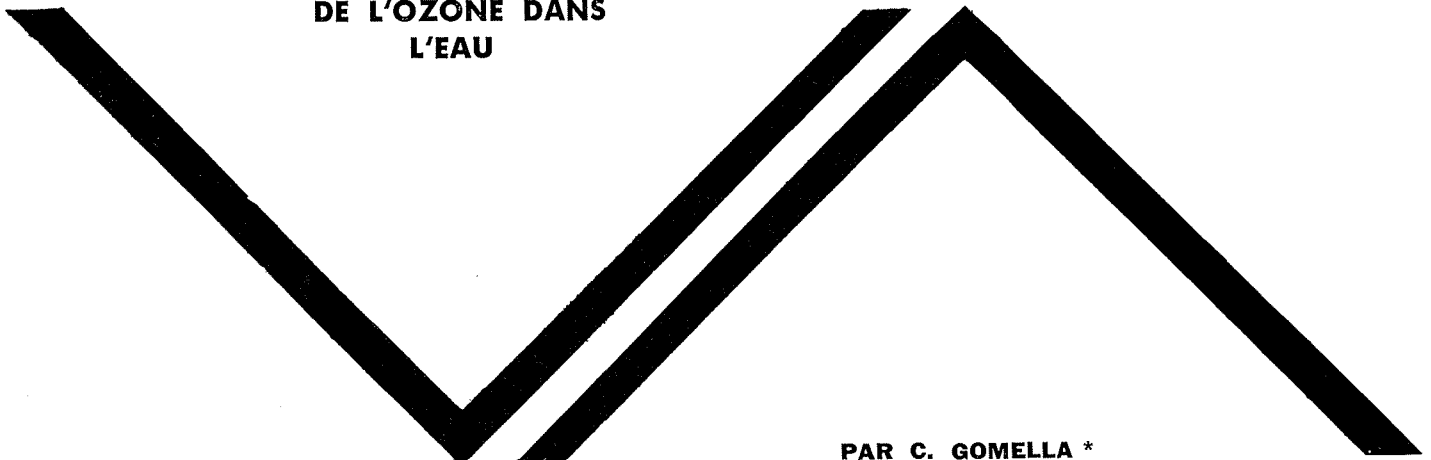


DIFFUSION DE L'OZONE DANS L'EAU



PAR C. GOMELLA *

L'ozone est une forme allotropique de l'oxygène, dont la découverte est attribuée au physicien hollandais Van Marum, qui avait constaté le ternissement de la surface de mercure qu'il utilisait dans certaines expériences électriques. En fait, Van Marum rendait responsable de ce ternissement, non pas un corps nouveau, mais « la matière électrique ». C'est Schönbein qui avança, en 1840 seulement, qu'il s'agissait d'une espèce chimique déterminée, un gaz, qu'il nomma ozone, du grec « ozein ». La structure exacte de la molécule a fait l'objet de longues controverses; ce n'est peut-être qu'en 1907, à la suite des travaux de Briner, que le monde scientifique se mit d'accord pour attribuer à l'ozone la formule, dorénavant classique, de O_3 . Notons pour la petite histoire que certains chercheurs annoncèrent l'existence d'une molécule O_4 , appelée oxozone, et de corps tels que O_8 , appelés novozone ou octozone. Hypothèses qui n'ont finalement pas été retenues.

L'ozone s'obtient à partir de l'oxygène suivant une réaction d'équilibre. Il faut faire appel à des techniques spéciales de séparation et de conservation pour isoler de l'ozone pur, qui est une « curiosité » physique. L'ozone industriel est communément un mélange d'ozone et d'oxygène et souvent d'autres gaz. Dans la pratique du traitement des eaux, il s'agit d'air ozoné.

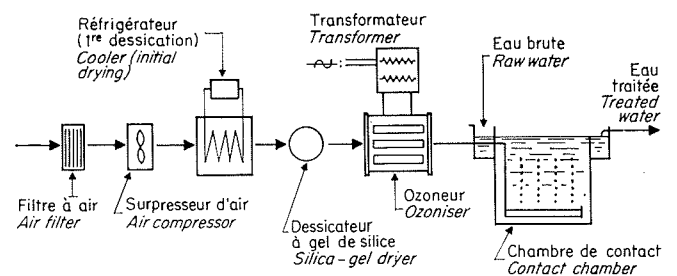
L'air ozoné est obtenu par effluvation en utilisant des tensions de 5 000 à 50 000 V. Un schéma typique d'appareillage de production est donné dans la figure 1. La concentration de l'air ozoné produit varie de quelques grammes à 25 g/m³, avec un

optimum de rendement énergétique aux alentours de 14 g/m³. L'optimum reste peu accusé si on se déplace dans la gamme de concentration de 10 à 20 g/m³.

L'intérêt que portent à l'ozone les traiteurs d'eau, résulte à la fois de ses caractéristiques oxydantes particulièrement énergiques, qui sont mises à profit pour dégrader certaines substances organiques ou minérales indésirables, et de son excellent pouvoir bactéricide et virulicide.

L'action oxydante de l'ozone peut prendre trois formes différentes :

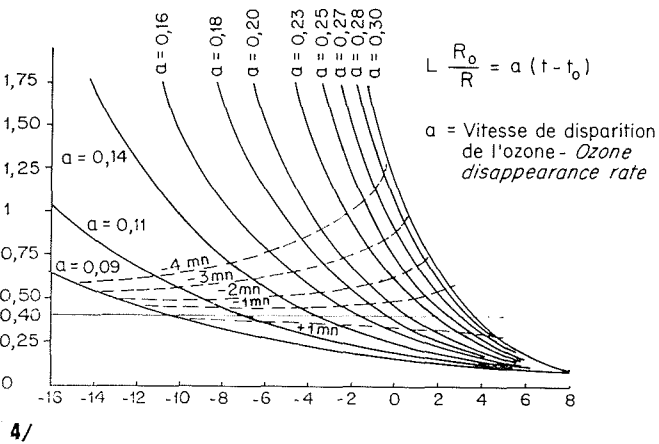
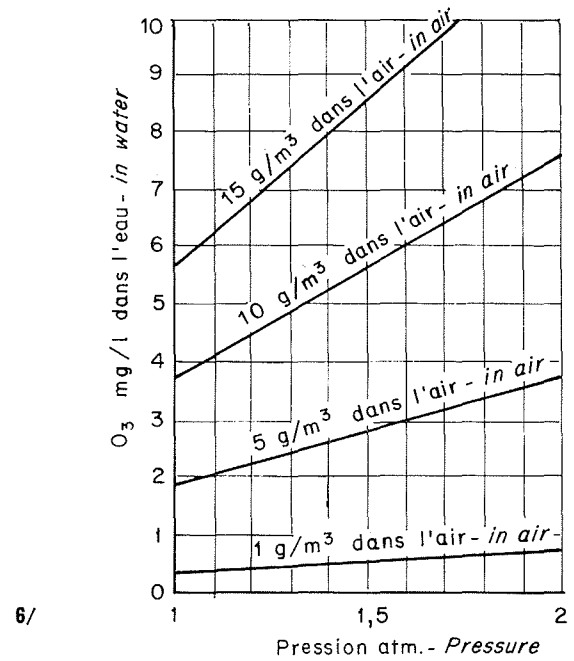
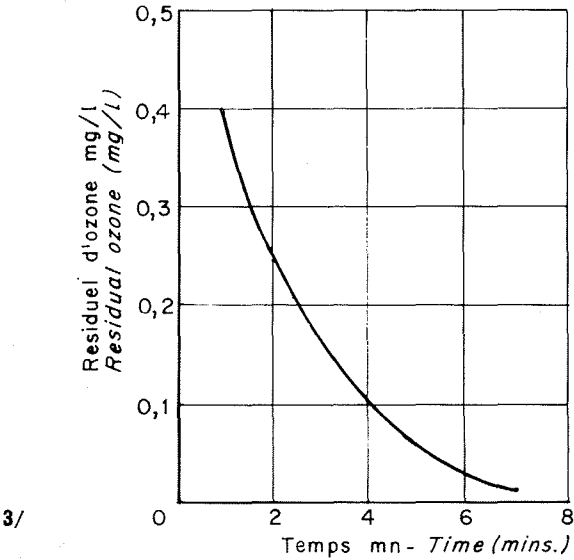
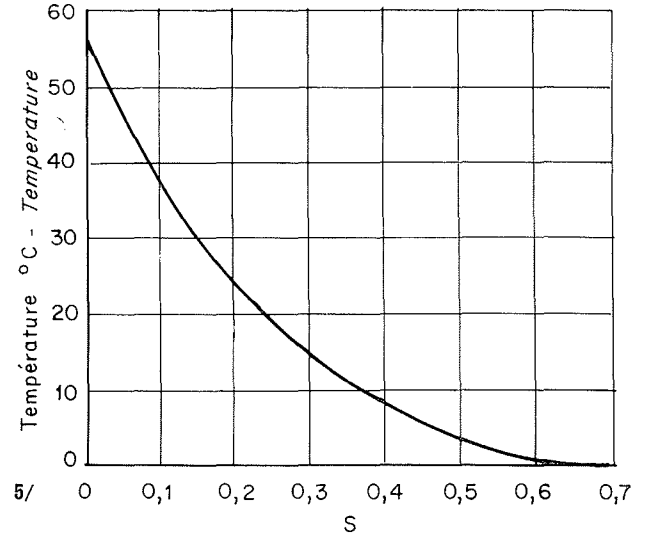
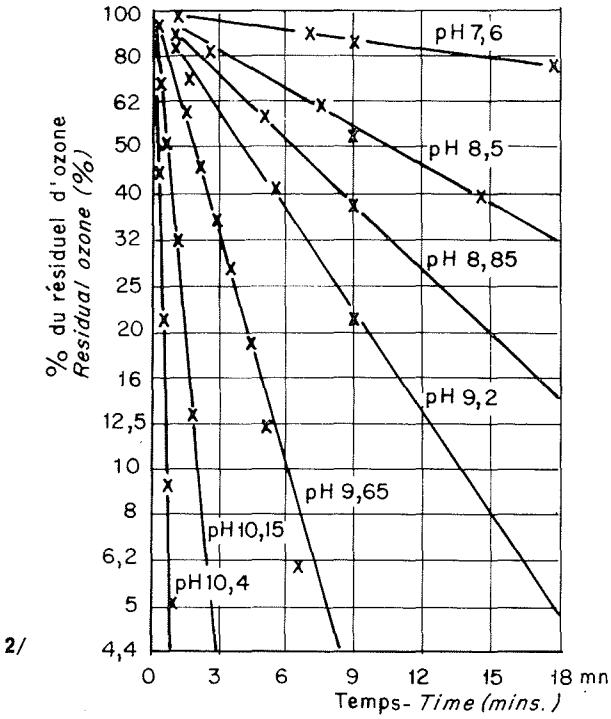
- oxydation directe par perte d'un atome d'oxygène;
- oxydation directe par fixation de la molécule d'ozone elle-même tout entière sur le corps oxydé;
- oxydation par effet catalytique, favorisant le rôle oxydant de l'oxygène qui l'accompagne dans l'air ozoné.



1/ Schéma d'une installation de production et d'application d'ozone.

Diagrammatic ozone generation and application system.

* Ingénieur-Conseil, Président-Directeur Général de la Société d'Etudes pour le Traitement et l'Utilisation des Eaux : SÉRUDE, 89, rue du Faubourg Saint-Honoré, Paris (8^e).



2/ Décomposition de l'ozone. Influence du pH.
Ozone decay. Effect of pH.

3/ Décroissance du résiduel dans une eau naturelle.
Ozone decay rate in natural water.

4/ Abaque des résiduels en fonction du temps et de la vitesse de décomposition.
Residual ozone vs. time and decay rate.

5/ Effet de la température sur le coefficient de partage : C_{eau}/C_{air} .
Effect of temperature on separation factor : C_{water}/C_{air} .

6/ Effet de la pression sur la solubilité de l'ozone à 10 °C.
Effect of pressure on ozone solubility at 10 °C.

Dans le premier cas, on obtient des réactions très énergiques, mais comparables à celles obtenues avec d'autres oxydants plus communs. Dans le deuxième cas, on constate la formation d'ozonides, produits d'addition, particulièrement lors de l'action de l'ozone sur des composés non saturés possédant des doubles liaisons. Cette formation est fort importante; les ozonides sont généralement instables et en se détruisant, produisent un cracking de la molécule organique, cracking qui explique l'efficacité de l'ozonation si on la compare à celle du chlore par exemple.

Enfin, dans l'action catalytique, c'est l'oxygène présent simultanément avec l'ozone qui est l'oxydant principal. Contrairement à ce qui se passe dans beaucoup de catalyses, on ne retrouve pas intact l'ozone, qui est l'agent catalytique, après l'opération, et ceci en raison de la propriété particulière d'autodestruction de ce corps.

Le traicteur d'eau est particulièrement intéressé par l'action catalytique et les réactions d'addition. La liste des corps organiques qui sont sensibles à l'action de l'ozone, même à froid et en milieu dilué, est considérable et couvre la plupart des matières organiques indésirables qui polluent, ou, passez-moi l'expression, micropolluent les eaux soumises à traitement. C'est l'oxydation catalytique qui détruit les protéines et les amino-acides, et peut fournir une explication commode des propriétés bactéricides et virulicides du corps. Il faut souligner cependant que certains ozonides sont relativement stables, et peuvent exiger pour leur destruction un apport complémentaire d'ozone.

Cette introduction chimique n'est pas hors du sujet; elle doit nous permettre de retenir que l'action de l'ozone n'est ni simple, ni instantanée, et qu'elle exige souvent, pour être complète, un excès d'ozone destiné, dans l'action catalytique, à assurer une présence permanente du catalyseur qui a tendance à disparaître par autodestruction et, dans les réactions d'addition, à assurer l'excès d'ozone accélérant la dislocation des ozonides formés au cours d'une première étape.

Nous voyons ainsi que, pour obtenir tous les effets recherchés, l'ozonation doit être réalisée en deux phases successives. D'abord, saturer la demande immédiate en oxydant de l'eau traitée; ensuite, créer et maintenir la présence d'un excès d'ozone, c'est-à-dire d'un résiduel d'ozone.

Si l'autodestruction ne joue qu'un rôle secondaire au cours de la première phase, elle s'oppose tout naturellement au maintien de l'excès d'ozone au cours de la deuxième.

Remarquons cependant que l'autodestruction de l'ozone est, d'un certain point de vue, un grand avantage. Quelques minutes après avoir accompli le rôle qu'on exige de lui, l'ozone disparaît et se retrouve dans l'eau sous forme d'oxygène, ce qui explique le goût agréable de l'eau ozonée. Beaucoup de réactifs chimiques utilisés dans le traitement de l'eau permettent d'obtenir des effets stérilisants très satisfaisants, mais ils persistent ensuite pendant un temps prolongé, tout au moins à l'état de traces, et sont décelés par l'effet désagréable qu'ils produisent sur les papilles gustatives ou l'odorat du consommateur, même dans les cas où les traces sont suffisamment faibles pour échapper à l'analyse la plus fine.

La vitesse de décomposition dépend du pH, de la nature et de la concentration des sels dissous, et elle est très favorisée par la présence d'ions OH. Sur la figure 2, nous avons fait apparaître des courbes de décomposition d'ozone en fonction du temps, qui montrent l'influence considérable du pH et, sur la figure 3, nous avons fait apparaître une courbe de décomposition de l'ozone dans une eau naturelle.

De nombreuses études ont été faites sur la décomposition de l'ozone en solution aqueuse, plus ou moins saline. Il a été avancé qu'elle se faisait suivant des lois du deuxième ordre ou d'ordre 3/2, mais, dans la pratique, il est apparu qu'une loi du type :

$$\text{Log } \frac{R_0}{R} = a(T - T_0)$$

était suffisamment précise pour permettre des prévisions, R_0 et R étant les résiduels d'ozone décelables dans l'eau aux temps T_0 et T ; a étant le coefficient de décomposition.

Sur la figure 4, nous voyons un abaque qui s'applique bien à des eaux de la région parisienne pour l'étude et la prévision du comportement d'une eau ozonée, et ceci pour différentes valeurs du coefficient de disparition. On peut retenir à l'examen de cet abaque, que dès que le coefficient de disparition de l'ozone est supérieur aux valeurs minimales figurées, le résiduel varie très brutalement. On voit également que l'introduction massive de l'ozone en une seule fois dans l'eau à traiter, n'est certainement pas la méthode conduisant au rendement d'utilisation le plus grand. Dans un tel cas, la quantité d'ozone autodétruite, donc non utilisée, serait bien supérieure à celle qui résulterait d'une opération d'introductions successives, pendant toute la durée de l'opération envisagée, au cours de laquelle le maintien d'un résiduel minimal est nécessaire.

Les solutions d'ozone suivent la loi de Henry, les quantités dissoutes étant fonction de la température et de la pression. Il est commode d'utiliser le coefficient de partage, rapport de concentration de l'ozone dans l'eau à une température et à une pression donnée, à celui de la concentration de l'ozone dans l'air au contact, à l'équilibre. Dans la figure 5, nous faisons apparaître les variations de ce coefficient de partage en fonction de la température, sous une pression totale égale à 1 atmosphère et, sur la figure 6, un abaque donnant des variations de solubilité dans l'eau à température constante (10 °C), mais avec des teneurs croissantes d'ozone dans l'air ozoné, et pour des pressions croissantes d'air ozoné. Sur la figure 7, apparaissent les variations de solubilité d'équilibre de l'ozone, en fonction des teneurs en ozone dans l'air au contact, pour température de 22 °C et une pression de 1 atmosphère.

Le traitement d'ozonation consistera à introduire de l'air ozoné dans l'eau, et à assurer le transfert de l'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Le transfert de masses de l'ozone procèdera par diffusion à travers l'interface air-liquide. Le moteur de ce transfert sera l'écart des conditions dynamiques en cours de transfert, vis-à-vis des conditions de l'équilibre. En d'autres mots, la pression motrice de transfert sera déterminée par le gradient des pressions partielles dans les zones avoi-

sinant l'interface, aussi bien du côté gazeux que du côté liquide.

La loi de Fick nous permet d'écrire les relations suivantes, concernant les vitesses de transfert de masses :

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= -D_g A \left[\frac{dc}{dy} \right]_1 \\ &= -D_L A \left[\frac{dc}{dy} \right]_2 = -D_c A \left[\frac{dc}{dy} \right]_3 \end{aligned}$$

dc/dy_1 : gradient de concentration dans le film jouxtant l'interface du côté gazeux;

dc/dy_2 : gradient de concentration dans le film liquide;

dc/dy_3 : gradient de concentration dans le corps du liquide au-delà du film liquide;

D_g : est le coefficient de diffusion moléculaire du gaz à travers le film gazeux;

D_L : le coefficient de diffusion moléculaire du gaz à travers le film liquide;

D_c : le coefficient de diffusion turbulente du gaz dans le corps du liquide;

A : est la surface totale de l'interface.

Si le gradient des concentrations est linéaire, comme on l'admet souvent, les relations précédentes prennent la forme générale :

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{1}{y_j} DA (C_1 - C_2)$$

où y_j : est l'épaisseur du film considéré;

C_1 et C_2 : les concentrations aux limites du film.

Sur la figure 8, nous avons schématisé le mécanisme du transfert de l'ozone d'après cette théorie.

Pour peu que la phase gazeuse soit animée de mouvements en son sein, (et nous verrons plus loin dans quelles conditions cela se trouve réalisé), la diffusivité en phase gazeuse est toujours de très loin supérieure à la diffusivité en phase liquide; dans ces conditions, la vitesse de transfert est gouvernée principalement par les processus de transfert au sein du film liquide, et également au sein du corps du liquide lui-même, si celui-ci ne s'écoule pas d'une façon turbulente. La valeur supérieure de la concentration dans le film liquide au voisinage de l'interface est celle de la saturation, qui dépend du coefficient de partage et de la concentration en ozone de la phase gazeuse.

La valeur minimale possible de la concentration dans le film liquide est 0; cette valeur nulle ne peut être obtenue dans la partie éloignée de l'interface que dans le cas où, dans le corps du liquide, il n'y a pas de résiduel d'ozone. Si nous cherchons, par contre, à établir ou à maintenir au sein du corps du liquide un résiduel déterminé, le transfert de masse deviendra moins rapide, en raison de l'effet antagoniste de ce résiduel.

Pour nous résumer, la vitesse de transfert sera gouvernée par une équation de la forme :

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{D}{y_1} A (C_s - C_r)$$

Comme $(C_s/C_g) = S$ coefficient de partage, on peut écrire, en tenant compte de la pression avec laquelle sera appliqué l'air ozoné, P étant cette pression, et P_a étant la pression atmosphérique,

$$C_s = S.C_g \cdot \frac{P}{P_a}$$

Les conditions favorables pour une vitesse de transfert élevé seront par conséquent :

- une concentration d'air ozoné élevée C_g ;
- une pression d'application élevée, P ;
- S élevé.

Or, nous avons vu précédemment que, bien que la technologie de la production d'ozone ait fait ces dernières années de grands progrès, la teneur limite économique de l'ozone dans l'air est de l'ordre de 20 g/m³, ce qui est d'ailleurs pratiquement le double de ce qui se faisait couramment dans le passé. Mais cette teneur de 20 g, sans être une limite absolue, est pour l'instant difficile à franchir et la voie se trouve actuellement pratiquement fermée vers les augmentations de la valeur de C_g . Comme, par ailleurs, les différents paramètres, tels que le coefficient de partage, la diffusivité, la température à laquelle a lieu l'application de l'ozone, etc., sont fixés par la nature des choses, nous pouvons chercher à agir soit sur la surface de l'interface, en dispersant le plus possible les volumes au contact, soit sur la pression d'application de l'ozone à l'eau, ce qui conduit à adopter des procédés de production où l'air ozoné est surpressé. Un autre point important est le maintien du résiduel (C_r dans l'équation) le plus petit possible. On utilisera donc une méthode d'application de l'ozone telle que le résiduel pratique obtenu soit le plus proche possible du résiduel fixé par les nécessités du traitement lui-même. En d'autres termes, toute méthode conduisant à la création d'un résiduel surabondant conduira à des échanges moins rapides, et par conséquent, à un temps d'application plus long, et provoquera également une perte inutile par autodestruction de l'ozone, la quantité autodétruite dépendant d'une part, du temps, et d'autre part, du résiduel.

Pour effectuer le transfert de matières de la phase gazeuse à la phase liquide, le génie chimique nous offre plusieurs méthodes; on peut, soit disperser le gaz dans le liquide, soit disperser le liquide dans l'atmosphère gazeuse, soit assurer un contact d'un courant de gaz le long d'une nappe de liquide mise sous la forme d'une pellicule mince.

Ces différentes méthodes ont été employées dans le passé.

Il faut maintenant faire une remarque. Dans le passé, les taux d'application de l'ozone à l'eau étaient de l'ordre du gramme d'ozone par mètre cube, l'ozone dans l'air ozoné ne dépassant pas, ou ne dépassant que rarement des concentrations de l'ordre de 10 g/m³. Cela veut dire que les quantités d'air ozoné à appliquer à l'eau étaient de l'ordre de 100 l d'air ozoné par mètre cube d'eau traitée.

Actuellement, pour des raisons diverses, du fait de notre meilleure connaissance des phénomènes gouvernant l'action de l'ozone dans l'eau, du fait notamment qu'un effet virulicide ne s'obtient qu'avec des résiduels notables maintenus pendant une durée suffisante, les taux de traitement sont passés à 2 et 4 g/cm³.

Comme on sait produire maintenant de l'air ozoné à 20 g/m³, les taux d'application, tout en ayant augmenté, restent cependant dans la fourchette de 100 à 200 l d'air ozoné par mètre cube d'eau traitée. Les quantités d'air ozoné sont donc faibles par rapport aux volumes d'eau en cause.

Il en résulte dans la pratique qu'il sera énergétiquement plus avantageux de disperser l'ozone, l'air ozoné, dans l'eau, plutôt que de pulvériser la masse liquide dans une enceinte contenant de l'air ozoné en mouvement.

Prenons un exemple pratique et considérons la perte d'énergie provenant d'une perte de charge de l'ordre de 6 m pour l'ensemble du débit d'eau traité; elle peut être estimée à 20 Wh/m³. Par contre, l'application de 200 l d'air ozoné par mètre cube d'eau n'exigerait, d'après des données industrielles vérifiées, que 6,8 Wh/m³ d'eau traitée, recevant de l'air ozoné comprimé à 1,6 atmosphère.

Faut-il encore remarquer que dans la technique où la perte de charge provient de la phase liquide, la dépense d'énergie sera fixe et indépendante du taux d'ozonation, alors que l'application de taux plus faibles de traitement diminuerait proportionnellement la dépense en énergie de refoulement de l'air. Le taux de 4 g étant élevé et le taux de 2 g par mètre cube étant plus commun, nous voyons qu'il faudrait plutôt comparer 20 Wh à 3,4 Wh, qu'à 6,8. De surcroît, dans l'application par diffuseur, l'air ozoné se trouvera comprimé à 1,6 atmosphère, et nous savons l'avantage que cela représente pour l'efficacité des opérations de transfert de masses.

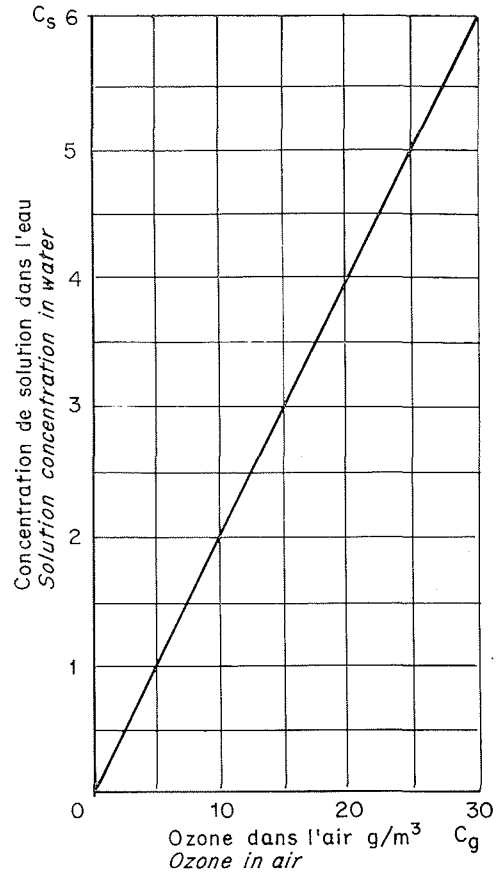
De surcroît, si certains dispositifs d'émulsion par éjecteur permettent de créer une force motrice pour l'aspiration de l'air ozoné, les autres méthodes nécessitent, de toute façon, une surpression de l'air ozoné pour provoquer son déplacement de l'enceinte de production d'air ozoné jusqu'à la chambre de contact avec l'eau. Dans ce cas, la dépense énergétique totale, nécessaire à la mise en contact des deux phases, est égale à la somme de la dépense énergétique relative à l'eau et à celle relative à l'air ozoné. Ceci explique pourquoi les procédés d'application utilisant la diffusion de l'air jouissent actuellement d'une faveur de plus en plus prononcée. Nous allons passer rapidement en revue les autres méthodes, pour en revenir, à la fin de l'exposé, sur la diffusion par poreux.

On a longuement utilisé, et on utilise encore, des émulseurs dont le schéma apparaît dans la figure 9. Tout le débit d'eau passe dans un gros hydroéjecteur en matière inattaquable à l'ozone, en grès par exemple, et aspire l'air ozoné sous les ozoneurs. Les caractéristiques des hydroéjecteurs en service sont les suivantes :

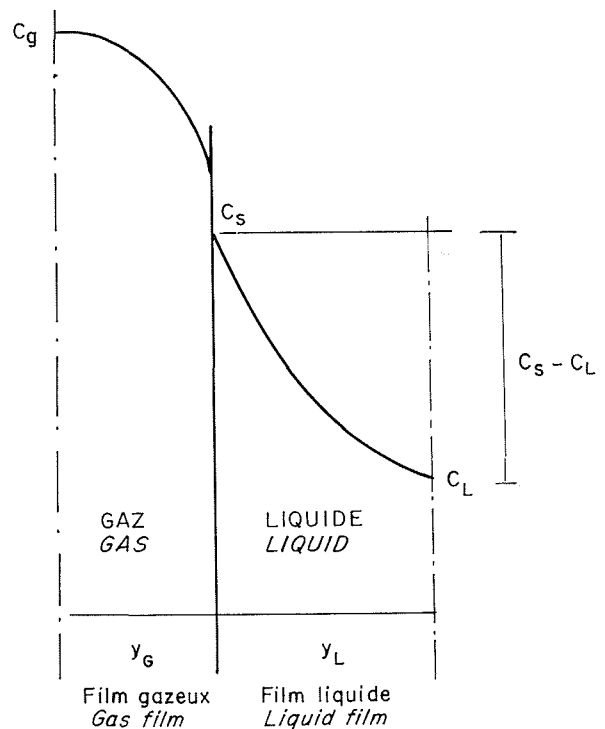
- charge de l'eau sur l'hydroéjecteur : 5 à 6 m d'eau;
- hauteur d'eau dans la cuve : 5 m;
- durée de contact dans la cuve : 5 mn environ.

Dans ce dispositif, on obtient une mise en contact brutale de l'air ozoné, avec l'ensemble de l'eau à traiter et, ensuite, on conserve un contact avec des bulles gazeuses qui, à courants parallèles, s'épuisent dans la capacité de réaction, dite colonne de self-contact.

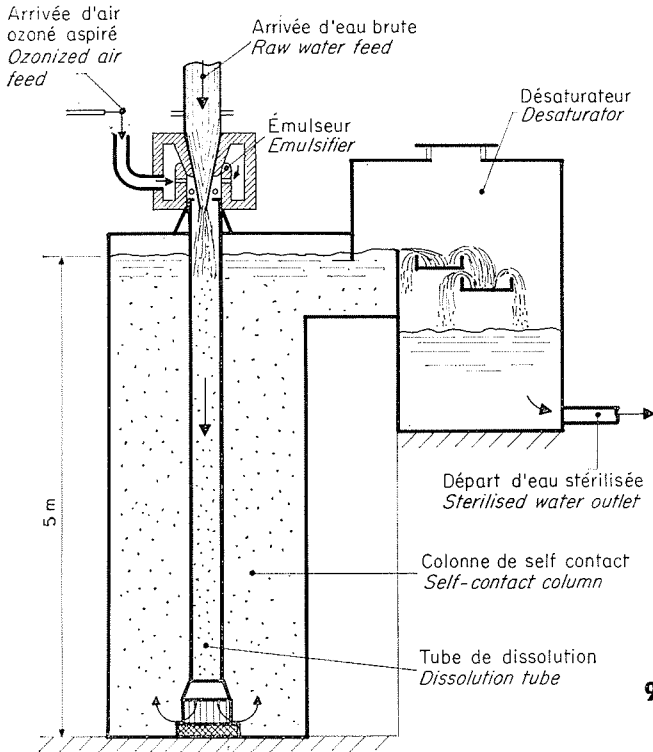
C'est un dispositif qui a certains avantages; il met les ozoneurs en dépression, ce qui diminue les risques de fuites dans l'appareillage. Mais cela a l'inconvénient de diminuer la concentration d'ozone par mètre cube d'air appliqué à l'eau, du fait de la chute de pression au point d'injection. Enfin, ce dispositif entraîne une perte de charge minimale



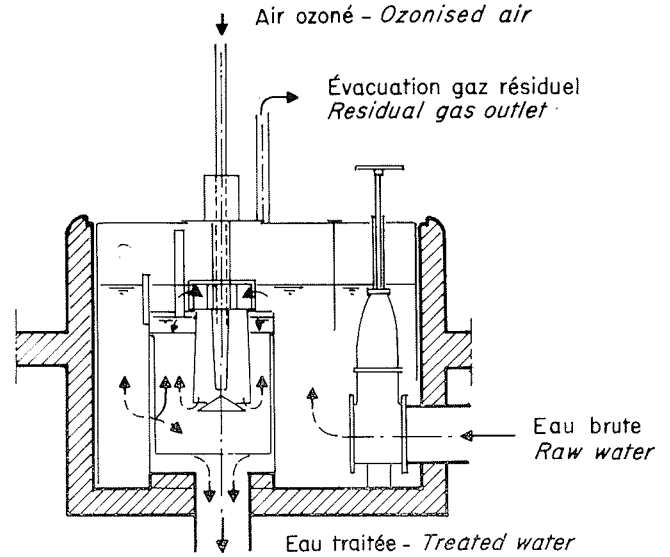
7/ Effet de la concentration de l'air ozoné sur la solubilité dans l'eau à 22 °C.
Effect of ozonised air concentration on solubility in water at 22 °C.



8/ Schéma de transfert de masse à travers deux films.
Mass transfer through two films.



9/ Coupe schématique du dispositif d'ozonisation par éjecteur.
Diagrammatic ejector-type ozoniser.



10/ Emulseur mécanique rotatif.
Rotary mechanical emulsifier.

de 5 à 6 m sur l'ensemble du débit à traiter (question dont on a déjà parlé), avec l'obligation de faire passer la totalité du débit par des éjecteurs, ce qui n'est pas très commode dans des installations atteignant une certaine dimension.

Pour éviter cet inconvénient d'entonnement de tout le débit à traiter dans les émulseurs, certains services d'eau ont adopté le principe de l'ozonation indirecte, qui consiste à dissoudre tout l'ozone disponible dans une fraction de l'eau à traiter, et ensuite à mélanger l'eau superozonee au reste. Cette méthode simplifie certainement l'appareillage de contact, dans le cas où l'on cherche à traiter de très grosses quantités d'eau. A nos yeux cependant, elle méconnaît la chute de rendement qui provient du fait que l'on prépare dans une première étape une masse d'eau avec un résiduel très élevé, beaucoup plus élevé que celui qui est nécessaire, étape pendant laquelle la vitesse d'autodestruction est sensiblement plus grande qu'au sein d'une masse d'eau traitée au résiduel minimal. Par ailleurs, elle fait apparaître une sujétion supplémentaire, celle du mélange intime et rapide de la totalité de l'eau traitée avec la fraction du débit surozoné.

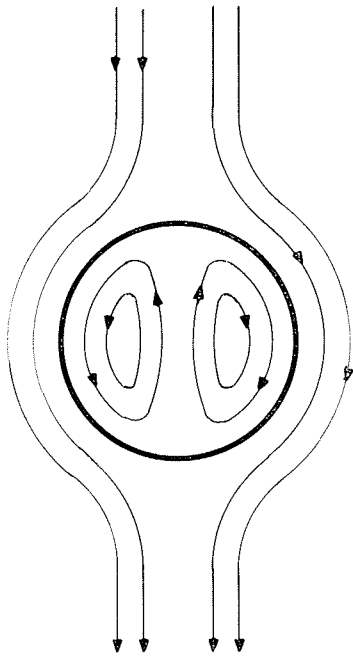
Une autre méthode d'émulsion est celle des émulseurs mécaniques rotatifs, dont l'élément principal est un cylindre vertical perforé, tournant dans l'eau à 2 200 tr/m. Le mouvement de rotation rapide crée une aspiration de l'air ozoné, qui s'échappe graduellement par les perforations et s'émulsionne avec l'eau qui s'écoule autour du rotor (fig. 10).

Ce système d'émulsion mécanique présente, sur le système à injection, l'avantage de ne pas nécessiter de chute d'eau; par contre, la demande d'énergie mécanique est de l'ordre de 13 kWh par kg d'ozone introduit dans l'eau, mais ceci, il est

vrai, pour une teneur en air ozoné de 10 g. Ceci nous conduirait à une dépense en énergie de l'ordre de 52 Wh par m³ d'eau traitée à 4 g/m³ et 26 Wh par mètre cube pour une eau traitée à 2 g/m³. En supposant, ce qui n'est pas démontré, qu'une augmentation de la teneur en ozone de l'air jusqu'à 20 g/m³ permette de doubler la quantité d'ozone introduite, sans avoir à augmenter la quantité d'air brassé, les consommations énergétiques tomberaient à 26 Wh pour un traitement à 4 g/m³, et à 13 Wh pour un traitement à 2 g. Cependant, pour le mélangeur considéré, qui existe et qui est en fonctionnement, les pertes d'ozone à la surface de l'eau entourant la turbine sont de l'ordre de 27 %. On pourrait sans doute assurer une meilleure absorption de l'ozone en dispersant davantage encore les bulles d'air, mais ceci ne pourrait être obtenu qu'au prix d'une augmentation de la dépense en énergie. Nous remarquons que, dans ce cas comme dans celui de l'émulsion par éjection, l'air ozoné est introduit dans l'eau sous la pression atmosphérique, ou même sous une pression très légèrement inférieure.

En Allemagne, comme en U.R.S.S., on a utilisé le procédé de dissolution par jet d'eau à l'intérieur d'une chambre dans laquelle circule l'air ozoné. Nous sommes là en présence d'une extension à l'ozone d'une technique déjà employée pour l'aération de l'eau. Pour que la pulvérisation soit efficace, c'est-à-dire pour que les gouttelettes d'eau tombant dans la chambre d'air ozoné soient très fines, il est nécessaire que la pression aux buses de dispersion soit élevée. La perte de charge efficace est de l'ordre d'une dizaine de mètres d'eau au moins.

D'autre part, pour que les gouttelettes formées ne se transforment pas trop rapidement en lame



11/ Circulation du fluide à l'intérieur d'un globule en mouvement.

Fluid circulation inside a moving globule.

d'eau ruisselant sur les parois, faut-il encore que le plafond et les murs des chambres de contact soient relativement éloignés des buses de pulvérisation. Le technique est donc relativement dispendieuse en énergie et en espace; il ne faut pas la condamner *a priori*, bien qu'elle ne se soit pas généralisée, mais son adoption exigerait un examen attentif des conditions d'échanges réalisées entre les gouttelettes d'eau et l'air ozoné.

On peut d'ailleurs là faire une remarque d'ordre général. En génie chimique, on a constaté que l'efficacité des absorbeurs de gaz à dispersion de liquide est généralement faible. On constate d'une part une tendance à la coalescence des gouttelettes ce qui diminue sensiblement la surface totale d'échange. De plus, si la turbulence de la phase gazeuse dans un tel dispositif est élevée, la circulation du liquide au sein de la goutte est faible, et la résistance du film liquide est grande. En raison des frottements entre les deux phases se produisant à l'interface, l'eau contenue dans la gouttelette est mise en recirculation, suivant le schéma indiqué à la figure 11. La vitesse des courants de recirculation s'accroît en même temps que le diamètre de la goutte.

Dans le cas de déplacement d'une gouttelette d'eau dans l'air, les vitesses de recirculation n'apparaissent pratiquement que pour des diamètres déjà importants, de l'ordre de 2 à 3 mm. De ce fait, des chambres à pulvérisation ne sont généralement utilisées que lorsque la résistance principale dans le transfert des masses, se trouve du côté du film gazeux, par exemple lorsqu'il s'agit d'absorber de l'ammoniac, qui est extrêmement soluble dans l'eau, ou bien lorsqu'il s'agit au contraire d'humidifier de l'air. Du point de vue du génie chimique, dans le cas d'un transfert de

masses entre des phases liquides et gazeuses, c'est la phase qui est le siège des plus forts courants internes qu'il vaut mieux disperser au sein de l'autre, et c'est très souvent le gaz, ce qui veut dire que le plus souvent il vaut mieux disperser le gaz dans le liquide que l'inverse.

Il existe également quelques installations où le contact eau/air ozoné est assuré dans des colonnes à garnissage, qui, comme les émulseurs, ou comme les pulvérisateurs d'eau en chambre, conduisent à une rupture de charge entre les eaux brutes et les eaux traitées qui peut dépasser 6 m.

Cette récupération méthodique d'un constituant d'une phase gazeuse par lavage dans une colonne d'absorption à remplissage ou à plateaux, est une opération commune du génie chimique. La tour d'absorption est constituée par une enveloppe garnie sur une certaine hauteur d'un empilement d'anneaux Raschig, de selles de Berl, etc., dans lesquels circulent deux courants :

- un courant gazeux de bas en haut;
- un contre-courant liquide chargé de laver le courant gazeux et, dans le cas précis qui nous intéresse, d'extraire l'ozone de l'air ozoné.

Le rôle du remplissage est de former des cheminements, et de présenter une large surface de mouillage, sur laquelle s'effectue les échanges entre les deux phases. Sur le tableau ci-dessous, nous avons fait figurer quelques caractéristiques de remplissage pour différentes formes et différentes dimensions.

TYPES ET DIMENSIONS	NOMBRE DE PIÈCES PAR m ³	FRACTION DE VIDES ε	SURFACE DE MOUILLAGE S m ² /m ³
Anneaux en grès :			
50 × 50 × 5 mm	6 000	0,79	95
25 × 25 × 2,5 mm	46 000	0,80	184
12 × 12 × 1,5 mm	370 000	0,73	377
Anneaux en métal :			
50 × 50 × 1,5 mm	6 180	0,92	98,5
25 × 25 × 1,5 mm	47 600	0,86	194
12 × 12 × 1 mm	370 000	0,87	377
Anneaux en graphite:			
50 × 50 × 6 mm	5 820	0,74	92
25 × 25 × 5 mm	44 000	0,66	170
12 × 12 × 1,5 mm	370 000	0,73	377
Coke :			
75 mm	—	0,50	49
25-50 mm	—	0,40	115
25 mm	—	0,45	131
Selles de Berl :			
50 × 50 mm	8 500	0,71	110
25 × 25 mm	78 000	0,63	240
15 × 15 mm	277 000	0,61	410
10 × 10 mm	1 030 000	0,54	660
Anneaux Pall :			
50 × 50 × 5 mm	5 800	0,74	120
25 × 25 × 3 mm	46 000	—	220

Les calculs des colonnes de garnissage dérivent directement de la théorie des films d'interface et, sans aller plus avant, disons que ces colonnes à garnissage constituent des dispositifs surabondants et trop onéreux dans le cas qui nous intéresse, où les débits de la phase gazeuse sont faibles comparés à ceux de la phase liquide.

Sans vouloir, bien sûr, condamner en rien les autres procédés que des perfectionnements divers, et surtout une meilleure connaissance des conditions exactes des échanges au niveau de l'interface, pourraient de nouveau rendre compétitifs, nous pouvons dire que le procédé le mieux adapté à la date d'aujourd'hui, est le procédé par diffusion de bulles gazeuses dans des chambres de contact, sous réserve, bien sûr, que ce procédé soit appliqué en respectant des règles précises.

Nous avons déjà vu que le procédé de diffusion par poreux présentait des avantages énergétiques par rapport aux autres modes d'émulsion ou de dispersion, et qu'il favorisait l'augmentation de la concentration de l'ozone dans l'air ozoné, du fait de la compression, au moment où cet air ozoné est forcé à travers les pores des diffuseurs.

Encore faut-il que la surface totale d'échange soit importante et que la durée de contact entre l'air et l'eau soit suffisamment longue. Dans le tableau ci-dessous, nous avons fait apparaître, pour une émulsion homogène, la surface de contact air-eau, en fonction du diamètre des bulles et de la concentration des bulles dans l'eau. Cette concentration pouvant varier de 0 %, c'est-à-dire phase liquide seule, à 100 %, c'est-à-dire phase gazeuse seule.

CONCENTRATION (S m ² /m ³)	DIAMÈTRE (mm)			
	(1)	(3)	(5)	(7)
10 %	600	200	119	86
30 %	1 780	600	359	257
50 %	3 000	1 000	600	428
70 %	4 200	1 400	839	600

Nous voyons que nous pouvons agir sur la surface d'échange, soit en diminuant le diamètre des bulles, soit en augmentant la concentration de l'air dans l'eau. En fait, la quantité d'air que nous admettrons par mètre cube d'eau traitée, nous est fixée par la nature même de l'eau et par la qualité des résultats que nous chercherons à obtenir. D'autre part, la hauteur de la cuve nous sera imposée; tout au moins les dimensions souhaitables de cette cuve nous seront imposées par des considérations économiques liées à la fois au prix de revient des ouvrages en béton et aux difficultés de compresser l'air au-dessus d'un certain niveau, surtout pour éviter d'avoir à construire des ozoneurs soumis à des pressions intérieures trop élevées.

Si le débit d'eau nous est imposé, la concentration en air dans la cuve de traitement dépendra donc pratiquement de la vitesse ascensionnelle des

bulles d'air, c'est-à-dire du temps de séjour des bulles dans la cuve; temps de séjour qui est lui-même directement lié à la dimension des bulles. Nous avons fait apparaître dans la figure 12 une représentation graphique de la vitesse ascensionnelle en fonction de la dimension. On s'aperçoit que la vitesse qui est régulièrement croissante au départ au fur et à mesure que le diamètre des bulles augmente, passe par un maximum, pour décroître et passer par un minimum pour un rayon équivalent de la bulle de 3 mm environ, pour continuer ensuite à croître, mais d'une façon nettement moins marquée.

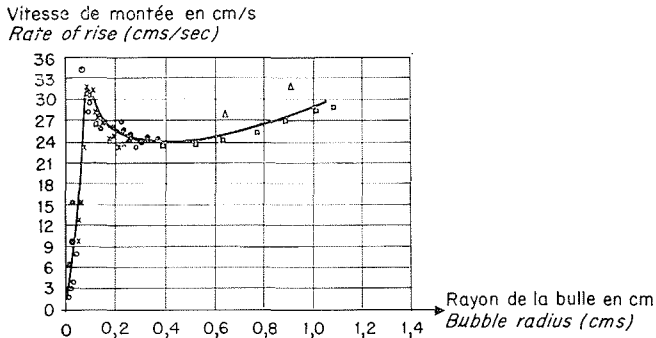
Différentes explications ont été données à ce phénomène. Il y en a deux qui sont intéressantes. L'une relève de l'observation directe et s'appuie sur la déformation de la bulle qui, de sphérique, devient sensiblement ellipsoïdale, avec un grand axe perpendiculaire à la direction du mouvement; la surface perpendiculaire à la direction du mouvement qui détermine la traînée est alors plus grande que dans le cas de la sphère, ce qui explique le ralentissement marqué noté sur le graphique.

L'autre explication s'appuie sur les mouvements internes au sein de la bulle d'air elle-même. Nous savons déjà qu'en raison des frottements entre les deux phases à l'interface, l'air contenu dans la bulle est mis en circulation, suivant le schéma qui a déjà été montré pour la gouttelette d'eau. Ce mouvement du gaz à la hauteur de l'interface diminue la traînée et augmente la vitesse d'ascension par rapport à celle qui aurait pu être calculée par l'application de la loi de Stokes. Ce mouvement, comme nous l'avons déjà signalé, accroît par ailleurs sensiblement les coefficients de transfert au niveau de l'interface.

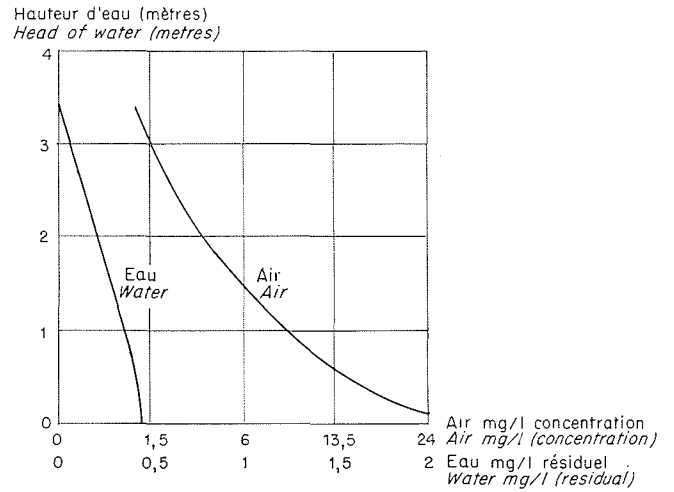
Par ailleurs, les lois de formation des bulles, à partir d'un poreux immergé, qui ont fait l'objet de nombreuses études, ne sont pas elles-mêmes simples. La dimension des bulles produites est déterminée par le diamètre du pore capillaire, et certains auteurs ont donné une relation entre le diamètre de la bulle formée, le diamètre du pore, la tension superficielle à l'interface gaz/liquide et les densités du liquide et du gaz. De telles formules sont vérifiées dans des régimes bulle à bulle et dans le cas où la bulle formée est sphérique. Compte tenu du débit du gaz, il en découle une fréquence de détachement des bulles.

L'augmentation du débit, tant que l'on reste dans le bulle à bulle, conduit à une augmentation de la fréquence de détachement, mais ensuite conduit à une augmentation de la dimension de la bulle et, à partir d'un certain débit, les fréquences de détachement se stabilisent et les bulles continuent à croître en volume, jusqu'à ce qu'on atteigne un nombre de Reynolds de l'ordre de 2 000.

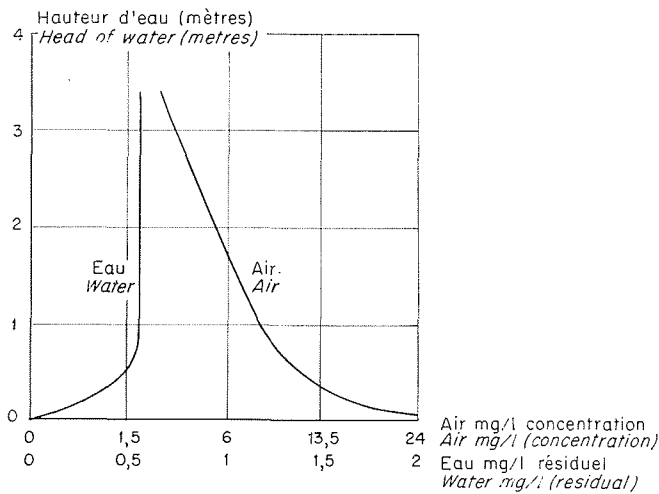
Nous constatons ainsi que le nombre de paramètres gouvernant les conditions globales d'échange dans une chambre de diffusion est considérable. Si l'on touche à l'un de ces paramètres, les conditions changent; or, les conditions de traitement ne sont pas fixes, les débits peuvent varier, la qualité de l'eau se modifie en cours d'année, le coefficient d'autodestruction dépend du pH, de la température, de la nature des impuretés présentes, le coefficient de partage dépend de la température.



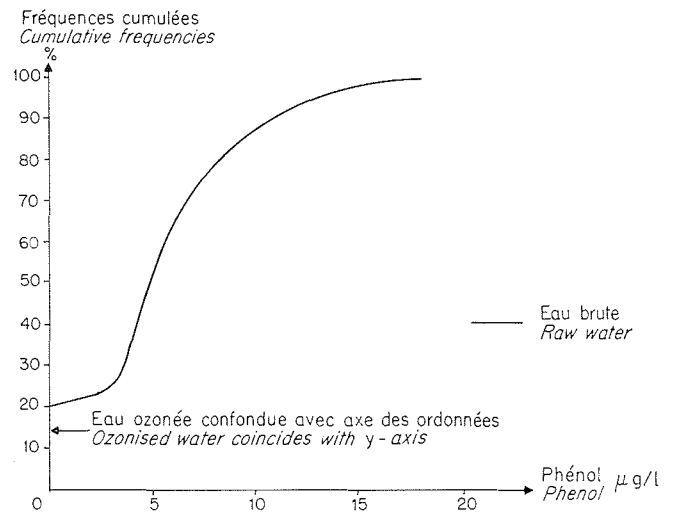
12/ Vitesse d'ascension de bulles d'air en fonction de leur dimension.
Rate of air bubble rise vs. bubble size.



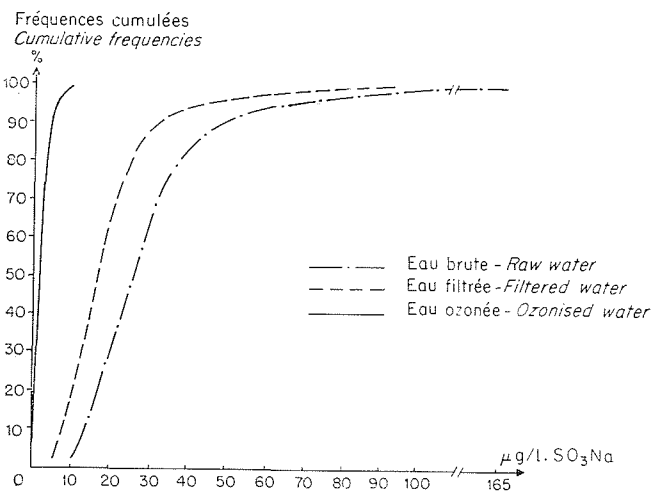
13/ Transfert de l'ozone par bullage à contre-courant.
Ozone transfer by reverse bubble flow.



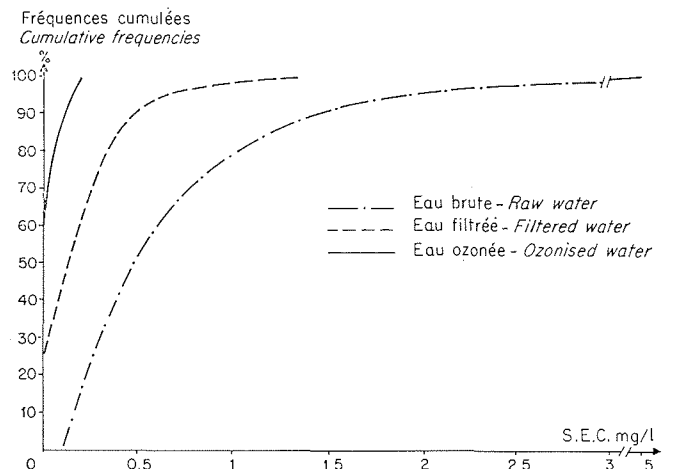
14/ Transfert de l'ozone par bullage à courant parallèle.
Ozone transfer by a parallel bubble flow.



15/ Effet de l'ozonation sur les micropolluants. Phénols.
Effect of ozonisation on micro-polluants. Phenols.



16/ Effet de l'ozonation sur les micropolluants. Détergents.
Effect of ozonisation on micro-polluants. Detergents.



17/ Effet de l'ozonation sur les micropolluants. Substances extractables au chloroforme.
Effect of ozonisation on micro-polluants. Substances extractables with chloroform.

Une des qualités de la méthode d'ozonation par poreux en chambres successives est précisément sa souplesse. On peut s'adapter aux variations des conditions extérieures imposées en faisant varier le nombre de chambres en service, la répartition des débits d'air ozoné entre les différentes chambres et enfin, le nombre de poreux en service dans chaque chambre. En jouant de ces possibilités, on s'applique d'abord à saturer la demande en ozone de l'eau, et à créer à la fin de cette première phase un résiduel de 0,4 g d'ozone par mètre cube; c'est ce qu'on peut appeler la condition d'oxydation. On procède à cette étape dans une première chambre à contre-courants. Ensuite, on maintient ce résiduel pendant un temps déterminé et qui est au moins égal à 4 minutes, dans le cas où l'on désire obtenir un effet virulicide complet. Cette deuxième phase est poursuivie dans les chambres successives dans lesquelles l'ozone est appliqué, soit à courants parallèles, soit à contre-courants. Dans les figures 13 et 14, nous avons fait apparaître les diagrammes des concentrations en ozone des phases air et liquide dans des colonnes à contre-courants et à courants parallèles, qui montrent clairement l'épuisement systématique ainsi

obtenu avec le minimum de perte d'ozone à l'échappement en haut des colonnes.

L'application de l'ozone dans ces conditions conduit à des résultats remarquables, qui consistent dans une stérilisation complète de l'eau du point de vue des bactéries, en un effet virulicide total, tout au moins en ce qui concerne les virus de la poliomyélite, en une élimination des goûts et odeurs, en une décoloration complète de l'eau, en une élimination des phénols, des micropollutions industrielles bloquées dans l'extraction au chloroforme et dans une diminution très sensible des teneurs en détergents.

Sur les figures 15, 16 et 17, apparaissent des diagrammes fort éloquentes de ce point de vue, et qui ont été obtenus à très grande échelle dans une usine de 100 000 m³/j desservant le nord-ouest de l'agglomération parisienne.

De cette revue rapide d'un problème particulier de traitement des eaux, vous tirerez peut-être comme moi le sentiment que, dès que l'on fait face à la Nature, toutes les disciplines s'enchevêtrent, et que dans ce domaine, l'hydrotechnicien doit trouver une place de choix à côté des physiciens, des chimistes et des biologistes.

Discussion

Président: M. RENARD

M. le Président signale que M. GOMELLA, membre de l'A.G.H.T.M. et du Comité Français de l'Association Internationale pour la recherche sur la pollution de l'eau, a beaucoup d'expérience en matière d'eau. Il s'est intéressé à tous les problèmes de chimie et de traitement de l'eau. Au cours des conférences mensuelles de l'École Nationale du Génie Rural, il a fait un très bel exposé sur le dessalement de l'eau de mer et sur les conclusions du Symposium de Washington auquel il avait assisté.

M. le Président remercie M. GOMELLA de son exposé très technique et très complet sur un procédé de traitement considéré comme de choix, en raison de son pouvoir bactéricide et virulicide, mais aussi du pouvoir de destruction de certains composés dans l'eau, tels que les phénols qui, sur le plan organoleptique, sont très importants.

M. GOMELLA a montré que le problème est très complexe, et fait intervenir la physicochimie mais aussi la mécanique des fluides.

M. DOUCET demande si l'ozone, parallèlement au chlore, peut résoudre le problème du traitement de l'eau dans les vieilles conduites.

M. GOMELLA pense que, si le réseau est vraiment très mauvais, il vaut mieux envisager de le refaire plutôt que de croire à un traitement miracle. Pour résoudre le problème avec du chlore, il faudrait utiliser une pré-peroxychloration qui diminue le taux d'ozone à employer et permet d'introduire dans l'eau les quelques traces de chlore qui assurent ensuite une rémanence dans le réseau: ceci est valable pour des réseaux en état moyen.

Sur une nouvelle demande de M. DOUCET, M. GOMELLA pense que l'on peut détruire le microplancton par l'ozone, à condition d'appliquer la dose convenable, c'est-à-dire le résiduel convenable maintenu pendant un temps déterminé.

M. DOUCET signale une nouvelle utilisation de l'ozone, en tant que floculant, qui pourrait apporter une amélioration de la filtration en provoquant une coagulation des microplanctons.

M. DROUHIN pose un autre problème: l'effet de sphéricité des bulles d'air (tension superficielle) doit se traduire par une augmentation de pression par rapport à une interface plane. Cela semble aller dans le bon sens dans le cas des bulles dans l'eau, d'autant que les bulles sont plus petites.

Cet effet est-il significatif comme ordre de grandeur?

M. GOMELLA fait appel au concours des membres de la S.H.F. pour les problèmes d'hydraulique fine. Il n'a actuellement aucune donnée sur le sujet: le problème reste à examiner.

M. le Président pense que cela pourra être le sujet d'un nouvel exposé par M. GOMELLA: le problème de l'ozone n'est pas épuisé.

M. le Président remercie les quatre conférenciers ainsi que tous les auditeurs de leur attention. Il félicite la S.H.F. d'avoir consacré ces deux journées d'études de mars aux problèmes des eaux potables et des eaux usées qui intéressent beaucoup de monde en France.

La séance est levée à 18 h 40.
