

# CHLORATION DE L'EAU ÉTUDE DE L'INTERACTION AMMONIAC- CHLORAMINE

<sup>1,2</sup> M. Elkhatib<sup>1,2</sup>, F. Elomar<sup>1</sup>, M. Tabcheh<sup>1</sup>, F. Jaber<sup>1</sup>, J. Stephan<sup>2</sup>, H. Delalu<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Université Libanaise, Faculté des Sciences, Section 3,  
BP 826, Tripoli, Liban  
<sup>2</sup> Laboratoire d'Énergétique et Synthèse Inorganique, Université Lyon 1, UPRES A CNRS  
5079, 43 bd du 11 novembre 1918, Bâtiment 731, F-69622 Villeurbanne cedex, France  
mazen@ul.edu.lb

(Received 29 September 1999    Accepted 23 July 2002)

## RÉSUMÉ

*La cinétique de la réaction de formation de l'hydrazine a été étudiée en tenant compte de trois réactions : décomposition de la chloramine en solution alcaline, formation de l'hydrazine par action de la chloramine sur l'ammoniac et oxydation de l'hydrazine par la chloramine. La mesure des constantes de vitesse des réactions faisant intervenir l'hydrazine et leurs variations en fonction du pH et de la température ont été établies. Un système différentiel permettant de calculer la teneur en haloamine et en hydrazine en fonction du temps et le rendement final dans des conditions expérimentales quelconques a été élaboré. Les conditions de formation et de dégradation de l'hydrazine ont été recherchées par intégration du modèle cinétique en fonction de la concentration, du pH et de la température.*

**Mots clés:** chloration, hydrazine, chloramine

## ABSTRACT

*The kinetics of hydrazine formation was studied by considering the following three reactions : formation of hydrazine by action of chloramine on ammonia, spontaneous decomposition of chloramine in alkaline medium, and the oxidation of hydrazine by chloramine. The measurement of the reaction rates as a function of pH and temperature was performed. A differential system permitting the measurement of haloamine and hydrazine as well as the final yield is also established. The conditions of the formation and the degradation of hydrazine are given by integration of the kinetic model with respect to concentration, temperature and pH.*

**Keywords:** chlorination, hydrazine, chloramine

## INTRODUCTION

L'introduction de chlore gazeux dans l'eau conduit à sa dismutation et à la formation de chlorure et d'acide hypochloreux selon l'équilibre :



Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre à température ambiante ( $4 \times 10^{-4} \text{ M}^2$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et pour des eaux présentant une concentration en chlorures relativement faible, on peut considérer que la concentration en chlore moléculaire devient négligeable pour les valeurs de pH supérieures à 4.

L'acide hypochloreux résultant de l'hydrolyse du chlore se dissocie ( $K_a = 3,16 \times 10^{-8}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$ ) et il s'ensuit que les espèces les plus représentatives de la dissociation du chlore moléculaire dans les eaux naturelles seront l'acide hypochloreux et l'anion hypochlorite dont les concentrations relatives varient avec le pH du milieu.

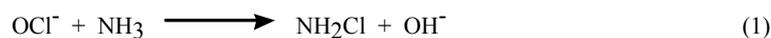
Si l'eau à désinfecter ne contenait aucun composé azoté, la chloration serait un traitement simple. Malheureusement, les substances azotées sont presque toujours présentes dans l'eau à désinfecter, soit sous forme organique (acides aminés, protéines, amines), soit sous forme inorganique (ammoniac, nitrites, nitrates).

L'ammoniac  $\text{NH}_3$ , base faible, est présent dans l'eau à l'état neutre et/ou ionique ( $\text{NH}_4^+$ ). En solution aqueuse, l'acide hypochloreux ou les hypochlorites oxydent l'azote ammoniacal en azote gazeux selon une chaîne réactionnelle complexe conduisant dans un premier temps à la formation de chloramine :



Très instable, la chloramine formée peut se dégrader spontanément ou réagir avec les espèces présentes dans l'eau pour conduire à divers produits. En particulier, elle interagit avec l'ammoniac qui lui donne naissance avec formation d'hydrazine. Le mécanisme réactionnel de la synthèse de  $\text{N}_2\text{H}_4$  est bien connu (Raschig, 1906).

Il comporte deux étapes principales qui correspondent à la formation de chloramine:



puis à sa réaction sur l'ammoniac avec production d'hydrazine :



Le rendement réactionnel dépend de près des conditions opératoires. Sa limitation est liée à l'instabilité de la chloramine (décomposition, dismutation, *etc.*) ainsi qu'aux nombreuses réactions secondaires. En particulier, à mesure que l'hydrazine se forme, elle est partiellement oxydée par la chloramine pour conduire à la formation d'azote et de chlorure d'ammonium :



L'objet du présent travail est la recherche des conditions optimales de formation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  (température, pH, concentration). Ce problème a déjà été examiné dans de nombreuses publications (Audrieth et Ogg, 1953; Powel, 1968; Anbar et Yagil, 1962) mais, dans la plupart des cas, les résultats restent fragmentaires et ne permettent pas de quantifier l'évolution du milieu en fonction du temps. D'autre part, les résultats concernant la réaction d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine sont assez peu cohérents. Pour optimiser la quantité de  $\text{N}_2\text{H}_4$  formée, il est donc nécessaire de déterminer les lois cinétiques de formation et d'oxydation d'hydrazine puis de les intégrer dans un modèle cinétique global. Ce travail n'a pas fait l'objet d'aucune étude antérieure.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Tous les réactifs utilisés sont des produits pur pour analyses Prolabo ou Aldrich.
- La chloramine est préparée par action de l'hypochlorite de sodium sur l'ammoniac et purifiée par extraction à l'éther (Delalu *et al.*, 1977). Elle est dosée par spectrophotométrie d'absorption UV à la longueur d'onde  $\lambda = 243 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 458 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Kleinberg *et al.*, 1954).
- L'hydrazine est dosée par le paradiméthylaminobenzaldéhyde en présence d'acide paratoluène sulfonique. Il se forme une azine jaune qui absorbe dans le visible à 457 nm (Watt et Chrisp, 1952). Lorsque l'échantillon est riche en ammoniac ou en soude, il suffit d'acidifier le milieu jusqu'à dissolution complète du précipité.

La solution d'hydrazine (ou d'ammoniac), préalablement amenée au pH désiré par addition de soude ou d'une solution tampon, est introduite dans le réacteur. Pendant que l'équilibre thermique s'établit, on prépare une solution aqueuse de chloramine de titre connu de même pH que la solution précédente et à température voisine de celle de mesure. Il est important de limiter au maximum la durée de mise en équilibre thermique pour éviter toute dégradation de la chloramine. Les réactifs sont alors mélangés et le temps d'homogénéisation est d'environ 20 secondes. Des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers pour le dosage de différents réactifs.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Étude globale de la réaction ammoniac-chloramine

Les mesures sont effectuées à 27,5°C avec des concentrations initiales en  $\text{NH}_2\text{Cl}$  et  $\text{NH}_3$  respectivement égales à  $2,25 \times 10^{-3}$  et 1 M pour des pH compris entre 11,55 et 14. Le pH est fixé par ajout d'une solution de soude titrée. Les valeurs du pH en milieu basique concentré ont été obtenues en interpolant graphiquement les données de la littérature (Schwarzenbach et Sulzberger, 1944).

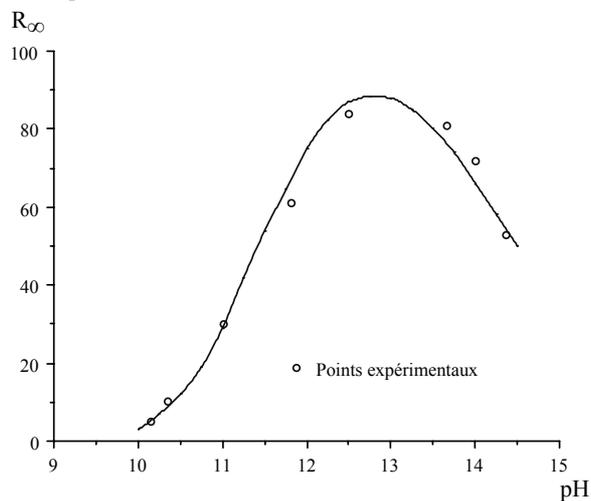
En suivant, dans un premier temps, l'évolution des titres en hydrazine et chloramine en fonction du temps à pH = 13 ( $[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,23 \times 10^{-3}$  M,  $[\text{NH}_3] = 1$  M), on observe que la cinétique réactionnelle vérifie au départ la réaction (2) et les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont égaux à l'unité. Le rendement est défini par l'expression :

$$R = 100 [\text{N}_2\text{H}_4]/([\text{NH}_2\text{Cl}]_0 - [\text{NH}_2\text{Cl}]) \quad (4)$$

où  $[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$  représente le titre initial en chloramine. D'abord égal à 100, le rendement en hydrazine diminue progressivement pour tendre, dans l'exemple précédent, vers 78. Au terme de la réaction, R se déduit de la relation :

$$R_\infty = 100 [\text{N}_2\text{H}_4]_\infty/[\text{NH}_2\text{Cl}]_0$$

Comme le montrent la Figure 1 et le Tableau 1, R dépend du pH et présente un extremum à pH = 13. Ceci traduit l'existence de réactions secondaires dont il faut tenir compte dans une étude quantitative.



**Figure 1. Cinétique de formation de l'hydrazine. Évolution du rendement en fonction du pH (la courbe correspond aux résultats de l'intégration numérique du système différentiel).**

**TABLEAU 1**

**Cinétique de Formation de l'Hydrazine. Étude en Fonction du pH ( $[\text{NH}_3]_0 = 1 \text{ M}$  ;  $T = 27,5^\circ\text{C}$ )**

$[\text{NaOH}]$ (M)	$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 \times 10^3$ (M)	$k_{\text{app}} \times 10^6$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_f \times 10^6$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$R_\infty$
$0,35 \times 10^{-2}$	2,25	98	98	48
0,10	2,23	105	99	78
0,25	2,25	118	102	76
0,50	2,24	147	116	72
0,74	2,24	162	120	70
1,00	2,23	195	132	67

Pour simplifier le problème, nous avons supposé que les réactions principales susceptibles d'intervenir dans la synthèse correspondraient à la formation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  (constante de vitesse  $k_f$ ), à la dégradation spontanée de la chloramine (constante de vitesse  $k_h$ ) et à l'oxydation de l'hydrazine par la chloramine (constante de vitesse  $k_d$ ). Nous avons donc pris séparément chacune de ces interactions, puis superposé l'ensemble dans un modèle cinétique global et comparé les résultats expérimentaux avec ceux donnés par le calcul. Dans l'expression de vitesse de réaction, les coefficients d'activité étant assimilés à l'unité, les résultats obtenus montrent que cette approximation est acceptable.

#### Décomposition de la chloramine en milieu basique

Cette réaction a fait l'objet d'une étude antérieure (Anbar et Yagil, 1962). Elle s'assimile à une substitution de  $\text{OH}^-$  à  $\text{Cl}^-$  avec formation d'hydroxylamine, selon l'équation :



La réaction est du premier ordre en chloramine et en ions  $\text{OH}^-$ , c'est-à-dire :

$$-d[\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = k_h [\text{NH}_2\text{Cl}] [\text{OH}^-]$$

L'étude a été reprise à la température  $27,5^\circ\text{C}$  entre pH 12,7 et 14 pour un titre initial en  $\text{NH}_2\text{Cl}$  égal à  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  (Delalu, 1977). Pour une valeur déterminée du pH, la courbe expérimentale  $\text{Log} [\text{NH}_2\text{Cl}] = f(t)$  est linéaire. La réaction est donc du premier ordre par

rapport à la chloramine. Les résultats obtenus pour différentes valeurs du pH sont résumés dans le Tableau 2. Ils montrent que la vitesse dépend du titre en ions hydroxyde avec  $k_h = 6,2 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 27,5°C.

**TABLEAU 2**

**Cinétique de Décomposition de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  en Milieu Basique (Delalu, 1977)**

[NaOH] (M)	$k_h \times [\text{NaOH}] \times 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_h \times 10^5 \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$
0,05	2,8	5,6
0,10	6,2	6,2
0,25	16	6,4
0,50	29	5,8
0,74	46	6,2
1,00	63	6,3

Une étude en fonction de la température (Delalu, 1977) a permis de vérifier la valeur de l'énergie d'activation proposée :

$$E_h = 87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Réaction d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine**

La dégradation spontanée de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  en milieu aqueux est négligeable dans les conditions expérimentales considérées. Par suite, la vitesse de la réaction d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine s'exprime par l'expression (6) où  $k_d$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement la constante de vitesse et les ordres partiels par rapport aux réactifs :

$$v = k_d [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha [\text{N}_2\text{H}_4]^\beta \quad (6)$$

Pour évaluer  $\alpha$ , l'étude a été réalisée à  $T = 25,4^\circ\text{C}$  pour des pH compris entre 10,7 et 13 en présence d'un excès de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Trois séries de mesures ont été effectuées, correspondant à une concentration constante  $9 \times 10^{-2} \text{ M}$  en hydrazine et  $3 \times 10^{-3}$ ,  $2,5 \times 10^{-3}$  et  $10^{-3} \text{ M}$  en  $\text{NH}_2\text{Cl}$ . Les courbes  $\text{Log } [\text{NH}_2\text{Cl}]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}] = f(t)$  sont, dans tous les cas, des droites. La réaction est donc du premier ordre par rapport à la chloramine et la pente a pour valeur  $\psi = k_d [\text{N}_2\text{H}_4]_0^\beta$ .

Pour déterminer  $\beta$ , il suffit d'opérer comme précédemment mais en utilisant des solutions de différents teneurs en hydrazine de manière à faire varier la constante apparente  $\psi$ . Nous avons donc étudié la décroissance de la concentration en chloramine à pH 11,5 et 13 dans des solutions contenant  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  de chloramine et respectivement  $3 \times 10^{-2}$ ,  $6 \times 10^{-2}$  et  $9 \times 10^{-2} \text{ M}$  d'hydrazine. La courbe  $\text{Log } \psi$  en fonction de  $\text{Log } [\text{N}_2\text{H}_4]$  est une droite

d'ordonnée à l'origine  $\text{Log } k_d$  et de pente  $\beta$  voisine de l'unité. La réaction est donc d'ordre partiel unité par rapport à l'hydrazine.

Pour évaluer l'influence du pH, l'étude a été effectuée en utilisant des titres du même ordre de grandeur en hydrazine et chloramine. Le pH et les teneurs de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$  ont été déterminés à des intervalles de temps réguliers. Pour limiter la vitesse initiale de réaction, le pH de départ a été fixé à 11,02 par addition de soude titrée. Les figures 2 et 3 représentent les variations du pH et de la teneur de l'haloamine en fonction du temps, à la température  $T = 25,4^\circ\text{C}$ , pour des mélanges contenant initialement  $2,2 \times 10^{-3}$  et  $0,9 \times 10^{-3}$  M de chloramine et de  $\text{N}_2\text{H}_4$ . On note que les deux courbes présentent un point d'inflexion caractéristique d'une réaction auto-catalytique.

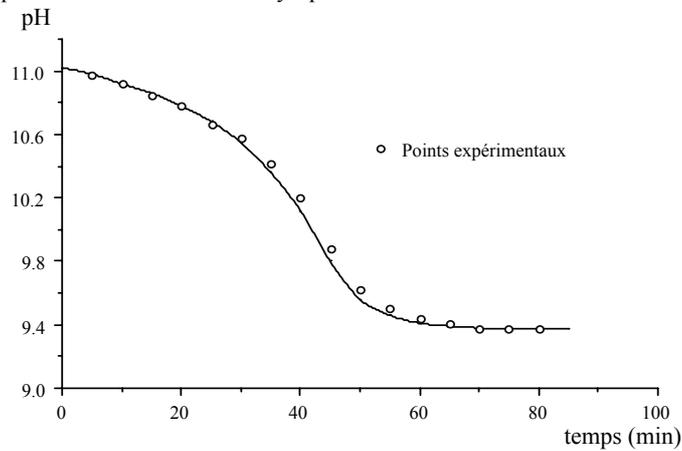
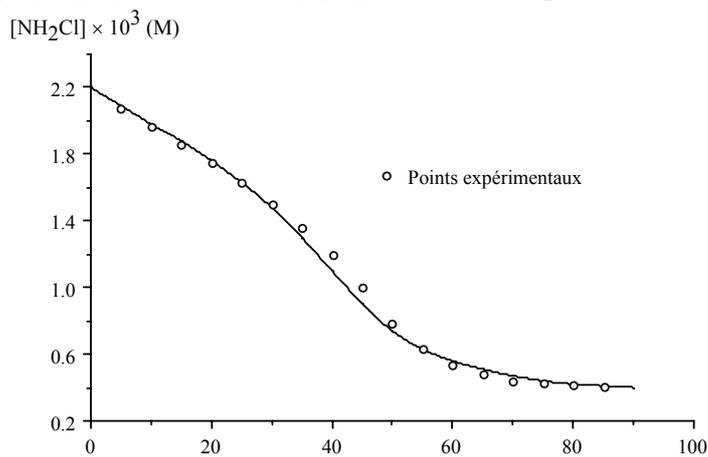
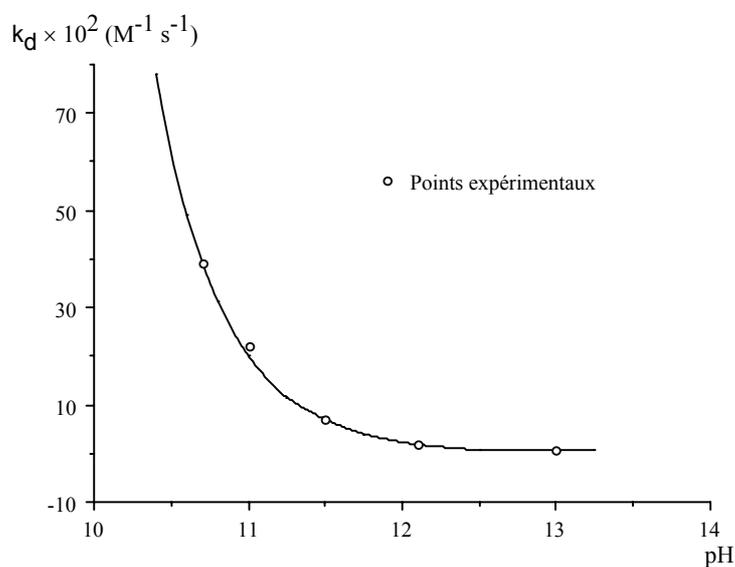


Figure 2. Oxydation de l'hydrazine par la chloramine. Évolution du pH en fonction du temps ( $[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,2 \times 10^{-3}$  M ;  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,9 \times 10^{-3}$  M ; pH = 11,02 ; T = 25,4°C).



temps (min)  
**Figure 3. Réaction  $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{N}_2\text{H}_4$ . Évolution de la teneur de l'haloamine en fonction du temps ( $[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,2 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,9 \times 10^{-3} \text{ M}$  ;  $\text{pH} = 11,02$  ;  $T = 25,4^\circ\text{C}$ ).**

Par conséquent, la constante de vitesse varie très rapidement en fonction du pH comme le montrent la Figure 4 et le Tableau 3. En milieu très basique, la réaction est pratiquement indépendante de la concentration des ions  $\text{H}^+$  tandis que, pour les valeurs du pH inférieures à 12,5, elle augmente d'autant plus vite que le milieu est moins basique.



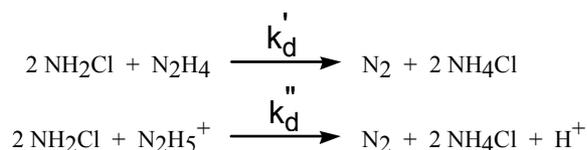
**Figure 4. Oxydation de l'hydrazine par la chloramine. Variation de la constante de vitesse en fonction du pH ( $T = 25,4^\circ\text{C}$ ).**

**TABLEAU 3**

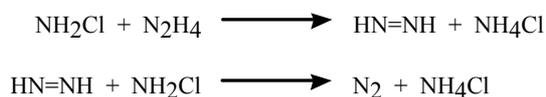
**Cinétique de la Réaction  $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{N}_2\text{H}_4$ . Influence du pH ( $T = 25,4^\circ\text{C}$ )**

$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 \times 10^3 \text{ (M)}$	$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 \times 10^2 \text{ (M)}$	pH	$k_d \times 10^4 \text{ (M}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$
3,01	3,00	13,00	69,5
2,98	3,00	12,10	183
3,00	3,00	11,50	724
2,98	3,00	11,00	2220
3,00	3,00	10,70	3720

Ce phénomène s'interprète en considérant que la chloramine interagit simultanément sur les formes neutre et ionisée de l'hydrazine :



L'ion hydrazinium étant plus réducteur en raison de la charge positive située sur l'azote, on observe une augmentation de vitesse par rapport au processus neutre. Le bilan réactionnel s'explique par la formation intermédiaire d'un diimide instable qui réagit instantanément sur une seconde molécule de chloramine :



La réaction est donc catalysée par les ions  $\text{H}^+$  et on peut admettre que la constante  $k_d$  est de la forme :

$$k_d = k_d' + k_d'' [\text{H}^+] \quad (7)$$

Par un traitement numérique, il est possible de trouver un couple de valeurs  $k_d'$  et  $k_d''$  qui vérifient la relation (7). On obtient ainsi, par approximations successives :

$$k_d' = 5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad k_d'' = 1,95 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

L'étude en fonction de la température est réalisée à  $\text{pH} = 13$  car les phénomènes deviennent beaucoup trop rapides en milieu faiblement basique. Dans ce milieu, la réaction est pratiquement indépendante du  $\text{pH}$  et la constante de vitesse est mesurée entre  $25,4$  et  $60^\circ\text{C}$  pour des concentrations en  $\text{NH}_2\text{Cl}$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$  respectivement égales à  $3 \times 10^{-3}$  et  $3 \times 10^{-2}$  M. La variation de  $k_d$  en fonction de la température est conforme à la loi d'Arrhénius et l'énergie et le facteur d'activation ont les valeurs numériques suivantes :

$$E_d = 63,2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad A_d = 0,86 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

#### Analyse de la réaction globale

Compte tenu des résultats précédents et en partant des hypothèses de départ, la variation de la teneur de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  en fonction du temps est donnée par la relation :

$$-d[\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = (k_f [\text{NH}_3] + k_h [\text{OH}^-] + k_d [\text{N}_2\text{H}_4]) [\text{NH}_2\text{Cl}]$$

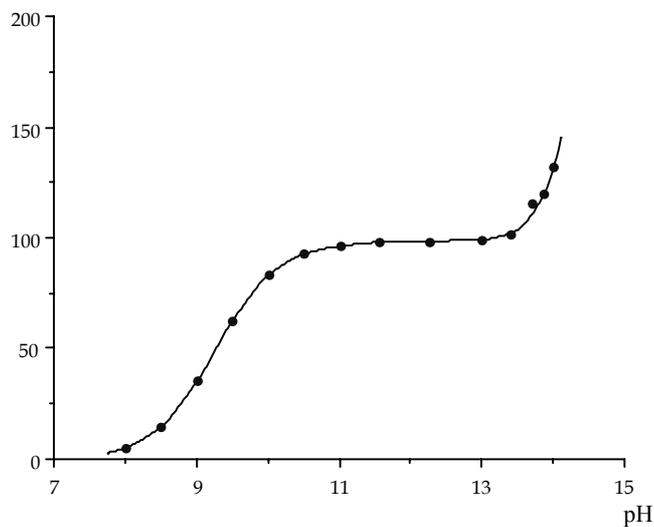
ou  $-d \text{Log} [\text{NH}_2\text{Cl}] = (k_f [\text{NH}_3] + k_h [\text{OH}^-] + k_d [\text{N}_2\text{H}_4]) dt$ . Au départ, le titre de  $\text{N}_2\text{H}_4$  est négligeable. Si la mesure est effectuée en présence d'un gros excès d'ammoniac, la constante apparente  $k_{\text{app}}$  :

$$k_{\text{app}} = k_f [\text{NH}_3] + k_h [\text{OH}^-] \quad (8)$$

reste sensiblement constante et la variation de  $\text{Log} [\text{NH}_2\text{Cl}] = f(t)$  est linéaire. C'est ce qu'on observe dans le domaine du pH étudié (11,55 à 14). La courbe expérimentale  $\text{Log} [\text{NH}_2\text{Cl}]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}] = f(t)$  s'écarte ensuite de la pente limite et cette déviation devient de plus en plus importante à mesure que la réaction avance.

Les valeurs de  $k_f$  déduites de la relation (8) sont consignées dans le Tableau 1. La Figure 5 montre que sa valeur à  $T = 27,5^\circ\text{C}$  reste sensiblement égale à  $98 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans l'intervalle de pH compris entre 11 et 13, puis augmente rapidement en milieu fortement alcalin. On observe corrélativement une augmentation de la vitesse de formation de l'hydrazine.

$$\alpha_{\text{NH}_3} \times k_f \times 10^2 (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

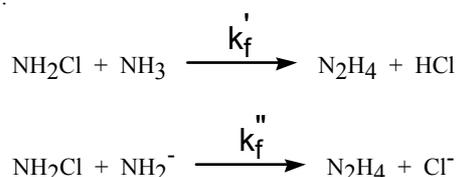


**Figure 5. Étude cinétique de la réaction  $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{Cl}$ . Variation de la constante réelle de formation de  $\text{N}_2\text{H}_4$  en fonction du pH ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).**

On retrouve le phénomène de catalyse par les ions OH<sup>-</sup> déjà signalé dans la littérature (Yagil et Anbar, 1962) et la constante de vitesse s'exprime par la relation :

$$k_f = k_f' + k_f'' [\text{OH}^-]^\alpha$$

Il s'interprète en considérant que la chloramine réagit simultanément sur les formes neutre et ionisée de l'ammoniac :



La valeur de la constante  $k_f''$  et l'ordre de la réaction correspondante n'ont pas été déterminés car cette réaction se situe dans un domaine du pH qui reste assez loin des valeurs réelles enregistrées pour les eaux naturelles et usées.

Pour les plus faibles valeurs de pH, le rendement en N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> diminue continûment pour tendre vers une valeur quasiment nulle vers pH = 8 (Figure 5). Dans ces conditions, compte tenu de la rapidité de la réaction (3) catalysée par les ions H<sup>+</sup>, seule la pente mesurée dans les tous premiers instants est représentative de la réaction de formation ( $\tau \approx 0,6$  min à pH = 10 et 5 min à pH = 11). Au delà de  $\tau$ , la pente observée est la somme des termes de formation et de dégradation. Le traitement cinétique montre l'existence pour l'hydrazine d'un régime stationnaire (AEQS) après une période d'induction dont la durée est fonction du pH ( $d[\text{N}_2\text{H}_4]/dt = 0$ ).

En conséquence :

$$k_d [\text{NH}_2\text{Cl}] [\text{N}_2\text{H}_4] = 2 \alpha_{\text{NH}_3} k_f [\text{NH}_2\text{Cl}] [\text{NH}_3]_T$$

soit :

$$-d[\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = 3 \alpha_{\text{NH}_3} k_f [\text{NH}_2\text{Cl}] [\text{NH}_3]_T$$

où  $[\text{NH}_3]_T$  et  $\alpha_{\text{NH}_3}$  représentent respectivement la teneur totale et la fraction d'ammoniac non ionisée. En milieu plus faiblement basique, la période d'induction est très courte et dans ces conditions, la pente initiale observée s'identifie à  $3 \alpha_{\text{NH}_3} k_f$ .

À pH = 8 et 9, les valeurs calculées sont cohérentes avec les données expérimentales (Rizk-Ouaini, 1987). Une étude complémentaire en fonction de la température, réalisée dans le domaine où l'interaction est pratiquement indépendante du pH (pH = 13), conduit à une énergie d'activation et un facteur de fréquence :

$$E_f = 74,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A_f = 0,81 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### Interprétation des résultats

Dans le cadre des hypothèses énoncées auparavant, la connaissance des titres instantanés en chloramine, en hydrazine et en ammoniac est liée à la résolution du système d'équations différentielles défini par la stœchiométrie des réactions et par les lois de variation de vitesse de chacun des réactifs.

En désignant par  $x$ ,  $y$  et  $z$  les teneurs respectives de  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , à l'instant  $t$ , le système s'écrit :

$$dx/dt = -k_f x z - k_h x [\text{OH}^-] - k_d x y$$

$$dy/dt = k_f x z - 0,5 k_d x y$$

$$dz/dt = -k_f x z + k_d x y$$

avec les valeurs initiales  $x = x_0$ ,  $y = 0$  et  $z = z_0$ .

Ce système a été résolu par intégration numérique par la méthode de Runge-Kutta avec une procédure d'intégration pas à pas du quatrième ordre ; seules les valeurs des fonctions en un point sont nécessaires pour obtenir celles du point suivant. La figure 1 présente l'évolution du rendement calculé en fonction du pH à  $T = 25,4^\circ\text{C}$  pour une solution de composition initiale en chloramine et en ammoniac égale à  $2,25 \times 10^{-3}$  et 1 M.

La courbe calculée est en bon accord avec les points expérimentaux mais, on observe un écart qui peut être attribué à la définition du modèle cinétique et, en particulier, à l'existence d'autres réactions secondaires (Anbar et Yagil, 1962; Delalu, 1977; Soulard *et al.*, 1984; Rizk-Ouini, 1987; Delalu *et al.*, 1977; Kleinberg *et al.*, 1954; Watt et Chrisp, 1952). Il est également lié aux approximations de calcul, aux erreurs expérimentales près et surtout au fait que les coefficients d'activité ont été assimilés à l'unité. L'écart observé reste cependant suffisamment faible, ce qui permet d'exploiter le modèle en vue d'une optimisation.

### CONCLUSION

La cinétique de formation et d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine a été étudiée en solution diluée d'haloamine, pour un intervalle de pH compris entre 10,5 et 14. Un modèle cinétique tenant compte des réactions de formation de  $\text{N}_2\text{H}_4$ , de décomposition de l'haloamine et d'oxydation de l'hydrazine par la chloramine a été élaboré. Il permet de traduire l'évolution du système dans des conditions quelconques de concentration, de pH ou de température. Les conditions favorables à la formation de l'hydrazine se situent en milieu

fortement alcalin et en présence d'un grand excès de  $\text{NH}_3$ . En milieu faiblement basique, le rendement diminue et tend vers une valeur quasiment nulle vers les pH 7 et 8.

#### REFERENCES

- Anbar, M., Yagil, G. 1962. The hydrolysis of chloramine in alkaline solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 1790.
- Audrieth, L.F., Ogg, B.A. 1953. *Chemistry of hydrazine*. Wiley and Sons, New York.
- Delalu, H. 1977. *Contribution à la synthèse de l'hydrazine et des hydrazines substituées dissymétriques*. Thèse de Doctorat d'État ès Sciences n° 77-29, Université Lyon I.
- Delalu, H., Cohen-Adad, R., Sautereau, H. 1977. *Procédé de préparation d'hydrazines substituées asymétriques*. Brevet français n° 7707584.
- Kleinberg, J., Tecotzky, M., Audrieth, L.F. 1954. Absorption spectrum of aqueous monochloramine solutions. *Anal. Chem.*, 26: 1388.
- Raschig, F. 1906. Catalysis. *Z. Angew. Chem.*, 19: 1748.
- Rizk-Ouaini, R. 1987. *Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des haloamines et de leur réactivité sur l'ammoniac et les amines en milieu aqueux*. Thèse de Doctorat d'État ès Sciences n° 87-57, Université Lyon I.
- Powel, P. 1968. *Hydrazine manufacturing processes*. Wiley and Sons, New York.
- Schwarzenbach, G., Sulzberger, G. 1944. The alkalinity of strong solutions of the alkali hydroxides. *Helv. Chim. Acta*, 27: 348.
- Soulard, M., Block, F., Hatterer, A. 1984. Domains of existence of chloramines and bromamines: application to water treatment. *Rev. Fr. Sc. de l'eau*, 3: 113.
- Watt, G.W., Chrisp, J.P. 1952. Spectrophotometric method for determination of hydrazine. *Anal. Chem.*, 24: 2006.
- Yagil, G., Anbar, M. 1962. The kinetics of hydrazine formation from chloramine and ammonia. *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 1797.

