} = 95.8438 + 0.7588 T + 0.6162 DCO - 0.0612 Q + 0.5812 T DCO - 0.0163 T Q + 0.0112 DCO Q \quad (3. 8)$$

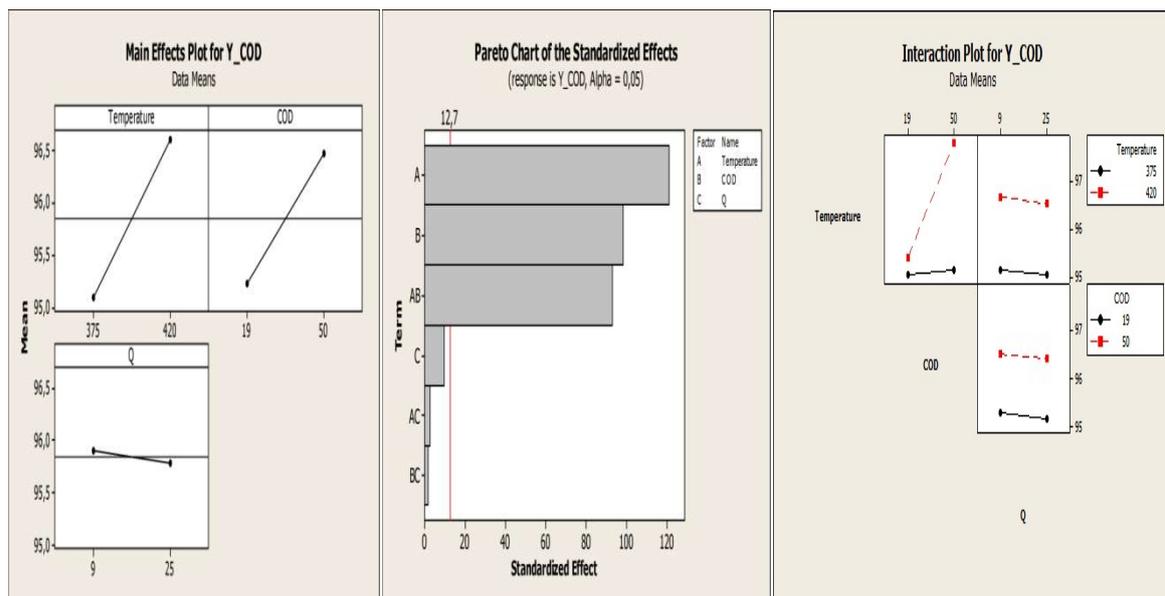
$$T_{max} = 432.119 + 55.631 T + 34.119 COD - 0.994 Q + 32.631 T COD - 0.756 T Q - 0.994 COD Q \quad (3. 9)$$

$$Q_{rec_Bio} = 16067.5 + 1990 T + 997.5 DCO + 577.5 Q + 530 T DCO + 65 T Q + 117.5 DCO Q \quad (3. 10)$$

Les coefficients de détermination correspondants étaient de 0,999, 0,993 et 0,996 pour le taux d'élimination, la température maximale et la chaleur récupérée respectivement.

a) Taux d'élimination de la DCO

La Figure (3. 39) présente les principaux graphes des effets et des interactions ainsi que le Pareto pour la réponse taux d'élimination en DCO. Pour cette réponse, la température a également eu l'effet le plus important et a eu un effet positif, suivi par DCO initiale. En revanche, le débit n'a aucun effet sur la dégradation des polluants. Dans ce cas, une interaction a montré un effet significatif: l'interaction entre la température et la DCO et c'était la seule interaction significative. Le diagramme de Pareto des effets standardisés, présentés dans la Figure (3. 39.b), montre le classement de tous les facteurs principaux et leurs interactions d'ordre deux. Comme confirmé par l'analyse de la variance présentée sur le Tableau (3. 7), la température, la DCO et l'interaction des deux facteurs sont les facteurs les plus significatifs avec p-valeur $<0,05$. De plus, à partir des valeurs de t-Student, la température et la concentration ont les effets les plus importants. Par conséquent, pour une dégradation efficace des polluants, ce qui correspond à un taux maximal d'élimination de la DCO, la température d'entrée doit être élevée.



(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d'interaction des facteurs

Figure 3. 39: Réponse taux d'élimination en DCO « Biocut 35 ».

Tableau 3. 7: Analyse de la variance pour taux d'élimination du « Biocut 35 ».

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		95.8438	0.006250	15335.00	0.000
T	1.5175	0.7588	0.006250	121.40	0.005
DCO	1.2325	0.6162	0.006250	98.60	0.006
Q	- 0.1225	- 0.0612	0.006250	- 9.8	0.065
T*DCO	1.1628	0.5812	0.006250	93.00	0.007
T*Q	- 0.0325	- 0.0163	0.006250	- 2.60	0.234
DCO*Q	0.0225	0.0112	0.006250	1.80	0.323

b) Température maximale

La Figure (3. 40) présente les principaux effets, les graphes d'interactions et le diagramme de Pareto pour la réponse température maximale dans le réacteur. La température s'est avérée être l'effet positif le plus important, suivi par la DCO, par contre, le débit d'effluent n'a presque aucun effet. L'interaction température-DCO est la seule interaction significative. Comme confirmé par graphique de Pareto Figure (3. 40. b) et l'analyse de la variance présentée sur le Tableau (3. 8), la température, la concentration et leur interaction sont significatives avec une valeur de $p < 0,05$. Cependant, le débit d'effluent et ses interactions n'ont pas d'effet significatif avec une valeur de $p > 0,05$.

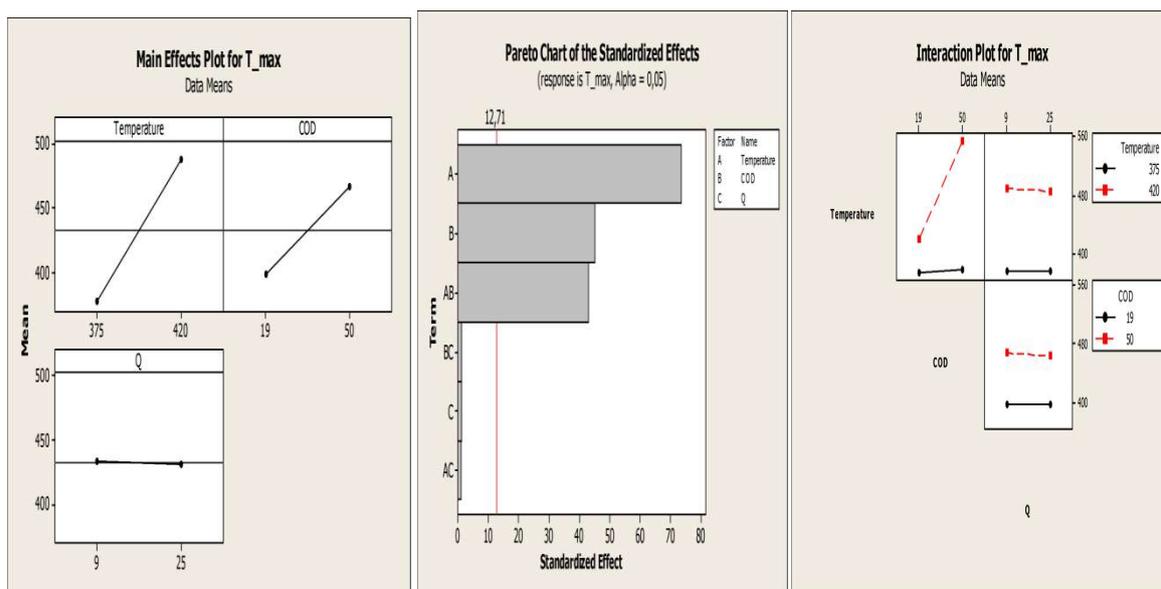
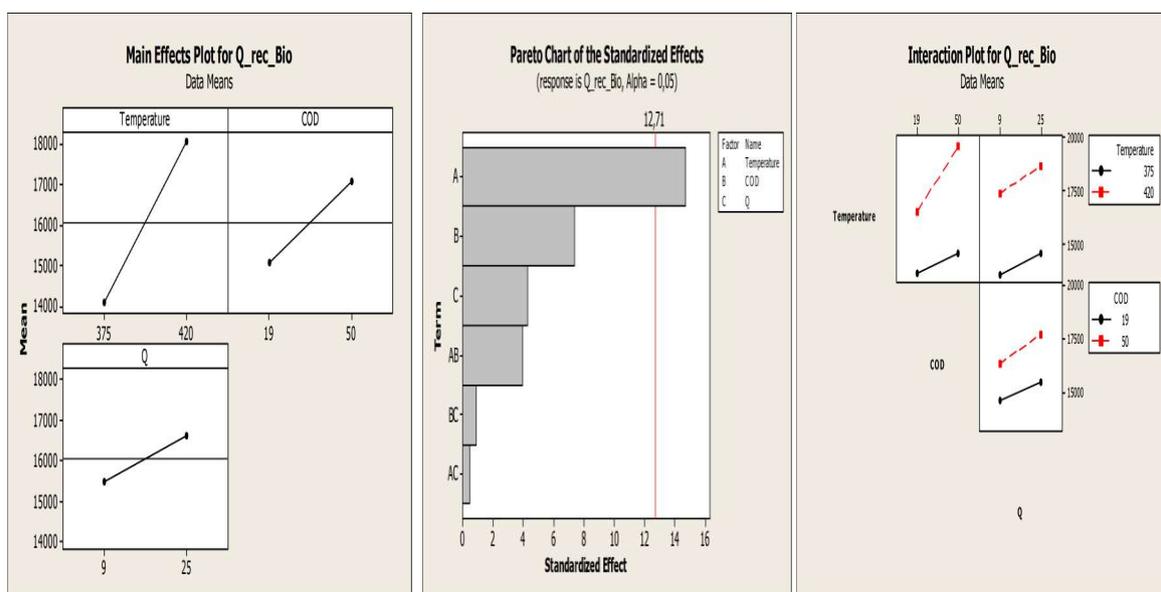
**(a)** Effets des facteurs principaux **(b)** Graphique des effets standardisés de Pareto **(c)** Effets d'interaction des facteurs**Figure 3. 40:** Réponse la température maximale dans le réacteur « Biocut 35 ».

Tableau 3. 8: Analyse de la variance pour la température maximale « Biocut 35 ».

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p
Constant		432.119	0.7563	571.40	0.001
T	111.262	55.631	0.7563	73.56	0.009
DCO	68.238	34.119	0.7563	45.12	0.014
Q	-1.988	-0.994	0.7563	-1.31	0.414
T*DCO	65.263	32.631	0.7563	43.15	0.015
T*Q	-1.512	-0.756	0.7563	-1.00	0.500
DCO*Q	-1.988	-0.994	0.7563	-1.31	0.414

c) La Chaleur récupérée

La Figure (3. 41) présente les principaux graphes des effets et des interactions ainsi que le graphe de Pareto pour la réponse chaleur récupérée. Pour cette réponse, et comme montré sur le diagramme de Pareto de la Figure (3. 41.b), la température est également l'effet le plus important avec un effet positif, suivi de la DCO initiale et le débit, et comme confirmé par l'analyse de la variance présentée sur le Tableau (3. 9), la température est le seul facteur significatif avec $p < 0,05$, les interactions à deux niveaux ne sont pas significatifs avec une valeur de $p > 0,05$.



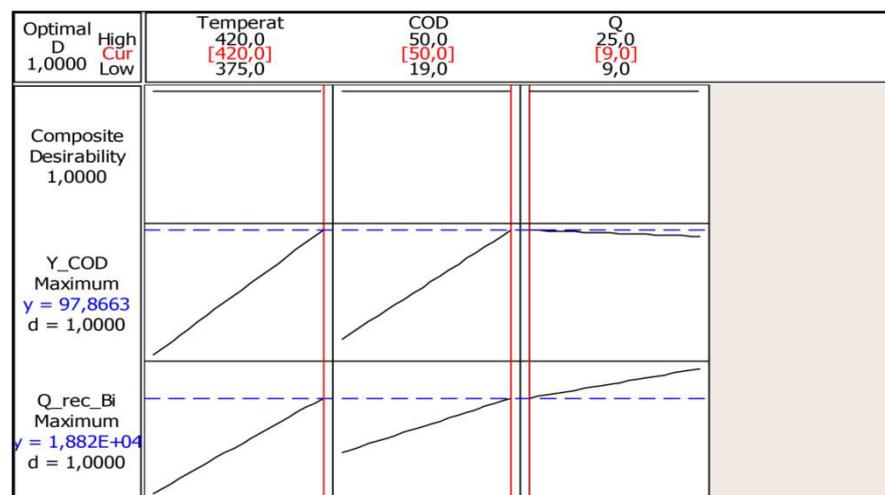
(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d'interaction des facteurs

Figure 3. 41 : Réponse chaleur récupérée « Biocut 35 ».

Tableau 3. 9: Analyse de la variance pour la chaleur récupérée « Biocut 35 ».

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p
Constant		16067.5	135.0	119.02	0.005
T	3980	1990	135.0	14.74	0.043
DCO	1995	997.5	135.0	7.39	0.086
Q	1155	577.5	135.0	4.28	0.146
T*DCO	1060	530	135.0	3.93	0.159
T*Q	130	65	135.0	0.48	0.714
DCO*Q	235	117.5	0.7563	0.87	0.544

Dans ce qui suit, nous utilisons le logiciel Minitab pour trouver les conditions optimales afin de maximiser les deux réponses étudiées : le taux d'élimination et la chaleur récupérée dans le réacteur, au même temps. Les résultats de cette étape sont présentés sur la Figure (3.42) ci-dessous:

**Figure 3. 42 :** Optima pour maximiser l'efficacité d'élimination et la quantité de la chaleur récupérée.

À partir de cette étude d'optimisation, nous devons opérer à un maximum de température initiale, maximum de concentration initiale et un débit minimum pour atteindre un taux max d'élimination de l'huile de coupe Biocut 35 de 97.87% et $1,882 \cdot 10^4$ J de chaleur récupérer du flux de sortie.

B. Déchet d'huile d'olive

Les facteurs considérés dans le cas de l'huile de coupe Biocut 35 sont considérés pour le déchet d'huile d'olive : la température d'entrée, la concentration DCO d'entrée et le débit d'effluent avec deux niveaux pour chaque facteur correspondant au minimum (-1 en valeur codée) et au maximum (+1 en valeur codée). Les réponses du DOE sont le taux d'élimination, la température maximale dans le réacteur et la chaleur récupérée. Le Tableau (3. 10) présente les valeurs codées et réels pour chaque facteur. Les valeurs de la concentration sont estimées à partir de l'intervalle de la concentration de déchet d'huile d'olive, qui est généralement entre 35 et 71 gO₂/L d'après S. Chkoundali et al [73].

Tableau 3. 10: Variables codées et réelles utilisées dans le plan factoriel complet « déchet d'huile d'olive ».

Variable	-1	+1
Température initiale (°C)	375	420
Concentration initiale DCO (g O ₂ /L)	35	71
Le débit de l'effluent (kg/h)	9	25

La matrice du plan factoriel complet utilisée et les réponses pour les huit expériences correspondantes au DOE 2³ sont présentées sur le Tableau (3. 11). Par conséquent, 8 exécutions numériques du programme développé 2D en fonction des conditions de fonctionnement de la matrice DOE nous donnent le taux d'élimination, la température maximale, et la chaleur récupérée dans le procédé.

Tableau 3. 11: Matrice du plan factoriel complet et réponses « Déchet d'huile d'olive ».

Exécutio ns	T _{in} (°C)	DCO (gO ₂ /L)	Débit (kg/h)	T _{out} (°C)	Y _{DCO} (%)	T _{max} (°C)	(Q _{rec_DHO}) (J)
1	375	35	9	351.56	96.7	375.19	1.328·10 ⁴
2	420	35	9	381.84	98.32	459.21	1.654·10 ⁴
3	375	71	9	361.31	96.87	379.79	1.429·10 ⁴
4	420	71	9	395.15	99	856.9	1.81·10 ⁴
5	375	35	25	363.1	85	375.25	1.448·10 ⁴
6	420	35	25	387.67	97.5	458.94	1.721·10 ⁴
7	375	71	25	371.44	92.5	379.66	1.538·10 ⁴
8	420	71	25	511.05	99	850.69	4.202·10 ⁴

D'après les résultats du plan factoriel présentés sur le Tableau (3. 11), dans ce cas aussi, les deux expériences 4 et 8 ont conduit au dépassement important de la température limite à l'intérieur du réacteur, pour lesquelles la température et la DCO à l'entrée sont maximales, ce sont aussi les deux réponses qui permettent d'avoir le maximum de la chaleur à récupérer et le taux d'élimination le plus élevé.

Les corrélations mathématiques du premier ordre reliant les réponses étudiées aux facteurs ont été obtenues comme montrées sur les équations suivantes :

$$Y_{DCO}=95.611+2.844 T+1.231 DCO-2.111 Q-0.686 T DCO +1.906 T Q+ 1.019 DCO Q \quad (3. 11)$$

$$T_{max}=516.954+139.481 T+99.806 DCO-0.819 Q+97.554 T DCO-0.801 T Q-0.766 DCO Q \quad (3. 12)$$

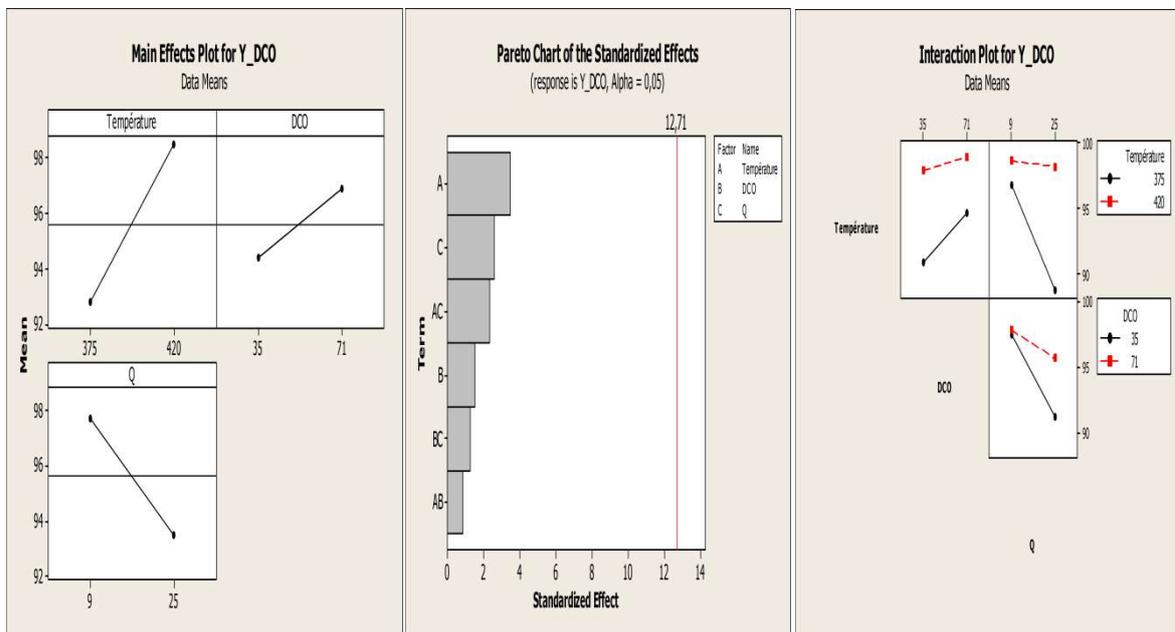
$$Q_{rec_DHO}=18913+4555 T+3535 DCO+3360 Q+3058 T DCO+2787 T Q+ 2892 DCO Q \quad (3. 13)$$

Les coefficients de détermination correspondants sont de 0,966, 0,999 et 0,891 pour le taux d'élimination, la température maximale et la chaleur récupérée respectivement.

a) Le taux d'élimination

La Figure (3. 43) présente les principaux graphes des effets et des interactions ainsi que le graphe de Pareto pour la réponse taux d'élimination dans le cas de déchet d'huile d'olive. La température initiale a l'effet positif le plus important; suivi du débit d'effluent qui a un effet négatif et enfin la DCO initiale. Selon le diagramme de Pareto de la Figure

(3. 43. b) et l'analyse de variance présentée sur le Tableau (3.12), tous les facteurs et leurs interactions à deux niveaux ne sont pas significatifs avec une valeur de $p > 0,05$.



(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d'interaction des facteurs

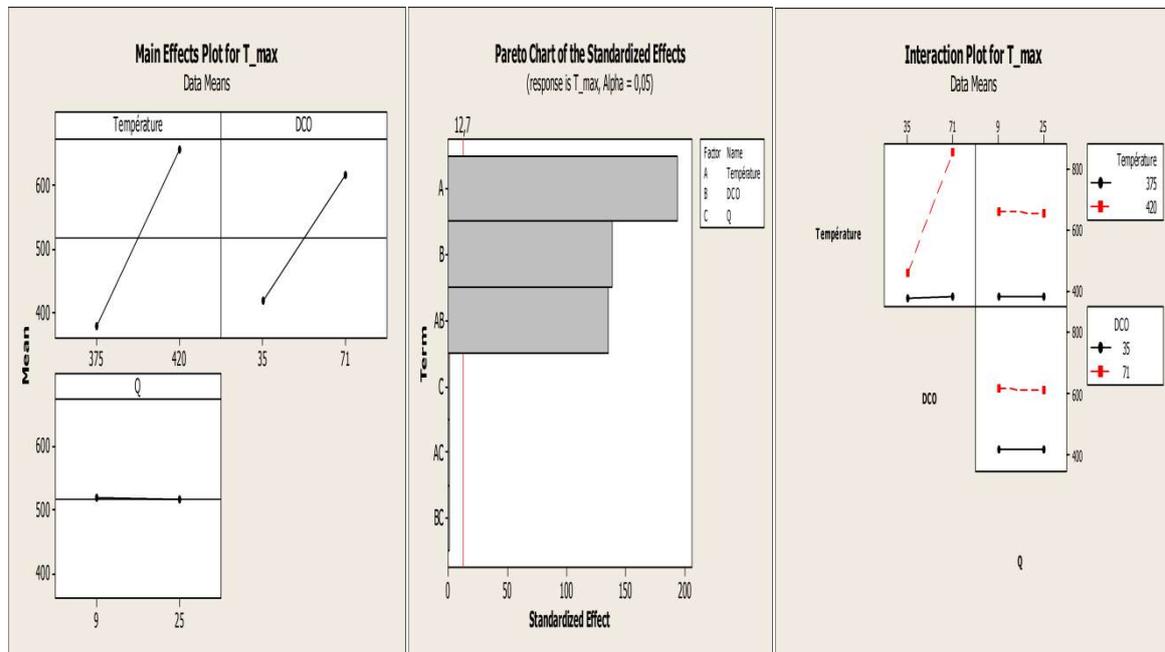
Figure 3. 43 : Réponse taux d'élimination « déchet d'huile d'olive».

Tableau 3. 12: Analyse de la variance pour le taux d'élimination « déchet d'huile d'olive».

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		95.611	0.8138	117.49	0.005
Température	5.687	2.844	0.8138	3.49	0.177
DCO	2.463	1.231	0.8138	1.51	0.372
Q	-4.222	-2.111	0.8138	-2.59	0.234
Température*DCO	-1.372	-0.686	0.8138	-0.84	0.554
Température*Q	3.813	1.906	0.8138	2.34	0.257
DCO*Q	2.037	1.019	0.8138	1.25	0.429

b) La température maximale

Sur la Figure (3. 44), les principaux effets, les graphes d'interactions et le diagramme de Pareto pour la réponse température maximale sont présentés dans le cas de déchet d'huile d'olive. La température présente l'effet positif le plus important, suivi par la concentration, et le débit n'a aucun effet sur la température maximale. Dans ce cas et suivant le graphique Pareto et l'analyse de la variance présentée sur le Tableau (3. 13), la température, la concentration et leur interaction sont significatives avec une valeur de $p < 0,05$, cependant, le débit d'effluent et leurs interactions ne sont pas significatifs avec une valeur de $p > 0,05$ et l'interaction température-DCO est la seule interaction significative. Donc pour une question de sécurité du réacteur il faut éviter de travailler avec un maximum de température et de DCO à l'entrée.



(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d'interaction des facteurs

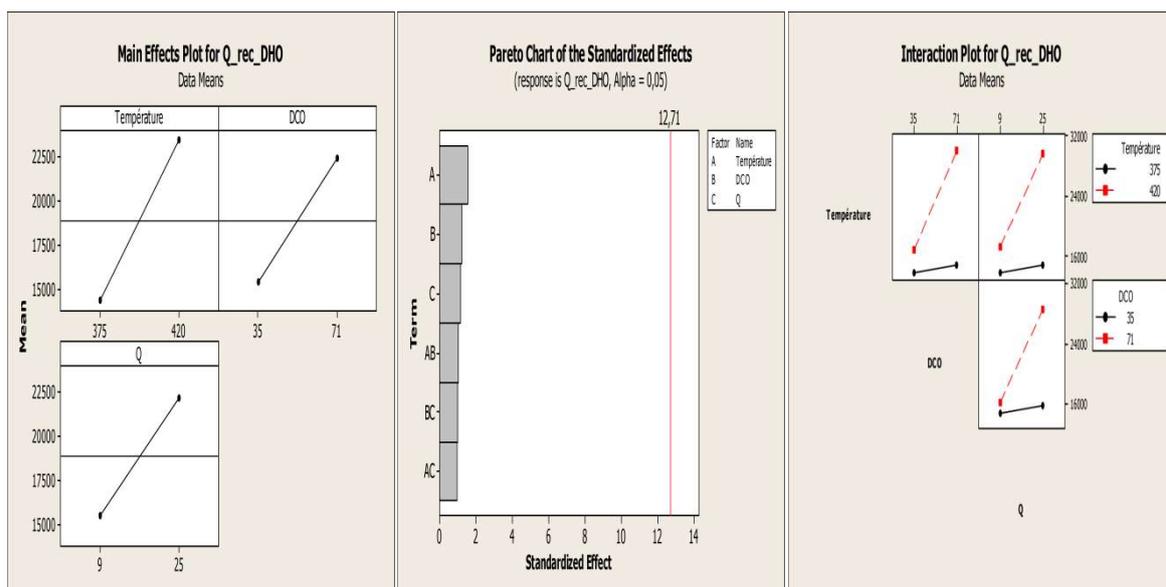
Figure 3. 44 : Réponse température Maximale « déchet d'huile d'olive ».

Tableau 3. 13: Analyse de la variance pour la température Maximale « déchet d’huile d’olive».

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		516.954	0.7187	719.24	0.001
Température	278.962	139.481	0.7187	194.06	0.003
DCO	199.613	99.806	0.7187	138.86	0.005
Q	-1.638	-0.819	0.7187	-1.14	0.459
Température*DCO	195.108	97.554	0.7187	135.73	0.005
Température*Q	-1.602	-0.801	0.7188	-1.11	0.465
DCO*Q	-1.532	-0.766	0.7187	-1.07	0.480

c) La chaleur récupérée

La Figure (3. 45) présente les principaux graphes des effets et des interactions ainsi que le graphe de Pareto pour la réponse chaleur récupérée dans le cas de déchet d’huile d’olive. Pour cette réponse, et comme montré sur le diagramme Pareto présenté sur la Figure (3. 45.b), la température a également l’effet positif le plus important, suivi de la concentration initiale et du débit d’effluent. Comme confirmé par l’analyse de la variance présentée sur le Tableau (3. 14), tous les facteurs et leurs interactions à deux niveaux ne sont pas significatifs avec une valeur de $p > 0,05$.



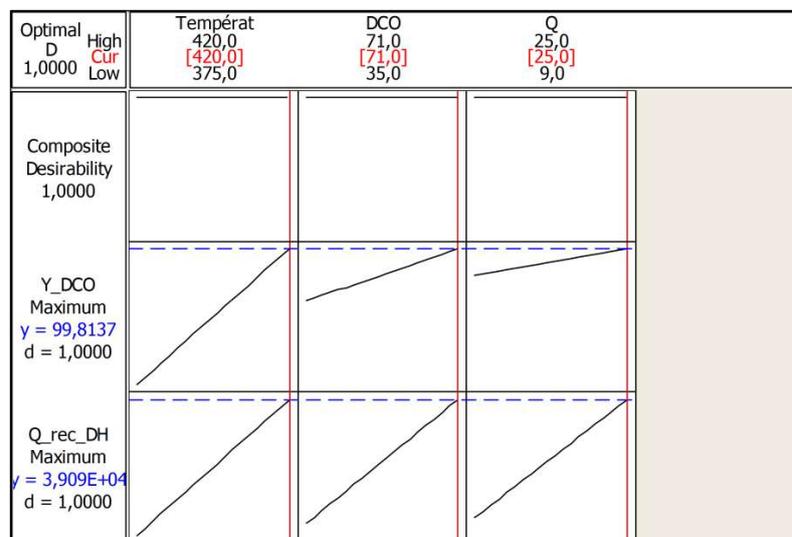
(a) Effets des facteurs principaux (b) Graphique des effets standardisés de Pareto (c) Effets d’interaction des facteurs

Figure 3. 45 : Réponse chaleur récupérée « déchet d’huile d’olive».

Tableau 3. 14: Analyse de la variance pour la chaleur récupérée « déchet d'huile d'olive».

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		18913	2920	6.48	0.098
Température	9110	4555	2920	1.56	0.363
DCO	7070	3535	2920	1.21	0.440
Q	6720	3360	2920	1.15	0.455
Température*DCO	6115	3058	2920	1.05	0.485
Température*Q	5575	2787	2920	0.95	0.515
DCO*Q	5785	2892	2920	0.99	0.503

Dans ce qui suit nous utilisons l'Optimizer de Minitab pour trouver les conditions optimales afin de maximiser les deux réponses : taux d'élimination et chaleur récupérée, au même temps. Les résultats de cette étape sont présentés sur la Figure (3.46) ci-dessous:

**Figure 3. 46 :** Optima pour maximiser l'efficacité d'élimination et la quantité de la chaleur récupérée « déchet d'huile d'olive».

À partir de cette étude d'optimisation, nous devons opérer à un maximum de température initiale, maximum de concentration initiale et un débit maximum pour atteindre un taux max d'élimination de déchet d'huile d'olive de 99.81 % et $3.909 \cdot 10^4$ J de chaleur récupérée du flux de sortie.

D'un autre côté, on note que d'un point de vue économique, l'augmentation de la température initiale implique des coûts d'investissement et d'exploitation plus élevés; tandis que l'augmentant de la DCO initiale n'a pas, en principe, de coûts supplémentaires associés, car de nombreuses eaux usées industrielles sont déjà très concentrées.

Par conséquent, par rapport à la température maximale, la température et la concentration d'alimentation sont des paramètres critiques de fonctionnement, en raison de la réactivité élevée de l'huile de coupe Biocut 35 et de déchet d'huile d'olive, la température augmente rapidement au niveau de la première section du réacteur. Ainsi, pour maintenir des conditions de sécurité pour le pilote, la concentration et la température à l'entrée du réacteur doivent être contrôlées pour éviter de dépasser la limite de température du matériau.

C. Zone de sécurité dans le réacteur

L'oxydation dans l'eau supercritique est un processus sévère en termes de température et de pression, il est donc crucial de délimiter une zone de sûreté où le matériau du réacteur serait protégé d'un éventuel environnement d'exploitation dangereux, notamment au niveau de ses propriétés structurelles et mécaniques.

Les modèles obtenus utilisant le plan factoriel complet, validés par les R^2 , ont été exploités pour définir pour la première fois une zone de sécurité pour un réacteur supercritique. Une superposition des limites des variables dépendantes au moyen de l'outil : graphiques superposés de Minitab (Overlaid Contour Plots) a été réalisée à cet effet.

En effet, pour des raisons de sécurité de fonctionnement, deux valeurs de température maximale du réacteur limitées à 500 ° C et 550 ° C ont été considérées, une efficacité de traitement minimale de 96%, et une température minimale de sortie de 375 ° C pour des raisons de récupération d'énergie.

La zone de sécurité obtenue pour l'huile de coupe Biocut 35 est représentée sur la Figure (3. 47) pour un débit de 17 kg/h, sous la forme d'une zone blanche délimitée par les limites imposées. Comme le montrent les deux graphiques de la Figure (3. 47), plus les contraintes sont sévères, plus la surface est réduite. En effet, d'une limite de température de 550 ° C à 500 ° C, la zone de sécurité a été nettement réduite.

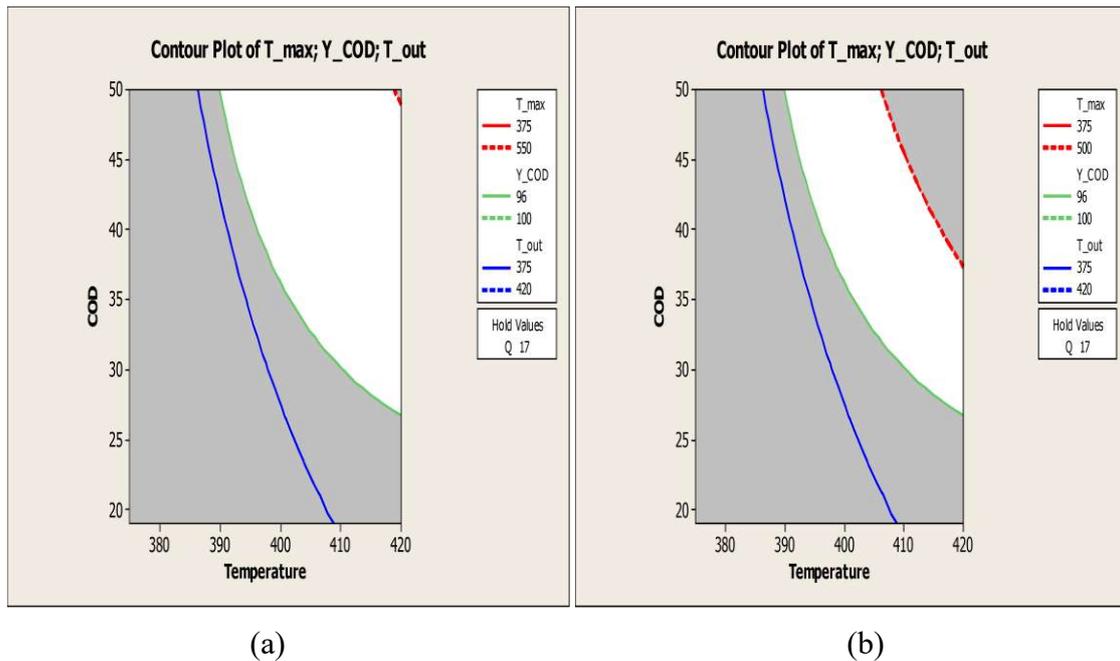


Figure 3. 47 : Zone de sécurité pour éviter une valeur maximale de 550 ° C (a) et 500 ° C (b) dans le réacteur et assurer un taux d'élimination de DCO de 96% et 375 ° C comme température de sortie « cas de l'huile de coupe Biocut 35 ».

Les résultats présentés dans cette étude, relatifs au déchet réel l'huile de coupe Biocut 35, ont fait l'objet d'une publication scientifique dans le journal international: « International Journal of Chemical Reactor Engineering » [124].

En ce qui concerne le déchet d'huile d'olive, les résultats suivants (Figure (3. 48)) présentent la zone de sécurité, et cela toujours pour un débit de 17 kg/h, température maximale du réacteur limitées à 500 ° C et 550 °C, une efficacité de traitement minimale de 96%, et une température minimale à la sortie de 375 ° C.

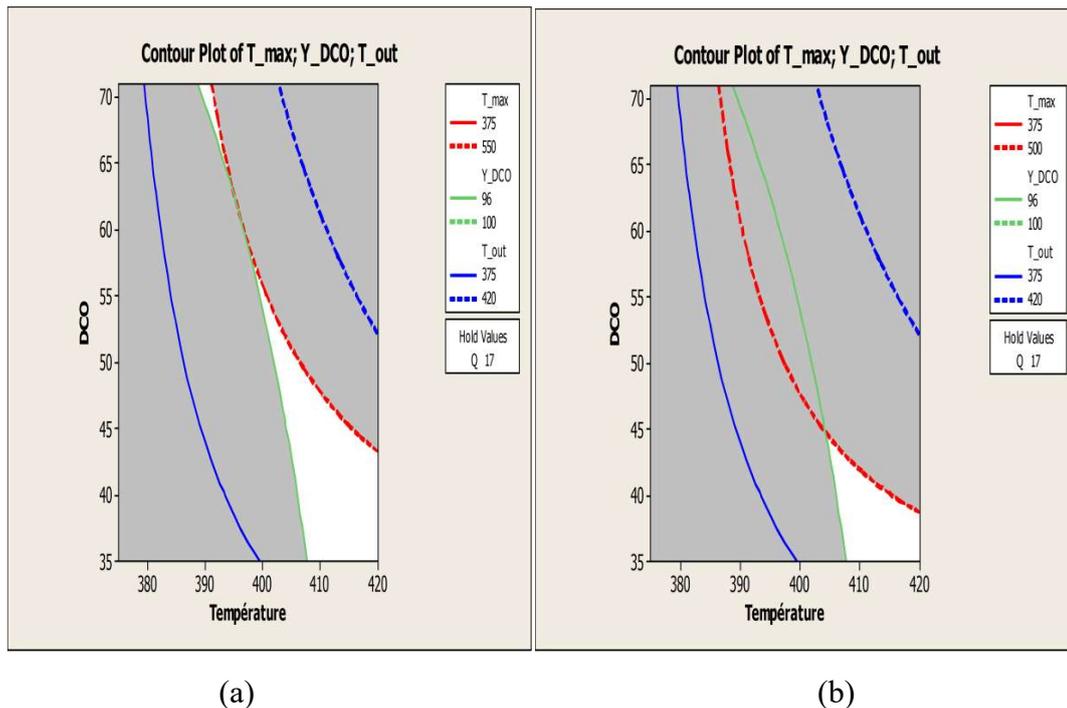


Figure 3. 48 : Zone de sécurité pour éviter une valeur maximale de 550 ° C (a) et 500 ° C (b) dans le réacteur et assurer un taux d'élimination de DCO de 96% et 375 ° C comme température de sortie « cas de déchet d'huile d'olive ».

La zone de sécurité se réduit pour des contraintes plus sévères (température maximale de 500°C). Pour une température maximale ne dépassant pas 500 °C, la concentration de déchet d'huile d'olive ne doit pas dépasser 45 g O₂/L, cette concentration augmente à environ 57 gO₂/L si on augmente la température maximale jusqu'à 550 °C. La surface de la zone de sécurité dans les mêmes conditions change d'un polluant à un autre.

Dans la partie qui suit, on va fixer la température maximale à l'intérieur du réacteur à une limite de 550 °C, et étudier l'effet du débit sur la zone de sécurité, en maintenant l'efficacité de traitement minimale à 96 %, et la température minimale à la sortie de 375 °C.

Les résultats sont présentés sur les Figures (3. 49) et (3. 50) pour l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive successivement, pour différentes valeurs de débit (9, 15, 20 et 25 kg/h).

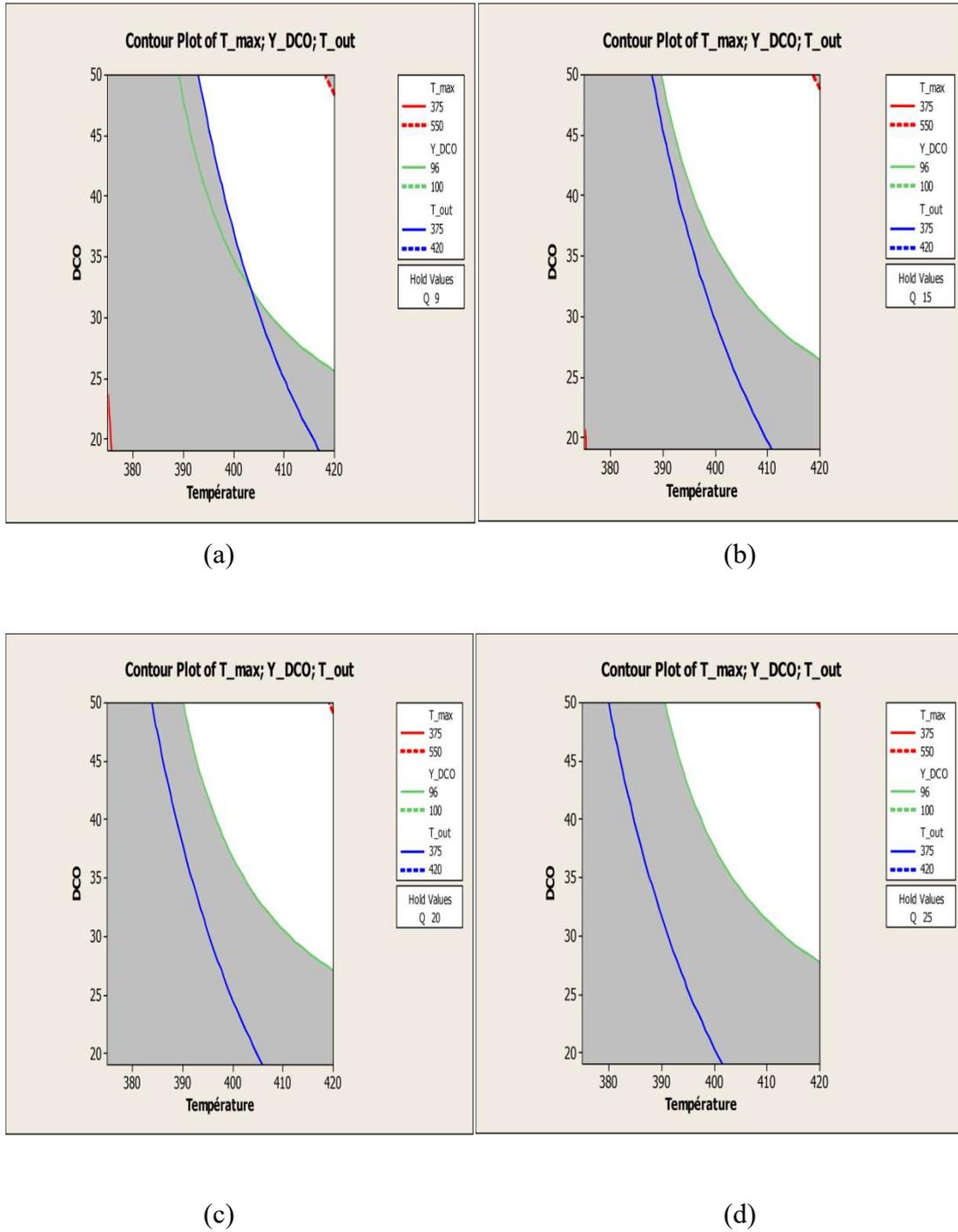


Figure 3. 49 : Effet du débit sur la zone de sécurité « cas de l’huile de coupe Biocut 35 »,
 (a) : 9 kg/h, (b) : 15 kg/h, (c)=20 kg/h et (d) : 25kg/h.

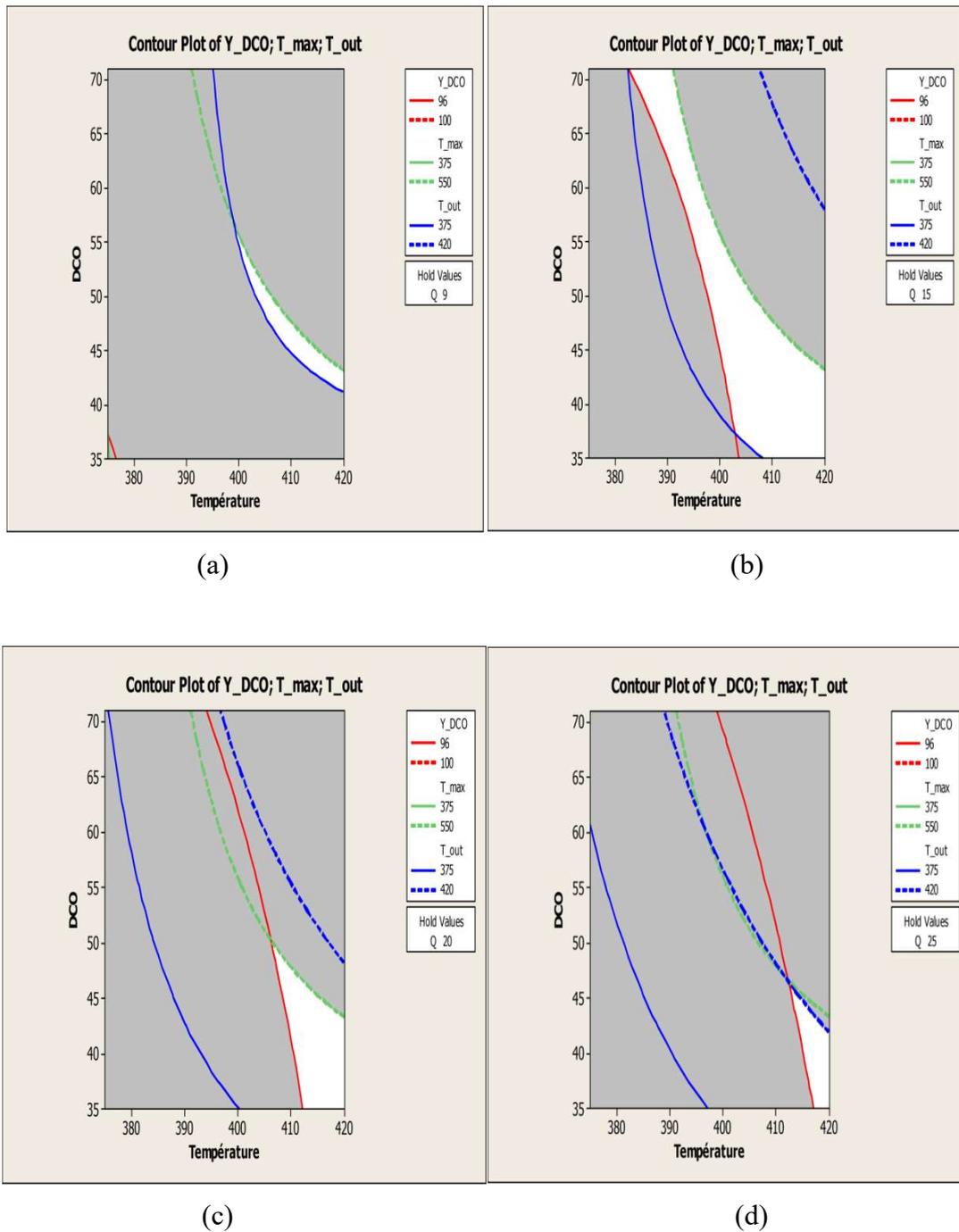


Figure 3. 50 : Effet du débit sur la zone de sécurité « cas de déchet d’huile d’olive », (a) : 9, (b) : 15 kg/h, (c)=20 kg/h et (d) : 25kg/h.

Les résultats montrent que la zone de sécurité dans le cas de l’huile de coupe Biocut 35 est légèrement influencée par le débit, par contre dans le cas du déchet d’huile d’olive cette zone dépend significativement du débit et on a plus de sécurité pour un débit de 15 kg/h.

3.4. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre peuvent être résumés comme suit :

-Le modèle 2D a permis d'améliorer les résultats obtenus avec le modèle 1D, et d'autres améliorations ont été apportées en ajustant le coefficient de transfert de chaleur. En effet ce paramètre est très important dans le modèle et son estimation avec précision affecte visiblement le résultat du modèle.

- La comparaison réalisée avec le modèle 2D entre le cas où le milieu réactionnel est supposé de l'eau pure et le cas mélange des espèces présentes dans ce milieu, le deuxième cas s'est avéré plus approprié.

-Une fois le programme validé, le modèle dans sa forme adoptée, a été utilisé pour étudier le comportement du réacteur en réalisant une étude paramétrique classique qui a montré l'effet des conditions opératoires : température, concentration du polluant et débit de l'effluent à l'entrée, sur les profils de la température et de la concentration. Cette étude a montré clairement des zones de température maximale dans le réacteur, qui risque parfois et de dépasser les limites de sécurité.

- Une étude paramétrique utilisant la méthodologie des DOE a été réalisée en exploitant le modèle 1D pour le phénol, afin de quantifier l'effet des conditions opératoires étudiées sur les deux réponses : taux d'élimination et la chaleur à récupérer, les résultats ont montré que la température avait un effet positif significatif sur le taux d'élimination, et avait avec la concentration un effet positif significatif sur la chaleur à récupérer.

-Une autre étude paramétrique utilisant la méthodologie des DOE a ensuite été réalisée en exploitant cette fois le modèle 2D afin de quantifier l'effet des conditions opératoires étudiées sur les réponses précédentes en incluant en plus, le taux d'élimination, la température maximale dans le réacteur et la quantité de la chaleur récupérée. Les résultats ont montré, que la température avait un effet positif sur le taux d'élimination, il était significatif dans le cas de l'huile de coupe Biocut 35. Pour le cas de déchet d'huile d'olive, la température et la concentration ainsi que leur interaction avaient un effet significatif sur la température maximale.

Concernant la quantité de chaleur récupérée ; la température avait un effet positif significatif dans le cas de l'huile de coupe Biocut 35 mais pas pour le déchet d'huile d'olive.

Enfin, une étude de superposition des corrélations obtenues avec limites imposées a permis de délimiter des zones de sécurité, pour la première fois, pour un réacteur SCWO et aussi de montrer la variation de cette zone en fonction du débit et de la variation des contraintes.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis de développer un outil de simulation à l'état stationnaire, du réacteur d'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique, appliqué au cas du pilote de l'université de Cádiz. Le comportement du réacteur a été étudié en utilisant deux approches de modélisation, une approche unidimensionnelle sous le logiciel Mathcad dans le cadre de la continuation de notre travail de Magistère, et une approche bidimensionnelle sous le logiciel COMSOL où les simulations ont été effectuées en utilisant le modèle de turbulence $k-\varepsilon$.

La formulation IAPWS-IF97 pour décrire les propriétés de l'eau à différentes conditions de température et de pression a été utilisée, pour le calcul des propriétés de l'eau dans les conditions supercritiques, et cela dans les deux approches. Aussi, les résultats ont montré qu'il est plus approprié de considérer le milieu réactionnel comme un mélange des espèces majoritairement présentes, plutôt que de supposer le milieu constitué de l'eau pure. L'estimation des propriétés du milieu réactionnel a une grande influence sur le résultat.

Les résultats des modèles ont été comparés aux résultats expérimentaux réalisés lors de l'oxydation dans l'eau supercritique dans le même réacteur, pour la molécule modèle phénol, et les déchets réels de l'huile de coupe Biocut 35 et le déchet d'huile d'olive. Un accord acceptable a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation. En premier lieu, une comparaison entre le modèle 1D et 2D a permis d'expliquer les déviations rencontrées avec le premier modèle et d'améliorer les résultats. Deuxièmement, une étude du coefficient de transfert de chaleur a aussi permis d'apporter plus de précision dans le modèle 2D, dont les déviations étaient aussi attribuées au manque d'ajustement du coefficient de transfert de chaleur.

Le programme 2D a prouvé son efficacité par rapport au 1D, et les simulations montrent clairement à quelle position du réacteur la réaction a lieu, et la zone où la température est maximale à l'intérieur du réacteur, donc une régulation des conditions de fonctionnement dans le pilote SCWO est nécessaire pour maintenir des conditions de travail sûres.

Le modèle ainsi amélioré et validé par les résultats expérimentaux a ensuite été exploité pour simuler le comportement du réacteur. Tout d'abord, il a été exploité pour étudier

l'effet des principales variables du procédé : la température, la concentration et le débit d'effluent à l'entrée du réacteur sur la température du réacteur, et le taux d'élimination, d'abord avec une méthode de variation des facteurs dite « méthode classique : un facteur à la fois », ensuite en utilisant la méthodologie des plans d'expériences, afin de quantifier les effets et obtenir des corrélations entre facteurs et réponses. Le taux d'élimination, la température maximale et la chaleur récupérée dans le réacteur ont été introduites dans cette étude avec un plan factoriel complet. Les résultats de l'étude de simulation ont montré que l'effet de la température et de la concentration initiale était les plus importants pour la température maximale et la chaleur récupérée, et le facteur température était le plus significatif sur le taux d'élimination.

Aussi, le modèle 2D et les corrélations obtenues par le DOE utilisé ont été exploités pour délimiter, pour la première fois, la zone de sécurité du réacteur en utilisant la superposition des modèles de premier ordre des variables dépendantes avec des contraintes imposées.

Il est important de souligner que d'un point de vue pratique, l'augmentation de la température initiale implique des coûts d'investissement et d'exploitation plus élevés; tandis que l'augmentant de la DCO initiale n'a pas, en principe, de coûts supplémentaires associés, car de nombreuses eaux usées industrielles sont déjà très concentrées. Par conséquent, il est plus intéressant de travailler à des DCO initiales élevées et des températures modérées afin d'atteindre des profils de température plus élevés à l'intérieur du réacteur et améliorer l'efficacité du processus (taux de matière organique traitée / temps) tout en respectant la zone de sécurité du réacteur. Le programme développé permet ces ajustements tout en respectant les limites autorisées.

Le modèle 2D développé sous COMSOL est assez flexible et peut être utilisé pour étudier d'autres déchets, ou même modifié et adapté à un autre type de réacteur avec une simple modification de la géométrie pour d'autres études.

Comme perspective, et dans le but de contrôler la température et d'éviter des points chauds dans le réacteur, des modifications sur la géométrie pour ajouter des injections de l'eau froide, ainsi que des injections de l'oxygène peuvent être testés par le programme et validés expérimentalement.

Aussi, il est possible d'apporter d'autres améliorations, en testant la prise en considération de l'interaction entre la réaction chimique et la turbulence, en utilisant par exemple, des modèles comme : *Finite Rate*, *Eddy dissipation* et *Eddy dissipation concept*.

REFERENCES

- [1] Nadjiba Benmakhlouf, « Modélisation de l'oxydation hydrothermale avec valorisation énergétique du procédé », Magistère, Constantine 3, 2015.
- [2] Cyril Aymonier, « Traitement hydrothermal des déchets industriels spéciaux : données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concepts innovants de réacteurs sonochimique et électrochimique », Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Université de bordeaux 1, France, 2000.
- [3] M. Uematsu et E. U. Frank, « Static Dielectric Constant of Water and Steam », *Journal of Physical and Chemical Reference*, p. 1291-1306, 1980.
- [4] Loppinet-serani Anne, Cansell François, Marias Frédéric, et Mercadier Jacques, « Hydrothermal oxidation of industrial wastewater: an environmental friendly process », *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 2007.
- [5] Kathleen C. Swallow, William R. Killilea, Kenneth C. Malinowski, et Carl N. Staszak, « The modar process for the destruction of hazardous organic wastes—Field test of a pilot-scale unit », *Waste Management*, p. 19-26, 1989.
- [6] T .B . Thomason, G. T. Hong, K. C. Swallow, et W. R. Killilea, « The Modar supercritical water oxidation process, Innovative Waste Treatment », *Technology Series , vol I, pp*, p. 31-42, 1990.
- [7] Maria Dolores Bermejo, Daniel Rincon, Victoria Vazquez, et Maria José Cocero, « Supercritical water oxidation fundamentals and reactor modeling », *CI, CEQ 13*, p. 79-87, 2007.
- [8] Philip A.Marrone, « Supercritical water oxidation-current status of full-scale commercial activity for waste destruction », *Supercritical Fluids*, p. 283-288, 2013.
- [9] Philip A. Marrone *et al.*, « Oxidation and hydrolysis of acetic acid and methylene chloride in supercritical water as a means of remediation », *infohouse.p2ric.org/ref/37/36907*.
- [10] Phillip E. Savage, Sudhama Gopalan, Tahmid I. Mizan, Christopher J. Martino, et Eric E. Brock, « Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals », *AIChE Journal*, p. 1723-1778, 1995.
- [11] F.Mancini, F. Cansell, F. Marias, et J. Mercadier, « Hydrothermal oxidation of waste from biomass to generate energy », présenté à Oral communication in WasteEng 2005, Albi-France, mai 19, 2005.
- [12] Sandrine MOUSSIÈRE, « Etude par simulation numérique des écoulements turbulents réactifs dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale : Application à un réacteur agité double enveloppe . », PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE II I, 2006.
- [13] Roberto. J, Fernandez-Prini, Horacio R. Corti, et Maria Laura Japas, « High-temperature Aqueous Solutions: thermodynamic Properties », *CRC Press. ISBN-0*, 1992.
- [14] Maria L. Japas et E. U. Franck, « High Pressure Phase Equilibria and P VT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa », *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, p. 1268-1275, 1985.
- [15] Hao Wang, Yanting Cui, et Dengling Jiang, « Application present status of supercritical water oxidation technology in industrial wastewater treatment », *Applied Mechanics and Materials*, 2015.

- [16] M. J. Cocero, « Supercritical Water Oxidation (SCWO). Application to industrial wastewater treatment », *High Pressure in Chemical Engineering. Fundamentals and Applications*, p. 509-526, 2001.
- [17] Gaëtan Lemoine, « Étude expérimentale et numérique d'écoulements réactifs en conditions hydrothermales : mélanges de fluides et précipitation de sels », Université de Lorraine, 2017.
- [18] A. Fourcault, B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, F. Marias, et J.R. Portela, « Supercritical water oxidation of phenol with air. Experimental results and modelling », *Chemical Engineering Journal*, p. 227-233, 2009.
- [19] S. Moussière *et al.*, « Modeling of heat transfer and hydrodynamic with two kinetics approaches during supercritical water oxidation process », *J. of supercritical fluids*, p. 324-332, 2007.
- [20] J.Mercadier *et al.*, « Hydrothermal oxidation of organic compounds: modelling and simulation of multi-injection reactor », www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Trieste/Papers/Rw05.pdf.
- [21] S.Vielcazals *et al.*, « Modeling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds », *AIChE Journal*, p. 818-825, 2006.
- [22] M.D. Bermejo, F. Fdez-Polanco, et M. J. Cocero, « Transpiring Wall Reactor for the Supercritical Water Oxidation Process: Operational Results, Modeling and Scaling », *Proceedings of the 10th European Meeting on Supercritical fluids. Reactions, Materials and Natural Products Processing. Colmar, France, déc. 12, 2005*.
- [23] A. Leybros, A. Roubaud, P. Guichardon, et O. Boutin, « Supercritical water oxidation of Ion Exchange Resins in a stirred reactor: Numerical modelling », *Chemical Engineering Science*, vol. 69, n° 1, p. 170-180, févr. 2012.
- [24] J.V. Sengers et and J.T.R. Watson, « Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance », *J.Phys.Chem.Ref. Data*, p. 1291-1312, 1986.
- [25] Ting-Horng Chung, Mohammad Ajlan, Lloyd L. Lee, et Kenneth E. Starling, « Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 671-679, 1988.
- [26] Wolfgang Wagner et Hans-Joachim Kretzschmar, *International Steam Tables, properties of water and steam based on the industrial Formulation IAPWS*, Springer. Germany, 1998.
- [27] Jan A.M. Withag, Joost L.H.P. Salleveld, Derk W.F. Brilman, Eddy A. Bramer, et Gerrit Brem, « Heat transfer characteristics of supercritical water in a tube: Application for 2D and an experimental validation », *J. of Supercritical Fluids*, p. 156-170, 2012.
- [28] J.P. Serin, J. Mercadier, F. Marias, P. Cezac, et F. Cansell, « Use of CFD for the design of injectors for supercritical water oxidation », <https://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Colmar/Paper/Rw9.pdf>.
- [29] B. Nadjiba, O. Nawel, et M. Abdesslam Hassen, « Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 17, p. 12926-12932, avr. 2017.
- [30] M.Christophe Jousset-Dubien, « Etude de l'oxydation hydrothermal de déchets organiques, cas de deux molécules modèles : le dodécane et le méthanol », Ecole Doctorale des Sciences Chimiques. Université de bordeaux 1, france, 1996.
- [31] Florent Mancini, « Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération d'énergie, » Bordeaux 1, France, 2006.

- [32] Faihan saleh alsoqyani, « Supercritical water oxidation Of nitrogen-containing organic compounds: Process enhancement using isopropyl alcohol », The University of Birmingham, 2017.
- [33] Thomas D. Thornton et Phillip E. Savage, « Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water », *AIChE Journal*, 1992.
- [34] Belén Garcia Jarana, JezabelShanchezOnet, Juan Ramon PortelaMiguélez, Enrique Nebot San, et Enrique J.Martenez de la Ossa, « Simulation of SupercriticalWater Oxidation with Air at Pilot Plant Scale », *International, Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2010.
- [35] M. J. Cocero, E. Alonso, R. Tori' o, D. Vallelado, et F. Fdz-Polanco, « Supercritical Water Oxidation in a Pilot Plant of NitrogenousCompounds: 2-Propanol Mixtures in the Temperature Range500-750°C », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 3707-3716, 2000.
- [36] M.D. Bermejo, F. Cantero, et M.J. Cocero, « Supercritical water oxidation of feeds with high ammonia concentrations Pilot plant experimental results and modeling », p. 542-549, 2008.
- [37] X. Dong, Z. Gan, X. Lu, W. Jin, Y. Yu, et M. Zhang, « Study on catalytic and non-catalytic supercritical water oxidation of p-nitrophenol wastewater », *Chemical Engineering Journal*, vol. 277, p. 30-39, oct. 2015.
- [38] P. A. Marrone *et al.*, « Methylene Chloride Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water », in *Innovations in Supercritical Fluids*, vol. 608, K. W. Hutchenson et N. R. Foster, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, p. 197-216.
- [39] K.-S. Lin et H. P. Wang, « Supercritical Water Oxidation of 2-Chlorophenol Catalyzed by Cu²⁺ Cations and Copper Oxide Clusters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 22, p. 4849-4854, nov. 2000.
- [40] K. Hatakeda, Y. Ikushima, O. Sato, T. Aizawa, et N. Saito, « Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls using hydrogen peroxide », *Chemical Engineering Science*, p. 3079-3084, 1999.
- [41] Sánchez-Oneto, J, Portela, J. R., Nebot, et Martínez de la Ossa, « Hydrothermal oxidation: application to the treatment of different cutting fluid wastes », *Hazardous Materials*, p. 639-644, 2007.
- [42] J. S'anchez-Oneto, F. Mancini, J.R. Portela, E. Nebot, F. Cansell, et E.J. Mart'inez de la Ossa, « Kinetic model for oxygen concentration dependence in the supercritical water oxidation of an industrial wastewate », *Chemical Engineering Journal*, p. 361-367, 2008.
- [43] Violeta Vadillo, M. Belin Garcia-Jarana, Jezabel Sanchez-Oneto, Juan R. Portela, et Enrique J. Martinez de la Ossa, « Simulation of real waste water supercritical water oxidation at high concentration on a pilot plant scale », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, p. 12512-12520, 2011.
- [44] J.M. Benjumea, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, et E.J. Martínez de la Ossa, « Temperature control in a supercritical water oxidation reactor:Assessing strategies for highly concentrated wastewaters », *J. of Supercritical Fluids*, p. 72-80, 2017.
- [45] Juan R. Portela, J. López, E. Nebot, et E. Martinez de la Ossa, « Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation », *Hazardous Materials B88*, p. 95-106, 2001.
- [46] F. Cansell, P. Beslin, et B. Berdeu, « Hydrothermal oxidation of model molecules and industrial wastes », *Environmental Progress*, 1998.
- [47] Francisco J. Rivas, Olga Gimeno, Juan R. Portela, Enrique M. de la Ossa, et Fernando J. Beltran, « Supercritical Water Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 3670_3674, 2001.

- [48] V. F. M. Cardona, P. A. M. Buitrago, et D. H. A. Acosta, « Landfill leachate treatment by batch supercritical water oxidation », *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, vol. 27, n° 2, p. 5-26, août 2017.
- [49] S. J. Skerlos, « Cutting Fluids and Their Environmental Impact », in *Encyclopedia of Tribology*, Q. J. Wang et Y.-W. Chung, Éd. Boston, MA: Springer US, 2013, p. 655-660.
- [50] Jainesh K Patel, et Prof Minarva J Pandya, « To compare technologies for treatment of different types of metal cutting fluid », *IJARIE-ISSN(O)-2395-4396*, vol. 2, p. 528-535, 2016.
- [51] José Manuel Benjumera Trigueros, « Diseño y optimización de plantas de oxidación en agua supercrítica: aplicación a residuos agroalimentarios », Cadiz, Spain, mai 2017.
- [52] Christopher J. McNamara, Christos C. Anastasiou, Vincent O'Flaherty, et Ralph Mitchell, « Review: Bioremediation of olive mill wastewater », *International Biodeterioration & Biodegradation*, p. 127_134, 2008.
- [53] L. Li et P. Chen, « Generalized kinetic model for wet oxidation of organics compounds », *AIChE Journal*, 1991.
- [54] Antoine LEYBROS, « Etude de la destruction de systèmes polyphasiques en milieu eau supercritique », Doctorat, Marseille III, France, 2009.
- [55] Sadasivan D. Iyer, Prasanna V. Joshi, et Michael T. Klein, « Automated Model Building and Modeling of Alcohol Oxidation in High Temperature Water », *Environmental Progress*, p. 221_233, 1998.
- [56] M.J. Cocero et J.L. Martínez, « Cool wall reactor for supercritical water oxidation Modelling and operation results », *J. of Supercritical Fluids*, p. 41-55, 2004.
- [57] Juan R. Portela, E. Nebot, E, et Martínez de la Ossa, « Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes », *Journal of Supercritical Fluids*, p. 135-145, 2001.
- [58] F. Zhang *et al.*, « Energy consumption and exergy analyses of a supercritical water oxidation system with a transpiring wall reactor », *Energy Conversion and Management*, vol. 145, p. 82-92, août 2017.
- [59] Jezabel Sánchez-Oneto, Juan R. Portela, Enrique Nebot, et Enrique Martínez de la Ossa, « Hydrothermal oxidation: Application to the treatment of different cutting fluid wastes », *Journal of Hazardous Materials*, p. 639-644, 2007.
- [60] Victor Marulanda, « Reacting flow simulations of supercritical water oxidation of BCB-contaminated transformer oil in a pilot plant reactor », *Journal of Chemical Engineering*, p. 285-294, 2011.
- [61] J.M. Benjumea, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, F.J. Jiménez-Espadafor, et E.J. Martínez de la Ossa, « Simulation of supercritical water oxidation reactor in transitory state: Application to time-dependent processes », *J. of Supercritical Fluids*, p. 219_229, 2016.
- [62] S. Gopalan et P.E. Savage, « A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water », *AIChE*, 1995.
- [63] M. Krajnc et J. Levec, « kinetics of phenol oxidation in the kinetic parameters in SCWO of phenol were supercritical water », *AIChE Journal*, 1996.
- [64] M. Koo, W.K. Lee, et C.H. Lee, « New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction », *Chem. Engng Sci.*, p. 1201-1214, 1997.

- [65] J. R. Portela, E. Nebot, et E. Martinez de laOssa, « Kinetic comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol », *Chem. Eng.*, p. 287-299, 2001.
- [66] Yoshito Oshima, Kazuhide Hori, Masaki Toda, Thammanayakatip Chommanad, et Seiichiro Koda, « Phenol oxidation kinetics in supercritical water », *Journal of Supercritical Fluids*, p. 241–246, 1998.
- [67] David Mateos, Juan R. Portela, Jacques Mercadier, Frédéric Marias, Christine Marrau, et François Cansell, « New approach for kinetic parameters determination for hydrothermal oxidation reaction », *J. of Supercritical Fluids*, p. 63-70, 2005.
- [68] Jefferson W. Tester, Paul A. Webley, et H. Richard Holgate, « Revised Global Kinetic Measurements of Methanol Oxidation in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Re.*, p. 236-239, 1993.
- [69] Cyril Aymonier, Aurelia Gratias, et François Cansell, « Determination of Hydrothermal Oxidation Reaction Heats by Experimental and Simulation Investigations », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 114-118, 2001.
- [70] Sean P. Maharrey et David R. Miller, « Quartz Capillary Microreactor for Studies of Oxidation in Supercritical Water », *AIChE Journal*, p. 1203-1211, 2001.
- [71] Kenji KOIDO et Tatsuya HASEGAWA, « Kinetics of Ethanol Oxidation in High-Pressure Steam », *Journal of Thermal Science and Technology*, p. 34-42, 2011.
- [72] Baochen Cui, Fuyi Cui, Guolin Jing, Shengli Xu, Weijing Huo, et Shuzhi Liu, « Oxidation of oily sludge in supercritical water », *Journal of Hazardous Materials*, p. 511–517, 2009.
- [73] Souad Chkoundali, Sahbi Alaya, Jean-Claude Launay, Silame Gabsi, et François Cansell, « Hydrothermal Oxidation of Olive Oil Mill Wastewater with Multi-Injection of Oxygen: Simulation and Experimental Data », *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE*, p. 173_179, 2008.
- [74] Hülya Erkonak, Onur Ö. Sogut, et Mesut Akgun, « Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation », *J. of Supercritical Fluids*, p. 142-148, 2008.
- [75] Bambang Veriansyah, Jae-Duck Kim, Jong-Chol Lee, et Youn-Woo Lee, « OPA oxidation rates in supercritical water », *Hazardous Materials B124*, p. 119–124, 2005.
- [76] Jason M. Ploeger, Adam C. Madlinger, et Jefferson W. Tester, « Revised Global Kinetic Measurements of Ammonia Oxidation in Supercritical Water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 6842-6845, 2006.
- [77] X. Cheng, B. Kuang, et Y.H. Yang, « Numerical analysis of heat transfer in supercritical water cooled flow channels », *Nuclear Engineering and Design*, p. 240–252, 2007.
- [78] I. Baniasad Askari, S. A. Gandjalikhan Nassab, et M. Peymanfard, « Numerical Analysis of Convective Heat Transfer in Supercritical Water Flow Channels », *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, p. 408–418, 2009.
- [79] Igor L. Pioro et Romney B. Duffey, « Experimental heat transfer in supercritical water flowing inside channels (survey) », *Nuclear Engineering and Design*, p. 2407–2430, 2005.
- [80] Abhijeet J. Shrawage, « CFD Analysis of Supercritical Water Reactor for Flow Back and Produced Water Treatment », Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, Russ, 2014.
- [81] Sarah Mokrya *et al.*, « Development of supercritical water heat-transfer correlation for vertical bare tubes », *Nuclear Engineering and Design*, p. 1126–1136, 2011.

- [82] K. Yamagata, K. Nichikawa, S. Hasegawa, T. Fujji, et S. Yochida, « Forced convective heat transfer to supercritical water flowing in tubes », *International journal Heat Mass Transfer*, p. 2575-2593, 1972.
- [83] Sarra Zoghalmi, « Analyse Du Transfert De Chaleur Et De La Perte De Pression Pour Des Ecoulements Supercritiques Dans Le Réacteur Candu-Scwr », Montréal, 2013.
- [84] Manuel Bottreau, Xavier Momboisse, et Nathalie Bonnaudin, « the first plant in France for industrial liquid waste treatment by hydrothermal oxidation option-H.O.O », <http://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Trieste/Papers/Rw07.pdf>, 2006.
- [85] David Mateos, « Transformation des matériaux énergétiques par oxydation hydrothermale: Etude cinétique globale et simulation du procédé en régime permanent sur des composés modèles », Bordeaux 1, 2003.
- [86] Violeta Vadillo, M. Belen Garcia-Jarana, Jezabel Sanchez-Oneto, Juan Ramon PortelaMiguélez, et Enrique J. Martínez de la Ossa, « Supercritical water oxidation of flammable industrial wastewaters: economic perspectives of an industrial plant », *J Chem Technol Biotechnol*, p. 1049–1057, 2011.
- [87] Zhong Chen, Hongzhen Chen, Xiaoling Liu, Chunlan He, Datian Yue, et Yuanjian Xu, « An inclined plug-flow reactor design for supercritical water oxidation », *Chemical Engineering Journal*, China, p. 351-361, 2018.
- [88] Y. Calzavara, C. Jousset-Dubien, A. H. Turc, E. Fauvel, et S. Sarrade, « A new reactor concept for hydrothermal oxidation », *J. of Supercritical Fluids*, p. 195_206, 2004.
- [89] M.J. Cocero *et al.*, « Supercritical water oxidation of Industrial waste water from pilot to Demonstration plant ».
- [90] Anne Loppinet-Serani, Cyril Aymonier, et François Cansell, « Supercritical water for environmental technologies », *J Chem Technol Biotechnol*, p. 583–589, 2010.
- [91] Juan Portella, David Mateos, Florent Mancini, Christine Marraud, et François Cansell, « Hydrothermal oxidation with multi-injection of oxygen: Simulation and experimental data », *J. of Supercritical Fluids*, p. 258–262, 2007.
- [92] N. Zhou, A. Krishnan, F. Vogel, et W. A. Peters, « A computational model for SCW O of organic toxic wastes », *Advances in Environmental Research*, p. 79-95, 2000.
- [93] Violeta Vadillo Marquez, « Estudio del proceso de oxidación en agua supercrítica para su escalamiento industrial: implantación de nuevas soluciones tecnológicas, simulación y optimización », Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química y tecnología de alimentos, Universidad de Cadiz, Cadiz, 2012.
- [94] Francisco Jimenez-Espadafor, Juan R. Portela, Violeta Vadillo, et Jezabel Sanchez-Oneto, « supercritical water oxidation of oily wastes at pilot plant: simulation for energy recovery », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 775-784, 2011.
- [95] M. D. Bermejo, Cocero, M. J., et Fernández-Polanco, « A process for generating power from the oxidation of coal in supercritical water », *Fuel*, p. 195-204, 2004.
- [96] Mancini Florent, Cansell François, Marias Frédéric, et Mercadier Jacques, « Hydrothermal oxidation of waste from biomass to generate energy », Article, 2006.
- [97] Nawel Outili et Nadjiba Benmakhlouf, « Power Recovery Study from Phenol Wet Air Oxidation Process », p. 24_27, 2016.
- [98] Fengqiu Chen, Jizhong Chen, Sufang Wu, et Shunxi Rong, « Cod Removal Efficiency of Aromatic Compounds In Supercritical Water », *China-Japan International Academic Symposium*, p. 115-122, 2000.
- [99] Faihan saleh alsoqyani, « Supercritical water oxidation of nitrogen-containing organic compounds: Process enhancement using isopropyl alcohol », Birmingham, 2017.

- [100] M. D. Bermejo et M. J. Cocero, « Supercritical Water Oxidation: A Technical Review », *AIChE Journal*, p. 3933-3951, 2006.
- [101] Houjian Zhao, Xiaowei Li, et Xinxin Wu, « Numerical investigation of supercritical water turbulent flow and heat transfer characteristics in vertical helical tubes », *J. of Supercritical Fluids*, 2017.
- [102] Jianqiao Yang, Shuzhong Wang, Yanhui Li, Yan Zhang, et Donghai Xu, « Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge », *Environmental Management*, 2019.
- [103] Violeta Vadillo, Sanchez-Oneto, J. Portela, J. R, et Martinez de la Ossa, « Problems in supercritical water oxidation process and proposed solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 7617-7629, 2013.
- [104] Tina M. Hayward, Igor M. Svishchev, et Ramash C. Makhija, « Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: corrosion tests », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 27, n° 3, p. 275-283, déc. 2003.
- [105] B.R. Foy, K. Waldthausen, M.A. Sedillo, et S.J. Buelow, « Hydrothermal processing of chlorinated hydrocarbons in a titanium reactor », *Environ. Sci. Technol.*, p. 2790-2799, 1996.
- [106] Yuzhen Wang *et al.*, « Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel and Alloy 625 in Supercritical Water Oxidation for Coking Wastewater Treatment », *Applied Mechanics and Materials*, p. 1037-1040, 2013.
- [107] Xingying Tang *et al.*, « Corrosion Properties of Candidate Materials in Supercritical Water Oxidation Process », *Adv. Oxid. Technol.*, p. 141-157, 2016.
- [108] Stéphane Sarrade *et al.*, « Overview on corrosion in supercritical fluids », *J. of Supercritical Fluids*, p. 1_29, 2016.
- [109] Peter Kritzer et Eckhard Dinjus, « An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) Existing problems, possible solutions and new reactor concepts », *Chemical Engineering Journal*, p. 207-214, 2001.
- [110] H K Versteeg et W. Malalasekera, *An Introduction to computational, Fluid Dynamics, The finite volume method*, Longman Scientific technical. England, 1995.
- [111] « CFD Module Users Guide, Comsol Multiphysics 5.2 ».
- [112] Rohit V. Maitri, « A CFD assisted control system design for supercritical water cooled reactor. », Western Ontario. Electronic Thesis and Dissertation Repository, 2014.
- [113] T. Jiyuan, H. Y. Guan, et L. Chaoqun, *Computational Fluid Dynamics: A Practical Approach*, 1 edition. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2008.
- [114] Tannehill Jhon C, Dale. A. Anderson, et Richard H. Plecher, *Computational fluid mechanics and heat transfer*, Second. 1997.
- [115] « NIST | National Institute of Standards and Technology », *NIST*. <https://www.nist.gov/national-institute-standards-and-technology> (consulté le août 23, 2019).
- [116] C. Y. Ho et T. K. Chu, « Electrical resistivity and thermal conductivity of Nine selected AISI stainless steels », *Center for information and numerical data analysis and synthesis*, 1977.
- [117] R. W. Powel, C. Y. Ho, et P. E. Liley, *Thermal conductivity of selectd materials*, National Standard Reference Data Series. 1966.
- [118] J. Brau, « Cours de convection », dept génie civil et urbanisme, INSA de Lyon, 2006.
- [119] Frank M. White, *Heat and Mass transfer*, Addison-Wesley. 1988.

- [120] M. Hafidi, S. Amir, et J.-C. Revel, « Structural characterization of olive mill waster-water after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ^{13}C NMR », *Process Biochemistry*, vol. 40, n° 8, p. 2615-2622, juill. 2005.
- [121] M. . Cocero, E. Alonso, M. . Sanz, et F. Fdz-Polanco, « Supercritical water oxidation process under energetically self-sufficient operation », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 24, n° 1, p. 37-46, sept. 2002.
- [122] J. M. Benjumea, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, et E. J. Martínez de la Ossa, « Temperature control in a supercritical water oxidation reactor: Assessing strategies for highly concentrated wastewaters », *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 119, p. 72-80, janv. 2017.
- [123] J. Guolin et L. Mingming, « Waste Treatment by Supercritical Water Oxidation », *CHENG*, vol. 4, n° 1, p. 29-35, avr. 2011.
- [124] N. Benmakhlouf, N. Outili, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, et A. H. Meniai, « Modeling and simulation of hydrothermal oxidation of cutting oil in supercritical water », *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 18, n° 8, août 2020.
- [125] V. Vadillo, M. B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, et E. J. M. de la Ossa, « Supercritical water oxidation of flammable industrial wastewaters: economic perspectives of an industrial plant », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, n° 8, p. 1049-1057, août 2011.
- [126] X. Du, R. Zhang, Z. Gan, et J. Bi, « Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation », *Fuel*, vol. 104, p. 77-82, févr. 2013.
- [127] « Property Library for the Industrial Formulation IAPWS-IF97 for Water ... » <https://www.yumpu.com/en/document/view/6823244/property-library-for-the-industrial-formulation-iapws-if97-for-water-> (consulté le sept. 13, 2020).
- [128] « Welcome to the WaterSteamPro site ». <http://www.wsp.ru/en/> (consulté le sept. 13, 2020).

LISTE DES ANNEXES

Annexe A : Certains déchets traités par SCWO

Composants	Température (°C)	Pression (MPa)	Type de réacteur	Taux d'élimination (%)	Référence
Huile de coupe	422	25	Tubulaire	96.17	[61]
Lexivat d'enfouissement	400	25	Batch	100	[48]
PCB	539	24.1	Tubulaire	99.6	[60]
Phénol	430	25	Tubulaire	76.5	[18]
Eaux usées Industrielles Inflammables	500	25	Tubulaire	90	[125]
Ethanol	405	25	Tubulaire	96.2	[51]
cokéfaction des eaux usées « coking wastewater »	650	25	Tubulaire	99	[126]
processus de fabrication d'affichage à cristaux « liquides (LCD) liquid crystal display »	615	25	/	99.99	[48]
RDX	500	25	Batch	< 70	[85]
HMX	500	25.7	Batch	95.8	[85]
NH ₄ ClO ₄ 85%+PBHT 15%	500	25.5	Batch	94.6	[85]

Annexe B : Les conductivités thermiques des matériaux

1. La conductivité thermique d'AISI 316 L à différentes valeurs de la température [116].

Température (K)	Conductivité ($W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$)
300	13.44
350	14.32
400	15.16
500	16.8
600	18.36
700	19.87
800	21.39

2. La conductivité thermique Fiberfrax Durablanket [93].

Température (°C)	Conductivité ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
600	0.14
800	0.20
1000	0.28

3. La conductivité thermique de l'aluminium à différentes valeurs de la température [117].

Température (K)	Conductivité ($W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$)
300	2.37
350	2.40
400	2.40
500	2.37
600	2.32
700	2.26
800	2.20
900	2.13

Annexe C : Résultats des propriétés de l'eau d'après AIPWS sur Programme Mathcad.

Tableau 1: Comparaison de la valeur de la masse volumique (kg/m^3) en fonction de la température et de la pression.

Région	T(K)	P(MPa)	Résultat de notre Programme	Valeurs test de référence ¹	FluidMat Lib 97 ²	Watersteam pro ³
1	300	03	997.85294010	997.85293979	997.85293979	997.8
1	500	03	831.65754105	831.65754338	831.65754338	831.5
2	300	0.0035	0.02532198	0.02532198	0.02532198	0.02531
2	700	30	184.18016876	184.18016892	184.18016892	183.8
3	650	25.5837018	499.99999968	500	/	498.7
3	750	78.3095639	499.99999993	500	/	499.7
5	1500	0.5	0.72225586	0.72225586	/	0.7222
5	1500	30	43.33482271	43.33482279	/	43.33

Tableau 2: Comparaison de la valeur de la viscosité dynamique (Pa.s) en fonction de la température et de la pression.

Région	T(K)	P (MPa)	Résultat de notre Programme	Valeur test de référence ¹	FluidMat Lib 97 ²	Watersteam pro ³
1	298.15	0.1	$8.90022551 \cdot 10^{-4}$	$8.90022551 \cdot 10^{-4}$	$8.90022551 \cdot 10^{-4}$	$8.87 \cdot 10^{-4}$
2	873.15	20	$3.39743835 \cdot 10^{-5}$	$3.39743835 \cdot 10^{-5}$	$3.39743835 \cdot 10^{-5}$	$3.398 \cdot 10^{-5}$
3	673.15	60	$7.26093560 \cdot 10^{-5}$	$7.2609356 \cdot 10^{-5}$	/	$7.257 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3: Comparaison de la valeur de la capacité calorifique (J/g.K) en fonction de la température et de la pression.

Région	T (K)	P (MPa)	Résultat de notre Programme	Valeur test de référence ¹	FluidMat Lib 97 ²	Watersteam pro ³
1	300	03	4.17301218	4.17301218	4.17301218	4.173
1	500	03	4.65580682	4.65580682	4.65580682	4.657
2	300	0.0035	1.91300163	1.91300162	1.91300162	1.912
2	700	30	10.35050922	10.3505092	10.35050921	10.31
3	650	25.5837018	13.89357179	13.8935717	/	14.07
3	750	78.3095639	6.34165360	6.34165359	/	6.343
5	1500	0.5	2.61609445	2.61609445	/	2.616
5	1500	30	2.72724317	2.72724317	/	2.727

Tableau 4 : Comparaison de la valeur de la constante statique diélectrique ($F.m^{-1}$) en fonction de la température et de la pression.

Région	T (K)	P (MPa)	Résultat de notre Programme	Valeur test de référence ¹	FluidMat Lib 97 ²	Water steam pro ³
1	298.15	5	78.04662743	78.5907250	/	/
2	873.15	10	1.12620467	1.12620970	/	/
3	673.15	40	10.30623674	10.3126058	/	/

Tableau 5: Comparaison de la valeur de la conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) en fonction de la température et de la pression.

Région	T(K)	P(MPa)	Résultat de notre Programme	Valeur test de référence ₁	FluidMat Lib 97 ²	Watersteam pro ³
1	298.15	0.1	0.60750981	0.607509806	0.60750981	/
2	873.15	10	0.08671962	0.08675703	0.08675704	/
3	673.15	40	0.39422663	0.398506911	/	/

¹ valeurs tests du livre [26],

²FluidMat Lib [127],

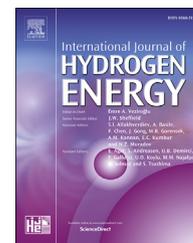
³Waterstream pro [128]

Annexe D: Les articles

- N. Benmakhlouf, N. Outili, et A. H. Meniai, « Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 17, p. 12926-12932, avr. 2017.
- N. Benmakhlouf, N. Outili, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, et A. H. Meniai, « Modeling and simulation of hydrothermal oxidation of cutting oil in supercritical water », *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 18, n° 8, Août 2020.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhydene

Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water

Benmakhlouf Nadjiba, Outili Nawel*, Meniai Abdesslam Hassen

Environmental Process Engineering Laboratory, Process Engineering Faculty, Constantine 3 University, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 August 2016

Received in revised form

3 November 2016

Accepted 7 November 2016

Available online 1 January 2017

Keywords:

Supercritical water oxidation

Wastewater treatment

Energy recovery

Process modeling

Design of experiments

ABSTRACT

The hydrothermal oxidation is an efficient and clean way for wastewater treatment; it is also an energy self sufficient process under certain conditions, by the mean of the highly exothermic reaction of oxidation.

In this present work, we studied the modeling of hydrothermal oxidation of phenol in polluted water using supercritical conditions. First we apply a simple mathematical model for tubular reactor, resulting from mass, momentum and energy balances, which is often difficult to solve in its general form. According to adequate simplifications, the profiles of temperature and concentration of chemical species are computed along the reactor. Finite differences numerical method was used to solve the obtained system of equations and a MathCAD program was developed for this purpose. The results are close to experimental works from the literature.

To study the influence of some operating conditions on the efficiency of the treatment and the amount of heat generated by the reaction and which will be recovered to heat the inlet flows, we exploited the modeling results to perform a full factorial design of experiment (DOE). The results allow fixing the optimal conditions for the studied factors on the efficiency and energy recovery of the process treatment.

© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Hydrothermal oxidation in supercritical water (SCWO) is a technology of high interest to treat organic liquid wastes and is a promising technology to eliminate a wide range of wastewaters from a broad variety of industries [1].

Supercritical water oxidation is defined as an oxidation process which occurs in water above its critical point ($T_c = 374\text{ °C}$ and $P_c = 22.1\text{ MPa}$) [2].

At supercritical water oxidation conditions, organic species, oxygen, and water form a single homogenous phase.

The presence of a single phase and high temperatures in supercritical water allows the oxidation to proceed rapidly by

an elimination of potential interface mass transport limitation.

Indeed, properties of supercritical water such as the complete miscibility in all proportions with oxygen, negligible surface tension, high diffusivity, low viscosity, and low solubility of inorganic salts, are very unique especially in disposal of toxic compounds [3].

The main advantage of these processes is that products are non toxic. Indeed, organic material (C, H, and O) is exclusively converted into carbon dioxide and water. In the same conditions the gasification which occurs for the conversion of the same type of effluent and, generally the same type of reactors used to produce, in addition, hydrogen and methane [4], hence

* Corresponding author.

E-mail address: out.nawel@gmail.com (O. Nawel).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.046>

0360-3199/© 2016 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

the interest of this operation, which undergoes the same type of study and mathematical models that hydrothermal oxidation.

These processes are particularly suitable for the treatment of wastewater too concentrated for biological treatment or too wet for incineration treatment [5].

The hydrothermal oxidation reaction is highly exothermic and the amount of energy released by the reaction can be recovered and offers interesting opportunities to make the self-energy processes [6].

The objective of this work is to model the process of supercritical oxidation of phenol in a tubular reactor, and to exploit the results by the design of experiments method to study the influence of operating conditions as: initial temperature, initial effluent concentration and its flowrate on the phenol elimination yield and also on the energy of the heat produced by the exothermic reaction, which will be recovered to increase the temperature of the inlet effluent up to the appropriate supercritical condition.

For this purpose, we used full factorial experimental design, where the experiments are replaced by numerical executions of the program developed to obtain the responses for the considered operating factors in the studied ranges of variation.

Theory

For the modeling step, we used the data of the reactor studied by Fourcault et al. [7] for the oxidation of the supercritical water. It consists of a tubular continuous flow reactor with a single air injection. The waste is pumped by a high pressure pump from the feed tank to the first heat exchanger dedicated to liquid. The air is pressurized by a high pressure compressor and is introduced into a second heat exchanger. Both feed streams were preheated separately before being mixed with the reactor inlet. Once cooled, the effluent is depressurized by a back pressure regulator and the product stream is then separated into liquid and vapor phases in a gas–liquid separator.

The internal diameter of the reactor is about 12.32 mm and the external diameter is 19.05 mm, the length is about 9 m, the reactor is not totally adiabatic [7].

Furthermore, great importance was given to the calculation of physical properties, so the most important aspect of this modeling is the accuracy of properties of supercritical water, in these conditions; properties vary sharply, being quite different from those of normal liquid water or steam. We used the IAPWS (International Association of proprieties of water and steam) formulation [8] in a Mathcad code that we developed for physical properties estimation for a given temperature and pressure.

Industrial formulation IAPWS 1997 consists of a set of equations for five regions which cover a large range of temperature and pressure (Fig. 1). This formulation has been developed for industrial use; it is very useful for all processes involving water in sub and supercritical state.

The procedure used in this work is the application of a simplified mathematical model; to simulate the behavior of the supercritical water oxidation reactor. The aim is to facilitate its programming in Mathcad and overcome the problem of using a turbulence model.

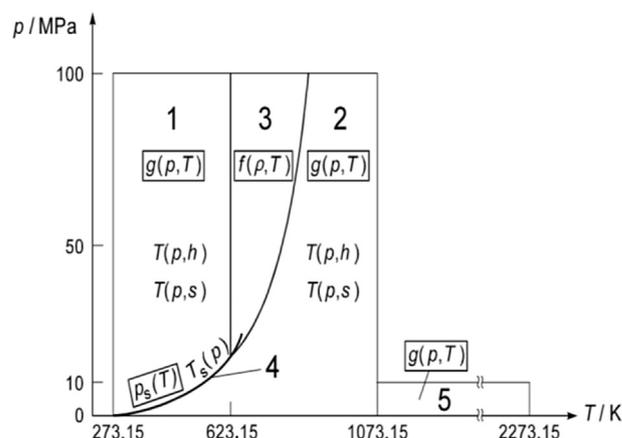
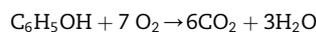


Fig. 1 – The five regions for the IAPWS formulation [8].

Model's assumption

Before deriving the governing equations it is necessary to discuss the assumptions on which it relies:

- Reactor is assumed to behave as a plug flow reactor.
- Because of the high water content (more than 70%), the thermodynamic and transport properties of the reacting medium are assumed to be equal to pure water properties and are calculated from the IAPWS formulation developed program (density, viscosity and enthalpy) [8].
- Axial molecular diffusion and thermal conduction are all negligible.
- Injected oxidant is supposed totally and instantaneously dissolved in the fluid phase.
- The chemical oxidation of phenol is described as one step global reaction [7]:



- The reaction rate is assumed to be in the form of a global rate expression:

$$r = k^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}^m \cdot C_{\text{O}_2}^n \quad (1)$$

K^0 stands for the pre-exponential factor of Arrhenius law $(\text{mol l}^{-1-m-n} \text{s}^{-1})$, E_a for the activation energy of reaction in kJ/mol, m and n stands for the order with respect to waste and oxygen.

- The volumetric power lost by the reactor by thermal losses is expressed as:

$$W_{\text{lost}} = \frac{H}{d} \cdot (T - T_{\text{ext}}) \quad (2)$$

H stands for the overall heat transfer coefficient with the surroundings, estimated experimentally by A. Fourcault et al. [7] as $30 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, d the inner diameter of the reactor in meter, and T , T_{ext} stand respectively for the local and the external temperature.

Governing equations

For one-dimensional channel flow, the steady-state mass, momentum and energy conservation equations and the equation of conservation of species can be written as follows [9]:

Continuity

$$\frac{\partial \rho u}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

ρ stands for the density of mixture in (kg/m³) and u for its velocity in (m/s).

Momentum conservation

$$\frac{\partial u^2 \rho}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} \quad (4)$$

where P is the pressure in (Mpa), τ_{xy} is the stress tensor in direction x , linked to a gradient of velocity in the direction y .

$$\tau_{xy} = \mu_{\text{eff}} \cdot \left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{xy} \right] \quad (5)$$

For turbulent flow, the effective viscosity μ_{eff} is not equal to dynamic viscosity μ as for laminar flow $\mu_{\text{eff}} = \mu + \mu_T$ where μ_T is the turbulent viscosity [10].

In turbulent mode of operation, the stress tensor should include the Reynolds's stress tensor and an appropriate model to compute it (such: $k-\epsilon$ and $k-\omega$ models) [11], this complicates the mathematical description of the process and often need CFD software programs. Thus, for mathematical simplification, and in order to get a one-dimensional problem, the divergence of the stress tensor is assumed to be as the local pressure drop over the control volume under consideration [7].

In this study, this computation has been done according to Blasius and McAdams correlations. The resulting balance equation is then:

$$\frac{\partial u^2 \rho}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial x} - C_k \cdot \rho \cdot u^2 \quad (6)$$

The coefficient C_k in the momentum conservation Eq. (6) is given by:

$$C_k = \frac{f}{2 \cdot D_h} \quad (7)$$

Where D_h is the hydraulic diameter of the channel in (m), and f is the friction factor, which can be determined using the Blasius and McAdams correlations for a smooth tube [12], given by:

$$f = \begin{cases} 0.316 \cdot \text{Re}^{-0.25} & \text{Re} < 30000 \\ 0.184 \cdot \text{Re}^{-0.20} & 30000 < \text{Re} < 10^6 \end{cases} \quad (8)$$

Re is the Reynolds number defined as:

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot u \cdot D_h}{\mu} \quad (9)$$

μ is the dynamic viscosity in (Pa s).

Energy conservation

Using the same assumption as above the energy conservation equation is as follows:

$$\frac{\partial u \rho h}{\partial x} = u \cdot (C_k \cdot \rho \cdot u^2) + u \frac{\partial P}{\partial x} - W_{\text{lost}} - r \cdot \Delta_r H(T, P) \quad (10)$$

$\Delta_r H(T, P)$ stands for the heat of reaction in (kJ/kg), and h for the enthalpy to weight of the medium.

Species conservation

$$\frac{\partial u \cdot \rho \cdot Y_j}{\partial x} - M_j \cdot Z_j \cdot r = 0 \quad (11)$$

Z_j stands for the stoichiometric coefficient of species j (phenol, O₂ and CO₂), M_j for the molar weight of species j .

Operating conditions and parameter values used

The simulation was performed with an initial temperature of waste to about 450° C and 25 MPa, a flowrate of waste is 12.5 l/h, the concentration of phenol is 5 g/l. Air also enters the reactor in excess at a pressure of 25 MPa, a temperature of 200 °C [7].

The kinetic parameters used in this model are shown in the following Table 1:

Numerical approach

The governing equations of mass, momentum, energy and species conservation (3, 4, 10 and 11), which form a system of differential equations, are solved numerically. Finite difference method with upwind scheme is used to get a purely algebraic system [13]. For example, the continuity differential equation becomes in the algebraic form:

$$\frac{\partial u \cdot \rho}{\partial x} = \frac{u_i \rho_i - u_{i-1} \cdot \rho_{i-1}}{\Delta x} \quad (12)$$

Δx is the length step, u_i the velocity at point i and u_{i-1} , the velocity at the previous mesh point.

The final system contained the non-linear equations obtained after discretization of the differential system, plus the equations of thermodynamic properties "IAPWS" of pure water: density $\rho(T, P)$, enthalpy $h(T, P)$ and viscosity $\mu(T, P)$. This algebraic model is solved using an appropriate numerical method for system of linear and non-linear equations in a Mathcad code which was implemented with IAPWS properties calculations.

Heat recovery

As mentioned above, the oxidation reaction is highly exothermic and the heat produced can be recovered to rise the effluent temperature at the inlet until a desired operating value. The cold and hot streams in the process can be schematized as follows (see Fig. 2):

$$Q_R = m C_p (T_r - T_c) \quad (13)$$

Table 1 – Kinetics parameters in Eq. (1) for phenol oxidation [7].

Kinetics parameters			
K° ((mol l) ^{-1-m-n} s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	m	n
10 ^{1.34 ± 0.77}	39.2 ± 10.07	1	0

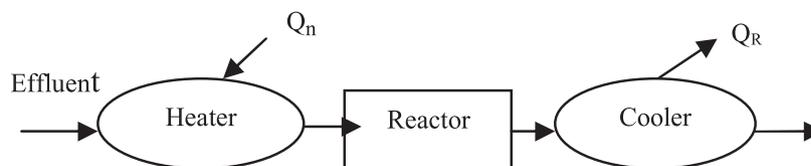


Fig. 2 – Heat process scheme.

Q_R is the required heat load for cooling the outlet reactor stream in (J), m is the effluent mass in (kg), C_p is the specific heat in (J/kg K), T_r and T_c the temperatures at the outlet of the reactor and the outlet of the cooler respectively in °K.

The required heat is estimated in order to be reused as a heating agent of the inlet stream; it depends on inlet temperature, initial concentration of pollutant and of the effluent flowrate. Therefore, the influence of these factors will be studied on the heat production and also on treatment efficiency (expressed by the elimination rate Y) by using a factorial design of experiments in Minitab software.

$$Y = (C_{ini} - C_f) / C_{ini} \quad (14)$$

C_{ini} and C_f are the initial and final phenol concentration in (g/l).

The outlet temperature of the reactor and final phenol concentration are estimated, for the given operating conditions, using the above model and the Mathcad program developed for simulating the process.

Results and discussion

First, we present the results obtained from the Mathcad program for physical properties of water and steam using IAPWS formulation. To validate the developed program to be used by the modeling program, the results were compared with the test values recommended by Wagner [8].

Some results of the developed program for some needed properties for the modeling step are presented in Table 2, which shows a good agreement with the recommended test values for regions 1, 2, 3 and 5. Region 4, represents a saturation pressure, and the program results are compared in Table 3 to the recommended test values [8].

Next, the results of modeling the supercritical oxidation tubular reactor were obtained using the operating data presented above, to validate the model and the developed program. These results are compared with the experimental results of Fourcault et al. [7]. Temperature profile and species concentration variation along the reactor are presented in Figs. 3 and 4 respectively.

The results agree well with experimental ones, except for the temperature profile at the outlet of the reactor, which may be due to the use of constant heat transfer coefficient to estimate the heat lost with the reactor surroundings. Indeed, some works related the overall heat transfer coefficient to temperature and flowrate [14]. For phenol concentration profile (Fig. 4), we have only the experimental value at the outlet of the reactor which agrees with the modeling results.

To study the influence of inlet temperature, inlet phenol concentration and effluent flowrate on treatment efficiency and also on the heat generated by the reaction, we perform a full factorial design of experiments using these three factors. The responses of the considered DOE are obtained by replacing experiments by numerical executions of the developed Mathcad program. Using operations conditions fixed by the

Table 2 – Results of water properties using IAPWS developed program.

Region	T(K)	P (MPa)	Developed program	Test value [8]
ρ (kg/m ³)				
1	300	03	997.85294010	997.85293979
2	700	30	184.18016876	184.18016892
3	750	78.3095639	499.99999993	500
5	1500	30	43.33482271	43.33482279
μ (Pa s)				
1	298.15	0.1	$8.90022551 \cdot 10^{-4}$	$8.90022551 \cdot 10^{-4}$
2	873.15	20	$3.39743835 \cdot 10^{-5}$	$3.39743835 \cdot 10^{-5}$
3	673.15	60	$7.26093560 \cdot 10^{-5}$	$7.26093560 \cdot 10^{-5}$
C_p (J/kg K)				
1	300	03	4.17301218	4.17301218
2	700	30	10.35050922	10.3505092
3	650	25.5837018	13.89357179	13.8935717
5	1500	0.5	2.61609445	2.61609445
h (kJ/kg)				
1	300	03	115.33127302	115.331273
2	300	0.0035	2549.91145084	2549.91145
3	650	25.5837018	1863.43019020	1863.43019
5	1500	30	5167.23514008	5167.23514

Table 3 – Results of saturation pressure of region 4 using IAPWS developed program.

T (°K)	Calculated Ps (MPa)	Ps (MPa) Test value [8]
300	3.53658941 10 ⁻³	3.53658941 10 ⁻³
500	2.63889776	2.63889776
600	12.34431458	12.3443146

experiments matrix with considered factors presented in Table 4, we execute the developed program and obtain the DOE responses Y and Q:

The treatment of this full factorial design in Minitab gives two models which represent the relations between the two responses studied: efficiency and the heat generated by the reaction (Y and Q respectively) and the considered factors as follows:

$$Y = 70.4423 + 28.5672 A + 0.4075 B - 6.2822 C + 0.2825 AB + 5.2928 AC + 0.2825 BC \tag{15}$$

$$Q = 97210.0 + 66517.5 A + 46935.0 B - 305.0 C + 46237.5 AB + 122.5 AC - 25.0 BC \tag{16}$$

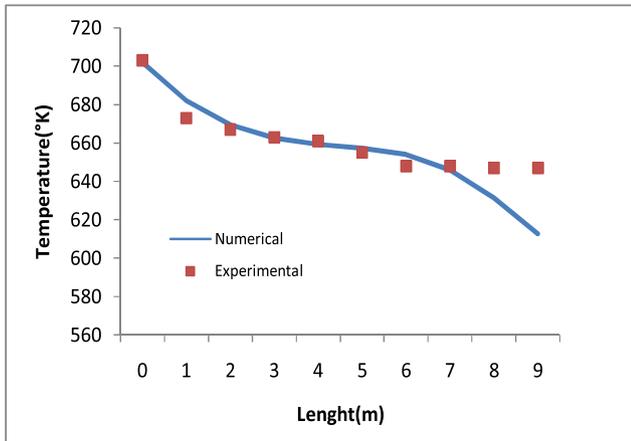


Fig. 3 – Comparison between experimental and simulated temperature profile.

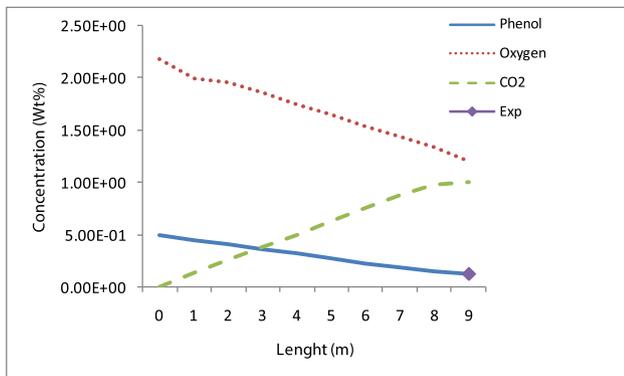


Fig. 4 – Model concentration of Phenol, Oxygen and CO₂ profiles and phenol experimental concentration at the reactor outlet.

Table 4 – Factors intervals and design of experiments matrix.

Factors	Low level	High level
	-1	+1
A: Initial temperature (°K)	673	873
B: Initial Concentration (g/l)	5	15
C: Effluent Flowrate (l/h)	10	30

Exp	A	B	C	Y (%)	Q (J)
1	-1	-1	-1	53.2	3.019 10 ⁴
2	+1	-1	-1	99.999	7.092 10 ⁴
3	-1	+1	-1	53.7	3.205 10 ⁴
4	+1	+1	-1	99.999	2.569 10 ⁵
5	-1	-1	+1	30.3	2.98 10 ⁴
6	+1	-1	+1	96.64	7.019 10 ⁴
7	-1	+1	+1	30.3	3.073 10 ⁴
8	+1	+1	+1	99.4	2.569 10 ⁵

where A, B and C represent the main factors cited above and AB, AC and BC their two-way interactions.

The tables of analysis of variance (ANOVA) of the two models are presented in Tables 5 and 6. The obtained coefficients of determination R² are accepted to validate the models:

To represent the effect of the main factors and their interactions on the two responses, we used the Pareto charts, the results are presented as follows:

From Figs. 5 and 6, the inlet temperature is the most important effect, the initial concentration had almost no effect and the flowrate had a slight negative effect on the rate of phenol elimination.

For the interactions, Figs. 5 and 7 show that the only interaction that is significant is: inlet temperature-flowrate, the others have no effect on the phenol elimination efficiency.

About the effect of studied factors on the energy recovery, the Pareto chart of Figs. 8 and 9 show that initial temperature

Table 5 – Analysis of variance for treatment efficiency.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		70.442	0.4075	172.86	0.004
A	57.134	28.567	0.4075	70.10	0.009
B	0.815	0.407	0.4075	1.00	0.500
C	-12.564	-6.282	0.4075	-15.42	0.041
A*B	0.565	0.283	0.4075	0.69	0.614
A*C	10.586	5.293	0.4075	12.99	0.049
B*C	0.565	0.282	0.4075	0.69	0.614
R-Sq	= 99.98%	R-Sq(pred)	= 98.80%	R-Sq(adj)	= 99.87

Table 6 – Analysis of variance for heat generation.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		97210.0	207.5	468.48	0.001
A	133035.0	66517.5	207.5	320.57	0.002
B	93870.0	46935.0	207.5	226.19	0.003
C	-610.0	-305.0	207.5	-1.47	0.380
A*B	92475.0	46237.5	207.5	222.83	0.003
A*C	245.0	122.5	207.5	0.59	0.660
B*C	-50.0	-25.0	207.5	-0.12	0.924
R-Sq	= 100.00%	R-Sq(pred)	= 99.97%	R-Sq(adj)	= 100.00%

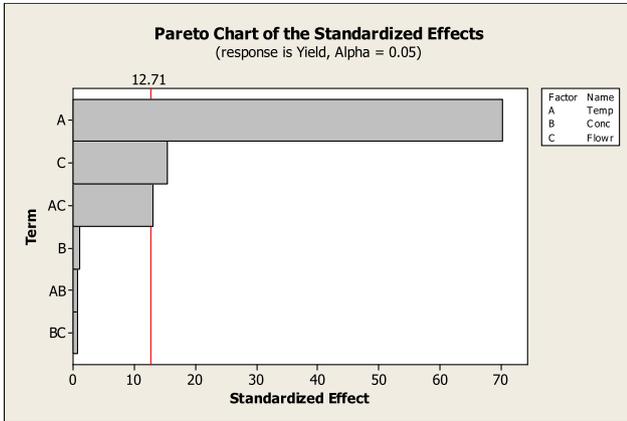


Fig. 5 – Pareto Chart of the standardized effects on treatment rate response.

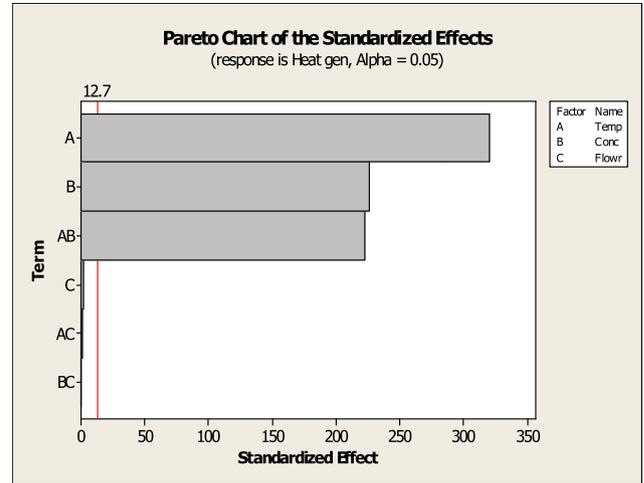


Fig. 8 – Pareto Chart of the standardized effects on generated heat response.

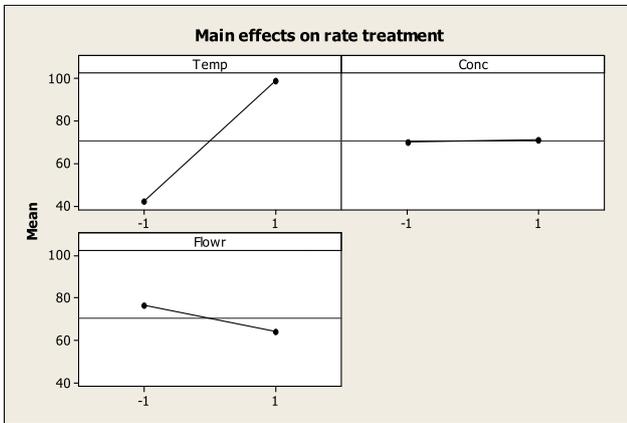


Fig. 6 – Main factors effects on the treatment rate.

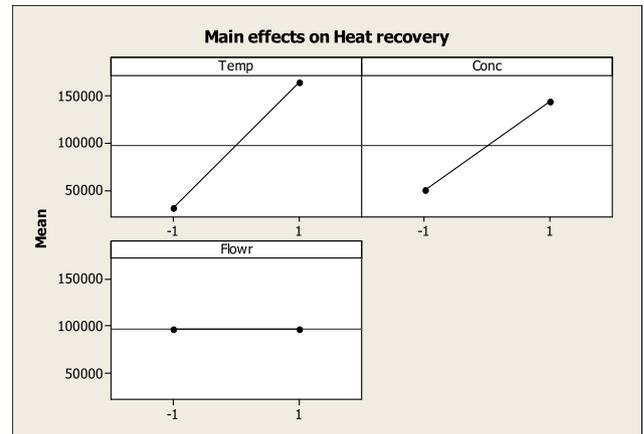


Fig. 9 – Interactions factors effects on the heat recovery load.

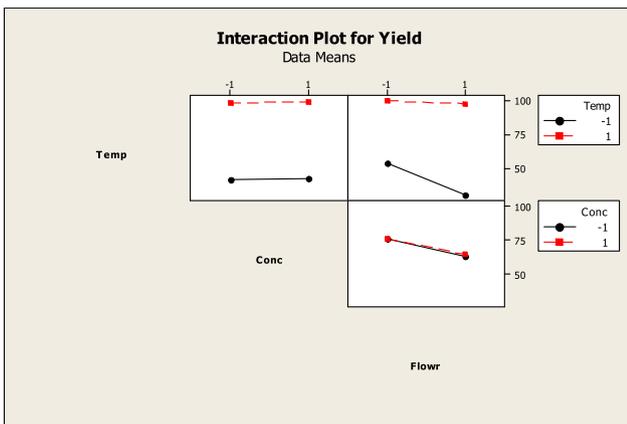


Fig. 7 – Interactions factors effects on the treatment rate.

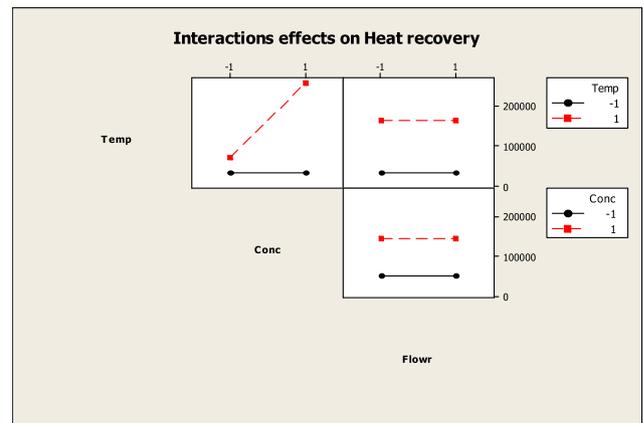


Fig. 10 – Main factors effects on the heat recovery load.

had a great positive effect on the heat recovery amount and the initial concentration is also a significant factor.

For the interactions, Figs. 8 and 10 show that on the heat recovery, the only significant interaction is inlet temperature-inlet concentration.

The importance of the application of the design of experiments in this work is to study the effect of the factors cited above and also to generate an optimum. As presented above

the three factors studied did not have the same influence on the two objectives: elimination rate and heat recovery. For this purpose, we use Minitab to generate the optimums to maximize the two responses. The results of this step are presented in Figs. 11 and 12 below:

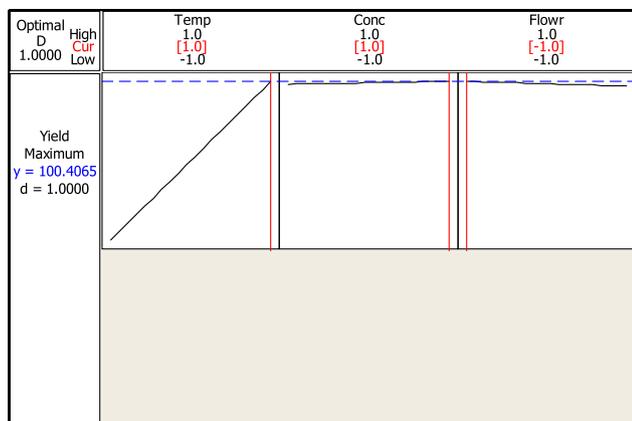


Fig. 11 – Coded optimums for elimination efficiency maximization

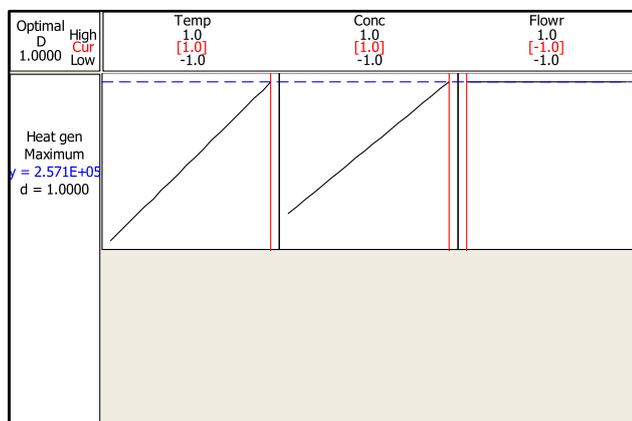


Fig. 12 – Coded optimums for heat generation maximization

From this optimization study, we have to operate at a maximum of initial temperature, maximum of initial concentration and a minimum flowrate, to achieve a 100% predicted rate of phenol elimination and a $2.571 \cdot 10^5$ J of predicted heat to be recovered by the process.

Conclusion

A mathematical model for the oxidation of phenol in supercritical water based on the conservation of mass, energy, momentum and chemical species, varying physical properties according to IAWPS formulation was performed. The obtained temperature and species profiles were compared with experimental and numerical results from the literature, the results validated the developed programs.

A factorial design of experiments with Minitab software was also used to study the effect of initial temperature, initial pollutant concentration of the effluent and its flowrate on the degree of pollutant elimination and on the amount of the heat to be recovered. The DOE applications allowed us to estimate the operation conditions to maximize the treatment efficiency and the quantity of heat to be recovered.

The results show a great effect of inlet temperature on the two responses: the treatment rate and the heat to be recovered. On the other hand the most important result is the fact that initial phenol concentration and effluent flowrate, didn't have the same effect on the two responses studied. Indeed, initial concentration affects the rate of phenol elimination and had no effect on the heat to be recovered, when the opposite is true for the effect of the flowrate.

REFERENCES

- [1] Jarana BG, Oneto JS, Portela Miguélez JR, Nebot Sanz E, Martenez de la Ossa EJ. Simulation of supercritical water oxidation with air at pilot plant scale. *Int J Chem React Eng* 2010;8. Article A58.
- [2] Bambang V, Jae-Duck K. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters. *J Environ Sci* 2007;19:513–22.
- [3] Aymonier C. Traitement hydrothermal des déchets industriels spéciaux : données pour le dimensionnement d'installations industrielles et concepts innovants de réacteurs sonochimique et électrochimique. Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Université de bordeaux 1; Thèse Doctorat N° 2212. 2000.
- [4] Jin Hui, Guo Simao, Guo Liejin, Cao Changqing. A mathematical model and numerical investigation for glycerol gasification in supercritical water with a tubular reactor. *J. Supercrit Fluids* JULY 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.06.028>.
- [5] Vielcazals S, Mateos D, Mercadier J, Marias F, Bottreau M, Cansell F. Modelling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds. *AIChE J* 2006;52:1–8.
- [6] Mancini F, Cansell F, Marias F, Mercadier J. Hydrothermal oxidation of waste from biomass to generate energy. *Oral Commun WasteEng* 2005. Albi 17–19 Mai 2005.
- [7] Fourcault A, Garcia-Jarana B, Sanchez-Oneto J, Marias F, Portela JR. Supercritical water oxidation of phenol with air. *Exp results Model Chem Eng J* 2009;152:227–33.
- [8] Wagner W, Kretschmar H-J. *International Steam Tables, properties of water and steam based on the industrial Formulation IAPWS*. 2nd ed. Germany: Springer; 1998.
- [9] Minkowycz WJ, Sparrow EM, Murthy JY. *Handbook of numerical heat transfer*. 2nd ed. John Wiley, Sons, Inc; 2006.
- [10] Moussiére S, Jousot-Dubien C, Turc H-A, Boutin O, Guichardon P, Charbit G, et al. Stirred double shell reactor for waste treatment by supercritical water oxidation. In: Moussiére S, Jousot-Dubien C, Guichardon P, Boutin O, Turc H-A, Charbit G, Fournel B, editors. *Proceeding of 20th AIRAPT- 43th EHPRG, June 27- July 1, Karlsruhe/Germany; 2005*.
- [11] Abhijeet J, Sharawage J. CFD analysis of supercritical water reactor for flow back and produced water treatment. *Master of Science (MS) Mechanical Engineering -Engineering and Technology of Ohio University*. 2014.
- [12] Prashant Jain K, Rizwan-uddin. Numerical analysis of supercritical flow instabilities in a natural circulation loop. *USA. Nucl Eng Des* 2008;238:1947–57.
- [13] Holmes MH. Introduction to numerical methods in differential equations. In: Marsden JE, Sirovich L, Antman SS, editors. *Texts in applied mathematics*, 52. Springer; 2007.
- [14] Dhanuskodi R, Arunagiri A, Anantharaman N. Analysis of variation in properties and its impact on heat transfer in sub and supercritical conditions of water/steam. *Int J Chem Eng Appl* October 2011;2(No. 5).

Nadjiba Benmakhlouf, Nawel Outili*, Jezabel Sánchez-Oneto, Juan Ramon Portela and Abdeslam Hassen Meniai

Modeling and simulation of hydrothermal oxidation of cutting oil in supercritical water

<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0047>

Received March 10, 2020; accepted July 30, 2020; published online August 26, 2020

Abstract: Supercritical water oxidation may be used as waste treatment technique that consists of oxidizing organic and inorganic matter using water at supercritical conditions. It was developed as an alternative technique in order to limit the risks of secondary pollution. The purpose of this study is the development of simulation tools in stationary state in supercritical water oxidation (SCWO) tubular reactor which has been numerically investigated basing on using a two-dimensional modeling approach applying the $k-\epsilon$ turbulence model, and on the international association for the properties of water and steam formulation (IAPWS-IF97). A Multiphysics simulation using Comsol Multiphysics 5.2 software for the supercritical water oxidation of “cutting oil Biocut 35” as a pollutant is reported. First, the heat transfer coefficient was estimated and the obtained temperature and species concentration profiles were compared to experimental data where a quite good agreement was obtained as confirmed by the acceptable coefficient of determination value. Finally, once the used model was validated, numerical simulations were performed to describe the behavior of the reactor investigating the effects of operating conditions such as temperature, pollutant feed concentration and reactor inlet flow rate, on dependent variables like outlet temperature, chemical oxygen demand removal (COD) and the highest temperature reached inside the reactor. This last parameter was considered in the study to take into account the operation safety. The significance of the studied factors

and their interactions were quantified and analyzed by means of the full factorial design of experiment (DOE). The results showed that the effect of initial temperature was the most important for the three responses, followed by the feed concentration then to a lesser extent the flow rate. The effect of initial temperature was positive for outlet temperature, maximal temperature and cutting oil removal. The interaction temperature-feed concentration was the only significant one for the COD removal and the maximal temperature. The results defined an operation safety zone of the SCWO reactor based on the superposition of the three studied dependent variables and imposed constraints on the inside reactor temperature and the pollutant outlet concentration.

Keywords: cutting oil; design of experiments; modeling; safety zone; supercritical water oxidation.

1 Introduction

Supercritical water oxidation (SCWO) is known as an advanced oxidation process that uses supercritical water to degrade organic pollutants in the presence of an oxidant, usually air, O_2 , or H_2O_2 (Chen et al. 2018). SCWO process is based on the oxidation of wastewaters by means of water under supercritical conditions i.e., temperature and pressure above $374\text{ }^\circ\text{C}$ and 22 MPa , respectively (Jimenez-Espadafor et al. 2011). Under these conditions, water behaves as a non-polar solvent, totally miscible with organics and gases like oxygen, and forms a homogeneous reaction medium where there is no mass transfer limitation (Vadillo et al. 2011), thus leading to high reaction rates and conversions close to unity in short residence times (Abelleira et al. 2013). Oxidation reactions take place in a single phase, with very high reaction rates (removal efficiencies $>99.99\%$) and non-harmful products (NO , NO_x , SO_x , etc.). This allows the effective treatment of a wide variety of industrial wastes (Benjumea et al. 2016).

On the other hand, the solubility of salts in water decreases at supercritical conditions; this is why SCWO reactors are seriously exposed to corrosion and precipitation of salts. In terms of economy and corrosion resistance, stainless steels and nickel-based alloys have attracted the

*Corresponding author: Nawel Outili, Laboratory of Environmental Processes Engineering (LIPE), Process Engineering Faculty, Constantine 3 University, Constantine, Algeria, E-mail: nawel.outili@univ-constantine3.dz

Nadjiba Benmakhlouf and Abdeslam Hassen Meniai, Process Engineering Faculty, Laboratory of Environmental Processes Engineering (LIPE), Constantine 3 University, Constantine, Algeria
Jezabel Sánchez-Oneto and Juan Ramon Portela, Department of Chemical Engineering and Food Technology, Laboratory of Analysis and Design of Supercritical Fluid Processes, Cádiz University, Cádiz, Spain

attention of researchers more than other materials; some others have suggested inhibiting corrosion by adding basic compounds to neutralize the corrosive acid species (Tang et al. 2016). Recently, Voisin, Erriguible, and Aymonier (2020) proposed a new solvent system composed of a molten salt in pressurized water, called hydrothermal molten salt (HyMoS) that changed the paradigm of the solubility of inorganic compounds in supercritical water. Indeed, their study showed the possibility to precipitate a low melting temperature salt, at a temperature above its melting one, leading to the instantaneous formation of the HyMoS. The molten salt is then capable of dissolving a large amount of inorganic salt.

Moreover, as the oxidation reactions are exothermic, autothermal operation and even heat production can be achieved in the SCWO process (Abelleira et al. 2013) to reduce its operational costs that are strongly influenced by the energy recovery in the process, the throughput, and the heating value of the waste (Vadillo et al. 2011).

Several research studies have been carried out to test the effectiveness of this technology for the degradation of many organic compounds; these tests have been carried out on laboratory and/or pilot scale including different geometries and materials for the reactors, operating procedures, different sets of conditions and mathematical treatment of the data, etc.

Due to the high cost of building and operating of these reactors, the development of simulations is of great interest (Bermejo et al. 2007). The development of mathematical models is necessary to better understand the phenomena that take place within the, to optimize the operating conditions and the design and to assess the process scaling up (Loppinet-Serani, Aymonier, and Cansell 2010).

The present work considers the modeling of SCWO of cutting oil “Biocut 35” which is mixed with water in an appropriate proportion obtaining the corresponding cutting fluid used to provide cooling and lubrication to metal removal processes, to prevent corrosion and facilitate the ejection of cut metal from machinery processes. The chemistry, delivery, and disposal of exhausted cutting fluids may have a negative impact on the environment (Skerlos 2013). The treatment of this pollutant waste must meet the strict regulatory framework to avoid any risk of pollution of the environment and ensure the safety of operators. It is also noted that other technologies were used for this pollutant, like electro coagulation and Fenton’s process for removal of chemical oxygen demand (COD) (Patel and Pandya 2016).

The study of treatment of cutting oil by SCWO had been carried out by several authors like Cansell, Beslin, and Berdeu (1998), who performed an experiment with cutting

oils in order to study the effect of a highly chlorinated waste on reactor corrosion and metal concentration in liquid output effluent. Their experiments were performed at 490 °C with a residence time of 15 s and a 88.8% COD reduction and weak metal concentrations in liquid output effluent had been achieved.

Portela et al. (2001) studied hydrothermal oxidation of cutting oil waste in normal and promoted hydrothermal oxidation in a continuous flow system, when hydrogen peroxide had been used as oxygen and free radicals source when introduced into the reactor with or without previous thermal decomposition, respectively. They observed that organic material was easily oxidized, obtaining more than 90% Total chemical oxygen (TOC) reduction in less than 10 s at 500 °C. At lower temperatures, the use of promoters clearly enhanced the oxidation process.

The determination of kinetic parameters for SCWO of cutting oil under oxygen excess conditions had been proposed by Sánchez-Oneto et al. (2007), at a temperature range of 400 to 500 °C and a pressure of 25 MPa, specifically for two commercial cutting oils (Servol and Biocut). In the case of Servol, a pseudo-first kinetic model was used. However, a two-parameter mathematical model involving two steps (a fast reaction followed by a slow one) was needed to describe the Biocut SCWO kinetics and to calculate the kinetic constants. For the same range of temperature and pressure, another kinetic model was also proposed by Sánchez-Oneto et al. (2008) for Biocut when no oxygen excess conditions are used obtaining a 0.58 order for oxygen concentration.

Using a one dimensional model and basing on kinetic parameters proposed by Sánchez-Oneto et al. (2007), Vadillo et al. (2001) presented a simulation based on the energy balance of highly concentrated cutting oil in a continuous flow tubular reactor. They also carried out 15 experiments in order to validate the model at different values of initial temperature, feed concentration of cutting oil and excess of oxygen (air), and the comparisons showed a very good agreement. In the other hand, Benjumea et al. (2017) developed a mathematical model based on momentum, mass, species, and energy balances, of cutting oil in tubular reactor, in steady and stationary states. When the system was considered using a two-dimensional model, very often, the resolution required a Computational Fluid Dynamics (CFD) software to obtain temperature and concentrations profiles along the studied reactor. The response of Supercritical water reactor (SCWR) based in two-dimensional had been scarcely studied in literature. Marulanda (2011) used the k - ϵ turbulence model, with a two-dimensional representation for a tubular reactor with a considerable length (66 m) to the oxidation of mineral

transformer oil. The work studied only the effect of the temperature at the inlet on the increase of the temperature in the reactor and the abatement of total organic carbon. The used model was based on the assumption that the properties of the reaction medium are those of pure water. However the results showed that it was better to use a lower inlet temperature in order to avoid hazardous operating temperature conditions (inlet temperature lower than 650 K). These simulations validated the kinetic models proposed by Sánchez-Oneto et al. (2007), (2008) for cutting fluids.

For parametric studies, the design of experiments (DOE) had shown to be a powerful tool to quantify the effects of operating factors and their interactions, allowing a better understanding of the process. This technique had been widely used in the chemical industry (Sahu and Andhare 2018), and also for supercritical water oxidation studies.

Miller et al. (2015) showed that the feed concentration of fecal sludge had a significant impact on the increase of the temperature, whereas the reactor pressure and oxygen excess had the most significant impact on heat transfer efficiency. In the other hand, Cardona, Buitrago, and Acosta (2017) found that the temperature-time interaction was significant for total organic carbon and total nitrogen destruction efficiencies of landfill leachate, when the optimal temperatures were 400 °C for total organic carbon and 500 °C for total nitrogen, and optimal time was 30 min.

In this study, a two dimensional model of hydrothermal oxidation in supercritical water was developed for a tubular reactor that used air as oxidant. First, the heat transfer coefficient was calculated, from the temperature profile in the absence of reaction. Then, the computer code was validated using the experimental results of Vadillo et al. (2011) for cutting oil with and without reaction. Finally, the reactor behavior with respect to the operating conditions (feed concentrations, reactor's inlet temperature, and waste water flow rates) was studied applying numerical simulations and a full factorial experimental design to quantify main factors and interactions effects on the outlet temperature, COD removal and maximal temperature. The analysis of variance (ANOVA) was used to test the obtained first order models and the significance effects. Finally, the developed simulation program and DOE were coupled to generate the safety zone, which was obtained by imposing constraints on the studied responses: maximum temperature in the reactor to ensure reactor safety, COD removal yield to ensure treatment efficiency and outlet temperature for energy recovery possibilities.

2 Theory

2.1 Mathematical modeling

For the modeling step, the data from a tubular reactor developed in the University of Cádiz in Spain, were used. The pilot plant had a 25 kg/h capacity and used air as oxidant, it had been satisfactorily used in several previous studies on SCWO for the degradation of many pollutants such as phenol (Fourcault et al. 2009), and cutting oil (Benjumea et al. 2016; Jimenez-Espadafor et al. 2011; Vadillo et al. 2011). The tubular reactor of the pilot plant was made of stainless steel 316 L tubing; with a special wall thickness of 3.365 mm to increase its pressure resistance, the internal diameter was about 12.32 mm and the total volume of the reactor was 1229.553 cm³. The reactor was not totally adiabatic, so a priori it was necessary to estimate the value of the heat transfer coefficient between the reactor and the external environment.

A two dimensional axisymmetric computational fluid dynamics model of SCWO reactor was used, with initial operating conditions of inlet temperature about 400 °C, pressure of 25 MPa and effluent mass flow rate of above 10 kg/h. In these operating conditions, the turbulence inside the reactor is expected to be fully developed ($Re > 10,000$), so the simulation including the modeling of turbulence in steady-state was used.

The used COMSOL Multiphysics 5.2 CFD (computational fluid dynamics) module provided the ability to model turbulent flows with already implemented physical models. The Fluid Flow physics interface in this module are based on the conservation of momentum, mass, energy and concentration of different species in the reaction medium, expressed in terms of partial differential equation (Module Users Guide 2015). In this work, the choice of the turbulence model is based on the RANS (Reynolds Averaged Navier–Stokes) model because it is one of the most widely used in the field of CFD and it is less Central processing unit (CPU) intensive than LES (Large Eddy simulation) or DES (Detached Eddy Simulation) (Breuer, Jovičić, and Mazaev 2003). Also the standard $k-\epsilon$ model because it is the most commonly used to simulate supercritical water (Marulanda 2011; Shrawage 2014). However some works such that of Moussiere et al. (2007) compared the use of two models for modeling supercritical water reactor. The $k-\epsilon$ had shown better results to simulate the temperature profile of non-reactive flow while the $k-\omega$ showed an improvement of the results for the reactive one.

For its closure this model introduces two additional variables in the Navier–Stokes equation compared to the

laminar flow model, namely the turbulent kinetic energy k and the dissipation of turbulent energy ε . One major reason that makes the k- ε model computationally inexpensive is that it uses wall functions to describe the flow close to walls instead of resolving the very steep gradients in these regions (Module Users Guide 2015).

For two-dimensional channel flow, the steady-state mass, momentum, energy conservation and species in the reaction medium, can be written as follows:

2.1.1 Mass equation

$$\nabla \cdot (\rho \cdot \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

2.1.2 Momentum equation

$$\rho \cdot (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \left[-PI + (\mu + \mu_T) (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} (\mu + \mu_T) (\nabla \mathbf{u}) I - \frac{2}{3} \rho k I \right] \quad (2)$$

$$\rho \cdot (\mathbf{u} \cdot \nabla) k = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (3)$$

$$\rho \cdot (\mathbf{u} \cdot \nabla) \varepsilon = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4)$$

$$\mu_T = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5)$$

$$P_k = \mu_T \left[\nabla \mathbf{u} : (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} (\nabla \mathbf{u})^2 \right] - \frac{2}{3} \rho k \cdot \nabla \mathbf{u} \quad (6)$$

where: ρ denotes the solution's density (kg/m³), \mathbf{u} is the velocity field (m/s) and its components, P the pressure (Pa), μ represents the solution's viscosity (kg/(m s)), μ_T : the turbulent viscosity (kg/(m s)), k : turbulent kinetic energy (m²/s²), ε : turbulent dissipation rate (m²/s³) and I denotes the identity matrix.

The values of the turbulence Model Parameters are: $C_{\varepsilon 1} = 1.44$; $C_{\varepsilon 2} = 1.92$; $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1$, $\sigma_\varepsilon = 1$.

2.1.3 Energy conservation

The energy balance equation applied to the reactor domain considers heat transfer both by convection and conduction:

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (K \cdot \nabla T) + \mathbf{u} \cdot \nabla P + Q + Q_{vd} \quad (7)$$

where C_p is the heat capacity J/(kg · K), K the thermal conductivity (W/(m · K)), T the temperature (K), Q the heat

sources other than viscous dissipation (W/m³) and Q_{vd} the viscous dissipation (W/m³) was not set by user but calculated directly by Comsol.

The convective heat flux on the boundaries in contact with the fluid is then modeled as being proportional to the temperature difference across a fictitious thermal boundary layer. Mathematically, the heat flux is expressed by the following equation:

$$-n \cdot (-K \nabla T) = H (T_{\text{ext}} - T) \quad (8)$$

where H is a heat transfer coefficient and T_{ext} the temperature of the external fluid.

In addition, the heat source term Q is given by the heat of the reaction $\Delta H(T)$ and reaction rate r as:

$$Q = -\Delta H(T) \cdot r \quad (9)$$

where r is the reaction rate (mol/(m³ · s)) and $\Delta H(T)$ the heat of reaction (kJ/mol).

The heat of reaction ΔH (kJ/mol) was calculated from the relationship proposed by Cocero et al. (2002) at temperature equal to 400 °C and pressure of 25 MPa for model compounds:

$$-\Delta H = 415 \cdot n + 107 \cdot m - 193 \cdot f \quad (10)$$

where n represents the number of carbon atoms, m : number of hydrogen atoms and f : number of oxygen atoms.

Since the heat capacity and enthalpy of formation of cutting oil are not available, this is the only analytic method to calculate the heat of reaction.

Therefore, this relationship has been used by many authors and has proven useful as for phenol by Garcia Jarana et al. (2010), for cutting oil by Vadillo et al. (2011).

2.1.4 Species conservation

The mass transfer in the reactor domain is given by the convection and diffusion equation:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = r_i \quad (11)$$

where D_i denotes the diffusion coefficient (m²/s), r_i is the rate expression for species i (mol/(m³ · s)) and c_i the concentration of species i (cutting oil, O₂, H₂O and CO₂ (mol/m³)).

The global model is a combination of the involved physics, namely turbulent flow, heat transfer in fluids, chemistry and dilute species transfer. Indeed, the transport equations gave the velocity field which was used by the heat transfer equation (7) to obtain the temperature variation. The use of the velocity field and temperature by the reaction equation (11) led to the distribution of the species.

2.2 Physical properties

Because of the high water content in the reaction medium (more than 70%), some studies assumed that the thermodynamic and transport properties of the reacting medium are equal to that of pure water, and they calculated them from the International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS) formulation (Fourcault et al. 2009; Vielcazals et al. 2006). In the present study, it has been considered that the properties in the reaction medium are equal to the properties of the mixture (water, oxygen, carbon dioxide, and nitrogen) and calculated as an average with respect to the weight percentage of each pure compound (Benjumea et al. 2017; García Jarana et al. 2010; Oh, Kochan, and Beller 1997; Vadillo et al. 2011):

$$\text{Prop}(T, P) = \frac{\sum m_i \cdot \text{Prop}_i(T, P)}{\sum m_i} \quad (12)$$

with $\text{Prop}(T, P)$ represents the property calculated from each substance “ i ”, evaluated at temperature T and pressure P (25 MPa), m_i represents the mass of substance i .

The contributions of cutting oil were considered as negligible with a concentration in water of less than 0.032 wt % and moreover its properties in supercritical conditions were not readily available. The supercritical water properties were obtained from the IAPWS formulation (Wagner and Kretzschmar 2008) by means of a developed computing code running under Mathcad software (Nadjiba, Nawel, and Abdesslam Hassen 2017). The obtained water physical properties were expressed as functions of temperature using Comsol linear interpolation. These functions were input as data into a Comsol code devised for a temperature range of 298.15 to 1000 K and a pressure of 25 MPa for each property. The other fluid properties were obtained from the NIST Database (NIST|National Institute of Standards and Technology, n.d.) at 25 MPa and experimental temperatures.

2.3 The model hypotheses

- The air was considered as instantaneously and completely mixed with the reacting medium once injected into the reactor (Fourcault et al. 2009).
- The theoretical chemical formula of the studied cutting fluid was proposed as $C_6H_{17}O$, on the basis of the elemental analysis carried out by (Sánchez-Oneto et al. 2007).
- The detailed description of the reaction mechanism involved a large number of intermediate species; however, for mathematical simplifications reasons,

the only considered reaction was the overall oxidation one for cutting oil and is expressed as:



Cutting oil is a real waste water that is a complex mixture of several compounds, and in this case, the reaction mechanism and the identification of all the involved intermediate compounds is a difficult task. Usually, for complex mixtures, the kinetic study, that is necessary for SCWO reactor simulation, is performed based on COD measurements.

Therefore, developing generalized kinetic models is very useful for SCWO studies. Li, Chen, and Gloyna (1991) suggested a simplified mechanism in which acetic acid was the most typical intermediate compound. Thereafter, Portela, Nebot, and de la Ossa (2001) proposed a new generalized kinetic model considering the carbon monoxide as a refractory intermediate compound for cases in which the formation of acetic acid is not pertinent. This model was satisfactory used in case of cutting oil (Vadillo et al. 2014).

First, a fast elimination of most of the organics (95%) takes place, followed by a second slow step to oxidize the remaining compounds (more refractory compounds as short chain organic acids, mainly acetic acid and gases as CO).

- The kinetics for Biocut 35 used in this work were those developed by Sánchez-Oneto et al. (2007) (See Table 1), the evolution of COD with time was found to follow a two steps kinetic model. First, a fast elimination of most of the organics (95%) followed by a second slow step to oxidize the remaining compounds. The kinetics for the COD concentration for Biocut 35 is expressed as follows:

$$r = \frac{-dCOD}{dt} = k^\circ \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot COD \quad (14)$$

with k° is the pre-exponential factor of Arrhenius law (1/s), E_a : the activation energy of reaction (J/mol) and R : the universal gas constant J/(mol · K).

2.4 Geometry, meshing and convergence criteria

As already pointed out, the geometry chosen for tubular reactor is a 2D axisymmetric, so a two dimensional radial

Table 1: Kinetics parameters for oxidation of cutting oil “Biocut 35”.

	k° (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
First step	3207 ± 222	62,200 ± 3400
Second step	13,020 ± 2080	86,700 ± 9100

Table 2: Operating parameters in no reaction case.

Inlet pressure (MPa)	Flow rate water (kg/h)	Temperature of water (°C)	Flow rate of air (kg/h)	Ref.
25	10.38	350.2	5.17	Vadillo et al. (2011)

and axial geometry is considered. The generation of a mesh is a crucial step in the context of finite element method that Comsol used to resolve the set of the differential equations model. Since the considered geometry was simple, Comsol used a free triangular mesh (2214 elements) within the flow stream away from the walls; while boundary layers were added close to the walls consisting of quadrilateral elements (5290 elements) tightly packed in the direction normal to the walls.

As the computational model is time independent, a stationary solver is considered to solve, the non-linear equations, using the Damped Newton's method. For each iteration, the non-linear system of equations is linearized and solved using a linear solver, by default, and for most simulations, Comsol uses the direct linear solver, the turbulence quantities were solved separately by using a segregated solver. The convergence criterion of 10^{-3} for all variables is taken for all the iterations.

2.5 Boundary conditions

At first, it was necessary to confirm the value of heat transfer coefficient between the experimental apparatus and the surroundings, so the model was first used in the case of no reaction, only water and air were introduced in the reactor without the pollutant (a blank experiment). Table 2 presents the operating parameters used for this simulation case.

Second, the model was used with chemical reaction, and Table 3 presents the used operating parameters for simulating the process in this case.

Concerning the turbulent kinetic energy k and the dissipation of turbulent energy ϵ , at the inlet they were calculated directly in Comsol. For the turbulence model,

Table 4: Range of operating parameters in real and coded values.

Variables	-1	+1
T: Inlet temperature (°C)	375	420
COD: Inlet COD (g O ₂ /L)	19	50
Q: Feed flow rate (kg/h)	9	25

boundary flow was handled by using wall functions, and no-slip condition was set at the walls.

2.6 Statistical design

In a supercritical water oxidation process, it was very important to estimate the temperature profile in the reactor, its value at the outlet of the reactor gave an idea on the amount of heat that can be recovered to preheat the effluent at the inlet, and the maximal temperature in the reactor should not be higher than the temperature limit of the reactor material, to work in safe conditions.

A parametric study of the process was performed using full factorial design of experiments, studying the influence of three independent variables: temperature, feed concentration and flow rate at the inlet of reactor, on three dependent process variables: the outlet temperature, COD removal efficiency and the maximal temperature in the reactor. Once the Comsol program was validated, the responses of the considered DOE were obtained by replacing experiments by numerical executions of the developed program. The levels of real and coded values for the operating parameters are given in Table 4. The DOE numerical treatment was performed using Minitab16 software.

3 Results and discussion

3.1 Properties of the reaction medium

As mentioned earlier, IAPWS Mathcad code was used to find the properties of water, with interpolation in terms of temperature on Comsol Multiphysics for a fixed pressure of

Table 3: Operating parameters in the case with chemical reaction.

Compound	Inlet pressure (MPa)	Inlet temperature (°C)	Initial concentration (gO ₂ /L)	Waste water Flow(kg/h)	Flow rate of air (kg/h)	Oxidant excess coefficient	Ref.
Biocut 35	25	388	94.4	10.1	4.22	1	Vadillo et al. (2011)
	25	428	19	10.6	4.07	4.2	

25 MPa. The results show all the thermal physical properties used in code namely: density, viscosity, thermal conductivity, and heat capacity versus temperature for a mixture. The variation of physical properties assuming a mixture water-air composed of 70 wt% water is shown Figure 1. The results show the great variation of the properties versus temperature in the water-air mixture. This point is particularly important for density because it affects the solubility of organic compounds and gases in the reaction medium (Moussiere 2006). The accuracy of the simulation results depends strongly on the accuracy of the estimation of all properties.

3.2 Optimization of heat transfer coefficient estimation

The estimation of thermal losses is necessary to develop a model that can predict accurately the experimental temperature profile along the reactor and the COD removal efficiency when the reactor behavior is not adiabatic. Heat

losses between the experimental apparatus and the surroundings and its heat transfer coefficient play an important role to solve the energy balance presented in equations (7). In the present work, since the reactor shows important heat losses when work at high temperature, the heat transfer coefficient was often estimated experimentally. For that estimation, temperature profile along the reactor in a blank experiment was used, when pure water was introduced into the reactor with an oxidant stream in the absence of chemical reaction.

Thus, from the work of Vadillo (2012), the heat transfer coefficient for the pilot plant facility at University of Cádiz was experimentally estimated to be equal to $9.83 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Using the input data of blank experiment of the present work shown in Table 2 and the experimental heat transfer coefficient cited above, the execution of the Comsol code (without reaction module) gave the results shown in Figure 2.

The results show a good agreement with experimental values particularly in the first section of the reactor, but some deviation can be seen in the last meter of the reactor,

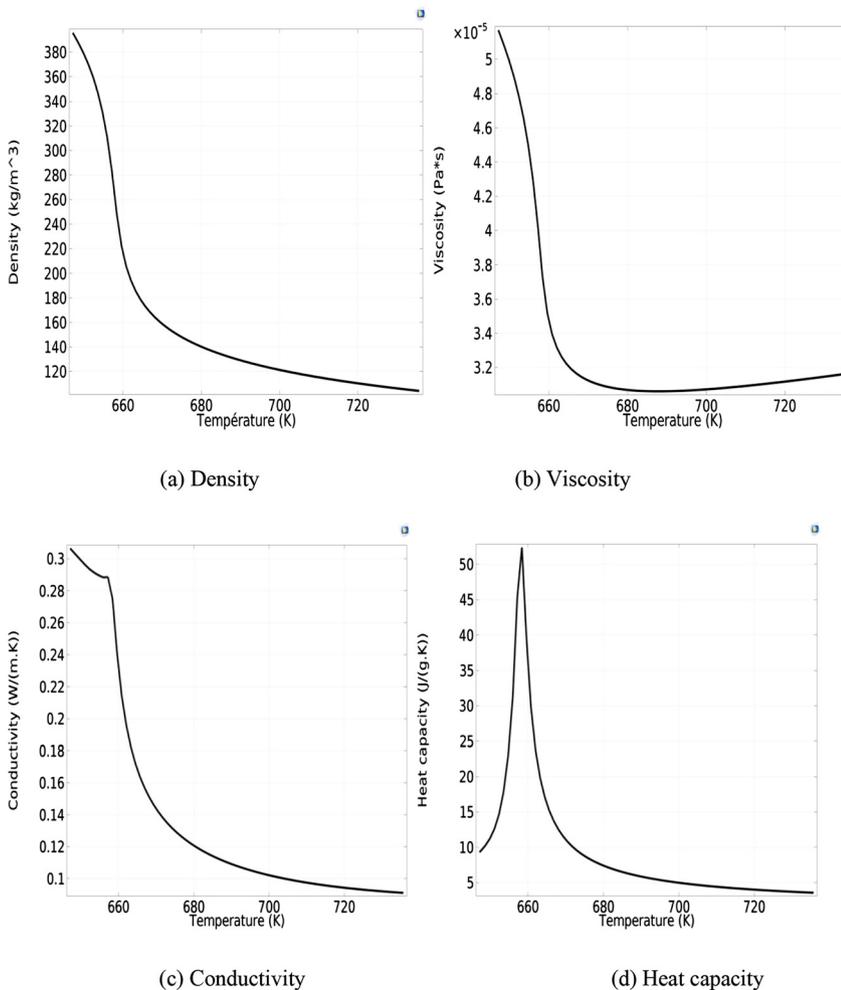


Figure 1: Thermal physical properties versus temperature at pressure value 25 MPa for water-air mixture (70% water).

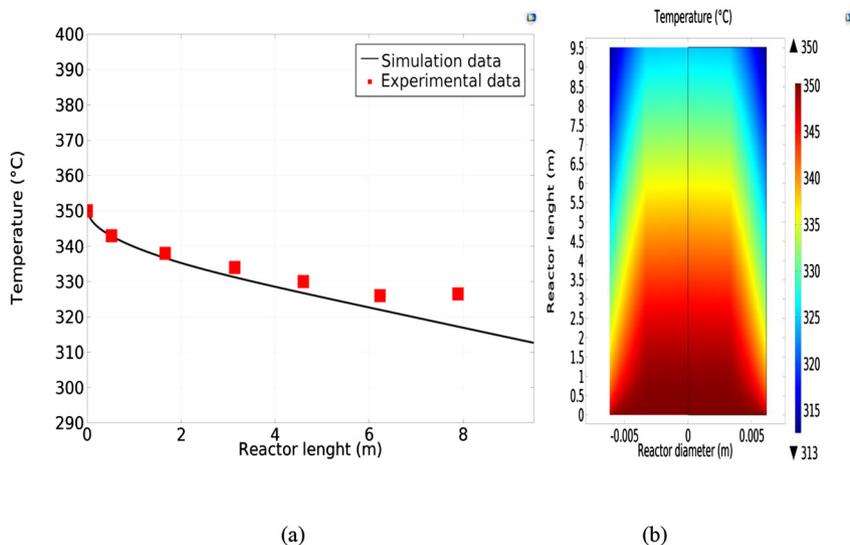


Figure 2: Temperature profiles obtained with the model. (a) Comparison between experimental and simulated temperature profile of blank test as a function of reactor length, (b) Surface plot for temperature profile along reactor length and diameter.

obtaining a global correlation coefficient r^2 equal to 0.967. In order to find the best fit values for heat transfer coefficient, the optimization tool in Comsol was used, minimizing the error between the experimental and the model temperature data.

The optimization study was conducted for the same 2D model, and the Levenberg-Marquardt least square optimization method was used with a tolerance of 10^{-6} . The objective function was the sum of the deviations squares between the values of the experimental and simulated temperature profiles.

The optimized value of the heat transfer coefficient was $8.55 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ and it was used to recalculate the temperature profile where the following Figure 3 shows a comparison between the obtained results and the experimental values, obtaining a global correlation coefficient r^2 equal to 0.975.

It can be concluded that it was worth using the Comsol since the obtained profile was much more accurate and very close to the experimental case. Therefore, its use was adopted in the modeling of the SCWO with chemical reaction for which the results were very dependent on the reliability of the heat transfer coefficient.

3.3 Temperature and concentrations profiles of SCWO

The supercritical oxidation of cutting fluid “Biocut 35” was simulated using the developed Comsol code with the optimized heat transfer coefficient and operating conditions of the work of Vadillo et al. (2011). A comparison between simulated and experimental temperature profiles are presented in Figure 4. The results show a good

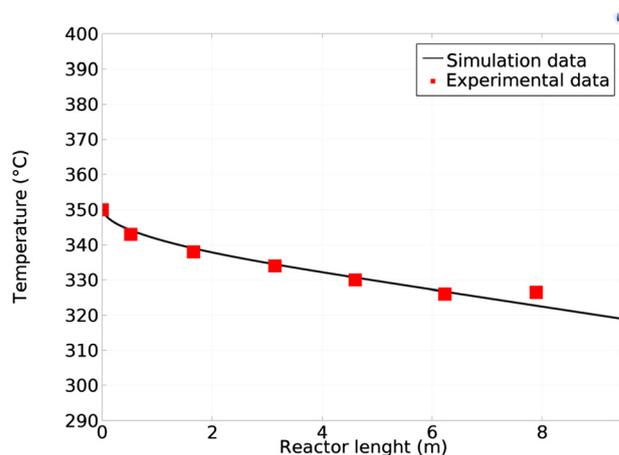


Figure 3: Comparison between experimental and simulated temperature profile of blank test after optimization of heat transfer coefficient value.

agreement mostly for the second conditions (inlet temperature = $428 \text{ }^\circ\text{C}$ and initial COD = $19 \text{ g O}_2/\text{L}$), for lower temperature and higher COD, the model was less accurate, especially at the inlet of the reactor.

As shown in Figure 4, the temperature profiles were modeled with a reasonable accuracy with R^2 equal to 0.8 and 0.95 for Experiments 1 and 2, respectively. Due to the heat released by the exothermic oxidation reactions of Biocut 35, the reactor temperature increased rapidly in the reactor inlet especially in case one, when it reached $430 \text{ }^\circ\text{C}$ because of the high concentration of pollutant. This value was acceptable for a safe pilot plant operation which should not exceed the maximum value of $550 \text{ }^\circ\text{C}$ at the outlet of reactor and $600 \text{ }^\circ\text{C}$ inside the reactor (Benjumea et al. 2016).

In the other hand, the supercritical water oxidation efficiency for the degradation of Biocut 35 is presented in

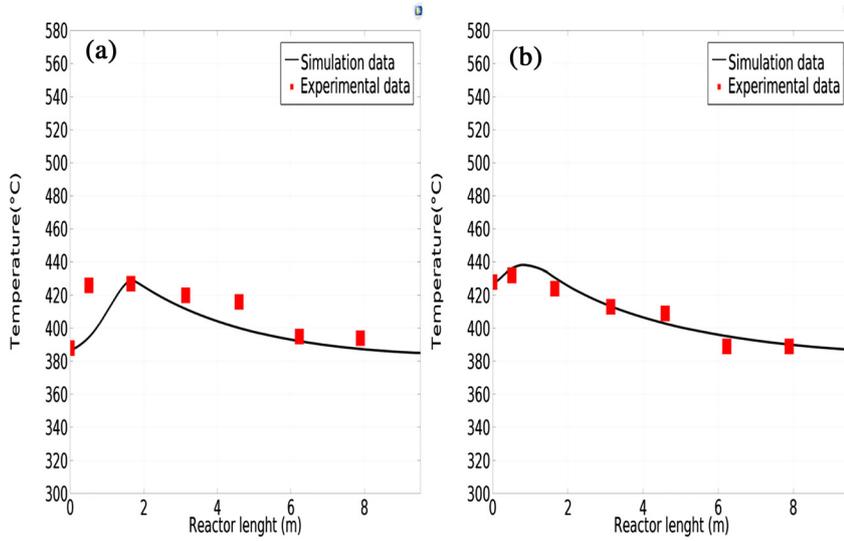


Figure 4: Comparison between experimental and simulated temperature profiles of SCWO of Biocut 35. (a) Experiment 1: $T_{in} = 388\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\text{COD} = 94.4\text{ g O}_2/\text{L}$, (b) Experiment 2: $T_{in} = 428\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\text{COD} = 19\text{ g O}_2/\text{L}$.

Figure 5 where the plot shows the species concentration profiles along the reactor but the comparison with experimental can be performed only for the Biocut 35 concentration at the reactor outlet. The predicted COD removal was of the order of 96.66 and 95.47% for operating conditions of experiments one and two, respectively, compared to the respective experimental values of 85.2 and 80.8%.

Figure 6 shows a 2D representation of the temperature and Biocut 35 concentration profiles. The results show a fast degradation at the entrance of the reactor and at high temperatures at the reactor axis but which decreased according to the reactor length. As can be seen most of the reaction takes place in the first two meters of the reactor and therefore, in the last seven meters, the temperatures decrease because there is no more energy generation by reaction and therefore there are important heat losses.

3.4 SCWO numerical results

After the validation of the computing code, a numerical simulation was carried out in order to better understand the behavior of the reactor. For that, the code was used to study the effect of certain parameters such as temperature, COD concentration and flow rate at the inlet of the reactor on the profile of both temperature and COD removal along the reactor. Figures 7 and 8 show the effect of initial temperature in the range 375–420 °C, initial waste water concentration in terms of COD concentration from 19 to 50 g O₂/L and feed flow rate of waste water from 9 to 25 kg/h, on both temperature profiles (a, b, c) and COD removal (d, e, f) for cutting oil Biocut 35.

As can be seen in Figure 7(a) and (b), the temperature and the concentration of pollutant at the inlet had an

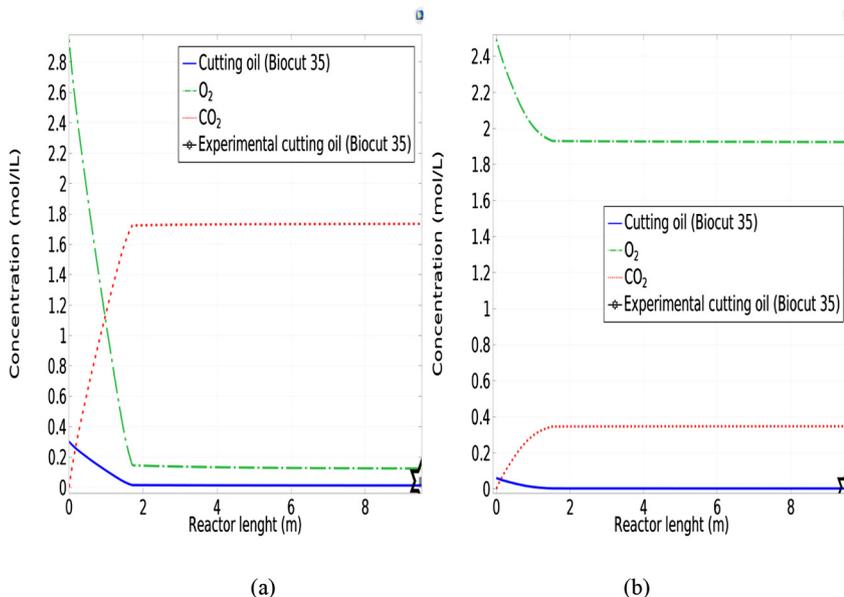
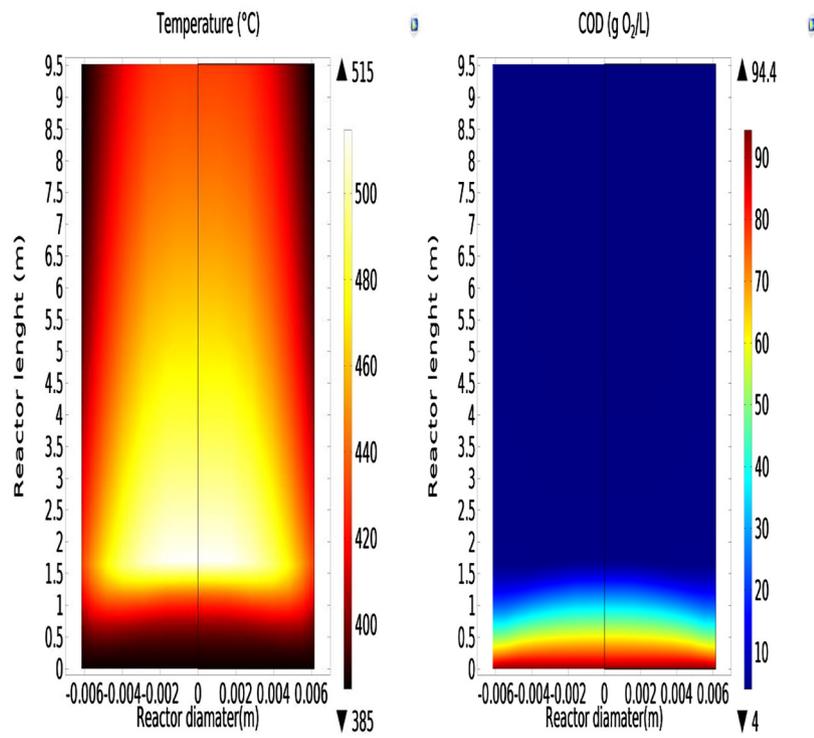
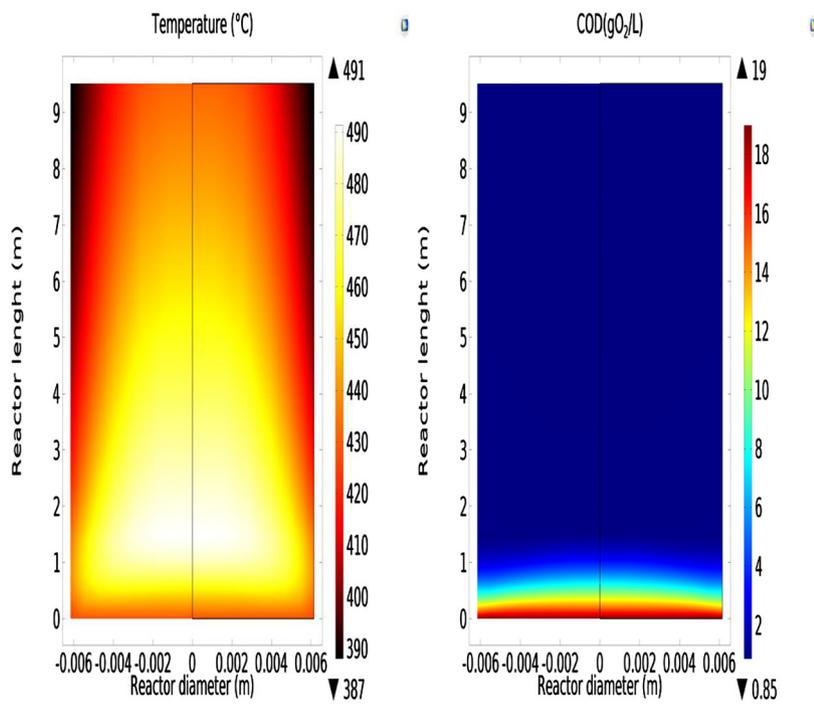


Figure 5: Comparison between experimental and predicted concentrations for experiment 1 and 2 for cutting oil “Biocut 35”.



(a)



(b)

Figure 6: Temperature and concentrations profiles for tubular reactor (surface plot). (a) Experiments 1; (b) Experiments 2.

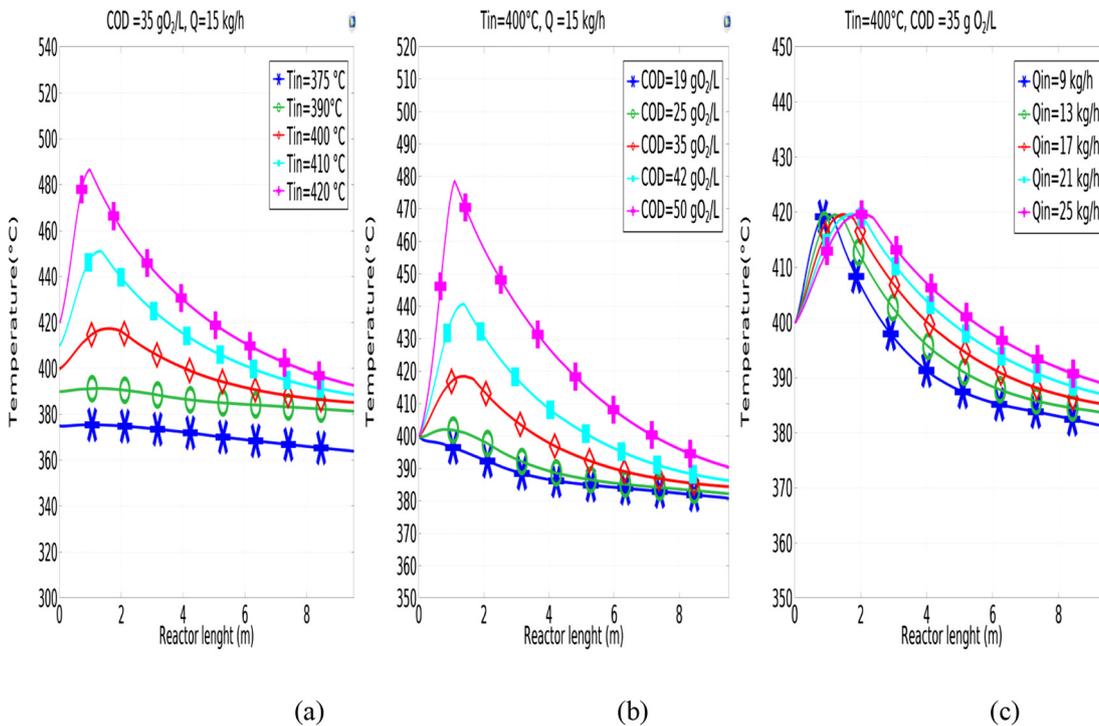


Figure 7: Effect of initial temperature (a), initial waste water concentration (b) and feed flow rate of waste water (c) on the temperature profile for SCWO of Biocut 35.

important effect on the temperature profile of the reactor and, the reaction evolution. The increase of initial temperature and initial concentration increased the maximum reactor achieved temperature and therefore the mean temperature of the reactor, because the reaction rate was very sensitive to temperature changes and the reaction was highly exothermic. As a direct consequence, a higher COD elimination was achieved in a lower residence time that was in shorter reactor length as can be seen in Figure 8(d) and (e).

The increase of the inlet temperature led to a faster initiation of the reaction, according to Figure 7(a), the oxidation with an inlet temperature of 420 °C was slightly faster than for 410 and 400 °C, so the maximum temperature achieved was higher as the inlet temperature increased, obtaining a higher COD removal efficiency closer to that at the reactor inlet, with a lower residence time, leading to a lower reactor volume, hence a lower investment cost in the corresponding industrial application with the same COD removal.

Regarding to feed flow rate of waste water, as can be seen in Figure 7(c), its influence on the temperature profile in the studied range was lower than that of initial temperature and initial concentration; as soon as the flow rate decreased, the maximum temperature could be reached to be closer to the reactor inlet because the residence time

needed to complete the overall oxidation reactions was achieved in a lower reactor volume, as can be observed in Figure 8(f); moreover the outlet temperature decreased, since globally, less organic matter was oxidized in the unit of time and therefore a lower quantity of heat was released in the oxidation reactions.

It is important to point out that from a practical point of view, increasing the initial temperature involves higher investment and operation costs; while increasing the initial COD does not have, in principle, higher associated costs, since many industrial wastewaters are already highly concentrated. Therefore, is very interesting to increase the initial COD as far as possible, since it would provide a higher temperature profile inside the reactor, and the efficiency of the process (rate of organic material treated/time) will improve. However, to determine the best initial temperature an economic optimization would be necessary. Regarding the feed flow rate to be treated and as expected, a calculated reactor volume (hence a reactor length) to obtain an adequate COD removals is necessarily depending on the feed flow rate. It is convenient to select the lowest ratio Volume/flow rate needed for a desired COD removal, but overdesigning the reactor is not convenient because it would decrease the temperature at the reactor outlet even if a small increase in COD removal is achieved.

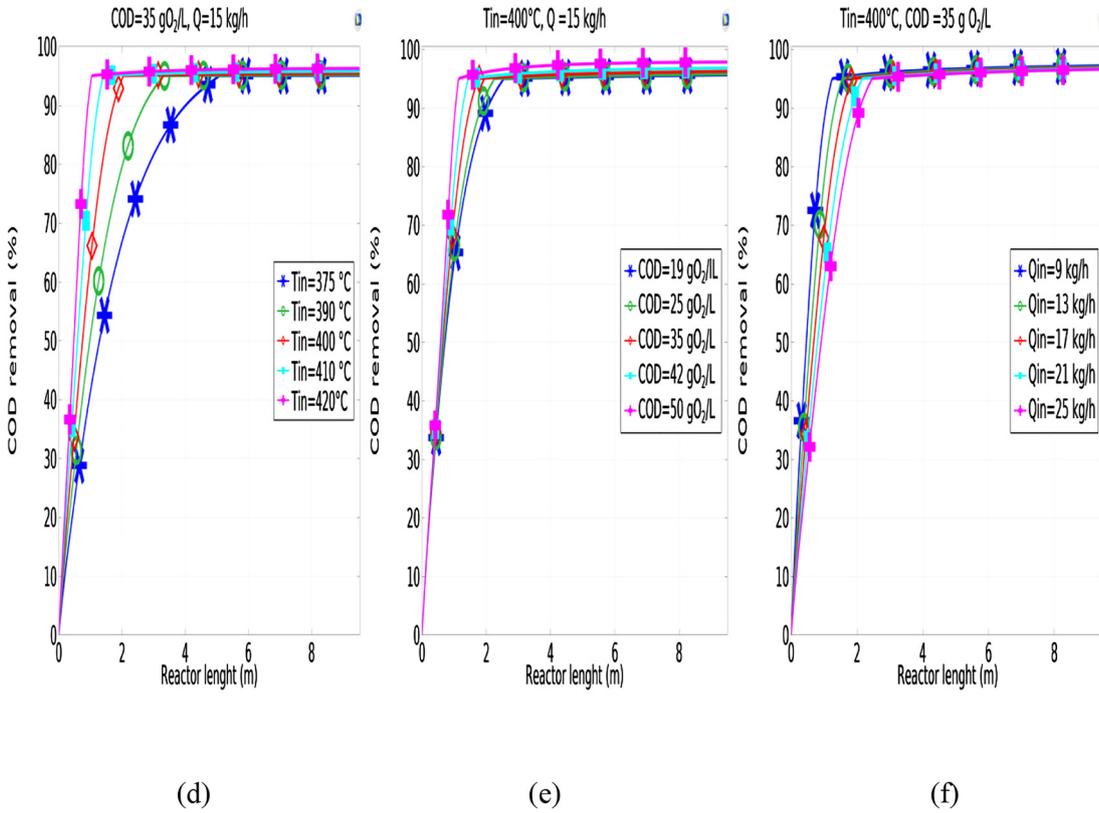


Figure 8: Effect of initial temperature (d), initial waste water concentration (e) and feed flow rate of waste water (f) on the rate of elimination for SCWO of Biocut 35.

3.5 The full factorial design

Since the elaborated code was validated using the available experimental data, it was exploited to test different values of operating conditions in order to study the effect of temperature, concentration and effluent flow rate at the inlet of reactor on the SCWO reaction using factorial experimental. In all the cases, the pressure was 25 MPa and the air flow rate was 4 kg/h. The objective of this part was to quantify the effects, the interactions and to get a mathematical relationship between dependent and independent variables of the study.

The three considered independent factors were inlet temperature, inlet COD concentration and feed flow rate with two levels for each factor corresponding to the minimum (−1 in coded value) and a maximum (+1 in coded value) as presented in Table 4. The full factorial DOE responses were outlet temperature, COD removal and maximal temperature in the reactor.

Based on the results the results shown in Figure 7, as the temperature limit of a stainless steel reactor was fixed at maximum of 550 °C, it is possible to identify a safety operation range for the variables shown in Table 4.

According to that, the levels of each factor were fixed to avoid that limit of temperature.

Table 5 presents the used full factorial design matrix and the responses for the eight experiments corresponding to a 2^3 DOE. Therefore, eight numerical executions of the developed code under the operating conditions of the DOE matrix leading to the outlet temperature, percentage of COD removal and maximal temperature achieved along the reactor.

3.5.1 Outlet temperature, percentage of COD removal and maximal temperature analysis

The data analysis of the factorial design was performed using Minitab16 software. First, mathematical correlations of first order relating the studied responses to factors were obtained as follows:

$$T_{\text{out}} = 377.399 + 18.234 T + 9.171 \text{ COD} + 5.674 Q + 4.696 T \text{ COD} + 0.789 T Q - 1.396 \text{ COD} Q \quad (15)$$

$$Y_{\text{COD}} = 95.8438 + 0.7588 T + 0.6162 \text{ COD} - 0.0612 Q + 0.5812 T \text{ COD} - 0.0163 T Q + 0.0112 \text{ COD} Q \quad (16)$$

Table 5: Full factorial design matrix and responses.

Run	Inlet temperature (°C)	Inlet COD (gO ₂ /L)	Feed flow rate (kg/h)	Outlet temperature (T _{out}) (°C)	Percentage of COD removal (Y_COD) (%)	Maximal temperature (T _{max}) (°C)
1	375	19	9	349.56	95.1	375
2	420	19	9	378.34	95.5	421
3	375	50	9	359	95.16	378.45
4	420	50	9	400	97.86	558
5	375	19	25	359.82	95.0	375
6	420	19	25	385.19	95.31	421
7	375	50	25	368.28	95.08	377.5
8	420	50	25	419	97.74	551

$$T_{max} = 432.119 + 55.631 T + 34.119 \text{ COD} - 0.994 Q + 32.631 T \text{ COD} - 0.756 T Q - 0.994 \text{ COD } Q \quad (17)$$

The corresponding coefficients of determination were 0.994, 0.999 and 0.993 for the outlet temperature (°C), percentage of COD removal (%) and maximal temperature (°C) models respectively.

3.5.1.1 Outlet temperature

Figure 9 presents the main effects and interactions plots and also the Pareto chart for the outlet temperature response. In this case and depending in the studied ranges, the initial temperature was the most important positive effect followed

by the initial COD and finally the feed flow rate. The interactions were not significant. The Pareto chart of the standardized effects shown in Figure 9(b) classified all the main factors and interactions effects. As confirmed by the analysis of variance of Table 6 all the factors and their two level interactions are no significant with a *p*-value >0.05.

For a heat recovery purpose, the outlet temperature must be high, thus, the inlet temperature and initial COD concentration had to be higher, and moreover feed flow rate had to be higher, since they have a positive effect on the response. Although, their influence do not seems to be significant because the increase in temperature and COD would not induce very high outlet temperature. This could

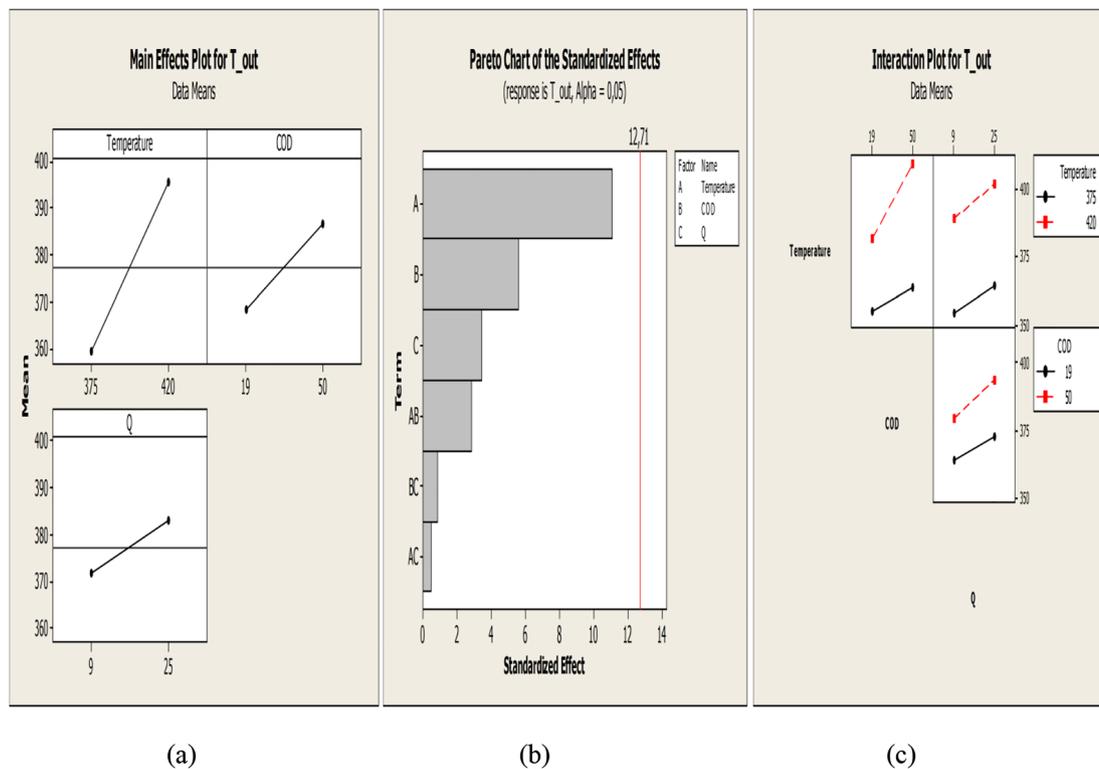


Figure 9: Outlet temperature response, (a) Main factors effects, (b) Pareto Chart of the standardized effects, (c) Interactions factors effects.

Table 6: Analysis of variance for Outlet temperature.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		377.399	1.641	229.95	0.003
T	36.467	18.234	1.641	11.11	0.057
COD	18.343	9.171	1.641	5.59	0.113
Q	11.348	5.674	1.641	3.46	0.179
T*COD	9.393	4.696	1.641	2.86	0.214
T*Q	1.578	0.789	1.641	0.48	0.715
COD*Q	2.792	1.396	1.641	0.85	0.551

Table 7: Analysis of variance for COD removal.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		95.8438	0.006250	15335.00	0.000
T	1.5175	0.7588	0.006250	121.40	0.005
COD	1.2325	0.6162	0.006250	98.60	0.006
Q	-0.1225	-0.0612	0.006250	-9.8	0.065
T*COD	1.1628	0.5812	0.006250	93.00	0.007
T*Q	-0.0325	-0.0163	0.006250	-2.60	0.234
COD*Q	0.0225	0.0112	0.006250	1.80	0.323

be explained by the fact that the reaction was rapid and therefore mainly took place in these cases in the first two meters of the reactor, as can be appreciated in Figure 5. In this case the tubular reactor was long enough to give time to important heat losses, and finally the outlet temperature was quite similar in all the cases.

3.5.1.2 COD removal

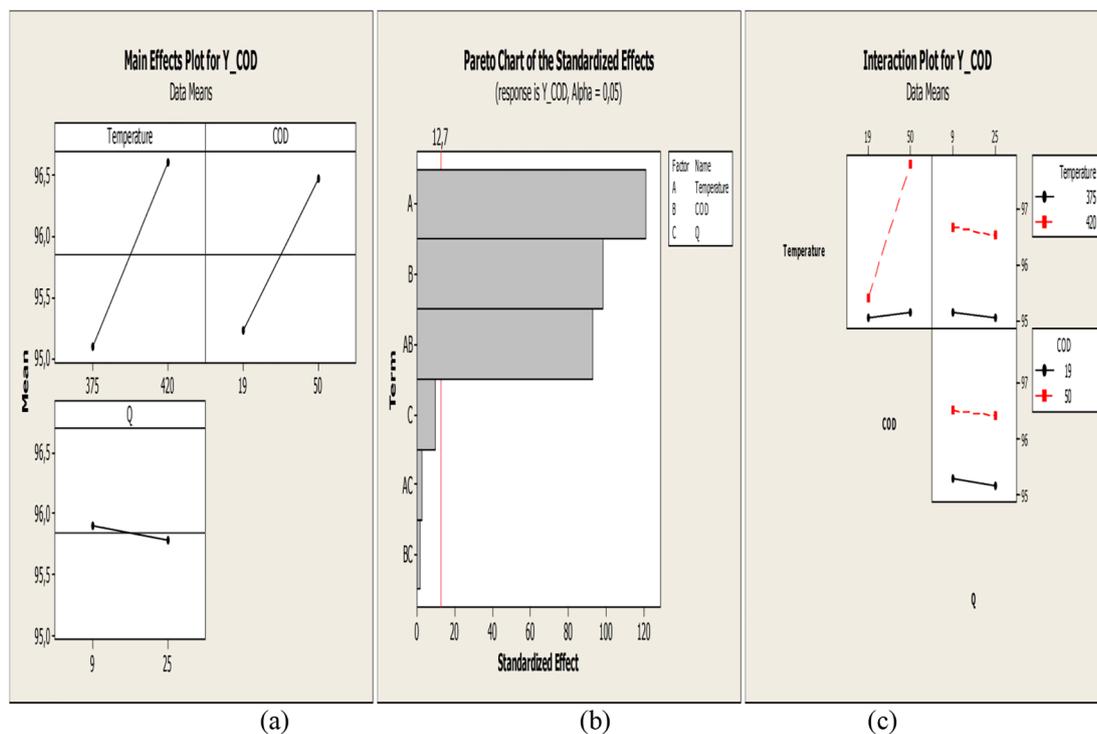
Figure 10 presents the main effects and interactions plots and also the Pareto chart for the percentage of COD removal response. For this response, the temperature was also the most important effect and it had a positive effect, followed by initial COD. On the other hand, the feed flow rate had no effect on the pollutant degradation. In this case, only the interaction between Temperature and COD showed a significant effect. The Pareto chart of the standardized effects

shown in Figure 10(b) classified all the main factors. As confirmed by the analysis of variance of Table 7, the temperature, COD and the interaction of the two factors were the most significant factors p -value < 0.05 . Also, from the t-student values the temperature and the concentration had the most important effect.

Therefore, for an efficient pollutant degradation, which corresponded to a maximum rate of elimination of COD, the inlet temperature might be higher.

3.5.1.3 Maximal temperature

Figure 11 presents the main effects, interactions plots and Pareto chart for the maximal temperature in the reactor response. The temperature was found to be the most important positive effect followed by the COD, and finally the lowest effect corresponds to the flow rate. The

**Figure 10:** COD removal response, (a) Main factors effects, (b) Pareto Chart of the standardized effects, (c) Interactions factors effects.

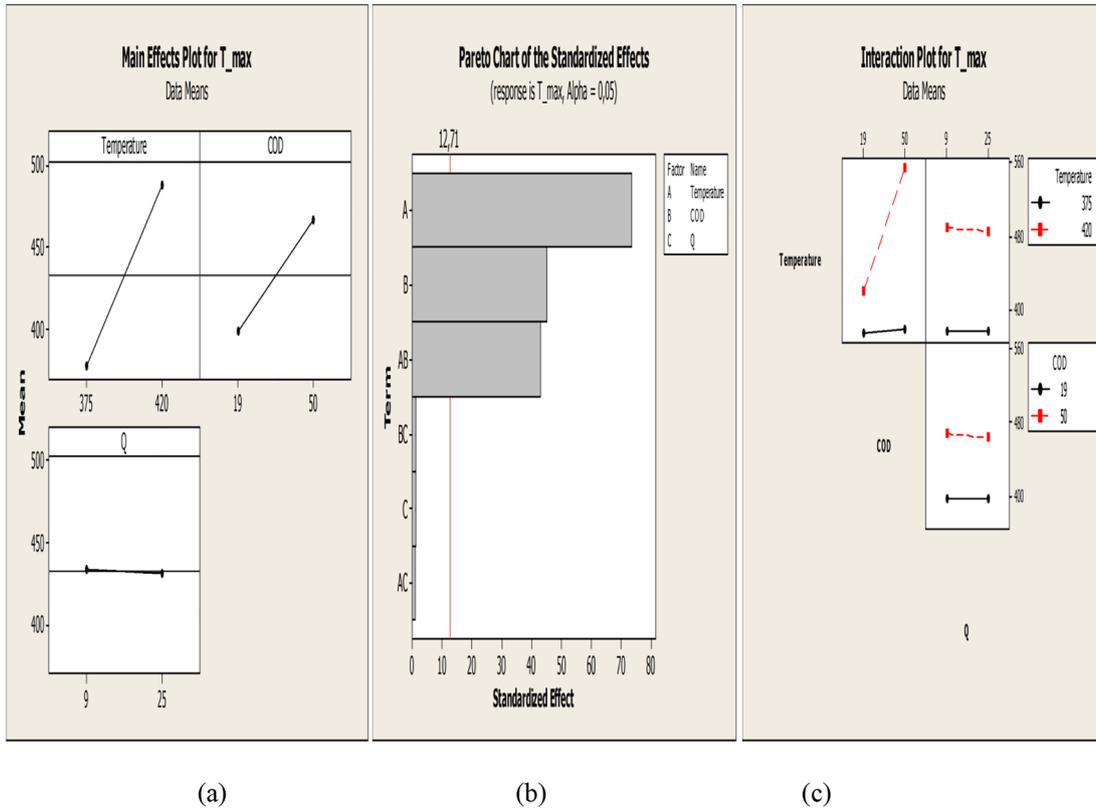


Figure 11: Maximal temperature response, (a) Main factors effects, (b) Pareto Chart of the standardized effects, (c) Interactions factors effects.

interaction temperature COD was the only significant one. The Pareto chart of the standardized effects shown in Figure 11(b) classified all the main factors and interactions effects, as confirmed by the analysis of variance of Table 8, the temperature, the concentration and their interaction were significant with p -value < 0.05 , however flow rate and their interactions were not significant with a p -value > 0.05 .

Therefore, the temperature and feed concentration were critical operating parameters, because of high reactivity of cutting oil, the temperature increased rapidly at the first section of the reactor. Thus, feed concentration and temperature at the reactor inlet might be controlled to avoid exceeding the material temperature limit, and to maintain safe conditions for working plant.

3.5.1.4 Safety zone

Supercritical water oxidation is a severe process in terms of temperature and pressure, so it is crucial to delimit a safety zone where the reactor material would be protected from an eventual dangerous operating environment, particularly towards its structural and mechanical properties would be concerned. The obtained models using the full factorial design were also exploited to define a safety zone by superposition of the dependent variables limits by

Table 8: Analysis of variance for Maximal temperature.

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	p-value
Constant		432.119	0.7563	571.40	0.001
T	111.262	55.631	0.7563	73.56	0.009
COD	68.238	34.119	0.7563	45.12	0.014
Q	-1.988	-0.994	0.7563	-1.31	0.414
T*COD	65.263	32.631	0.7563	43.15	0.015
T*Q	-1.512	-0.756	0.7563	-1.00	0.500
COD*Q	-1.988	-0.994	0.7563	-1.31	0.414

means of the overlaid graphic of Minitab and by imposing constraints on these variables.

Indeed, for operating safety reasons, two maximum reactor temperature values limited to 500 and 550 °C were considered, a minimum treatment efficiency of 96%, and a minimum outlet temperature of 375 °C for energy recovery reasons.

The obtained safety zone is shown in Figure 12 for a flow rate of 17 kg/h, as a white band of the graph delimited by the imposed constraints. As shown in the two graphs of Figure 12, the more severe are the constraints, the more the area is reduced. Indeed, from a temperature limit of 550 to 500 °C the safety zone has been clearly reduced.

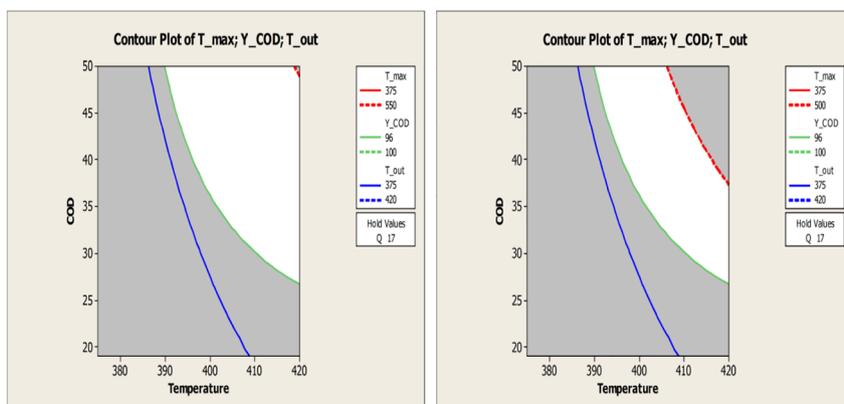


Figure 12: Security zone of the reactor to avoid a maximum value of 550 °C (a) and 500 °C (b) in a reactor and ensure a 96% rate of elimination of COD and 375 °C as an outlet temperature.

4 Conclusions

This study developed a simulation tool under a stationary state in an SCWO tubular reactor for cutting oil using a 2D Comsol program and the k-epsilon model. A reasonable agreement was obtained between experimental and simulation results. The effects of inlet temperature, concentration and flow rate were assessed on the outlet temperature, COD removal and maximal temperature in the reactor. In all cases, temperature and COD had more important effects. These models were useful to obtain the operating conditions that define a safety zone by means of the superposition of the dependent variables first order models along with imposed constraints for elimination efficiency, energy recovery possibilities and reactor operation safety.

The model developed showed very satisfactory results for the prediction of the temperature profile. However less accuracy in the prediction of the concentration at the outlet of the reactor was obtained. As a perspective for improving the model, future work will focus on overcoming its limitations, such as the use of an appropriate thermodynamic model for the estimation of the properties of the mixture and the use of a kinetic model taking account for turbulent reactive flow.

Author contribution: All the authors have accepted responsibility for the entire content of this submitted manuscript and approved submission.

Research funding: None declared.

Conflict of interest statement: The authors declare no conflicts of interest regarding this article.

References

- Abeleira, J., J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. M. de la Ossa. 2013. "Kinetics of Supercritical Water Oxidation of Isopropanol as an Auxiliary Fuel and Co-fuel." *Fuel* 111: 574–83.
- Benjumea, J. M., J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, F. J. Jiménez-Espadafor, and E. M. de la Ossa. 2016. "Simulation of Supercritical Water Oxidation Reactor in Transitory State: Application to Time-dependent Processes." *The Journal of Supercritical Fluids* 117: 219–29.
- Benjumea, J. M., J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. M. de la Ossa. 2017. "Temperature Control in a Supercritical Water Oxidation Reactor: Assessing Strategies for Highly Concentrated Wastewaters." *The Journal of Supercritical Fluids* 119: 72–80.
- Bermejo, M. D., D. Rincón, V. Vazquez, and M. J. Cocero. 2007. "Supercritical Water Oxidation: Fundamentals and Reactor Modeling." *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 13 (2): 79–87.
- Breuer, M., N. Jovičić, and K. Mazaev. 2003. "Comparison of DES, RANS and LES for the Separated Flow Around a Flat Plate at High Incidence." *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 41 (4): 357–88.
- Cansell, F., P. Beslin, and B. Berdeu. 1998. "Hydrothermal Oxidation of Model Molecules and Industrial Wastes." *Environmental Progress* 17 (4): 240–5.
- Cardona, V. F. M., P. A. M. Buitrago, and D. H. A. Acosta. 2017. "Landfill Leachate Treatment by Batch Supercritical Water Oxidation." *Ciencia e Ingeniería Neogranadina* 27 (2): 5–26.
- Chen, Z., H. Chen, X. Liu, C. He, D. Yue, and Y. Xu. 2018. "An Inclined Plug-Flow Reactor Design for Supercritical Water Oxidation." *Chemical Engineering Journal* 343: 351–61.
- Cocero, M., E. Alonso, M. Sanz, and F. Fdz-Polanco. 2002. "Supercritical Water Oxidation Process under Energetically Self-Sufficient Operation." *The Journal of Supercritical Fluids* 24 (1): 37–46.
- Fourcault, A., B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, F. Marias, and J. R. Portela. 2009. "Supercritical Water Oxidation of Phenol with Air. Experimental Results and Modelling." *Chemical Engineering Journal* 152 (1): 227–33.
- García Jarana, B., J. Sánchez Oneto, J. R. Portela Miguélez, E. Nebot Sanz, and E. J. de la Ossa. 2010. "Simulation of Supercritical Water Oxidation with Air at Pilot Plant Scale." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8: A58.
- Jimenez-Espadafor, F., J. R. Portela, V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J. A. Becerra Villanueva, M. Torres García, and E. J. Martínez de la Ossa. 2011. "Supercritical Water Oxidation of Oily Wastes at Pilot Plant: Simulation for Energy Recovery." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2): 775–84.

- Li, L., P. Chen, and E. F. Gloyna. 1991. "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds." *AIChE Journal* 37 (11): 1687–97.
- Loppinet-Serani, A., C. Aymonier, and F. Cansell. 2010. "Supercritical Water for Environmental Technologies." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 85 (5): 583–9.
- Marulanda, V. 2011. "Reacting Flow Simulations of Supercritical Water Oxidation of PCB-Contaminated Transformer Oil in a Pilot Plant Reactor." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 28 (2): 285–94.
- Miller, A., R. Espanani, A. Junker, D. Hendry, N. Wilkinson, D. Bollinger, J. M. Abelleira-Pereira, M. A. Deshusses, E. Inniss, and W. Jacoby. 2015. "Supercritical Water Oxidation of a Model Fecal Sludge without the Use of a Co-fuel." *Chemosphere* 141: 189–96.
- Module Users Guide, COMSOL. CFD. 2015. *Comsol Multiphysics* 5(2). (n.d.). USA: COMSOL.
- Moussiere, S., C. Jousot-Dubien, P. Guichardon, O. Boutin, H. A. Turc, A. Roubaud, and B. Fournel. 2007. "Modelling of Heat Transfer and Hydrodynamic with Two Kinetics Approaches during Supercritical Water Oxidation Process." *The Journal of Supercritical Fluids* 43 (2): 324–32.
- Moussiere S. 2006. *Etude par simulation numérique des écoulements turbulents réactifs dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale : Application à un réacteur agité double enveloppe. Paul Cezanne Aix-Marseille III.*
- Nadjiba, B., O. Nawel, and M. Abdesslam Hassen. 2017. "Modeling and Optimization of Phenol Hydrothermal Oxidation in Supercritical Water." *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (17): 12926–32.
- NIST. National Institute of Standards and Technology (NIST). (n.d.). [Text]. Also available at <https://www.nist.gov/national-institute-standards-and-technology> (Retrieved August 23, 2019).
- Oh, C. H., R. J. Kochan, and J. M. Beller. 1997. "Numerical Analysis and Data Comparison of a Supercritical Water Oxidation Reactor." *AIChE Journal* 43 (6): 1627–36.
- Patel, J. K., and A. P. M. J. Pandya. 2016. "To Compare Technologies for Treatment of Different Types of Metal Cutting Fluid." *International Journal of Advance Research and Innovative Ideas in Education* 2 (3): 528–35.
- Portela, J. R., E. Nebot, and E. M. de la Ossa. 2001. "Generalized Kinetic Models for Supercritical Water Oxidation of Cutting Oil Wastes." *The Journal of Supercritical Fluids* 21 (2): 135–45.
- Portela, J. R., J. López, E. Nebot, and E. M. de la Ossa. 2001. "Elimination of Cutting Oil Wastes by Promoted Hydrothermal Oxidation." *Journal of Hazardous Materials* 88 (1): 95–106.
- Sánchez-Oneto, J., F. Mancini, J. R. Portela, E. Nebot, F. Cansell, and E. J. Martínez de la Ossa. 2008. "Kinetic Model for Oxygen Concentration Dependence in the Supercritical Water Oxidation of an Industrial Wastewater." *Chemical Engineering Journal* 144 (3): 361–7.
- Sahu, N. K., and A. Andhare. 2018. "Design of Experiments Applied to Industrial Process." In *Statistical Approaches with Emphasis on Design of Experiments Applied to Chemical Processes*. London, UK: IntechOpen.
- Sánchez-Oneto, J., J. R. Portela, E. Nebot, and E. M. de la Ossa. 2007. "Hydrothermal Oxidation: Application to the Treatment of Different Cutting Fluid Wastes." *Hazardous Materials* 144 (3): 639–44.
- Shrawage, Abhijeet J. 2014. *CFD Analysis of Supercritical Water Reactor for Flow Back and Produced Water Treatment*. Ohio: Russ College of Engineering and Technology of Ohio University.
- Skerlos, S. J. 2013. "Cutting Fluids and Their Environmental Impact." In *Encyclopedia of Tribology*, edited by Q. J. Wang and Y.-W. Chung, 655–60. USA: Springer.
- Tang, X., S. Wang, L. Qian, M. Ren, P. Sun, Y. Li, and J. Qiao Yang. 2016. "Corrosion Properties of Candidate Materials in Supercritical Water Oxidation Process." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 19 (1): 141–57.
- Vadillo, V., M. B. García-Jarana, J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. Martínez de la Ossa. 2011. "Simulation of Real Wastewater Supercritical Water Oxidation at High Concentration on a Pilot Plant Scale." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (22): 12512–20.
- Vadillo, V., J. Sánchez-Oneto, J. R. Portela, and E. J. M. de la Ossa. 2014. "Supercritical Water Oxidation for Wastewater Destruction with Energy Recovery." In *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*. 181–90. Boston: Elsevier.
- Vadillo M. V. 2012. *Estudio del proceso de oxidación en agua supercrítica para su escalamiento industrial : implantación de nuevas soluciones tecnológicas, simulación y optimización*. Cadiz: Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química y tecnología de alimentos, Universidad de Cadiz.
- Vielcazals, S., J. Mercadier, F. Marias, D. Mateos, M. Bottreau, F. Canselle, and C. Marraud. 2006. "Modeling and Simulation of Hydrothermal Oxidation of Organic Compounds." *AIChE Journal* 52 (2): 818–25.
- Voisin, T., A. Erriguible, and C. Aymonier. 2020. "A New Solvent System: Hydrothermal Molten Salt." *Science Advances* 6 (17): eaaz7770.
- Wagner, W., and H.-J. Kretzschmar. 2008. *International Steam Tables - Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*, 2nd ed. Verlag: Springer.



Nom et Prénom : BENMAKHLOUF Nadjiba

Titre : Etude du Procédé d'Oxydation Hydrothermale dans l'eau supercritique
pour le Traitement des Eaux Polluées

Thèse en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en sciences en Génie des
Procédés

Résumé

L'oxydation hydrothermale dans l'eau supercritique est une technique de traitement des déchets, qui consiste à oxyder des matières organiques en utilisant de l'eau dans des conditions supercritiques. Elle a été développée comme technique alternative afin de limiter les risques de pollution secondaire.

Le but de cette étude est de développer un outil de simulation à l'état stationnaire, pour le réacteur tubulaire d'oxydation en eau supercritique (SCWO) de l'université de Cadix en Espagne.

Le travail a été réalisé en utilisant une approche de modélisation bidimensionnelle appliquant le modèle de turbulence k-ε et la formulation de l'Association Internationale pour les Propriétés de l'eau et de la vapeur (IAPWS-IF97) pour calculer les propriétés de l'eau dans les conditions supercritiques. Les propriétés du milieu réactionnel ont été supposées celles du mélange des espèces présentes, et le coefficient de transfert de chaleur a été optimisé.

Le modèle 2D développé en utilisant le COMSOL Multiphysics, a été nettement amélioré par rapport au modèle 1D et a donc été utilisé pour modéliser le comportement du réacteur supercritique pour la dégradation du polluant modèle : le phénol et les polluants réels : l'huile de coupe Biocut35 et le déchet de l'huile d'olive.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, et ont aussi été exploités pour une étude paramétrique de l'effet des conditions opératoires sur les performances du réacteur, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Le programme développé a permis, pour la première fois, de tracer une zone de sécurité du réacteur supercritique pour chaque polluant, et pour des conditions opératoires différentes, ce qui assure un fonctionnement pour un maximum d'efficacité tout en respectant les limites de sécurité du réacteur.

Mots clés : Eau supercritique, Oxydation, Modélisation, réacteur tubulaire, Plan d'expériences, Zone de sécurité.

Directrice de thèse : Madame Nawel OUTILI-Constantine 3

Année Universitaire : 2020-2021