

Cours de **Traitement des eaux**

Enseignant: KOUADIO Adolphe, Ingénieur en Chimie industrielle.

COURS DE TRAITEMENT DES EAUX

CONTENU :

Séquence 1 : Introduction au traitement des eaux.

Séquence 2 : Procédés généraux de traitement.

Séquence 3 : Procédés particuliers de traitement.

Proposition de : M. KOUADIO Adolphe, ingénieur en Chimie industrielle.

Volume horaire : 80 heures.

Séquence I : **INTRODUCTION AU TRAITEMENT DES EAUX**

- **Contenu de la séquence**

- I. Cycle de l'eau.
- II. Normes relatives aux eaux de consommation humaine.
- III. Caractéristiques des eaux naturelles.
- IV. Critères de choix des eaux.
- V. Impuretés rencontrées dans les eaux.
- VI. Traitements de l'eau potable.

Séquence II : **PROCEDES GENERAUX DE TRAITEMENT**

- **Objectif**

A l'issue de cette séquence, l'auditeur devra être capable de choisir parmi les traitements généraux, ceux qui seront nécessaires et les mieux adaptés à une eau présentant des caractéristiques données.

- **Contenu de la séquence**

Chapitre I : Prétraitement.

Chapitre II : Coagulation et floculation.

Chapitre III : Décantation.

Chapitre IV : Filtration.

Chapitre V : Désinfection.

Séquence III : **PROCEDES PARTICULIERS DE TRAITEMENT**

- **Objectif**

A l'issue de cette séquence, l'étudiant devra être capable de choisir parmi les traitements particuliers, ceux qui seront nécessaires et les mieux adaptés à une eau présentant des caractéristiques données.

- **Contenu de la séquence**

Chapitre I: Mise à l'équilibre calcocarbonique.

Chapitre II : Adoucissement par précipitation.

Chapitre III : Échanges ioniques.

Chapitre IV : Adsorption sur charbon actif.

Chapitre V : Élimination du fer et du manganèse.

Chapitre VI : Élimination des composés azotés.

Chapitre VII : Traitements divers.

III.1. MISE A L'EQUILIBRE CALCOCARBONIQUE

- **Objectif**

A l'issue de ce chapitre, l'étudiant devra être capable

- de définir les lois de base de l'équilibre des eaux;
- de déterminer le caractère agressif d'une eau;
- de suggérer un traitement, afin d'amener l'eau à l'équilibre.

- **Mots-clé**

Equilibre calcocarbonique – CO₂ agressif – pH de saturation – Indice de LANGELIER – Balance ionique - Neutralisation – Adoucissement – Décarbonatation – Reminéralisation – Modèles de Legrand Poirier.

- **Sommaire**

- Introduction.
- 1. Données essentielles de l'équilibre des eaux.
- 2. Méthodes de détermination des paramètres d'équilibres calcocarboniques.
- 3. Mise à l'équilibre calcocarbonique d'une eau.

INTRODUCTION

Les éléments présents dans les eaux naturelles peuvent s'y trouver à des concentrations telles qu'il en résulte parfois des inconvénients majeurs. Ces derniers peuvent être provoqués aussi bien par l'excès que par l'insuffisance de ces concentrations. Aussi y a-t-il lieu de les corriger.

Lorsqu'il s'agit d'éléments qui interviennent dans l'équilibre calcocarbonique, les conséquences de cette situation sont particulièrement graves pour les matériaux en contact des eaux.

Selon les cas :

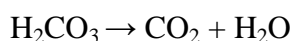
- les calcaires, ciments, pourront être dégradés, c'est-à-dire transformés en espèces solubles, tels les bicarbonates. Ce qui conduira à la destruction des ouvrages ;
- des dépôts de complexes de carbonates et d'oxydes métalliques pourront se déposer dans les canalisations, entraînant leur obstruction ;
- divers appareils métalliques et les conduites d'eau pourront être soumis à la corrosion, laquelle amènera leur mise hors service.

• Phénomène de l'équilibre des eaux

Les eaux naturelles contiennent de nombreux éléments en solution parmi lesquels l'hydrogénocarbonate de calcium est le plus fréquent et le plus important.

Notons que ce sel est très souvent appelé, selon une ancienne terminologie, « bicarbonate de calcium ».

L'hydrogénocarbonate de calcium, non isolé à l'état cristallisé, dérive d'un acide hypothétique, l'acide carbonique H_2CO_3 . Cet acide particulièrement instable se décompose dès sa formation pour libérer du gaz carbonique et de l'eau :



En solution aqueuse, l'hydrogénocarbonate de calcium et l'acide carbonique participent à un équilibre appelé traditionnellement « équilibre calcocarbonique » :



Cet équilibre met en jeu :

- $Ca(HCO_3)_2$ et H_2CO_3 tous deux à l'état dissous
- $CaCO_3$ à l'état solide.

Il s'agit donc d'un équilibre hétérogène régi par les lois propres à ce type d'équilibre.

A ce sujet, rappelons que toute modification affectant la concentration de l'un des éléments participant à cet équilibre (bicarbonate de calcium, acide carbonique, ...) déplacera l'équilibre.

- **Le CO₂ et l'eau**

La solubilité du gaz carbonique dans l'eau obéit à la loi de HENRY¹ :

$$S_{\text{CO}_2} = S_{0 \text{ CO}_2} \times P_{\text{CO}_2}$$

- S_{0 CO₂} : solubilité spécifique du CO₂, égale à 0,033 mol/L ;
- P_{CO₂} : pression partielle de CO₂ dans la phase gazeuse. P_{CO₂} = 3.10⁻⁴ atm, pour l'air sous pression normale. D'où S = 0,033 x 3.10⁻⁴ = 10⁻⁵ mol/L. Comme M(CO₂) = 44 g/mol, S = 0,44 mg/L.

Cette solubilité correspond à celle du CO₂ dans l'eau lorsqu'elle est sous la pression atmosphérique, mais si cette pression augmente, la loi de HENRY entraîne une augmentation de la solubilité.

C'est ce que l'on observe pour les eaux souterraines qui se trouvent en général soumises à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et qui, par conséquent, présentent des teneurs en CO₂ supérieures à celles que l'on observe pour les eaux de surface.

- **Eaux agressives, eaux incrustantes**

Quand la concentration en CO₂ ne correspond pas à ce qu'elle doit être pour que l'équilibre soit réalisé, celui-ci se déplace dans un sens tel qu'un nouvel état d'équilibre soit atteint.

Deux cas peuvent se présenter :

- Concentration en CO₂ supérieure à celle existant à l'équilibre

Le déplacement de l'équilibre se fera alors vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens d'une attaque de CaCO₃ par le CO₂ en excès :



Une eau qui a la capacité de dissoudre ainsi le calcaire est appelée « eau agressive ».

- Concentration en CO₂ inférieure à celle existant à l'équilibre

Le déplacement de l'équilibre se fera alors vers la droite, c'est-à-dire dans le sens d'une précipitation de CaCO₃ à partir du Ca(HCO₃)₂ en solution :



Une eau qui présente la propriété de précipiter ainsi le calcaire est appelée « eau incrustante ».

¹ Les lois principales régissant l'échange gaz/liquide sont, dans la phase liquide, la loi de HENRY qui relie, pour une température donnée, la pression partielle P_i d'un gaz i à sa fraction molaire x, en phase liquide : P_i = H . x, H étant la constante de HENRY ; dans la phase gazeuse, la loi de DALTON (P_T, pression totale = ∑ P_i)
• et la loi des gaz parfaits.

• **Répartition de l'anhydride carbonique dans l'eau**

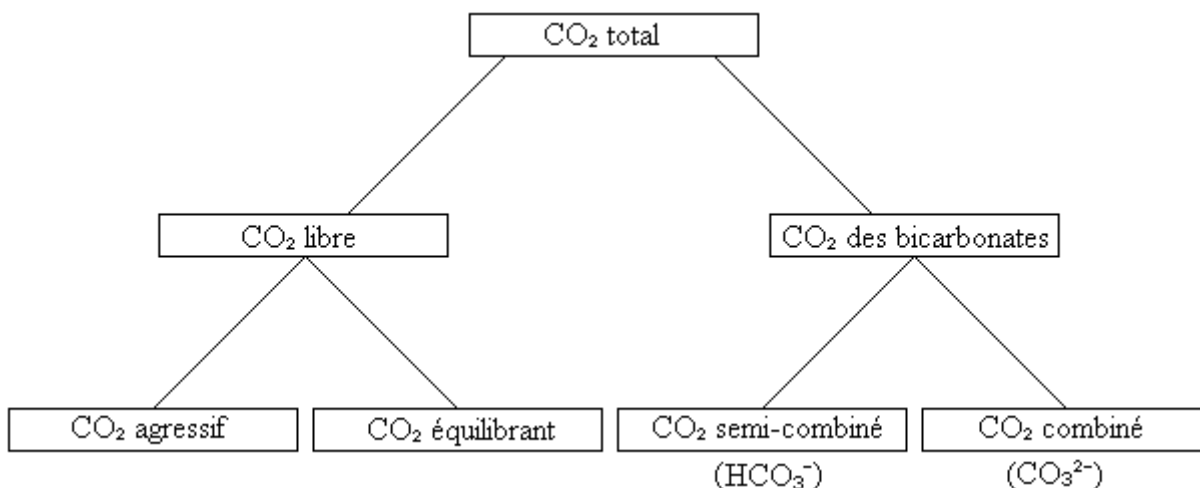


Fig. 62. Formes de CO₂ dans l'eau.

III.1.1. ETUDE DE L'EQUILIBRE DES EAUX

III.1.1.1. ELEMENTS CONSTITUTIFS DES EAUX

Certains auteurs distinguent des éléments fondamentaux non caractéristiques des éléments fondamentaux caractéristiques.

III.1.1.1.1. Éléments fondamentaux

Douze éléments illustrent la nature de base d'une eau. Ce sont les éléments suivants :

<u>Cations :</u>		<u>Anions :</u>	
Proton :	H ⁺	Hydroxydes :	OH ⁻
Calcium :	Ca ²⁺	Bicarbonates :	HCO ₃ ⁻
Magnésium :	Mg ²⁺	Carbonates :	CO ₃ ²⁻
Sodium :	Na ⁺	Chlorures :	Cl ⁻
Potassium :	K ⁺	Sulfates :	SO ₄ ²⁻
		Nitrates :	NO ₃ ⁻

Anhydride carbonique libre : CO₂ + H₂CO₃

III.1.1.1.2. Éléments fondamentaux non caractéristiques

Des douze éléments fondamentaux qui peuvent constituer la fiche caractéristique d'une eau, six y figurent de façon permanente, sans souci de caractérisation. Il s'agit de : H⁺ ; OH⁻ ; HCO₃⁻ ; CO₃²⁻ ; Ca²⁺ ; H₂CO₃.

Les réactions acide-base entre les différentes entités amphotères sont les suivantes :

<i>Equilibre</i>	
Première dissociation de H_2CO_3 :	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$
Deuxième dissociation de H_2CO_3 :	$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$
Autoprotolyse de l'eau :	$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$

Notons :

- TA le titre alcalimétrique représentant $[OH^-]$ et $\frac{1}{2} [CO_3^{2-}]$
- TAC le titre alcalimétrique complet représentant $[OH^-]$; $[CO_3^{2-}]$ et $[HCO_3^-]$.

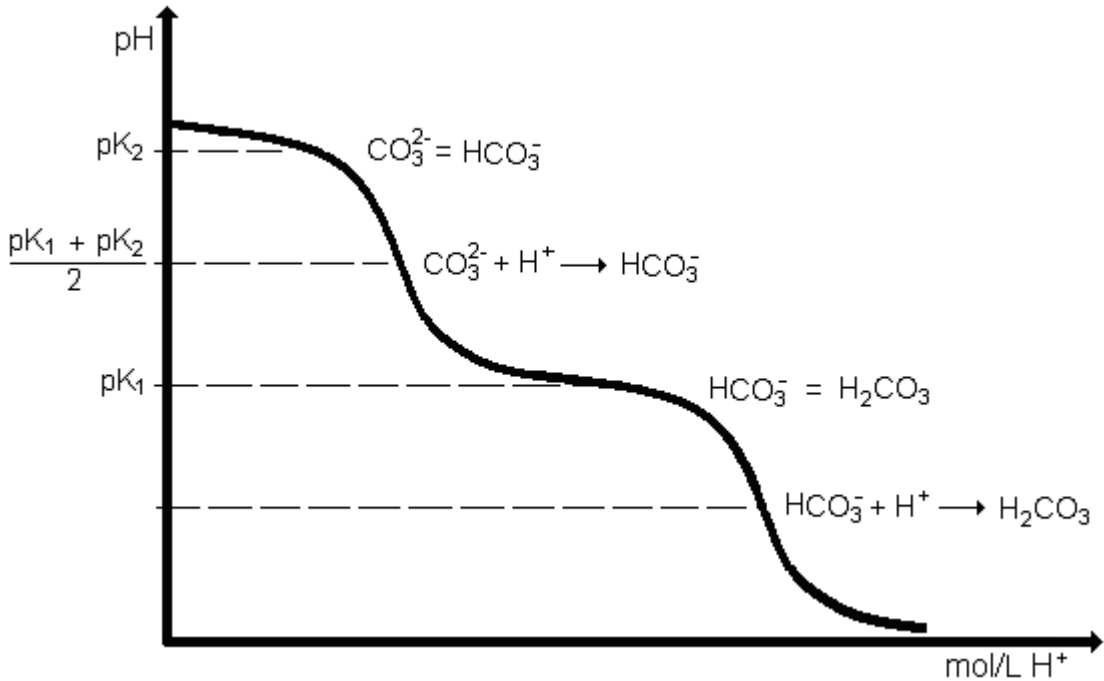


Fig. 63. Neutralisation d'une dibase par un acide fort

III.1.1.2. EQUILIBRES CARBONIQUE ET CALCOCARBONIQUE DE L'EAU

A l'équilibre carbonique :

	Constantes d'équilibre ...	
	... portant sur les activités	... portant sur les concentrations
$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$	$K_1 = \frac{(HCO_3^-)(H_3O^+)}{(H_2CO_3)}$	$K_1' = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$	$K_2 = \frac{(CO_3^{2-})(H_3O^+)}{(HCO_3^-)}$	$K_2' = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$
$OH^- + H_3O^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	$K_e = (H_3O^+)(OH^-)$	$K_e' = [H_3O^+][OH^-]$

A l'équilibre calcocarbonique :

$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaCO_3$	$K_s = (CO_3^{2-})(Ca^{2+})$	$K_s' = [CO_3^{2-}][Ca^{2+}]$
---	------------------------------	-------------------------------

On désignera :

- K' , les constantes d'équilibre portant sur les concentrations $[C]$;
- K , les constantes d'équilibre portant sur les activités liées aux concentrations, (a_i) ;
- $(a_i) = \gamma_i \cdot [C_i]$, avec γ_i coefficient d'activité de l'ion i .

Dans les eaux naturelles, $K' = f(K(T), \varepsilon(\mu([C_i], Z_i)))$

μ : force ionique ; ε , coefficient correcteur de DEBYE et HUCKEL ; Z_i , valence de l'ion i .

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2 \quad \varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,4\sqrt{\mu}}$$

On note que suivant les équilibres, l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- de l'acide carbonique H_2CO_3 se comporte

- tantôt comme un acide : $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- tantôt comme une base : $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$.

En désignant par K_1 la constante d'acidité de l'acide carbonique et par K_2 celle de l'hydrogénocarbonate, il vient, $\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$. A 25°C, ce pH est d'environ 8,3.

Il sera beaucoup question de ce pH, dans certains plans de représentation de l'eau.

III.1.1.2.1. Valeurs des constantes d'équilibre

Les constantes K_1 , K_2 , K_e et K_s s'expriment couramment par leurs cologarithmes décimaux, notés respectivement $\text{p}K_1$, $\text{p}K_2$, $\text{p}K_e$ et $\text{p}K_s$. Leurs valeurs peuvent être calculées, selon L. LEGRAND et P. POIRIER, pour des températures comprises entre 0°C et 80°C, par les formules :

$$\begin{aligned} \text{p}K_1 &= -646.10^{-9} T^3 + 163,5.10^{-6} T^2 - 12,3.10^{-3} T + 6,583 ; \\ \text{p}K_2 &= -328.10^{-9} T^3 + 135,3.10^{-6} T^2 - 15,04.10^{-3} T + 10,627 ; \\ \text{p}K_e &= -1,49.10^{-6} T^3 + 270.10^{-6} T^2 - 43,44.10^{-3} T + 14,940 ; \\ \text{p}K_s &= 444.10^{-9} T^3 - 61.10^{-6} T^2 + 14.10^{-3} T + 8,022 . \end{aligned}$$

Dans ces formules, la température, T , est exprimée en °C.

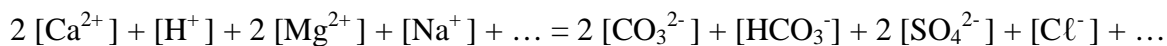
De telles méthodes de calculs des constantes d'équilibre sont intéressantes, en ce qu'elles dispensent de l'usage fastidieux de tables de LAARSON et BUSWELL, dans les déterminations de $\text{p}K$ et $\text{p}K'$ et rendent possible l'emploi de moyen numérique.

Les relations entre les $\text{p}K$ et les $\text{p}K'$ sont les suivantes :

- $\text{p}K'_1 = \text{p}K_1 - \varepsilon$
- $\text{p}K'_2 = \text{p}K_2 - 2 \varepsilon$
- $\text{p}K'_s = \text{p}K_s - 4 \varepsilon$
- $\text{p}K'_e = \text{p}K_e - 4 \varepsilon$.

III.1.1.3. EQUATION DE NEUTRALITE ELECTRIQUE

La relation fondamentale entre les concentrations des éléments présents dans les eaux est la suivante :



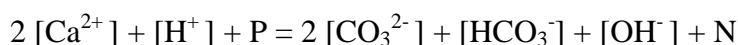
Unité : concentration (mmol/L).

On notera

- $P =$ somme des concentrations de cations caractéristiques
 $= 2 [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + c^+$
- $N =$ somme des concentrations d'anions caractéristiques
 $= 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + a^-$

c^+ et a^- sont, respectivement, les concentrations en cations et en anions présents à des valeurs négligeables.

III.1.1.3.1. Neutralité électrique



La neutralité électrique, associée à

- la dissociation de la première fonction acide de l'acide carbonique
 - la dissociation de la deuxième fonction acide de l'acide carbonique
 - l'autoprotolyse de l'eau,
- donne un système de 4 équations à 6 variables :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \\ 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + P = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + N \end{array} \right.$$

Ce système à 6 variables pour 4 relations possède 2 degrés de liberté. Il peut donc être représenté dans un plan à 2 dimensions.

Plusieurs méthodes permettent de résoudre un tel système.

III.1.2. METHODES DE DETERMINATION DES PARAMETRES D'EQUILIBRE CALCOCARBONIQUE

De nombreuses études traitent du problème de l'agressivité des eaux naturelles, un grand nombre ont utilisé des hypothèses simplificatrices et les méthodes qui en ont résulté ne sont pas applicables à tous les cas.

Le but a toujours été

- soit de d'interpréter les résultats d'analyses, au moyen de graphiques pour évaluer l'agressivité ;
- soit de suivre les évolutions des principaux paramètres représentatifs avec les différentes techniques de correction (aération, neutralisation par une base, etc.).

Pour cela, plusieurs systèmes ont été proposés dont les quatre plus importants présentés ci-après. Si l'on se base sur un plan à deux dimensions, {X ; Y}, on décrit chacun de ces systèmes comme suit :

- Système de TILLMANS, le plus ancien. $Y = [\text{H}_2\text{CO}_3]$; $X = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$.
- Système de HOOVER et LANGELIER. C'est une amélioration du système de TILLMANS, en faisant intervenir la salinité. Toutefois, le graphique de LANGELIER est très compliqué et de ce fait peu utilisé.
- Système de HALLOPEAU et DUBIN, basé sur un plan de représentation $Y = \text{pH}$ et $X = \log$ (alcalinité). HALLOPEAU a repris la formule de LANGELIER et l'a adaptée à un graphique d'utilisation très aisée mais qui ne s'applique qu'aux eaux peu ou moyennement minéralisées.
- Système de LEGRAND et POIRIER, basé sur un plan représentation $Y = \text{CMT}$ (Carbone Minéral Total) et $X = [\text{Ca}^{2+}]$. Le modèle LEGRAND et POIRIER s'intéresse aux relations théoriques de la thermodynamique. Il s'appuie sur une représentation graphique qui associe le CO_2 total, $[\text{Ca}^{2+}]$ et tient compte de la présence des autres ions habituellement rencontrés dans l'eau tels que SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , etc. De ce fait, il s'applique à tous les types d'eaux.

III.1.2.1. SYSTEME DE TILLMANS

Le système de TILLMANS permet de situer une eau par rapport à l'équilibre calcocarbonique et de déterminer son pH_s.

Ce système n'est utilisable que pour les eaux naturelles dont $5,5 < \text{pH} < 7,5$ (eau sensiblement neutre).

Si on note P, la somme des concentrations de cations caractéristiques, N, celle des anions caractéristiques, la relation entre les concentrations des éléments présents dans les eaux est :

$$2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] + \text{P} = 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + \text{N} .$$

En négligeant

- $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ (eau sensiblement neutre),
- $[\text{CO}_3^{2-}]$ (eau de $\text{pH} < 7,5$, la forme prédominante est HCO_3^-),
- N et P (eau peu minéralisée),

la relation entre les concentrations des éléments devient : $2 [\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$.

Soit $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$.

Les propriétés du diagramme qui découlent de ce qui précède sont les suivantes :

- **CO₂ total**

Par définition, $[\text{CO}_2 \text{ total}] = [\text{CO}_2 \text{ libre}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$. On a vu que $[\text{CO}_3^{2-}]$ est négligeable, il vient donc : $[\text{CO}_2 \text{ total}] = [\text{CO}_2 \text{ libre}] + [\text{HCO}_3^-]$. Or dans la représentation de TILLMANS, $Y = [\text{H}_2\text{CO}_3]$; $X = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$. On peut alors écrire que :

$$[\text{CO}_2 \text{ total}] = Y + 2 X .$$

- **Courbe isopH**

On considère la relation :

$$K'_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} . \text{ Donc } [H_2CO_3] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K'_1} . \text{ Soit } Y = 2X \frac{[H_3O^+]}{K'_1} .$$

In fine, il vient $pH = pK'_1 - \log \frac{2X}{Y}$.

- **Courbe d'équilibre**

On considère les relations :

$$K'_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} . K'_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} . K'_s = [CO_3^{2-}][Ca^{2+}]$$

Puisque $2 [Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$, il vient : $[H_2CO_3] = \frac{K'_2 [HCO_3^-]^3}{2 \cdot K'_1 \cdot K'_s}$.

Soit $Y = \frac{4 \cdot K'_2}{K'_1 \cdot K'_s} X^3$ ou encore $Y = K \cdot X^3$.

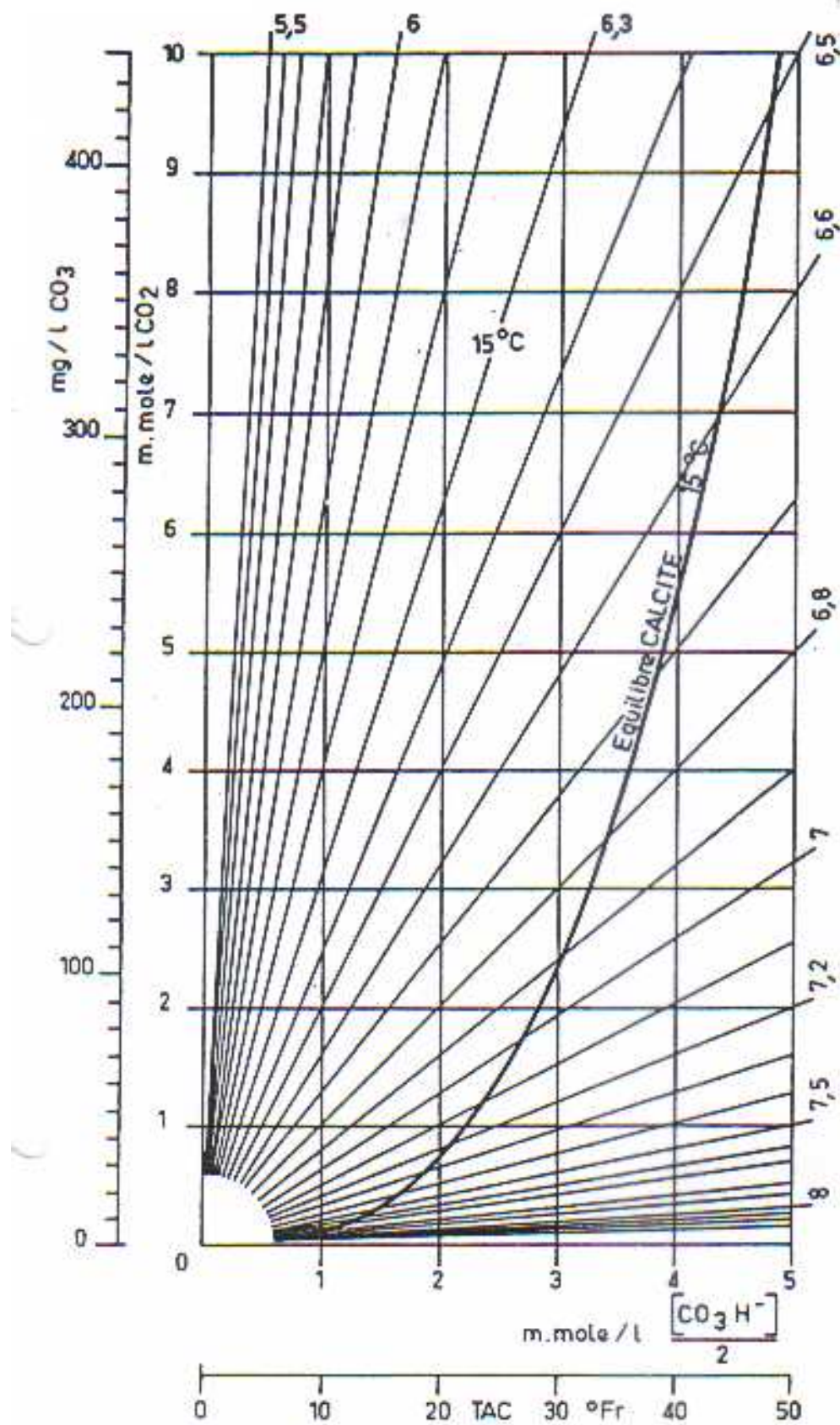


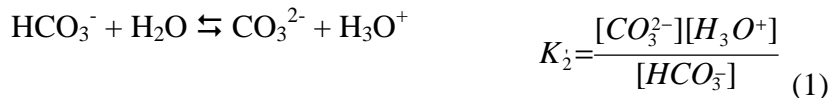
Fig. 64. Diagramme de TILLMANS.

III.1.2.2. SYSTEME DE HOOVER ET LANGELIER

Le système de HOOVER et LANGELIER est basé sur le nomogramme de HOOVER qui, grâce à la formule de LANGELIER, permet de déterminer le pH_S d'une eau, connaissant la salinité totale, le titre calcique (en mg/L de Ca) et le titre alcalimétrique.

III.1.2.2.1. Equation de LANGELIER

La dissociation de la deuxième acidité de l'acide carbonique se présente comme suit :



$$K'_s = [\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}] \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \text{ . Donc } -\text{pH} = -\text{pK}'_2 + \log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

$$\text{Or } K'_s = [\text{CO}_3^{2-}][\text{Ca}^{2+}] \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K'_s}{[\text{Ca}^{2+}]}$$

Donc (3) devient : $\text{pH} = \text{pK}'_2 - \log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{Ca}^{2+}] - \text{pK}'_s$.

In fine, $\text{pH} = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s - \log[\text{HCO}_3^-] - \log[\text{Ca}^{2+}] = \text{pH}_S$; avec :

- $[\text{Ca}^{2+}]$ en mol/L
- $[\text{HCO}_3^-]$ en Eq/L

De façon générale, selon LANGELIER, $\text{pH}_S = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s - \log[\text{Alc}^*] - \log[\text{Ca}^{2+}]$, où $[\text{Alc}^*]$ est le nombre d'équivalents-gramme (noté Eq) nécessaire à la neutralisation de l'ensemble des fonctions basiques.

L'équation de LANGELIER permet donc déterminer le pH_S d'une eau quelconque, connaissant le TAC et THCa.

Tableau 29 : Valeurs de pK'_2 , selon LAARSON et BUSWELL

R.S. mg/l	$\frac{2\sqrt{a}}{1+1,4\sqrt{a}}$	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
		2,36	3,24	*	4,20	4,69	5,13	6,03	6,73	7,20	7,51	7,55
0,373	0,510	*	0,623	0,671	0,710	0,780	0,828	0,857	0,876	0,878		
10,627	10,490		10,377	10,329	10,290	10,220	10,172	10,143	10,124	10,122		
0	0,000	10,627	10,490	10,433	10,377	10,329	10,290	10,220	10,172	10,143	10,124	10,122
20	0,043	584	447	390	334	286	247	177	129	100	081	079
40	0,061	566	429	372	316	268	229	159	111	082	063	061
80	0,085	542	405	348	292	244	205	135	087	058	039	037
120	0,102	525	388	331	275	227	188	118	070	041	022	020
160	0,116	511	374	317	261	213	174	104	056	027	008	006
200	0,127	500	363	306	250	202	163	093	045	016	9,997	9,995
280	0,149	478	341	284	228	180	141	071	023	9,994	975	973
400	0,175	452	315	258	202	154	115	045	9,997	968	949	947
600	0,208	419	282		169	121	082	012	964	935	916	914
800	0,235	392	255		142	094	055	9,985	937	908	889	887
1.000	0,259	368	231		118	070	031	961	913	884	865	863
1.200	0,279	348	211		098	050	011	941	893	864	845	843
2.000	0,342	285	148		035	9,987	9,948	878	830	801	782	780

Tableau 30 : Valeurs de pK'_s , selon LAARSON et BUSWELL

R.S mg/l	$\frac{4\sqrt{a}}{1+3,9\sqrt{a}}$	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
		9,50	7,07		5,25	4,55	4,03	3,06	2,37	1,83	1,38	1,06
0,978	0,849		0,720	0,658	0,605	0,486	0,375	0,262	0,140	0,025		
8,022	8,151		8,280	8,342	8,395	8,514	8,625	8,738	8,860	8,975		
0	0,000	8,022	8,151		8,280	8,342	8,395	8,514	8,625	8,738	8,860	8,975
20	0,081	7,941	070		199	261	314	433	544	657	779	894
40	0,114	908	037		166	228	281	400	511	624	746	861
80	0,153	869	7,998		127	189	242	361	472	585	707	822
120	0,181	841	970		099	161	214	333	444	557	679	794
160	0,202	820	949		078	140	193	312	423	536	658	773
200	0,220	802	931		060	122	175	294	405	518	640	755
280	0,251	771	900		029	091	144	263	374	487	609	724
400	0,288	734	863		7,992	054	107	226	337	450	572	687
600	0,331	691	820		949	011	064	183	294	407	529	644
800	0,364	658	787		916	7,978	031	150	261	374	496	611
1.000	0,392	630	759		888	950	003	122	233	346	468	583
1.200	0,413	609	738		867	929	7,982	101	212	325	447	562
2.000	0,478	544	673		802	864	917	036	147	260	382	497

III.1.2.2.2. Indice de saturation

L'indice de saturation $I_S = pH_{mes} - pH_S$, avec pH_{mes} , le pH mesuré.

Si $I_S < 0$: l'eau est agressive.

Si $I_S > 0$: l'eau est entartrant.

Si $I_S = 0$: l'eau est à l'équilibre.

III.1.2.3. SYSTEME DE HALLOPEAU ET DUBIN

La dissociation de l'anhydride carbonique étant : $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$,

$$K'_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}.$$

Pour les eaux dont le pH est compris entre 5,5 et 9, $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant les autres termes. $[CO_3^{2-}]$ est négligeable devant $[HCO_3^-]$. Dans ces conditions, $TAC = [HCO_3^-]$.

$$\log [H_2CO_3] = \log [HCO_3^-] - pH - \log K'_1$$

Les concentrations en acide carbonique (ou en CO_2) et bicarbonates sont exprimées en mol/L et la représentation Hallopeau&Dubin choisit le TAC en mg/L de CaO.

$$[H_2CO_3] = [CO_2] \text{ en mol/L devient } \frac{CO_2}{44\,000} \text{ en mg/L de CaO.}$$

A l'équilibre calcocarbonique, le produit de solubilité du carbonate de calcium est atteint. Par conséquent:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]}.$$

$$pH = (\log K'_s - \log K'_2) - \log [HCO_3^-] - \log [Ca^{2+}]$$

- $[HCO_3^-]$ et $[Ca^{2+}]$ sont exprimées en mol/L.
- $[HCO_3^-]$ en mol/L devient $\frac{2[HCO_3^-]}{56\,000}$ mg/L de CaO.
- $[Ca^{2+}]$ en mol/L devient $\frac{[Ca^{2+}]}{56\,000}$ mg/L de CaO.

$$\text{On a donc } pH = \log K'_s - \log K'_2 + 9,2 - \log [HCO_3^-] - \log [Ca^{2+}].$$

$$\text{Si on pose } m = \log \frac{\text{Alcalinité}}{\text{Chaux}} = \log \frac{[HCO_3^-]}{[Ca^{2+}]},$$

on obtient $pH = \log K'_s - \log K'_2 + 9,2 - 2 \log [HCO_3^-] + m$, avec $[HCO_3^-]$ exprimée en mg/L de CaO. Soit une droite, dans un repère cartésien, de la forme : $pH = a (\log TAC) + b$

- $a = -2$ (c'est-à-dire : pente -2)
- $b = \log K'_s - \log K'_2 + 9,2 + m$

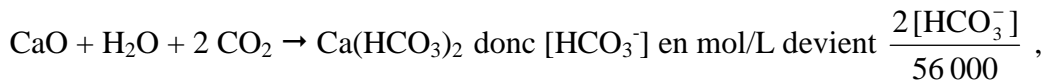
Le terme b, « $\log K'_s - \log K'_2 + 9,2 + m$ », dépend de la température et de la minéralisation de l'eau.

III.1.2.3.1. Graphique carbonique

Le graphique carbonique de Hallopeau&Dubin (Fig. 65) comprend :

- un réseau de droites de CO_2 dissous ;
- un diagramme annexe permettant de tracer la droite de saturation, pour une eau donnée.

On remarque que 1 mole de CaO correspond à deux moles de bicarbonates.



$$\log \frac{[\text{CO}_2]}{44\,000} = \log \frac{2[\text{HCO}_3^-]}{56\,000} - \text{pH} - \log K'_1.$$

Pour des eaux de 15 à 20°C, $K'_1 = 10^{-6,34}$. On obtient l'équation des droites dans le plan de représentation HALLOPEAU&DUBIN {pH en fonction de (log TAC) } suivante :

$\log [\text{CO}_2] = \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH} + 6,54$; avec $[\text{CO}_2]$ libre exprimée en mol/L de CO_2 et $[\text{HCO}_3^-] = \text{TAC}$ exprimé en mg/L de CaO.

III.1.2.3.2. pH de saturation

Le pH de saturation est déterminé à partir de l'équation de LANGELIER :

$$\text{pH} = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s - \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Ca}^{2+}].$$

En résumé, parmi les approximations qui ont permis l'établissement du diagramme de HALLOPEAU et DUBIN, on retiendra

- qu'aucun des cations et anions autres que calcium n'ont été pris en compte ;
- qu'on considère que le TAC est uniquement dû aux bicarbonates ;
- que les ions H^+ et OH^- ont été négligés devant les autres ions.

Malgré ces approximations, dans le domaine des eaux potables peu minéralisées dont les conditions s'écartent peu des caractéristiques précitées, le diagramme (Fig. 65) fournit de bonnes informations.

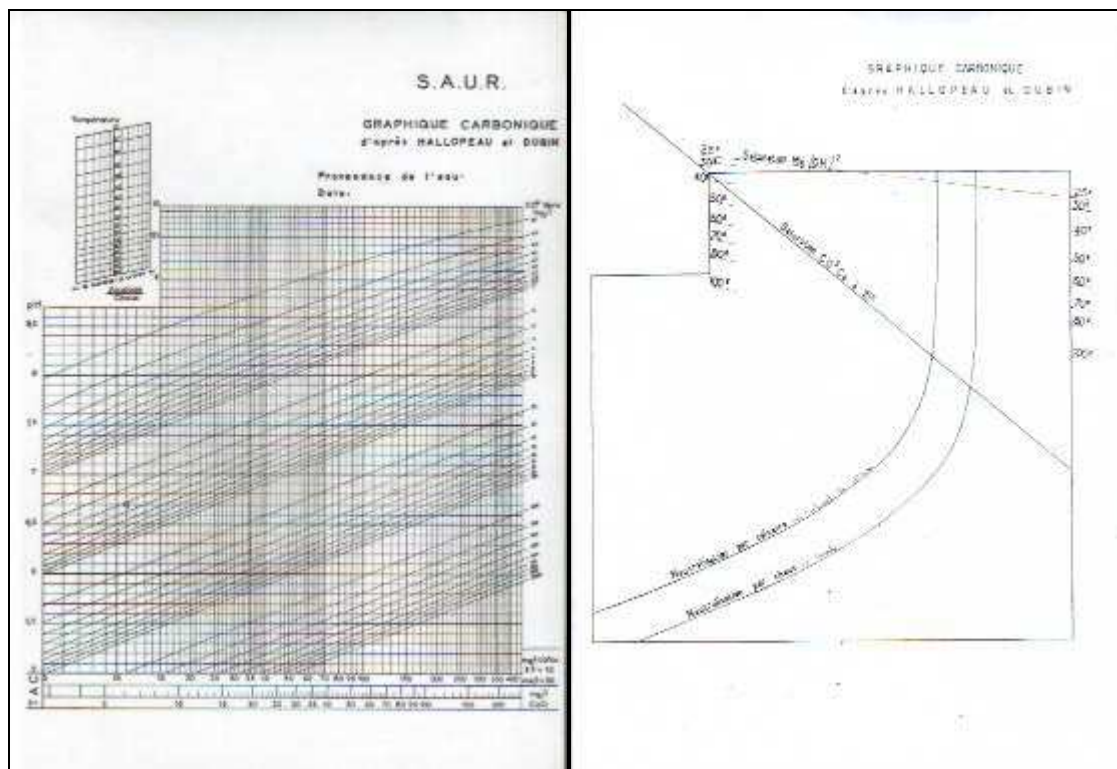
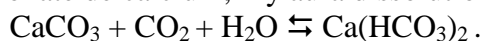


Fig. 65. Graphique carbonique de Hallopeau et Dubin (à gauche) et Droite de saturation de l'eau en CaCO₃ de Hallopeau et Dubin (à droite).

III.1.2.3.3. Application du diagramme carbonique

Pour des eaux ayant une même température et même valeur du rapport $\log \frac{\text{Alcalinité}}{\text{Chaux}}$, on détermine une droite de saturation qui divise le graphique en deux zones :

a°) une zone, située en dessous de la droite de saturation, qui représente les eaux dont la teneur en gaz carbonique est supérieure à celle de l'équilibre de saturation. Il s'agit d'eaux agressives. Au contact de carbonate de calcium, il y aura dissolution de ce produit, selon la réaction :



b°) une zone située au-dessus de la droite de saturation. Les eaux situées dans cette zone ont une teneur en CO₂ inférieure à la teneur à l'équilibre de la saturation. Les bicarbonates sont en solution instable, prêts à précipiter sous forme de carbonate de calcium en libérant du CO₂. Il s'agit d'eaux incrustantes.

Les eaux dont les points représentatifs se placent sur la droite de saturation sont à l'équilibre carbonique.

- **Evolution des points représentatifs de l'eau au cours des différents traitements**

On démontre que les courbes de neutralisation à la chaux (ou soude) et au carbonate de calcium (ou carbonate de soude) d'une eau se déduisent par translation des courbes indiquées sur le diagramme.

– **Neutralisation au carbonate de calcium**

La neutralisation au carbonate de calcium (filtration sur du calcaire) est traitée, dans le plan de représentation de Hallopeau et Dubin de la même façon que celle au carbonate de soude (injection de solution de carbonate de soude).

Dans les deux cas, il y a formation de bicarbonates de calcium et de sodium.

– **Neutralisation à la chaux (ou à la soude).**

L'évolution de l'eau est représentée par la courbe de chaux (diminution du pH et du TAC).

– **Injection de coagulants (sels de fer ou d'aluminium) ou d'acides**

L'évolution de l'eau est représentée par la courbe de chaux (diminution du pH et du TAC).

– **Aération d'une eau agressive**

Il y a élimination de CO₂, avec un TAC constant. L'évolution de l'eau suit une verticale.

– **Evolution d'une eau incrustante**

Il y a précipitation de carbonate de calcium, production de CO₂. Finalement, le point représentatif remonte la droite de concentration, théoriquement jusqu'à la limite de concentration de CO₂ en équilibre avec l'atmosphère.

– **Adoucissement à la chaux**

Après neutralisation éventuelle de l'eau (l'adoucissement se produit quand on traite une eau déjà saturée), il y a précipitation de calcaire. L'on remonte la droite de saturation, au fur et à mesure de la précipitation des bicarbonates ou carbonates. L'évolution est différente dès que l'on précipite les hydroxydes de magnésium.

III.1.2.3.4. Utilisation du diagramme de Hallopeau et Dubin

Disposer du graphique de Hallopeau Dubin (feuille transparente) et de la courbe de neutralisation Chaux et Carbonate de calcium (voir Fig. 65).

Suivre la procédure suivante :

- 1) Déterminer par les analyses :
 - le TAC, titre alcalimétrique complet
 - le TCa, titre hydrotimétrique calcique
 - la Température (T)
 - le pH.
- 2) Calculer le rapport $m = \frac{TAC}{TCa}$.

- 3) Placer dans l'échelle (Température, Alcalinité/Chaux) de la feuille transparente, le point A de coordonnées (m ; T).
- 4) Placer dans l'échelle (TAC ; pH) de la même feuille transparente, le point EB de coordonnées (TAC ; pH). Et ce TAC est le TAC_{EB} .
- 5) Superposer le transparent et la feuille de manière à faire coïncider les deux échelles de pH.
- 6) Faire glisser le transparent le long de l'échelle des pH tel que le point A se positionne sur la droite de saturation. On reproduit alors cette droite sur le transparent.

On vient d'obtenir ainsi la saturation en calcaire de l'eau à traiter.

Toute eau dont le point représentatif se situe au-dessus de cette droite est entartrant. En dessous de cette droite, l'eau est agressive. L'eau traitée ne sera à l'équilibre que si son point représentatif est sur la droite de saturation.

- 7) Superposer à nouveau le transparent et la feuille de manière à faire coïncider la ligne horizontale du bas avec la graduation supérieure des TAC.
- 8) Faire glisser horizontalement le transparent tel que le point EB se positionne sur la courbe de neutralisation par la chaux.
- 9) Reproduire la courbe de neutralisation par la chaux. Placer le point ET à l'intersection de la droite de saturation et de la courbe de neutralisation. Et le TAC lu est le TAC_{EQ} .

Les coordonnées ET, à savoir le TAC et le pH sont les paramètres d'équilibre de l'eau traitée. Le pH ainsi obtenu est le pH d'équilibre.

Le taux de chaux nécessaire à l'aboutissement à ce point d'équilibre est :

$$\text{Taux de } Ca(OH)_2 = (TAC_{EQ} - TAC_{EB}) \times 7,4 \text{ (en g.m}^{-3}\text{)}.$$

III.1.2.4. SYSTEME DE LEGRAND ET POIRIER

La base de représentation de l'eau, selon Legrand et Poirier, est constituée par le Carbone Minéral Total (CMT), exprimé en mmol/L, en fonction du calcium, également en mmol/L (cf. Fig. 66).

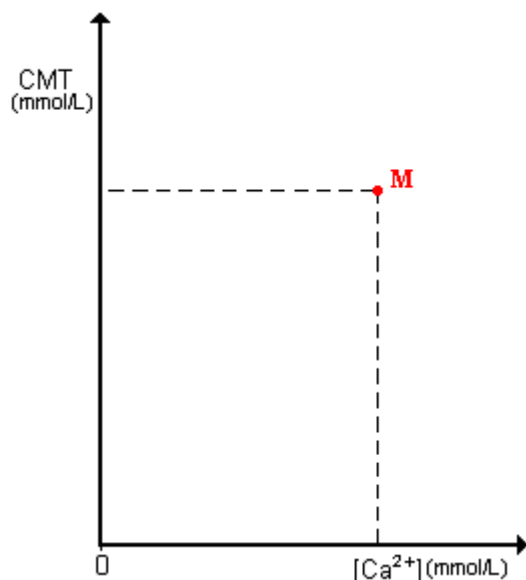


Fig. 66. Plan de représentation Legrand Poirier.

Il faut préciser que dans la méthode LEGRAND et POIRIER, certains auteurs désignent le CMT par « CO₂ total », somme $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$, qui expose à une confusion avec le « CO₂ total » de HALLOPEAU et DUBIN, somme de $[H_2CO_3]$ et de CO₂ non hydraté présents dans l'eau.

Le modèle LEGRAND et POIRIER, par rapport à celui de HALLOPEAU et DUBIN, présente les qualités suivantes :

- les échelles sont arithmétiques (en principe en millimoles/L), ce qui permet d'éviter les rejets des origines à l'infini ;
- une représentation ne se limitant pas à quelques eaux particulières et ne comportant que peu d'approximations, en particulier, prenant en compte l'ensemble des ions contenus dans l'eau ;
- une représentation moderne, facilement utilisable par un moyen informatique.

La méthode de LEGRAND POIRIER est pratiquement la seule qui permette d'obtenir des résultats rigoureux mais elle entraîne des calculs longs et fastidieux.

III.1.2.4.1. Les équations à prendre en compte

Elles traduisent :

- les équilibres de dissociation de l'acide carbonique ;
- la neutralité électrique ;
- le produit ionique de l'eau ;
- le produit de solubilité du carbonate de calcium à l'équilibre.

III.1.2.4.2. Le terme Lambda, λ

Dans les conditions de neutralité électrique, on a :

$2 [Ca^{2+}] + [H^+] + P = 2 [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + N$. Comme indiqué plus haut, dans cette relation, $P = 2 [Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$ et que $N = 2 [SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-]$. Et cela est applicable à l'eau considérée :

$$\begin{cases} CMT=0 \\ [H_3O^+]=[OH^-] \end{cases}$$

La relation de neutralité électrique devient alors : $2 [Ca^{2+}] + P = N$.

Soit $[Ca^{2+}] = \frac{N-P}{2}$.

Par convention, on pose $\lambda = \frac{N-P}{2}$.

Par définition, $CMT = [H_2CO_3] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$ (1).

On peut le re-exprimer comme suit :

$CMT = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] + [H^+] - [CO_3^{2-}] - [OH^-]$ (2).

Le plan CMT en fonction de Ca^{2+} qui découle de cette relation peut être reparté en plusieurs régions, en opérant des simplifications.

III.1.2.4.3. Cas n°1 : $pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$

Dans ce cas, $[H_2CO_3] \approx 0$ et $[CO_3^{2-}] \approx 0$: pour un pH de l'eau égal ou voisin de 8,3 ; les concentrations en gaz carbonique et carbonates sont négligeables.

$[H^+]$ et $[OH^-]$ sont négligeables devant $[HCO_3^-]$:

- l'expression (1) donne $CMT = [HCO_3^-]$
- l'expression (2) donne $CMT = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda)$.

Les points M représentatifs de ces eaux se situent sur une demi-droite de pente 2 et d'origine ($[Ca^{2+}] = \lambda ; CMT = 0$) (cf. Fig. 67).

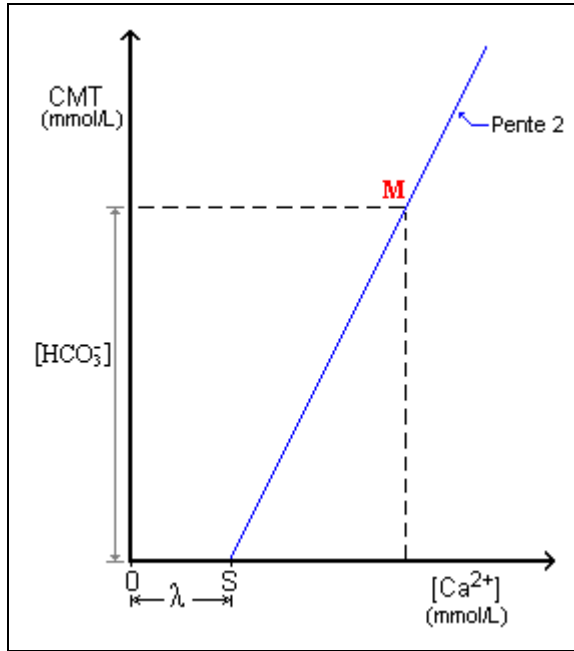


Fig. 67. Conventions et Plan de représentation Legrand Poirier.

III.1.2.4.4. Cas n°2 : $\text{pH} < \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$

En général, les eaux naturelles ont des pH inférieurs à $\frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$ (= 8,3), par conséquent $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{OH}^-]$ deviennent négligeables par rapport à $[\text{HCO}_3^-]$ ou $[\text{H}_2\text{CO}_3]$. De l'expression (2), on déduit :

$$\text{CMT} = 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}^+].$$

Sur la Fig. 68 A, les points représentatifs se situent dans le secteur déterminé par l'axe des ordonnées et la demi-droite SX.

Mais dans les eaux naturelles, le pH est en général supérieur à 5, donc $[\text{H}^+]$ est négligeable devant $[\text{H}_2\text{CO}_3]$. L'expression (2) devient : $\text{CMT} = 2([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) + [\text{H}_2\text{CO}_3]$.

Les points représentatifs de ces eaux se situent dans l'angle XSY (région II), observable sur la Fig. 68 A.

Les eaux dont le pH est inférieur à 5 présentent des concentrations négligeables en $[\text{HCO}_3^-]$, alors $\text{CMT} = [\text{H}_2\text{CO}_3]$ et donc $[\text{Ca}^{2+}] = \lambda$.

Le domaine situé à gauche de l'axe SY concerne les eaux dont le pH est inférieur à 5 (région I, la Fig. 68 A).

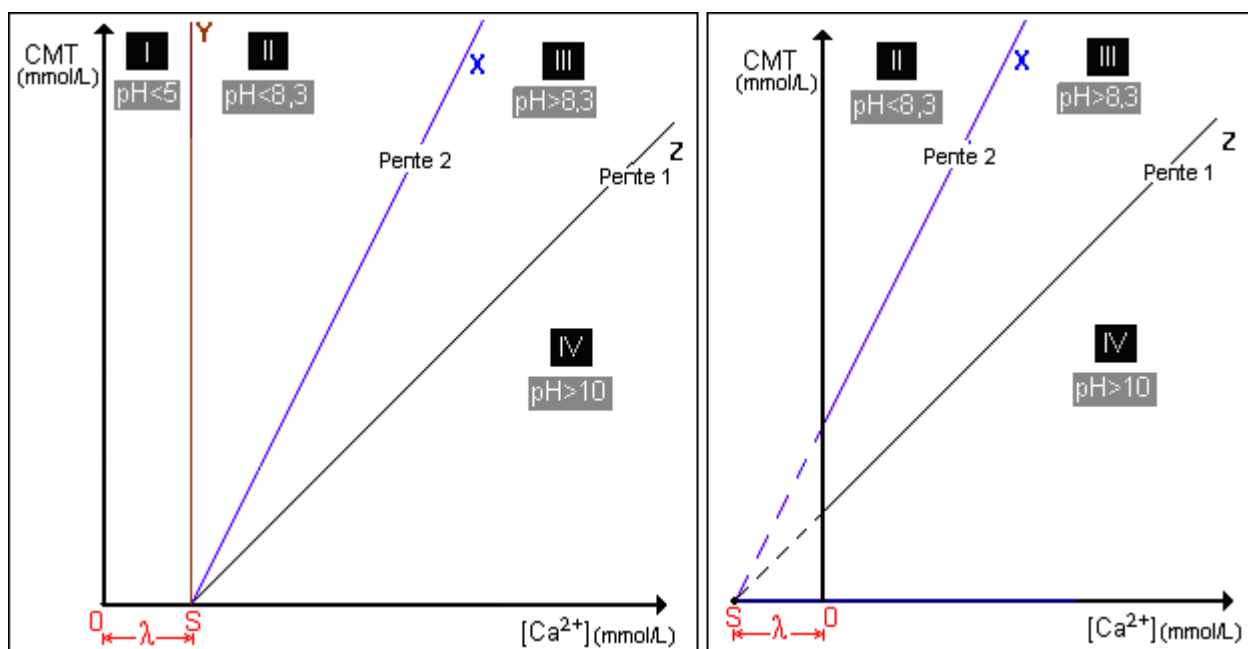


Fig. 68. A (à gauche) et B (à droite)

Il faut remarquer que pour certaines eaux, λ peut être négatif. C’est le cas lorsque les chlorures et sulfates de calcium sont majoritaires par rapport aux bicarbonates de calcium. Dans ce cas, la région I n’existe pas (Fig. 68 B). Mais les régions II, III et IV existent, quel que soit le signe de λ .

III.1.2.4.5. Cas n°3 : $\text{pH} > \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$

Dans cette hypothèse, il est évident que $[\text{H}^+]$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ deviennent négligeables.

De l’expression (2), on tire : $\text{CMT} = 2 ([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) - [\text{CO}_3^{2-}] - [\text{OH}^-]$.

Tant que le pH est inférieur à 11, on peut négliger $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{CO}_3^{2-}]$. On écrit donc :

$$\text{CMT} = 2 ([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) - [\text{CO}_3^{2-}].$$

Par ailleurs, de (1), il découle :

- $\text{CMT} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$
- $\text{CMT} = ([\text{Ca}^{2+}] - \lambda) + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2}$

On définit une quatrième région sur la graphique délimité par le plan SXZ, à l’intérieur duquel sont situés les points représentatifs des eaux dont le pH est compris entre $\frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$ (= 8,3) et 10.

En résumé, les eaux peuvent être groupées sur le graphique

- en 4 régions, si λ est positif
- en 3 régions, si λ est négatif.

Les seuls éléments fondamentaux (hors mis le calcium) dont les concentrations ne sont pas négligeables sont :

- Région I : $[\text{H}^+]$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3]$

- Région II : $[H_2CO_3]$ et $[HCO_3^-]$
- Région III : $[HCO_3^-]$ et $[CO_3^{2-}]$
- Région IV : $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$.

III.1.2.4.6. Courbe d'équilibre calcocarbonique

Lorsqu'une eau est à l'équilibre calcocarbonique, le produit de solubilité du carbonate de calcium est atteint, par conséquent: $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K'_s$.

On sait que, pour chaque eau, on peut tracer une courbe d'équilibre qui, comme on va le constater, se développe dans les régions II, III et IV. Écrire l'équation générale de cette courbe conduirait à des calculs inutilement compliqués. De grandes simplifications sont apportées, dès que l'on considère la courbe d'équilibre région par région.

- **Equation de la courbe d'équilibre dans la région II**

On considère les relations :

- $K'_1 = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$
- $K'_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$
- $K'_s = [CO_3^{2-}][Ca^{2+}]$

Dans la région II, $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ et $[CO_3^{2-}]$ sont négligeables et on a :

- $[HCO_3^-] = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda)$;
- $CMT = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]$.

Puisque $[H_2CO_3] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K'_1}$, $[H_3O^+] = \frac{K'_2 [HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$ et que $\frac{1}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[Ca^{2+}]}{K'_s}$, on a :

$$[H_2CO_3]_{\text{équilibrant}} = \frac{K'_2}{K'_1 K'_s} [Ca^{2+}] [HCO_3^-]^2 .$$

En reportant dans le terme à CMT, on a finalement :

$$CMT = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_s} [Ca^{2+}] ([Ca^{2+}] - \lambda)^2$$

Il faut remarquer que $\frac{K'_2}{K'_1 K'_s}$ n'est pas constant le long d'une courbe d'équilibre. En effet

$$\frac{K'_2}{K'_1 K'_s} = \frac{K_2 \cdot 10^{2\varepsilon}}{K_1 \cdot 10^\varepsilon \times K_s \cdot 10^{4\varepsilon}} = \frac{K_2}{K_1 K_s} 10^{-3\varepsilon} , \varepsilon \text{ dépend de la force ionique } \mu \text{ telle que } \mu = \mu_c + \mu_f :$$

- la force ionique μ_c en les éléments caractéristiques est constante, pour un graphe.
- la force ionique μ_f en les éléments fondamentaux varie, d'un point à un autre d'une courbe d'équilibre.

• **Equation de la courbe d'équilibre dans la région III**

On considère les relations :

$$- K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]}$$

$$- K_e' = [H_3O^+][OH^-]$$

$$- K_s' = [CO_3^{2-}][Ca^{2+}]$$

Dans la région III, $[H_2CO_3]$ et $[H_3O^+]$ sont négligeables :

$$- 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$- CMT = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$

En éliminant $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H_3O^+]$ et $[OH^-]$ entre les cinq relations, on obtient l'équation suivante :

$$CMT = [Ca^{2+}] - \lambda \pm \sqrt{([Ca^{2+}] - \lambda) - \left(\frac{K_s'}{[Ca^{2+}]}\right)^2 - \frac{K_e K_s'}{K_2} \frac{1}{[Ca^{2+}]}}$$

• **Equation de la courbe d'équilibre dans la région IV**

$[HCO_3^-]$ et $[H_2CO_3]$ sont négligeables : $CMT = [CO_3^{2-}] = \frac{K_s'}{[Ca^{2+}]}$.

Cette partie de la courbe d'équilibre est pratiquement confondue avec l'axe des abscisses.

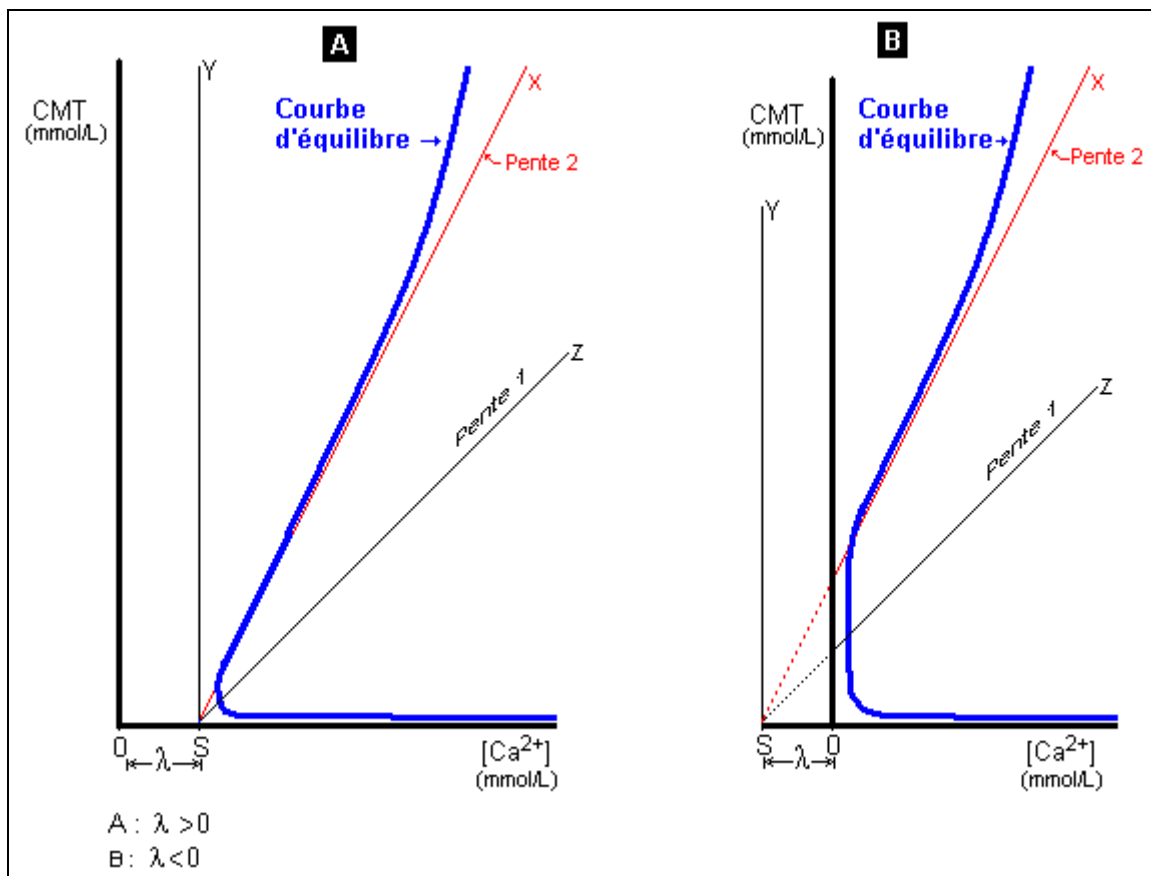


Fig. 69. Courbe d'équilibre calcocarbonique, selon Legrand Poirier.

III.1.2.4.7. Détermination de la courbe d'équilibre calcocarbonique d'une eau

A partir de l'analyse complète d'une eau (analyse de type C3), il est possible de déterminer les points de la courbe correspondant à l'équilibre calcocarbonique.

Par exemple, pour une eau à traiter dont le pH est compris entre 5.5 et 8.3 (« intervalle utile » de la courbe), la procédure est la suivante :

- Calculer le terme $\lambda = \frac{N - P}{2}$, en mmol/L.
- Déterminer la force ionique μ_c en les éléments caractéristiques.
- Choisir une gamme de valeurs de $[Ca^{2+}]$, abscisse du graphe, en mmol/L, supérieures à λ .
- Pour chacune des valeurs de $[Ca^{2+}]$, réaliser les déterminations suivantes :
 - calculer $[HCO_3^-] = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda)$;
 - la force ionique μ_f en les éléments fondamentaux ;
 - la force ionique $\mu = \mu_c + \mu_f$;
 - le terme correctif ϵ ;
 - en fonction de la température T en degré Celcius, calculer les pK puis les pK' ;
- calculer $[H_2CO_3] = \frac{K'_2}{K'_1 K'_s} [Ca^{2+}] [HCO_3^-]^2$, le CO₂ équilibrant ;
- calculer CMT = $[H_2CO_3] + [HCO_3^-]$, en mmol/L, ordonnée du graphe car pour un pH compris entre 5,5 et 8,3, on a $[CO_3^{2-}]$ négligeable.
- Tracer la courbe CMT en fonction de $[Ca^{2+}]$.

Cette courbe s'écarte de la demi-droite SX au fur et à mesure que $[Ca^{2+}]$ augmente.

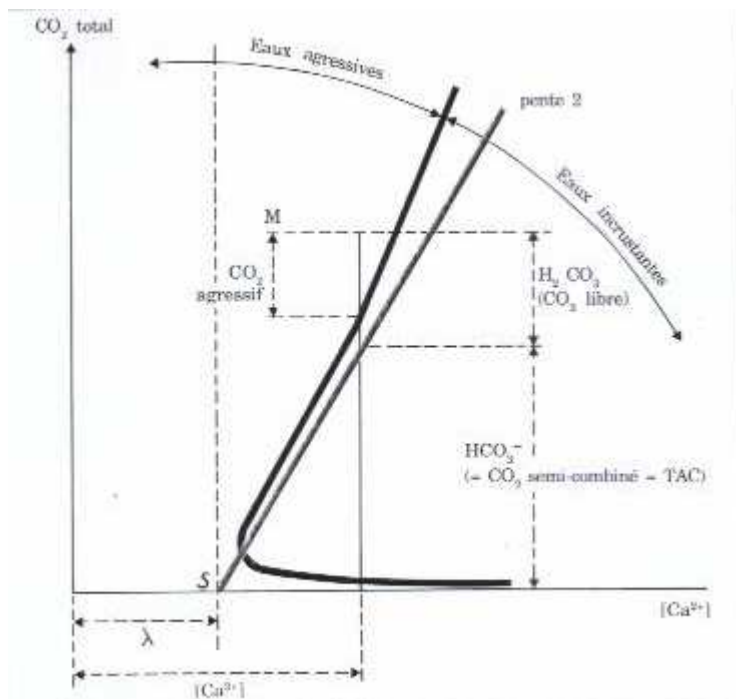


Fig. 70. Répartition des espèces carboniques dans le plan de Legrand Poirier.

Dans la pratique courante du traitement de l'eau potable, seules les régions II et III (5 < pH < 8,3) intéressent l'utilisateur. Fig. 71.

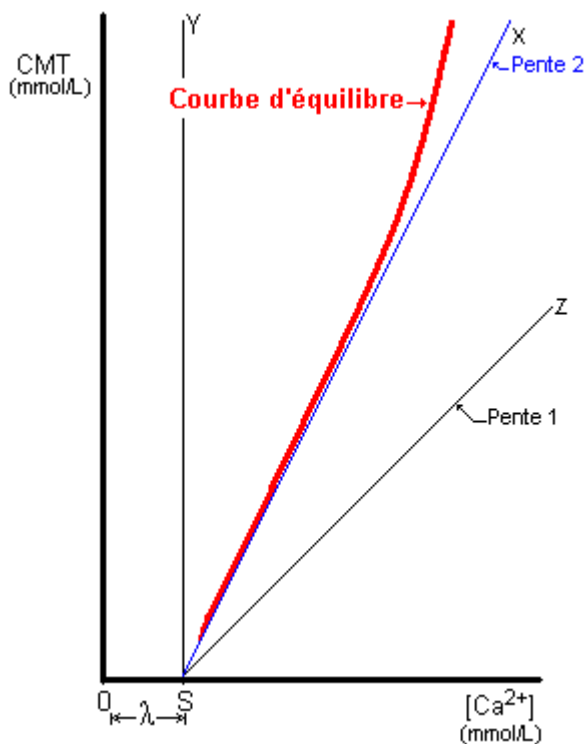


Fig. 71. Courbe d'équilibre calcocarbonique des régions 2 et 3.

III.1.2.4.8. pH d'équilibre

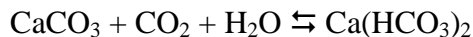
Le pH d'équilibre pour les différents points de la partie utile de la courbe précédemment tracée se calcule à partir de :

$$[H_3O^+] = K'_2 \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K'_2}{K'_s} [HCO_3^-][Ca^{2+}] \text{ ou } [H_3O^+] = 2 \frac{K'_2}{K'_s} [Ca^{2+}] ([Ca^{2+}] - \lambda), \text{ avec } [H_3O^+] \text{ en mol/L.}$$

III.1.2.4.9. Utilisation du graphique Legrand Poirier pour quelques traitements de l'eau

La courbe d'équilibre partage la plan en deux régions (Fig. 72).

A gauche de la courbe, une eau appartenant à cette région est agressive : $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] < K'_s$ Cette eau, mise en contact avec le marbre, l'attaque jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint :



Le CMT augmente d'une mole (disparition de 1 mole de CO_2 et production de 2 moles de HCO_3^-) et la $[Ca^{2+}]$ augmente également de 1 mole ; le point M se déplace en M', selon une droite de pente 1. La courbe d'équilibre ne bouge pas.

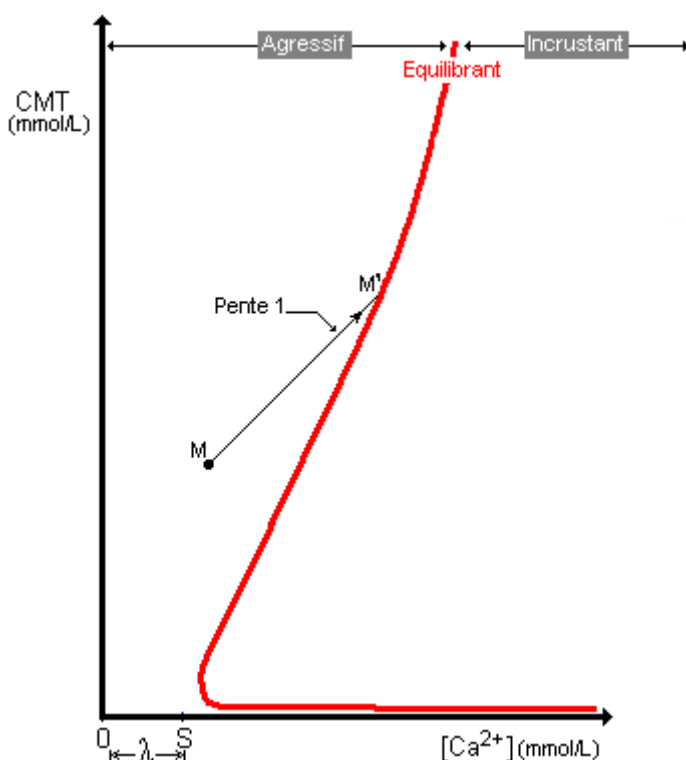


Fig. 72. Addition de marbre

Le CO_2 agressif d'une eau de la région II est donc égal au nombre de moles de $CaCO_3$ qu'un litre de cette eau peut dissoudre : segment MM' de la Fig. 72.

Le taux de $CaCO_3$ (mmol/L) dans ce cas est égal à $\Delta[Ca^{2+}]$, $[Ca^{2+}]_{finale} - [Ca^{2+}]_{initiale}$.

• **Eaux incrustantes**

Dans ce cas, $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] > K'_s$.

De telles eaux se trouvent à droite du plan Legrand Poirier séparé par la courbe d'équilibre.

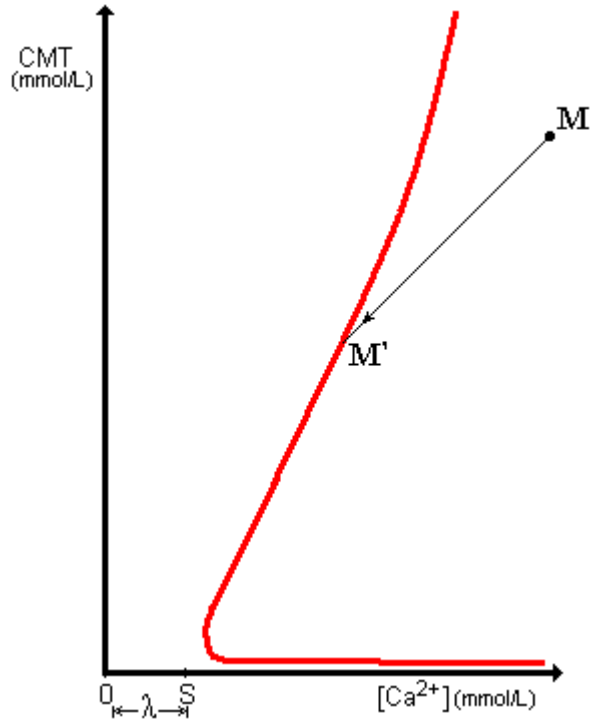


Fig. 73. Eau incrustantes.

Laissée au repos, l'eau dépose un précipité de CaCO₃ : il y a déplacement du point figuratif M, selon une droite de pente 1 jusqu'à l'équilibre M' (Fig. 73). La courbe d'équilibre ne bouge pas.

- **Aération**

La teneur en calcium reste constante et le CMT diminue (dégazage de CO_2). La courbe d'équilibre ne bouge pas.

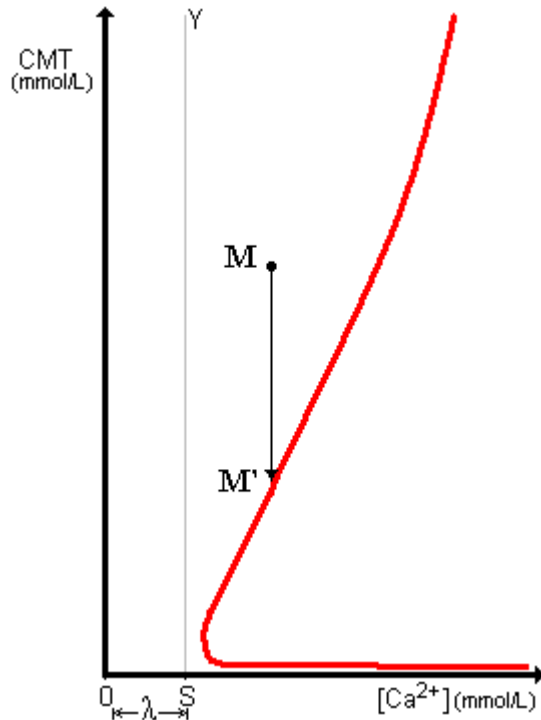


Fig. 74. Mise à l'équilibre par aération.

Le point figuratif de l'eau à traiter se déplace suivant une verticale de M en M' (cf. Fig. 74).

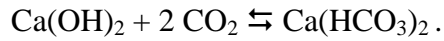
- **Addition de CO_2**

La teneur en calcium reste constante. Sur la Fig. 74, on se déplace sur une verticale de M' à M car le CMT augmente (CO_2 , l'un des termes de CMT augmente).

L'addition de CO_2 de l'eau conduit au processus inverse de l'aération.

- **Neutralisation à la chaux**

La chaux réagit avec le CO₂ de la façon suivante :



Lorsque 1 Ca²⁺ est ajouté, ΔCMT = 0 (pour 2 HCO₃⁻ générés, 2 CO₂ sont consommés). On augmente [Ca²⁺] de 1 mole, pour une concentration en CMT inchangée; le point M se déplace en M', selon une horizontale. La courbe d'équilibre ne bouge pas (Fig. 75).

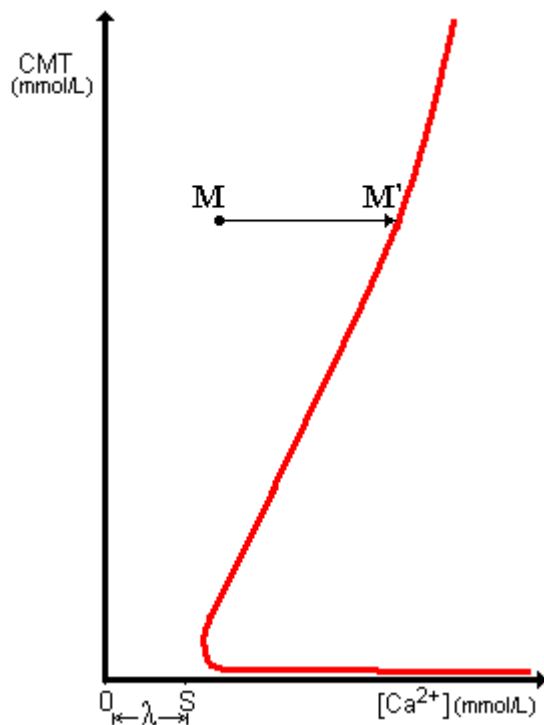


Fig. 75. Addition de chaux.

Lorsqu'on ajoute de la chaux du point M au point M', l'eau est à l'équilibre.

Le taux de chaux (mmol/L) dans ce cas est égal à Δ[Ca²⁺], [Ca²⁺]_{finale} - [Ca²⁺]_{initiale}.

• **Adoucissement à la chaux**

Sur la Fig. 76, dans une première étape, on rend l'eau calcifiante de M en N, puis il y a précipitation de carbonate de calcium jusqu'à N'. La courbe d'équilibre ne bouge pas.

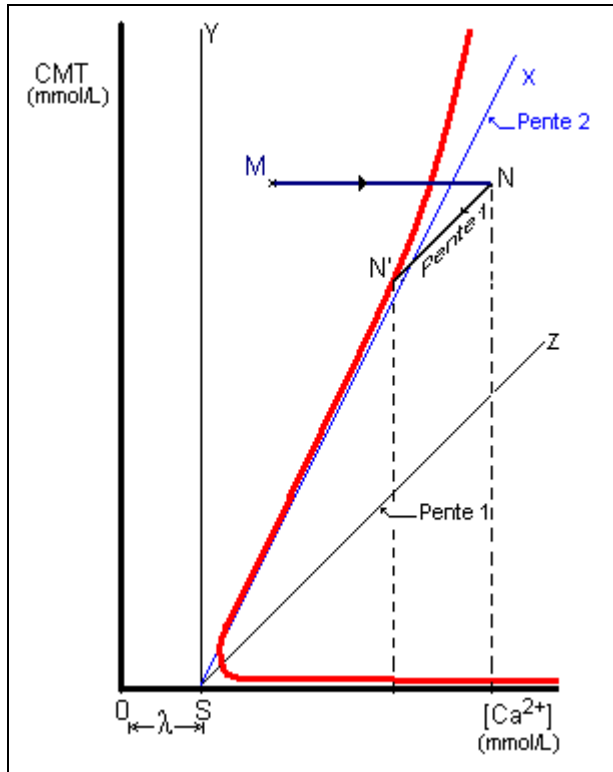


Fig. 76. Décarbonatation à la chaux

La diminution de CO₂ est égal au nombre de millimoles de CaCO₃ précipité mesuré par le segment N'N.

• **Ajout de carbonate de sodium**

Le point M se déplace suivant une verticale jusqu'au point M'.

Le point S se déplace vers la gauche (en S'), puisque $\lambda = \frac{N-P}{2}$ et que $[Na^+]$, appartenant à l'ensemble P des cations, augmente.

Sur la Fig. 77, on observe que la pente de la 1/2 droite S'M' est inférieure à celle de SM et donc la courbe (E') est plus penchée sur S'X que E sur SX.

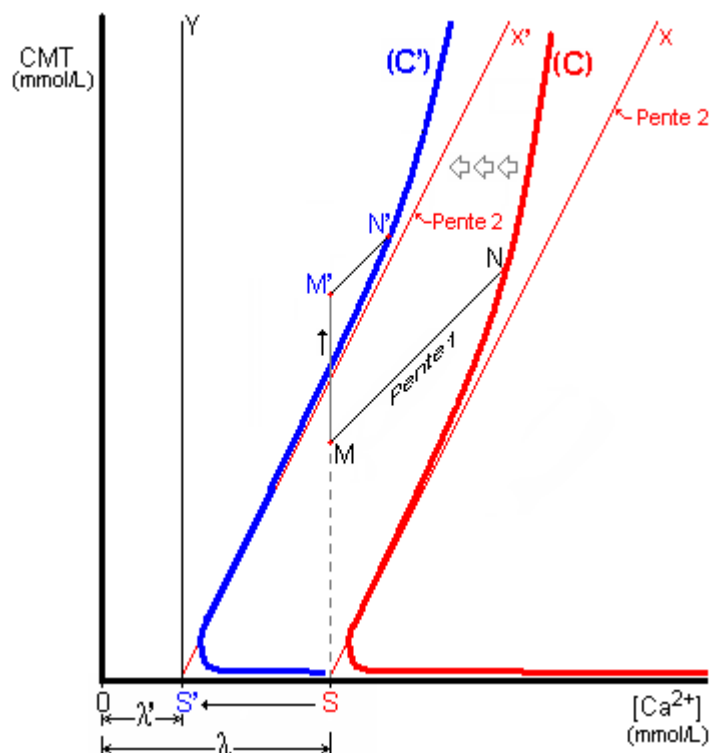


Fig. 77. Ajout de carbonate de sodium.

Le CMT augmente de 1 mol/L de $[CO_3^{2-}]$, quand λ augmente de 1 mol/L de $[Ca^{2+}]$.

La diminution de l'agressivité est proportionnelle à $[MN - M'N']$.

Le taux de Na_2CO_3 (mmol/L) dans ce cas est égal à $\Delta[\lambda]$, $[\lambda]_{finale} - [\lambda]_{initiale}$. Notons que l'eau traitée ne peut être à l'équilibre, compte-tenu de l'évolution dans les 2 dimensions du système.

En résumé, la pratique d'un traitement se traduit, sur le graphique LEGRAND POIRIER LEROY,

- soit par un déplacement du point figuratif,
- soit par une modification de la courbe d'équilibre,
- soit par les deux à la fois.

III.1.3. TRAITEMENTS DE CORRECTION DE L'EQUILIBRE CALCOCARBONIQUE

Si l'on veut éviter les inconvénients liés au caractère agressif ou incrustant d'une eau, il faut que les concentrations en Ca^{2+} , HCO_3^- et CO_2 libre soient compatibles avec celles requises pour l'équilibre de l'eau.

C'est donc en agissant sur ces concentrations

- soit en les minorant,
- soit en les majorant,

que l'on pourra empêcher les effets néfastes d'un indice de LANGELIER trop différent de 0.

III.1.3.1. CORRECTION DU CO_2

III.1.3.1.1. Aération

Dans le cas d'une eau agressive, il est toujours possible d'éliminer une partie du CO_2 en excès par simple dégazage à la pression atmosphérique.

Le CO_2 dissous dans l'eau, se trouvant à une pression partielle supérieure à celle du CO_2 dans l'air, a tendance à s'échapper. L'eau peut ainsi retrouver son équilibre.

L'aération est intéressante dans le cas où l'eau possède une minéralisation s suffisante pour que la couche de TILLMANS puisse se former. Elle l'est beaucoup moins dans le cas contraire.

En effet l'aération n'a aucune incidence sur la minéralisation, par conséquent, si l'on doit procéder à une reminéralisation de l'eau pour que celle-ci puisse satisfaire aux exigences de formation de la couche protectrice, il est inutile d'éliminer le CO_2 , celui-ci pouvant être utilisé pour dissoudre les produits alcalins qui seront employés dans le cadre de la reminéralisation.

Des problèmes liés à la cinétique font qu'il n'est pas possible d'éliminer complètement le CO_2 par aération.

L'expérience montre en effet lorsque que la concentration en CO_2 dissous devient inférieure à 6 mg/L, la vitesse de dégazage est pratiquement nulle!

Divers procédés, qui visent tous à accroître l'interface eau/air, peuvent être mis en oeuvre pour éliminer plus ou moins complètement le CO_2 .

- **Cascades**

C'est là un dispositif rustique, ne nécessitant guère qu'un dénivelé de 1 à 2 m, et qui reste tout à fait valable dès l'instant que l'on ne recherche pas une trop grande efficacité.

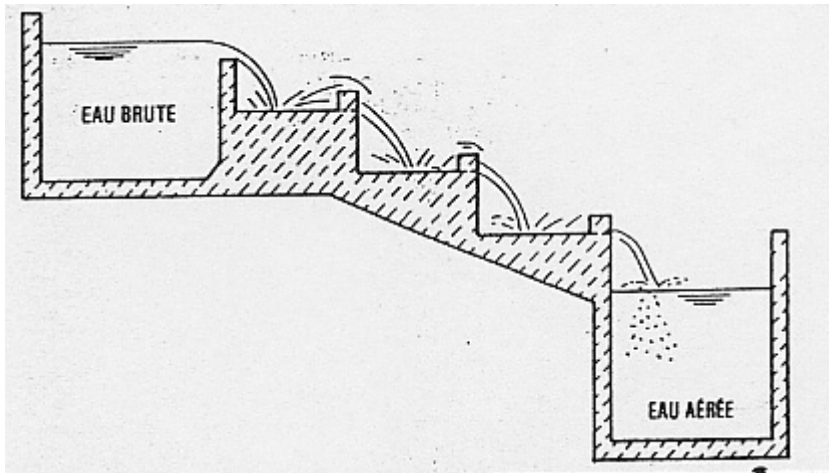
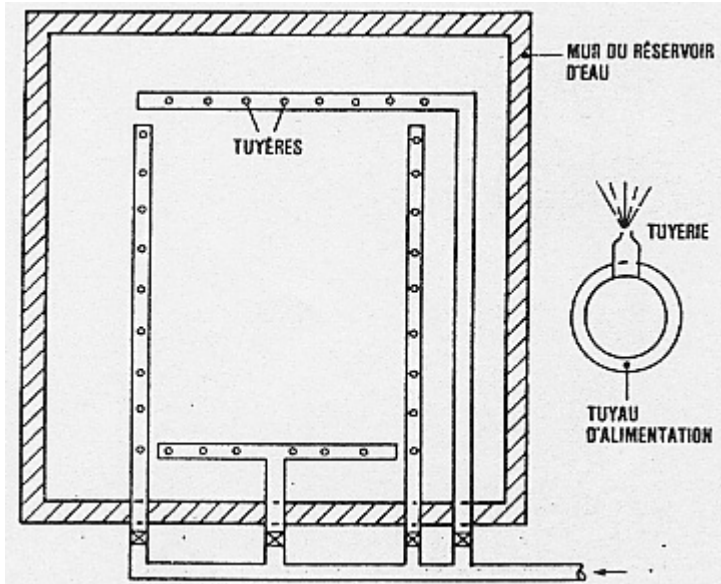


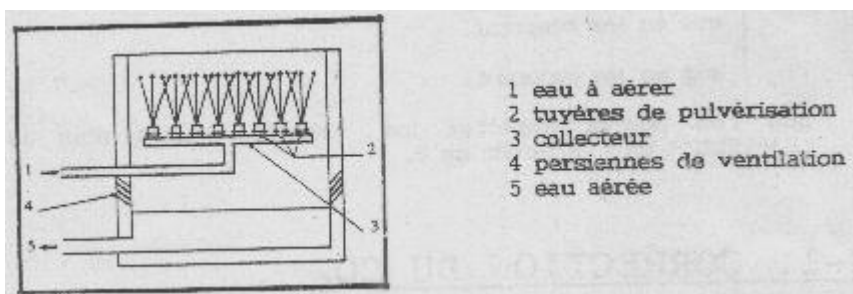
Fig. 78. Aérateur en cascades.

- **Pulvérisation**

Des tuyères disposés sur des collecteurs assurent la pulvérisation de l'eau.



Vue de dessus.



Vue de profil.

Fig. 79. Aération d'eau par pulvérisation.

Le rendement est de l'ordre de 60%.

- **Aération par contact d'air dans des plateaux**

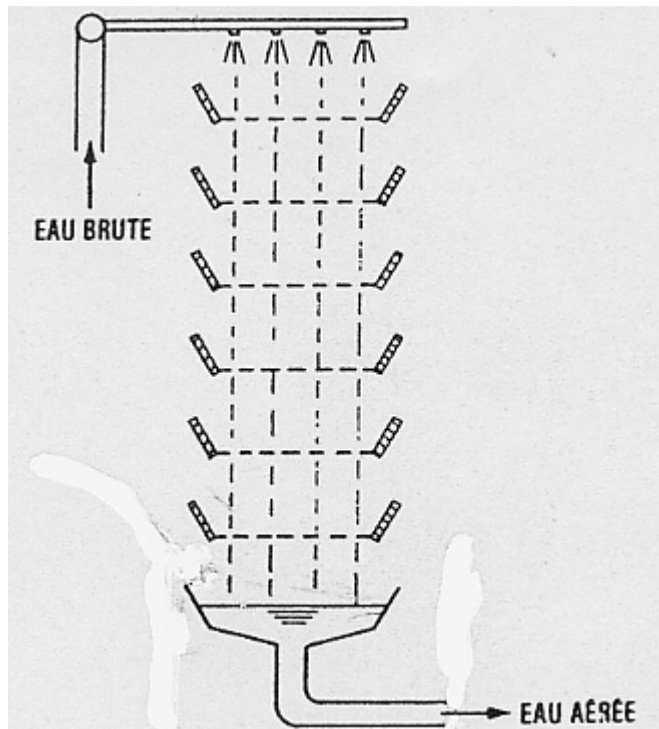


Fig. 80. Aérateur à plateaux.

C'est un procédé qui ne permet guère d'obtenir un résiduel inférieur à 5 mg/L.

- **Aération par masse de contact**

L'eau à traiter et l'air surpressé sont amenés à contre-courant à travers une masse de contact constituée en général par des anneaux de RASHIG.

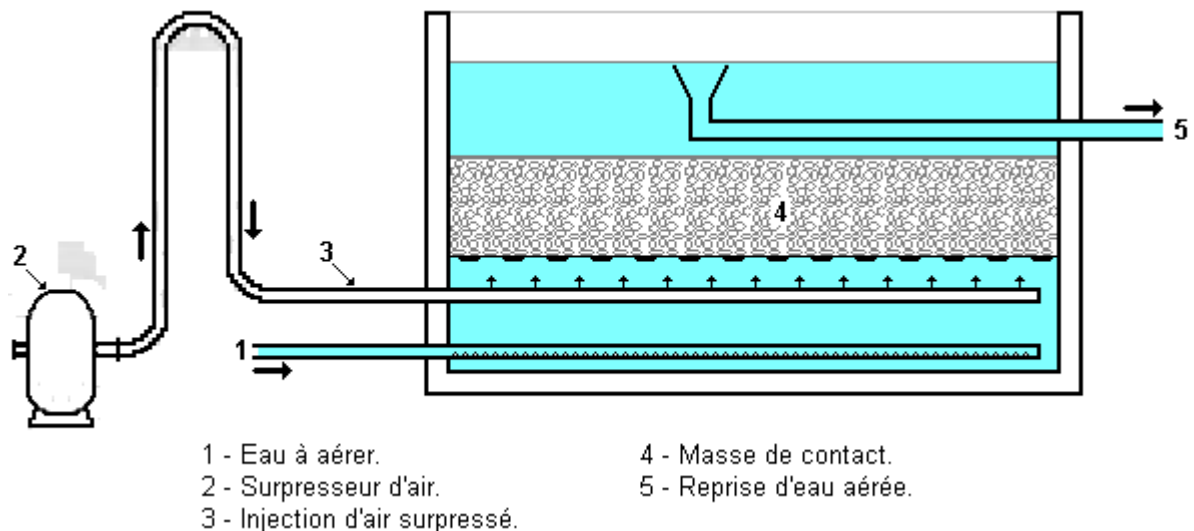


Fig. 81. Aération d'eau par masse de contact.

L'efficacité d'un tel dispositif est excellente.

III.1.3.1.2. Neutralisation

L'aération peut être déjà considérée comme un traitement de neutralisation. Cependant on réserve en général ce terme aux procédés qui neutralisent uniquement l'excès d'acidité.

Le principe en est le suivant: des réactifs alcalins mis au contact de l'eau réagissent sur le CO₂ pour donner des sels.

Il en résulte deux conséquences :

- neutralisation proprement dite du CO₂
- augmentation de la minéralisation, TAC et TCa essentiellement.

Les eaux destinées à l'alimentation utilisent, en général, la chaux ou la NEUTRALITE™.

- **Neutralisation à la chaux**

Ce procédé a été et reste encore très utilisé.

La réaction de neutralisation s'écrit : $2 \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Le produit le plus fréquemment utilisé est la chaux éteinte, Ca(OH)₂, qui se présente sous forme pulvérulente, mais il est fait appel parfois à la chaux vive CaO.

La chaux éteinte que nous appellerons dorénavant tout simplement "chaux", est peu soluble dans l'eau et sa solubilité varie avec la température.

Tableau 4. Solubilité de CaO et Ca(OH)₂

Température °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
CaO, g/L	1,40	1,33	1,25	1,16	1,06	0,97	0,88	0,80	0,71	0,64	0,5
Ca(OH) ₂ , g/L	1,85	1,76	1,65	1,53	1,41	1,28	1,16	1,06	0,94	0,85	0,7
Eau de chaux, TA (°F)	250	238	223	207	190	173	157	143	127	115	104

On réalise des suspensions aqueuses dont la concentration en chaux est de 50 à 100 g/L.

Compte tenu de l'aspect laiteux qu'elles ont, ces suspensions sont appelées "lait de chaux".

Avant d'être mis au contact de l'eau à traiter, le lait de chaux sera dilué dans un appareil appelé saturateur dont le rôle consiste à transformer la suspension en une solution saturée de chaux.

La concentration correspondante en chaux est alors d'environ 1,6 g/L. Ce qui correspond à sa saturation à 20°C. Exprimée en terme de TA, la concentration de la chaux est de 220°F.

Le système de HALLOPEAU et DUBIN, par exemple (ou celui de LEGRAND POIRIER LEROY) permet de déterminer rapidement la dose de chaux devant être utilisée ramener l'eau à son état d'équilibre.

- **Injection de la chaux**

La chaux est injectée sous la forme d'eau de chaux. Celle-ci est issue d'un lait obtenu par suspension aqueuse de chaux éteinte, Ca(OH)₂ à 95% pure, préparée à une concentration C comprise entre 50 et 100 g/L, par commodité d'utilisation.

En effet :

- pour $C > 100$ g/L : risques de dépôts et bouchages,
- pour $C < 50$ g/L : risques de carbonatation.

- Procédé de saturation de la chaux

Pour mettre l'eau à l'équilibre calcocarbonique, on utilisera de l'eau de chaux saturée issue d'un saturateur (cf. Fig. 82).

L'eau de chaux (3) est générée par du lait de chaux (2) et de l'eau de giclage (1) qui est elle-même une prise d'eau traitée.

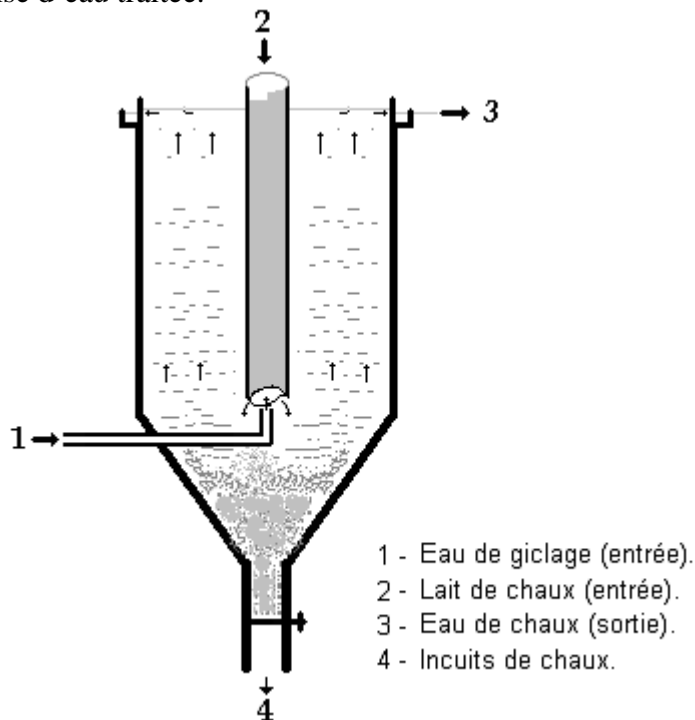


Fig. 82. Schéma d'un saturateur à chaux

➤ Bilan-matière sur le saturateur à chaux

On utilisera C et Q pour désigner respectivement la concentration et le débit de matière.

Soit

- Q_1 , le débit d'eau de giclage,
- Q_2 , le débit de lait de chaux,
- Q_3 , le débit d'eau de chaux sortant du saturateur.

Soit

- C_1 , la concentration de l'eau à traiter en chaux (ou taux),
- C_2 , la concentration du lait de chaux,
- C_3 , la concentration de l'eau de chaux saturée (ou solubilité).

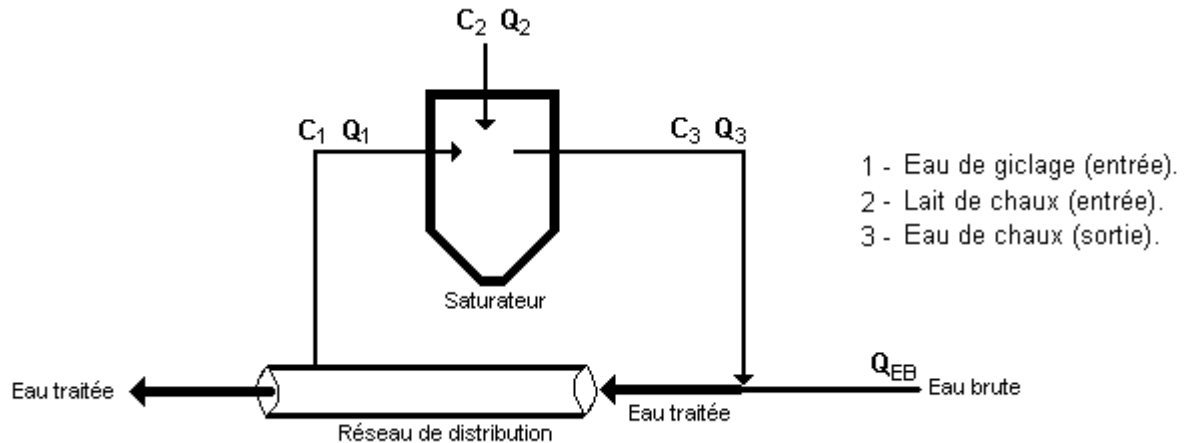


Fig. 83. Flux de matières dans un système de saturateur à chaux

Lorsqu'on réalise des bilans sur tout le procédé de neutralisation de la Fig. 81:

- bilan volumique,
- bilan-matière sur la chaux du saturateur,
- bilan-matière sur la chaux de l'eau traitée,

le système du saturateur est traduit par le modèle mathématique suivant :

$$\begin{cases} Q_1 + Q_2 - Q_3 = 0 \\ C_1 Q_1 + C_2 Q_2 - C_3 Q_3 = 0 \\ Q_3 = \frac{Q_{EB} C_1}{C_3} \end{cases} \quad \text{soit la matrice} \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & = & 0 \\ C_1 & C_2 & -C_3 & = & 0 \\ 0 & 0 & 1 & = & \frac{Q_{EB} C_1}{C_3} \end{bmatrix}, \text{ avec les valeurs des } C_i \text{ connues, les}$$

inconnues étant les débits Q_i . On possède donc un système de Cramer que l'on sait résoudre.

➤ **Exemple**

Pour un débit d'eau à traiter $Q_{\text{eau brute}} = 35 \text{ m}^3/\text{h}$ (Q_{EB}), un taux (C_1) de 62 g/m^3 , une concentration de lait de chaux (C_2) de 75 g/L , une solubilité (C_3) de $1,6 \text{ g/L}$, on est amené à résoudre le système matriciel découlant du bilan sur la saturateur et le traitement pour déterminer Q .

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0,062 & 75 & -1,6 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{35 \times 0,062}{1,6} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1,3284 \\ 0,0278 \\ 1,3563 \end{bmatrix}.$$

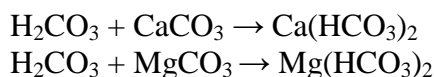
On calcule donc

- Q_1 , le débit d'eau de giclage : 1 328 L/h
- Q_2 , le débit de lait de chaux : 27,8 L/h
- Q_3 , le débit d'eau de chaux sortant du saturateur : 1 356 L/h

• **Filtration sur produits alcalino-terreux**

Ce type de traitement qui utilise des produits à base de carbonate de calcium, éventuellement associés à du carbonate de magnésium, dolomie, ou à de la magnésie, a connu un certain succès.

La réaction de neutralisation conduit à la formation de bicarbonates de calcium ou de magnésium, parfois des deux, selon :



Si le marbre a été utilisé pendant très longtemps, il présente cependant le double inconvénient d'avoir une très faible vitesse de réaction et de ne pas permettre une neutralisation complète.

Diverses améliorations ont été apportées à cette technique par l'utilisation de produits ayant subi une calcination préalable, telle la "MAGNO".

Cette calcination conduit à la formation d'une certaine quantité d'oxydes alcalino-terreux doués d'un grand pouvoir de neutralisation. Cependant, la forte alcalinité observée au début se réduit avec le temps, ce qui entraîne des difficultés d'exploitation.

Actuellement, tous ces procédés tendent à disparaître pour être remplacé par la filtration sur lithothamne qui présente des propriétés remarquables au point de vue réactivité avec l'eau.

Le lithothamne est un produit à base essentiellement de carbonate de calcium mélangé à du carbonate de magnésium. Il est naturel et issu de squelettes calcaires d'une algue de la famille des Carolinacées : le lithothamnium calcareum. Il peut être extrait des fonds marins et est connu en Bretagne (France) sous le nom de maërl. Ses noms commerciaux sont : NEUTRALITE™, ACTICALMAG™, NEUTRALAG™, TIMALITE™, ...

La réactivité exceptionnelle du lithothamne a pour origine sa structure particulière qui lui confère une très grande surface spécifique et donc un contact intime avec l'eau.

La NEUTRALITE™ est l'un des lithothalmnes les plus courants. Elle est utilisée en couches filtrantes d'une épaisseur de 0,8 à 1,5 m. Il peut s'agir de simples filtres ouverts ou de filtres sous pression.

Il est à noter que, compte tenu de son principe même, la neutralisation "par filtration" conduit à la consommation de la matière filtrante et qu'il convient de recharger périodiquement les filtres en matière active.

Cette opération a lieu en général quand 20% de la charge initiale a été consommée.

- **Consommation des réactifs**

On peut se baser sur les valeurs suivantes pour mettre en oeuvre un traitement de neutralisation.

Tableau 5. Consommation de réactif au cours de l'adoucissement..

Réactif	g de produit/g de CO₂	Augmentation de TH/g de CO₂
Chaux éteinte	0,84	0,11
Marbre	2,3	0,22
Magnésie	0,45	0,11
NEUTRALITE™	1,6 à 2,2	0,12 à 0,22

III.1.3.2. CORRECTION DE LA MINERALISATION

Les traitements précédents, si l'on excepte celui de l'aération, augmentent la minéralisation de l'eau car ils conduisent à la formation de bicarbonates.

Cependant, il peut arriver qu'une eau, bien qu'elle soit à l'équilibre, ne puisse permettre la formation de la couche de TILLMANS, en raison de la très faible valeur de son TCa et de son TAC.

On est alors amené à pratiquer une reminéralisation complémentaire en vue de remonter ces deux titres à des valeurs convenables.

III.1.3.2.1. Utilisation du CO₂

Le procédé le plus classique consiste à faire agir le CO₂ liquide du commerce sur de la chaux ou du calcaire, les réactions chimiques étant identiques à celles qui se manifestent pour la neutralisation.

On peut indifféremment injecter le neutralisant dans l'eau "dopée" en CO₂, ou bien avoir recours au système du filtre à NEUTRALITE™.

Pour augmenter de 1°F le TAC et le TCa de chaque m³ d'eau, il faut ajouter :

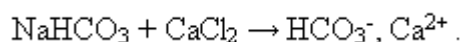
- 8,8 g de CO₂
- 5,6 g de CaO ou 7,4 g de Ca(OH)₂.

Si l'on utilise la NEUTRALITE™, la consommation en CO₂ est d'environ 5 g par m³ d'eau.

III.1.3.2.2. Utilisation du NaHCO₃ et du CaCl₂

Pour les petites et moyennes installations, ce type de traitement présente un certain intérêt.

Il ne se produit pas de réaction chimique proprement dite mais seulement une mise en solution des différents ions apportés par les sels de Na et de Ca :



Pour élever de 1°F chaque m³ d'eau, il faut utiliser :

- 16,8 g de NaHCO₃
- 11,1 g de CaCl₂.

III.1.3.3. CORRECTION DE LA DURETE

La reminéralisation, si elle peut être considérée comme une "correction" de la concentration en calcium ne constitue pas à proprement parler une correction de la dureté.

On entend en effet sous ce terme, ou sous celui d'adoucissement, les opérations qui ont pour but de diminuer la concentration en calcium et magnésium.

Les méthodes auxquelles on a recours pour réduire la dureté font appel à des phénomènes de précipitations chimiques ou d'échanges ioniques.

Nous étudierons ci-dessous les procédés les plus classiques, en ce qui concerne les eaux de consommation.

III.1.3.3.1. Décarbonatation à la chaux

Lorsque le TH et le TAC sont élevés, on peut, au cours d'une même opération, abaisser les valeurs de ces deux titres par la "décarbonatation".

- **Principe**

Ca et Mg dont il s'agit d'abaisser la concentration sont présents dans l'eau sous les formes suivantes :

Dureté temporaire :

- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
- $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

Dureté permanente :

- CaSO_4 , MgSO_4
- CaCl_2 , MgCl_2

Lorsque l'on injecte de la chaux, les réactions de précipitation qui se produisent sont les suivantes :

- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow 2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (a)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (b)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ (c)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$ (d)
- $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4$ (e)

Le but recherché étant de précipiter Ca et Mg (formes CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$), on voit que seules les réactions (a), (b), (c), sont intéressantes car si les réactions (d) et (e) permettent de précipiter le Mg de la dureté permanente, il y a mise en solution d'une quantité équivalente de Ca.

On peut donc dire que la décarbonatation à la chaux, si elle permet l'élimination de la dureté temporaire, est sans effet sur la dureté permanente.

- **Concentrations résiduelles**

Il est intéressant de consulter les courbes donnant le résiduel de calcium et de magnésium en fonction du pH, lorsque l'on a à procéder à la précipitation de ces ions sous forme de CaCO_3 et de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

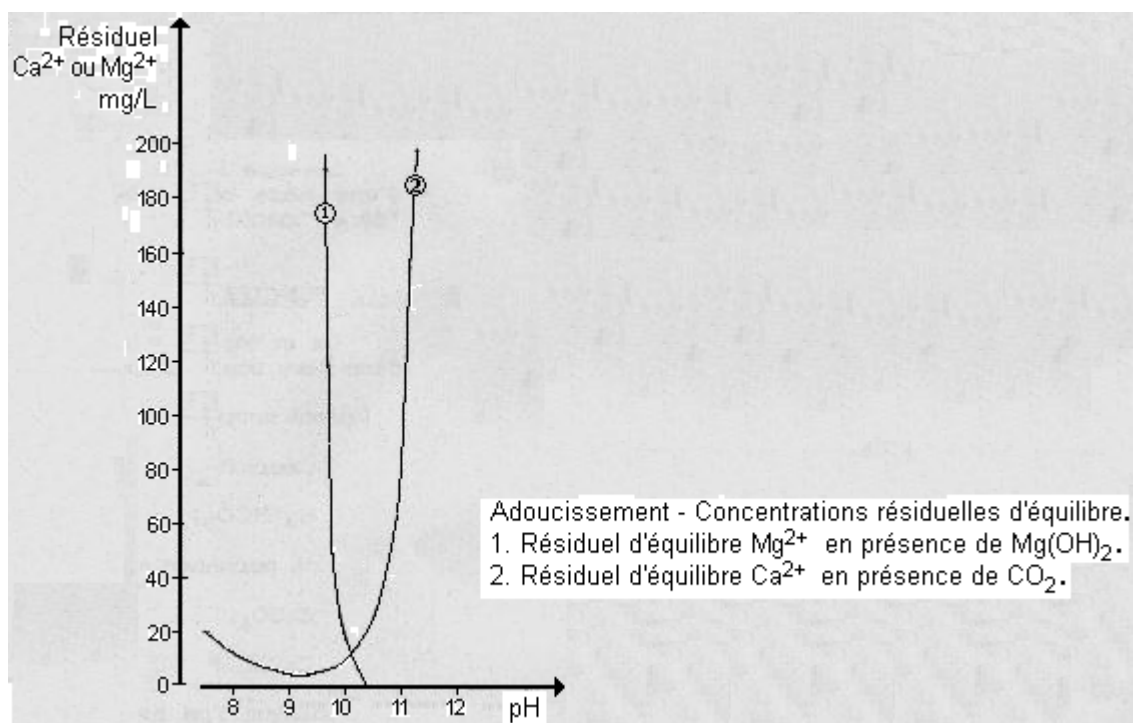


Fig. 84. Concentrations résiduelles de Ca et Mg à l'équilibre.

En ce qui concerne le calcium, le pH correspondant à une concentration minimale de Ca^{2+} est d'environ 9,2.

On observe qu'à ce pH, la solubilité de Mg^{2+} demeure très élevée. Par conséquent, l'élimination de $Mg(OH)_2$ sera illusoire.

La teneur minimale en Mg^{2+} est atteinte, quand le pH est voisin de 10,5. Pour cette valeur, la concentration en Ca^{2+} est d'une vingtaine de milligrammes, soit 5°F.

En conséquence, certaines règles sont à respecter selon le résultat cherché :

- si l'on veut éviter la précipitation de $Mg(OH)_2$, il faut maintenir le pH à une valeur inférieure à 9,2 ;
- si au contraire on souhaite éliminer au maximum la dureté magnésienne, on se placera délibérément à un pH > 10,2. C'est le procédé utilisé aux USA où les eaux présentent la particularité d'être chargées en Mg^{2+} .

• Importance des valeurs relatives du TAC et du TH

Si les doses de réactif sont exactement ajustées, l'alcalinité de l'eau se trouve réduite à la solubilité théorique du système ($CaCO_3 + Mg(OH)_2$) qui est de l'ordre de 2 à 3°F, dans les conditions usuelles de température et de concentration.

Il convient de remarquer cependant que ceci n'est valable que pour les eaux dont le $TAC < TH$.

En effet, dans le cas des eaux pour lesquelles $TAC > TH$, eaux à profil bicarbonaté sodique par exemple, il existe une forte concentration en $NaHCO_3$ et ce dernier n'est pas précipité par action de $Ca(OH)_2$.

Il se produit simplement une transformation du bicarbonate en carbonate de sodium, soluble, par conséquent, il en résulte une alcalinité supplémentaire qui correspond à $TAC - TH$.

- **Doses à utiliser**

Ces masses sont exprimées en produits purs.

Appelons C la teneur en CO₂ libre exprimée en °F, avec :

$$C = \frac{CO_2(mg/L)}{4,4} \quad (13)$$

Plusieurs cas sont à considérer :

- **TAC - TH < 0**

La dose théorique de chaux nécessaire pour obtenir la précipitation optimale du seul CaCO₃ est :

$$Ca(OH)_2 = 7,4 (TAC + C) \text{ (mg/L)} \quad (14)$$

Si l'on désire également précipiter Mg(OH)₂, la quantité de chaux à utiliser est donnée par :

$$Ca(OH)_2 = 7,4 (2 TAC - TCa + C) \text{ (mg/L)} \quad (15)$$

- **TAC - TH > 0**

Cette situation est celle des eaux bicarbonatées sodiques.

On pourra toujours utiliser (14) mais il va en résulter une eau chargée en carbonate de sodium.

- **Contrôle des opérations**

En règle générale, on agira sur la dose de chaux d'une façon telle que les règles d'équilibre suivantes soient respectées.

Pour une précipitation optimale du CaCO₃ seul, on doit avoir :

$$TA = \frac{TAC}{2} \pm 0,5^\circ F \quad (16)$$

Ceci correspond à un minimum de TAC d'environ 2°F, si l'eau ne contient pas de Mg.

Si [TMg > TH - TAC], l'application de (15) conduit à des TAC excessifs car il s'est formé du MgCO₃ relativement soluble. Aussi, dans ce cas applique t'on :

$$TA = \frac{TAC}{2} + 0,5 \text{ à } 1^\circ F \quad (17)$$

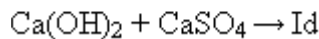
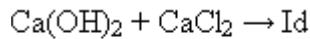
L'action de l'opérateur consiste à augmenter ou à diminuer de 7,4 g/L par degré Français de TA mesuré en plus ou en moins, par rapport aux valeurs théoriques définies ci-dessus.

III.1.3.3.2. Décarbonatation à la chaux et au carbonate de sodium

Le procédé précédent, s'il est largement utilisé, ne permet pas d'éliminer la dureté non carbonatée, dite encore dureté permanente.

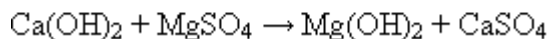
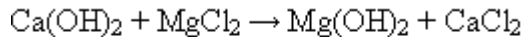
En effet, l'action de la chaux sur la dureté permanente n'entraîne aucun changement dans le bilan.

• **Cas de la dureté permanente calcique**



Aucune réaction de précipitation ne se manifeste entre la chaux et le calcium lié à des anions Cl^- , SO_4^{2-} , etc.

• **Cas de la dureté permanente magnésienne**



Une précipitation du Mg sous forme de Mg(OH)_2 a bien lieu, mais simultanément une quantité équivalente de calcium passe en solution !

La dureté reste donc quantitativement identique, seule sa nature change.

– **Intérêt du carbonate de sodium**

L'addition de Na_2CO_3 conduit aux réactions de précipitation suivantes qui viennent compléter celles provoquées par la chaux.

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$ (f)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3$ (g)
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 + \text{Mg(OH)}_2$ (h)

A la différence de ce qui se passe pour la décarbonatation à la chaux, où un véritable abattement de la dureté se manifeste par la précipitation des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , dans le cas de l'utilisation du carbonate de sodium, il ne se produit qu'une substitution d'ions Na^+ aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de la dureté permanente.

On assiste donc à un enrichissement de l'eau en ions sodium.

– **Doses à utiliser**

➤ **Pour Na_2CO_3**

La dose théorique de Na_2CO_3 est donnée par l'expression :

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10,6 (\text{TH} - \text{TAC}) \text{ mg/L} . \quad (18)$$

➤ **Pour Ca(OH)_2**

L'abattement de la dureté carbonatée exige la relation (15), c'est-à-dire :

$$\text{Ca(OH)}_2 = 7,4 (2 \text{ TAC} - \text{TCa} + \text{C}) \text{ (mg/L)}.$$

Il convient d'ajouter cette quantité celle qui est nécessaire à la réaction (h). Soit :

$$\text{Ca(OH)}_2 = 7,4 (\text{TMg}_p) \quad (19)$$

avec TMg_p titre en °F du magnésium intervenant dans la dureté permanente.

Au total, nous avons donc :

$$\text{Ca(OH)}_2 = 7,4 (2 \text{ TAC} - \text{TCa} + \text{TMg}_p + \text{C}) \text{ mg/L} \quad (20)$$

– Contrôle des résultats

Théoriquement, pour une eau démunie de magnésium, on doit avoir :

$$TH = TAC = 2 TA$$

Dans le cas plus général où une partie de la dureté permanente est magnésienne, il conviendra de se livrer à plusieurs essais.

III.1.3.3.3. Utilisation des résines

Grâce à leur capacité d'échange des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} contre d'autres, les résines sont un bon moyen d'adoucissement de l'eau.

Mais pour le moment, dans le domaine de l'eau potable par exemple, l'utilisation des résines est soumise à réglementation.

III.1.3.3.4. Mise en oeuvre des traitements de correction de la dureté

Dans ce type de traitement, il ne s'agit pas comme cela est souvent le cas pour les eaux industrielles, d'éliminer complètement la dureté.

En effet, une eau qui ne contiendrait plus ni calcium ni magnésium ne serait pas agréable à consommer. D'autre part, elle poserait de sérieux problèmes lors de sa distribution, en raison des risques de corrosion qu'elle entraînerait.

C'est pourquoi nous avons parlé, dans ce qui précède, de la correction de la dureté et non pas de son élimination.

Les unités de décarbonatation ou d'adoucissement devront donc être conçues de façon telle qu'il subsiste une dureté convenable dans l'eau distribuée aux consommateurs.

Le moyen le plus judicieux est probablement celui qui consiste à ne traiter qu'une partie de l'eau et à mélanger la fraction ainsi adoucie à l'autre fraction non traitée, afin de conserver pour l'ensemble une dureté comprise entre 8 et 15°F.

III.2. ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

- **Objectif**

A l'issue de ce chapitre l'auditeur devra être capable :

- d'interpréter l'isotherme de FREUNDLICH
- d'apprécier l'efficacité du charbon actif dans le cadre du traitement d'eaux de consommation pour lesquelles les traitements traditionnels se seront révélés insuffisants.

- **Mots-clé**

- Isotherme de FREUNDLICH
- Charbon actif en grains (CAG)
- Charbon actif en poudre (CAP).

- **Sommaire**

- 1. Retour sur les lois de l'adsorption
- 2. Généralités sur le charbon actif
- 3. Mise en oeuvre du charbon actif
- 4. Domaine d'application charbon actif

Introduction

Ces matériaux ont la propriété de fixer à leur surface et d'une façon réversible :

- des molécules
- des ions.

Il s'agit là du phénomène d'adsorption qu'il ne faut pas confondre avec celui de l'échange ionique, car contrairement à ce dernier, l'adsorbant ne libère pas d'espèces dans le milieu en échange de celles qu'il fixe à sa surface.

L'adsorption est un phénomène d'équilibre, régi par des lois particulières.

Lorsque la situation d'équilibre est atteinte, il s'établit un échange entre les molécules de la phase adsorbée et celles qui restent en solution.

L'idée est donc venue d'appliquer les phénomènes d'adsorption à l'élimination d'espèces indésirables présentes dans les eaux.

Un certain nombre de substances sont susceptibles de jouer le rôle d'adsorbant. Cependant, nous limiterons notre étude à l'application du charbon actif (CA) qui présente des propriétés tout à fait exceptionnelles dans ce domaine.

III.2.1. RETOUR SUR LES LOIS DE L'ADSORPTION

III.2.1.1. FACTEURS DE L'ADSORPTION

La capacité d'adsorption d'un solide est fonction de divers facteurs :

- nature du produit ;
- surface développée ou surface spécifique du matériau ;
- nature de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
- temps de contact entre le solide adsorbant et le milieu.

III.2.1.1.1. Nature du produit

L'adsorbant doit être insoluble et ne pas donner de réaction chimique au sens strict du terme avec la solution à son contact.

III.2.1.1.2. Surface développée ou surface spécifique du matériau

La surface spécifique apparaît comme le facteur déterminant de l'adsorption, et tous les adsorbants en possèdent une très importante.

Cette surface varie non seulement avec la nature du matériau mais également avec l'état physico-chimique du milieu, en particulier :

- le pH
- la nature des particules liées.

Certains argiles du type bentonite ont une surface spécifique qui va de 40 à 800 m²/g.

Les adsorbants industriels, quant à eux, peuvent développer des surfaces spécifiques de 600 à 1200 m²/g.

Les hydroxydes métalliques qui se forment durant la coagulation développent eux aussi de très grandes surfaces et ces dernières sont étroitement liées à la valeur du pH.

III.2.1.1.3. Nature de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant

Ces liaisons mettent en jeu des énergies plus ou moins importantes qui déterminent la capacité de l'adsorbant.

III.2.1.1.4. Temps de contact entre le solide adsorbant et le milieu

Il existe un temps de contact optimal pour atteindre une efficacité maximale.

III.2.1.2. NOTIONS D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les processus d'adsorption peuvent être décrits à l'aide d'isothermes d'adsorption.

Un isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre :

- la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant,
- la concentration en impuretés de la solution.

Pour obtenir une telle courbe, on effectue en laboratoire, les tests suivants à température constante : des quantités connues de l'adsorbant sont introduites dans des volumes d'eau à traiter. A l'issue d'un temps de contact donné, on mesure la concentration restante des impuretés dans la solution.

On peut ainsi déterminer la quantité d'impuretés, J , qui a été retenue par le CA.

$$J = (C_0 - C) B$$

Avec

- C_0 , concentration initiale de l'eau en impuretés ;
- C , concentration finale de l'eau en impuretés ;
- B , volume de la solution (en litres) ;
- J , masse d'impuretés adsorbées (mg).

Si on appelle m la masse d'adsorbant utilisée, l'isotherme représente la variation du rapport J/m en fonction de C .

Divers modèles d'isothermes ont été proposés. Ils portent les noms de :

- LANGMUIR,
- FREUNDLICH,
- B.E.T (BRUNAUER, EMMETT et TELLER).

La plus employée de ces isothermes, tout au moins pour le charbon actif est celle de FREUNDLICH que nous développerons quelque peu.

III.2.1.3. ISOTHERME DE FREUNDLICH

Cette isotherme présentée en 1926 repose sur l'équation empirique suivante : $\frac{J}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$

K et n étant des constantes qu'il convient d'évaluer pour chaque solution et chaque température.

On écrit en général cette relation sous la forme logarithmique, soit : $\log \frac{J}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C$

Cette fonction est celle d'une droite qui a

- pour ordonnée à l'origine K ;
- pour pente $\frac{1}{n}$.

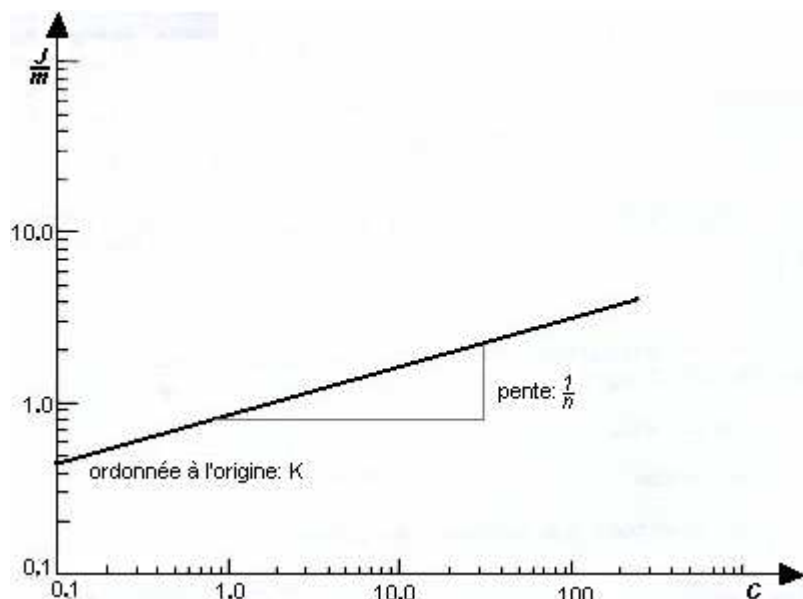


Fig. 85. Isotherme de FREUNDLICH.

K et n sont des constantes énergétiques liées au couple adsorbant/adsorbé pour une température donnée.

Cette modélisation de l'adsorption ne permet cependant pas de couvrir l'ensemble de l'isotherme et d'expliquer les mécanismes de fixation.

Il en va de même pour les autres modélisations, quelle que soit leur complexité.

III.2.2. GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

De tout temps, on a utilisé le charbon pour le traitement des eaux. Déjà, dans l'antiquité, on ôtait le mauvais goût de l'eau en la faisant passer sur des filtres primitifs constitués de charbon. Pendant très longtemps, ce principe a été utilisé à bord des navires pour éviter que l'eau stockée prenne un goût et une odeur de moisi.

Le charbon actif, tel que nous le connaissons aujourd'hui, date du début du siècle, mais il a subi une importante évolution, tant en ce qui concerne ses procédés d'obtention que ses caractéristiques et performances.

III.2.2.1. NATURE ET PREPARATION DU CHARBON ACTIF

Pour la préparation des charbons actifs courants, la matière de base est constituée par :

- l'anthracite,
- la tourbe,
- les charbons qui dérivent du pétrole,
- les os,
- le bois, la noix de coco.

Le produit brut est tout d'abord soumis à une calcination dans une atmosphère pauvre en oxygène : c'est la pyrolyse.

La pyrolyse s'effectue à environ 500°C et conduit au "charbon de bois".

Durant cette opération, deux types de transformations, chimiques et physiques, vont affecter le charbon actif.

III.2.2.1.1. Transformations chimiques

- la plus grande partie des composés hydrocarbonés est éliminée
- les matières volatiles le sont ainsi à 80%.

III.2.2.1.2. Transformation Physique

Les examens aux rayons X ont montré que la variété allotropique du carbone ainsi obtenue correspondait à celle du graphite.

A la suite de la pyrolyse, le charbon de bois subit une activation qui a pour but d'étendre considérablement sa surface spécifique.

Cette surface spécifique qui est de l'ordre de 10 m²/g après la pyrolyse passe à une valeur de 600 à 1500 m²/g !

L'activation est généralement pratiquée par voie physique. Elle consiste à soumettre le charbon de bois à l'action conjuguée du CO₂ et de la vapeur d'eau à environ 1000°C et ce durant plusieurs jours.

Après activation, la surface du charbon actif se trouve modifiée de deux façons :

- formation d'une multitude de pores;
- greffe de nombreux radicaux fonctionnels à la surface du CA.

III.2.2.1.3. Formation d'une multitude de pores

- micropores (diamètre < 100 Å⁰)
 - mésopores (100 < diamètre < 100 000 Å⁰)
 - macropores (diamètre > 100 000 Å⁰).
- 1 Å⁰ = 10⁻¹⁰ mètre.

III.2.2.1.4. Greffe de nombreux radicaux fonctionnels à la surface du CA

- carboxyliques
- phénols
- aldéhydes
- cétones.

Dans certains cas, on observe qu'il se produit deux phases d'adsorption :

- l'une concerne la saturation des macropores
- l'autre celle des micropores qui tapissent la surface interne des précédents.

Une certaine sélectivité de l'adsorption pourra donc se manifester selon la taille des molécules ou ions à adsorber, les plus gros étant retenus par les macropores seulement.

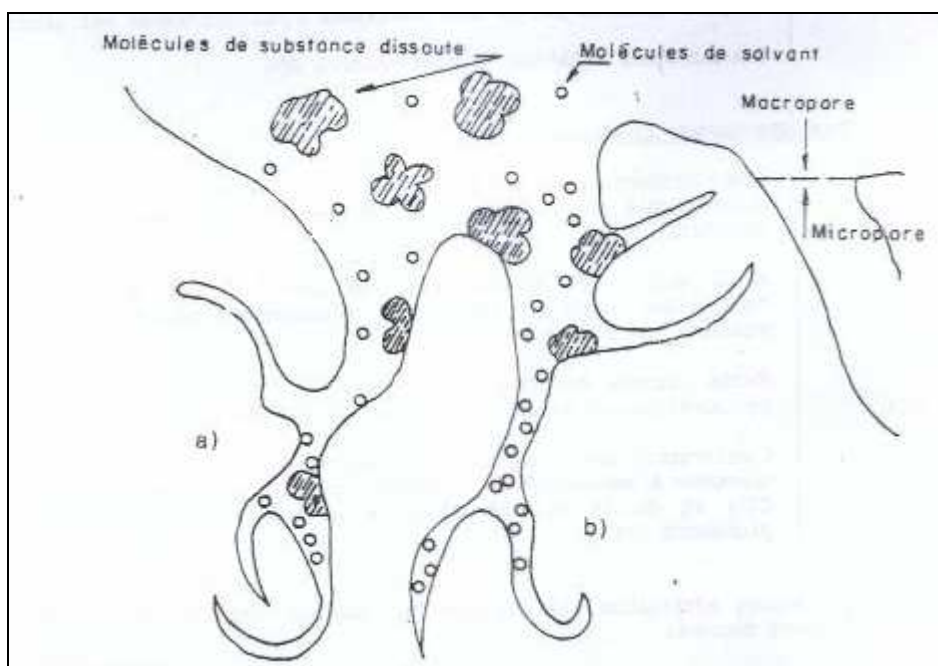


Fig. 86. Structure d'un adsorbant.

III.2.2.2. PROPRIETES DU CHARBON ACTIF

III.2.2.2.1. Vue d'ensemble

Le charbon actif présente des propriétés hors du commun dans le domaine de l'adsorption. C'est la raison pour laquelle il est utilisé pour éliminer les micropolluants ayant résisté aux traitements antérieurs, tels ceux donnés ci-après.

Micropolluants éliminés par le CA :

- les phénols et leurs dérivés
- les hydrocarbures
- les détergents
- les pesticides.

Signalons que les métaux lourds sont également bien éliminés. Ils constituent avec les composés organiques précédemment cités ce que l'on appelle les "micropolluants".

En ce qui concerne les matières organiques, l'efficacité de l'adsorption sur CA est d'autant plus forte que :

- la masse molaire des composés à éliminer est élevée ;
- leur polarité faible.

III.2.2.2.2. Mécanismes de l'adsorption sur charbon actif

Bien que ces mécanismes soient mal connus, on s'accorde à considérer que l'adsorption sur le charbon actif se manifeste de deux façons :

- une adsorption spécifique
- une adsorption non spécifique.

III.2.2.2.3. Adsorption spécifique

C'est elle qui intervient lorsqu'il y a capture des micropolluants par les fonctions présentes à la surface du charbon actif.

III.2.2.2.4. Adsorption non spécifique

Celle-ci se traduit par un simple piégeage des impuretés par les pores du charbon actif.

Ce dernier mode d'action est en général prédominant.

A cette adsorption, peut venir s'ajouter une action de biodégradation, suite à l'installation de colonies bactériennes à la surface du charbon actif.

Si ce phénomène peut paraître à priori intéressant et être utilisé dans le cadre d'une filtration lente, il présente également quelques risques car s'il n'est pas parfaitement maîtrisé, il peut en résulter des fermentations et des colmatages.

III.2.2.3. DIVERSES FORMES DU CHARBON ACTIF

Selon l'origine de la pollution à traiter, accidentelle ou permanente, le charbon actif peut être utilisé :

- soit en poudre, CAP
- soit en grains, CAG.

Les fabricants offrent aux utilisateurs une gamme très importante de CA dont le choix ne peut être arrêté qu'à la suite d'essais avec l'eau à traiter.

En effet, ces divers CA présentent des performances variables, compte tenu :

- de leur origine,
- des traitements d'activation subis,
- de leur densité,
- de leur surface spécifique, etc.

C'est ainsi que tel charbon donnant de bons résultats pour l'élimination d'un micropolluant donné, pourra s'avérer peu efficace vis à vis d'un autre.

Les caractéristiques physiques des CA peuvent être assez différentes d'un charbon à l'autre. A titre d'exemple, nous donnons ci-dessous les caractéristiques des CAG.

Tableau 6. Caractéristiques de Charbon Actif en Grains

Matière première:	<i>Tourbe, schistes bitumeux, anthracites, bois, noix de coco</i>	
Présentation:	<i>Concassé, filé</i>	
Granulométrie:	TE (mm).	<i>0.25 à 3</i>
	CU.	<i>1.4 à 2.2</i>
Friabilité:	750 coups.	<i>10 à 50%</i>
	1 000 coups.	<i>20 à 100%</i>
Densité apparente (tassée):	<i>0.20 à 0.55</i>	
Surface spécifique (m ² /g):	<i>500 à 1 300</i>	
Cendres (%):	<i>4 à 12</i>	

Le charbon actif en poudre, lui, se présente sous forme de particules dont les dimensions sont comprises entre 10 et $50 \cdot 10^{-3}$ mm.

III.2.3. MISE EN OEUVRE DU CHARBON ACTIF

Il convient de rappeler que chaque CA présente une certaine spécificité vis à vis des polluants et que les performances obtenues sont variables en fonction de la nature de l'eau à traiter.

Il en résulte que des tests de faisabilité sont nécessaires afin d'arrêter son choix quant au CA à utiliser pour une situation donnée.

Chaque produit est ainsi caractérisé par une capacité de rétention définie par le rapport J/m.

III.2.3.1. CHARBON ACTIF EN GRAIN

Le CAG est utilisé en support de filtration dans des installations à un ou deux étages traversés par l'eau à traiter.

Au fur et à mesure que l'eau parcourt le "filtre", elle est de moins en moins chargée en polluants et par conséquent l'adsorption est de plus en plus efficace.

Les filtres peuvent être ouverts ou sous pression. Leur technologie est tout à fait comparable à celle des filtres classiques ; il n'y a guère que la nature du garnissage qui soit différente.

III.2.3.1.1. Installation à un seul étage

Dans une installation à un seul étage, dite encore à lit simple, le CAG doit jouer un double rôle :

- filtrer
- adsorber.

Ceci risque de conduire à une "saturation" assez rapide du matériau. Aussi est-il préférable d'avoir recours à un système comprenant, en amont du filtre à CAG, un filtre à sable classique qui retiendra le gros de la pollution. Dans ces conditions, le filtre CAG complétera simplement le traitement.

III.2.3.1.2. Installation à deux étages

La hauteur des filtres du premier étage est comparable à celle d'un filtre à sable classique : soit 1 à 1,5 m. Le matériau utilisé a en général une TE de 0,87 mm et une densité de 0,46 .

La hauteur des filtres du second étage est plus importante que pour ceux du premier étage : 2 à 2,5 mètres. Le CAG utilisé possède une TE de 0,4 à 0,8 mm et sa densité est plus faible que dans le cas précédent.

Ces filtres sont montés en série, le courant y est de même sens.

La technologie des filtres à deux étages a évolué ces dernières années et l'on assiste actuellement à la mise en place de filtres exploités selon le principe du double flux, ascendant et descendant.

Le filtre ascendant est constitué de charbon actif en grains dont la granulométrie est relativement élevée et qui a pour rôle de retenir les éléments susceptibles de colmater le second filtre.

Le second étage est garni d'un charbon actif en grains de granulométrie plus faible, et il fonctionne selon le mode descendant.

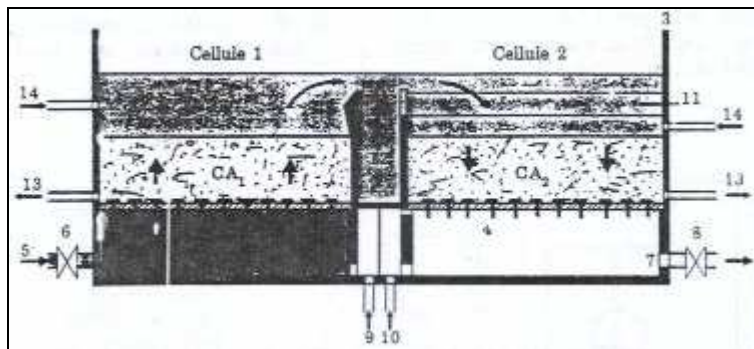


Fig. 87. Filtre CAG à double flux type MEDIAZUR.

III.2.3.1.3. Installation à lits mobiles

Dans ce type d'unité , le CAG circule à contre courant de l'eau à traiter.

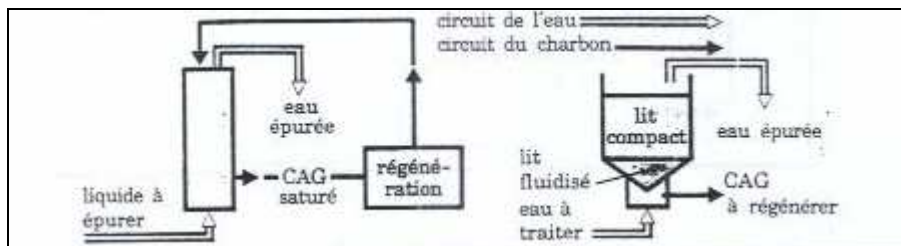


Fig. 88. Schéma d'un lit mobile.

III.2.3.2. CHARBON ACTIF EN POUDRE

Le CAP est utilisé en général en association avec les traitements de clarification.

Introduit en continu dans l'eau avec les divers réactifs de coagulation/floculation, il participe ainsi à la constitution du floc.

Le CAP est un produit dont la masse volumique varie beaucoup en fonction de divers critères physiques, fluidisation et tassement.

Son introduction dans le flux exige une mise en suspension préalable qui peut être effectuée à l'aide de l'unité ci-dessous laquelle combine les opérations de stockage, dosage, mise en solution et distribution.

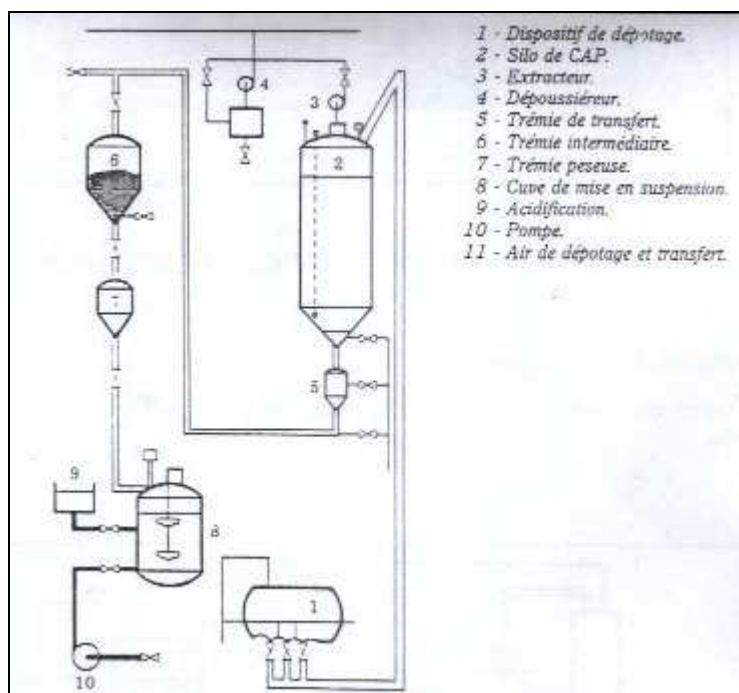


Fig. 89. Unité de stockage et de distribution du CAP.

III.2.3.3. REGENERATION DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif est un produit onéreux qu'il serait prohibitif de vouloir remplacer chaque fois qu'il est saturé. Aussi s'efforcera t'on de le régénérer.

Cette régénération n'est pas toujours possible. C'est notamment le cas lorsque le CAP se trouve mélangé à des boues d'hydroxydes. On travaille alors à "charbon perdu".

Trois méthodes sont utilisées pour régénérer le charbon actif.

III.2.3.3.1. Régénération à la vapeur

Cette méthode est utilisable lorsque le CA n'a fixé que des produits très volatils ou bien en décolmatage de la surface des grains.

C'est également un bon moyen de stérilisation du CA, lorsque cela s'impose.

III.2.3.3.2. Régénération thermique

On effectue une pyrolyse vers 800°C ; ce qui, tout en évitant d'enflammer le charbon, permet d'éliminer les matières organiques adsorbées.

Ce procédé, s'il est très utilisé et efficace, présente certains inconvénients :

- Lourds investissements pour les fours qui doivent posséder des systèmes de contrôle pour l'atmosphère et la température.
- Pertes d'environ 10% du produit lors de chaque régénération

III.2.3.3.3. Régénération chimique

Un procédé basé sur l'utilisation d'un solvant aux environs de 100°C et à pH élevé a été développé par la société DEGREMONT.

Pour un investissement de l'ordre de celui qu'implique la régénération thermique, on gagne sur les pertes de produits au cours de la régénération. En effet ces pertes sont de l'ordre de 1%.

Signalons que des recherches sont poursuivies à l'heure actuelle sur des procédés biologiques.

III.2.3.4. CHOIX DU CAG OU DU CAP

D'une façon générale, le CAP est d'un usage plus limité que celui du CAG.

Les raisons en sont les suivantes :

- d'une part le produit n'est pas régénérable, donc le traitement coûte cher, en dépit du fait qu'au départ le CAP soit meilleur marché que le CAG ;
- d'autre part les résultats obtenus sont en général inférieurs à ceux que donne le CAG.

Cependant, dès qu'il s'agit de combattre une pollution brutale et imprévisible, dans le cas d'un accident industriel par exemple, c'est un procédé très efficace.

On peut également l'utiliser pour combattre une pointe de pollution dans un effluent traité par du charbon actif en grains, afin de ne pas saturer celui-ci.

Le CAP est donc essentiellement utilisé dans le cas de traitements discontinus ou de faible importance alors que le CAG l'est dans tous les autres cas.

III.2.4. DOMAINE D'APPLICATION CHARBON ACTIF

L'adsorption sur CA est efficace vis à vis de nombreux micropolluants, qu'ils soient minéraux ou organiques.

En ce qui concerne les MO, nous avons signalé que cette efficacité est d'autant plus forte que la masse molaire des composés adsorbés est plus grande et leur polarité plus faible.

D'une façon générale, le CA permet l'élimination des polluants suivants :

• **Composés sapides**

Le traitement au CA permet d'obtenir de très bons résultats dans l'élimination des substances à l'origine des mauvais goûts de l'eau.

Le CA peut être utilisé en poudre, si la pollution est intermittente et si la dose de CAP à utiliser n'excède pas 15 à 20 g/m³, sinon il est souhaitable d'avoir recours au CAG sur lit filtrant.

L'association ozone/charbon actif connaît un succès grandissant et constitue le traitement de choix pour l'élimination de tous les composés sapides.

Une installation de ce type est donnée ci-dessous.

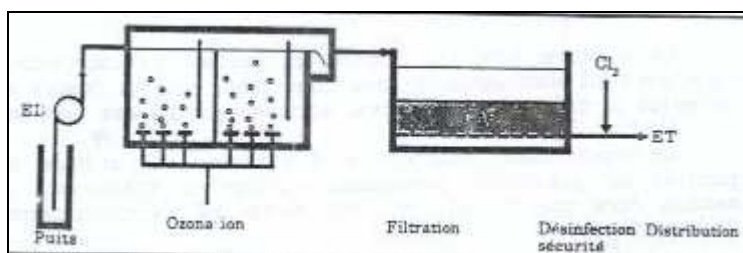


Fig. 90. Installation de TOURS, France.

On retrouve cette combinaison ozone/CA dans les unités d'élimination des matières organiques où elle constitue un traitement de choix.

Dans l'exemple ci-dessous, on fait appel le cas échéant à du CAP pour faire face à une pollution accidentelle qui viendrait s'ajouter à la pollution habituelle.

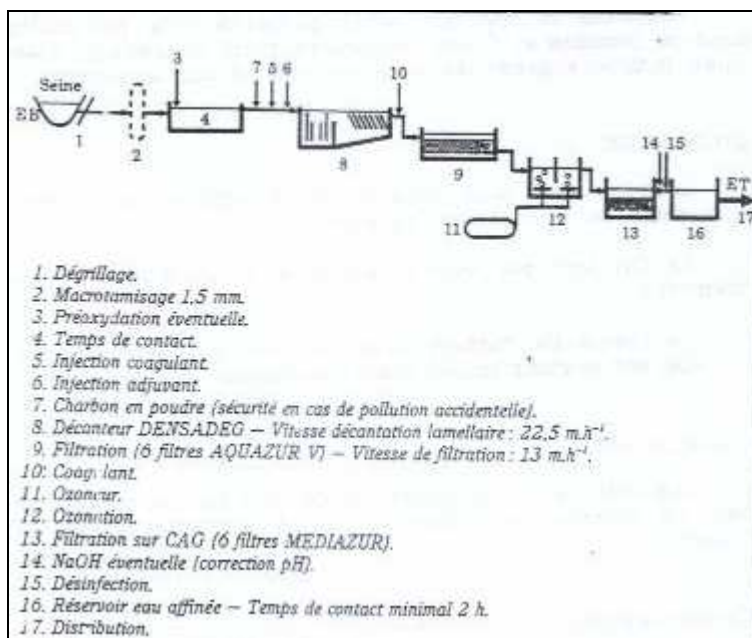


Fig. 91. Usine de MORSANG, France. OZONATION/CAP/CAG.

• **Phénols et dérivés**

Le charbon actif en poudre ne permet qu'une réduction partielle, mais souvent suffisante de ces composés. Si l'on désire une élimination complète, le recours au charbon actif en grains est nécessaire.

La combinaison charbon actif + Ozone est utilisée dans le cas de pointes de pollutions phénolées, lorsque le traitement à l'ozone seul semble être insuffisant ; ce qui évite de surdimensionner les unités d'ozonation.

- **Hydrocarbures**

Le charbon actif est le matériau le plus adapté à l'élimination des hydrocarbures à chaînes saturées dont les grosses molécules résistent en général à l'action des oxydants qui auraient pu être utilisés en amont.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont également bien retenus.

- **Pesticides**

Le charbon actif, qu'il soit en poudre ou en grains, voit dans l'élimination des pesticides l'une de ses utilisations les plus intéressantes.

Toutefois, le charbon actif présente une spécificité particulière dans ce domaine, et il est nécessaire, pour le traiteur d'eau, de faire un choix judicieux parmi les produits offerts sur le marché.

- **Déchloration**

Lorsque des taux importants de chlore sont appliqués, il est nécessaire de neutraliser l'excédent.

Le CA agit par voie catalytique et conduit le chlore à l'état de chlorures.

Le temps de contact avec le CAG est de quelques minutes. Ce procédé est surtout utilisé dans l'industrie des boissons..

- **Tensio-actifs**

Les détergents subissent un certain abattement au contact du CA, mais en général on utilise le CA à cet effet qu'en affinage après ozonation.

- **Métaux lourds**

La filtration sur CAG permet de ramener la concentration des métaux lourds à des valeurs convenables.

III.3. ELIMINATION DU FER ET DU MANGANESE

- **Objectif**

A l'issue de ce chapitre l'étudiant devra être capable :

- d'interpréter les diagrammes de POURBAIX
- de suggérer un traitement de déferrisation et/ou de démanganisation, compte tenu d'une situation particulière.

- **Mots-clé**

- Diagramme de POURBAIX
- Déferrisation physico-chimique
- Déferrisation biologique
- Démanganisation physico-chimique
- Démanganisation biologique.

III.3.1. INTRODUCTION

Le fer et le manganèse sont présents dans la plupart des sols sous forme de composés minéraux qui peuvent être solubles.

Le fer est l'un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre. Il constitue 4% de cette dernière. Aussi le trouve-t-on fréquemment dans les eaux naturelles et en concentration supérieure à celle du manganèse.

La solubilisation de ces deux métaux conduit à des eaux pouvant contenir jusqu'à :

- 10 mg/L de fer
- 2 mg/L de manganèse.

Si le fer et le manganèse ne constituent pas un danger pour le consommateur, bien au contraire d'ailleurs car ils interviennent dans le métabolisme des divers êtres vivants, il n'en est pas moins vrai que ces deux éléments sont à l'origine d'un certain nombre d'inconvénients domestiques :

- aspect de l'eau peu engageant pour les consommateurs, en raison de la couleur et de la turbidité ;
- goût "métallique" ;
- difficultés pour blanchir le linge ;
- apparition de taches sur les équipements sanitaires.

Les inconvénients ne se limitent pas aux quelques désagréments subis par la ménagère et le consommateur. En effet, certains processus de fabrication ne peuvent tolérer la présence de fer et de manganèse. C'est notamment le cas pour les industries suivantes : blanchisseries ; papeteries ; brasseries ; laiteries ; textiles ; etc.

La présence de fer et de manganèse dans l'eau conduit à la formation de dépôts qui peuvent obstruer les conduites.

D'autre part, certaines bactéries trouvent dans ces concrétions un terrain favorable à leur développement. Elles donnent alors des masses gélatineuses pouvant être entraînées par le flux et accroître ainsi la turbidité de l'eau.

Pour ces multiples raisons, les organismes internationaux recommandent une concentration maximum de :

- 0,3 mg/L en fer
- 0,1 mg/L en manganèse.

Élimination du fer et du manganèse

L'élimination du fer et/ou du manganèse peut être effectuée :

- Soit par des moyens physiques
- Soit par des moyens chimiques
- soit par des moyens biologiques.

Dans tous les cas, il peut être fait usage du diagramme de POURBAIX qui renseigne sur les conditions thermodynamiques pouvant permettre le passage du fer et/ou du manganèse dissous sous des formes précipitables, ceci en vue de leurs éliminations.

III.3.2. RETOUR SUR LA THERMODYNAMIQUE ELECTROCHIMIQUE

III.3.2.1. DEFINITIONS DE TERMES D'OXYDO-REDUCTION

III.3.2.1.1. Oxydation et Réduction

Une oxydation est une perte d'électrons, une augmentation du nombre d'oxydation.

Exemple : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

Une réduction est un gain d'électrons, une diminution du nombre d'oxydation.

Exemple : $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$.

Remarque : à la cathode, il y a toujours réduction.

III.3.2.1.2. Oxydant et Réducteur

Un oxydant est une molécule ou un ion susceptible de fixer ou de capter un ou plusieurs électrons. Exemples : MnO_4^- , O_2 .

Un réducteur est une molécule ou un ion qui cède un ou plusieurs électrons. Exemples : Fe, H_2 , Na.

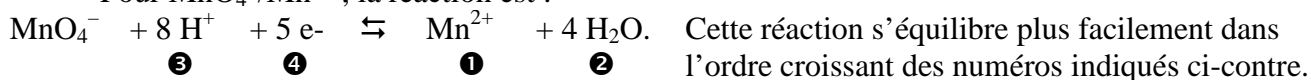
III.3.2.1.3. Couple rédox

A chaque oxydant, il correspond un réducteur et vice-versa. D'où la notion de couple rédox.

Par convention, on écrit Ox/Red. Exemples : Fe^{2+}/Fe ; $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$; Na^+/Na ; H^+/H_2 ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

La demi-réaction est : $\text{Ox} + n \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

Pour $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, la réaction est :



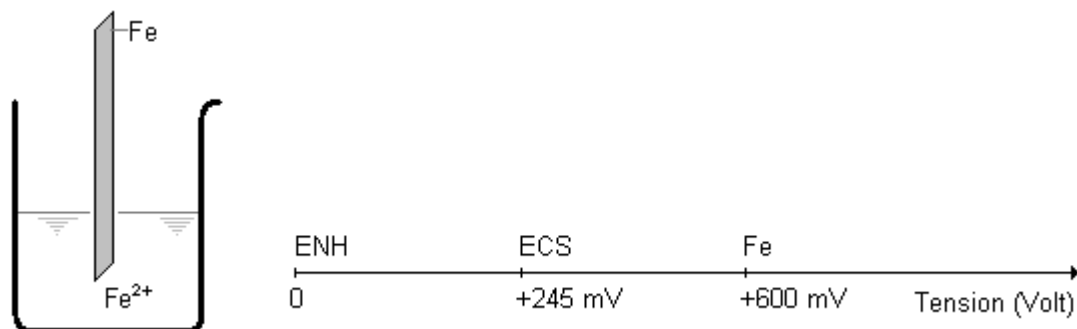
III.3.2.2. POTENTIEL ET FORMULE DE NERNST

III.3.2.2.1. Potentiel ou tension standard

Chaque couple rédox est caractérisé par une tension standard (ou potentiel standard) exprimée en Volt, notée en général, e° ou π° ou E° .

Ces tensions sont mesurées par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) dont la tension est par convention égale à 0 Volt.

NB : Pour des raisons pratiques, on utilise le plus souvent comme électrode de référence l'électrode au calomel Hg_2Cl_2 saturé (ECS) dont la tension est de +245 mV par rapport à l'ENH.



Pour le Fe, $E^\circ = +0,600 \text{ V \% ENH}$
 $= +0,355 \text{ V \% ECS}$

III.3.2.2.2. Formule de NERSN'T

Soit un couple redox Ox/Red.

Soit la $\frac{1}{2}$ équation $a \text{ Ox} + n e^- \rightleftharpoons b \text{ Red}$ caractérisée par E° , en Volt. E, la tension prise par la solution, est donnée par le formule de NERSN'T :

$$E = E^\circ + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{(Ox)^a}{(Red)^b}, \quad \text{avec } () = \text{activité}$$

= [], concentration de la solution diluée, en mol/L

= 1, pour solide ou solvant

= P_i , pression partielle en atm., pour un gaz i .

R = constante des gaz parfait, égal à 8,31 unités SI, dans les CNTP.

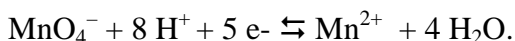
T = température absolue, en Kelvin.

n = nombre d'électrons mis en jeu.

F = constante de Faraday, égale 96 500 Coulombs/mol.

• Exemple 1, réaction acide-base

Pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $E^\circ = +1,51 \text{ V}$, à 298 K. Calculons le tension E, quand la solution contient 1 mol/L de MnO_4^- et 0,1 mol/L de Mn^{2+} .



$R = 8,31$ unités SI ; $T = 298 \text{ K}$; $n = 5 e^-$; $F = 96 500$ Coulombs/mol.

$$E = E^\circ + \frac{8,31 \times 298}{96500} \times \frac{1}{n} \times \log_{10} \frac{(Ox)^a}{(Red)^b}.$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \times \log_{10} \frac{(Ox)^a}{(Red)^b}.$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \times \log_{10} \frac{[\text{MnO}_4^-]^1 \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]^1}.$$

$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log_{10}(10) + \frac{0,06}{5} \times 8 \times \log_{10}[\text{H}^+]. \quad \text{Or } \log_{10}[\text{H}^+] = -\text{pH}.$$

Il vient donc : $E = -0,96(\text{pH}) + 1,522$. Soit une relation $E = f(\text{pH})$ du type $Y = a(X) + b$.

• **Exemple 2, réduction d'un métal**

Pour le couple Fe^{2+}/Fe , $E^\circ = +0,77$ V. Exprimons sa tension.

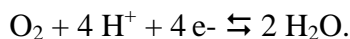
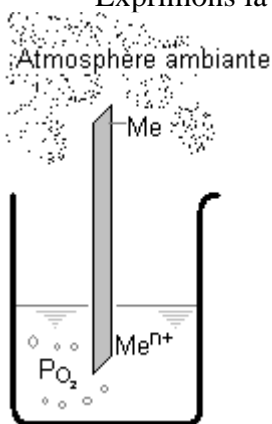
$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$ (solide). Par définition, $(Fe) = 1$ (puisque'il s'agit d'un solide dans une solution).

Il vient donc : $E = 0,77 + 0,03 \text{ Log } [Fe^{2+}]$.

On le voit, dans ce type de réactions, le potentiel ne dépend pas du pH.

• **Exemple 3, oxydation de l'eau**

Exprimons la tension du couple O_2/H_2O .



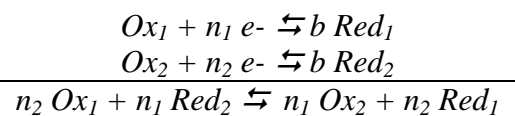
$$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \times \log (P_{O_2} \cdot [H^+]^4).$$

Donc $E = E^\circ + 0,015 \log P_{O_2} - 0,06 \text{ pH}$.

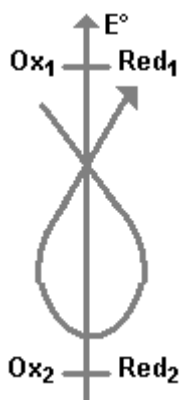
$P_{O_2} = 0,2$ atm car 20% de l'air ambiant est constitué d' O_2 . En général, on prend 1 atm, ce qui ne change pas grand'chose au résultat.

III.3.2.3. PILES ELECTRIQUES ET SENS DES REACTIONS

Lorsqu'on met un oxydant en contact avec un réducteur d'un autre couple, on a une réaction d'oxydo-réduction, c'est-à-dire un échange d'électrons.

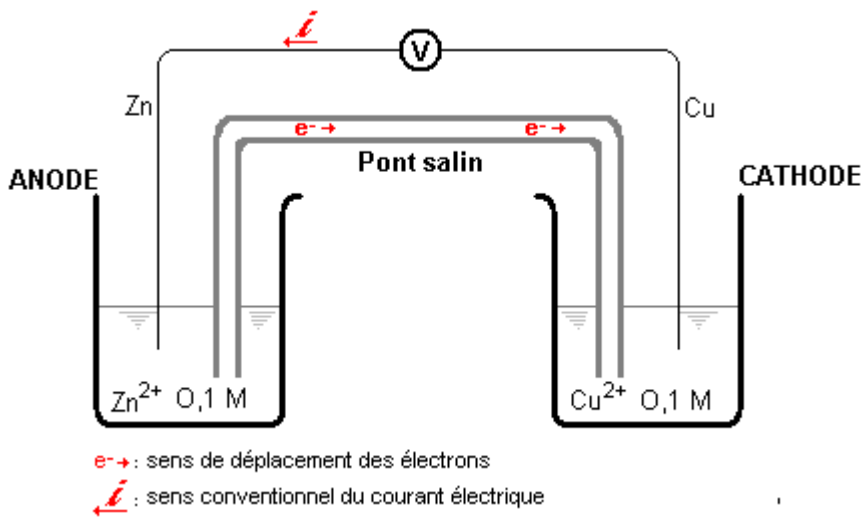


Il y a échange direct d'électrons.



On peut également effectuer l'échange d'électrons par l'intermédiaire d'un conducteur électrique : on parle de pile.

• **Exemple 1, pile de DANIELL**



$Zn^{2+}/Zn : E^{\circ} = -0,76 \text{ V.}$

$Cu^{2+}/Cu : E^{\circ} = +0,31 \text{ V.}$

Quelle est la ddp de cette pile ?

Quels sont les pôles + et - ?
Donnons le sens de la réaction.

Tirons-en une conclusion.

Solution : application de la loi de NERNST.

$Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Cu \text{ (solide)}. E_1 = 0,31 + 0,03 \text{ Log } [Cu^{2+}].$

$Zn^{2+} + 2 e^{-} \rightleftharpoons Zn \text{ (solide)}. E_2 = -0,76 + 0,03 \text{ Log } [Zn^{2+}].$

$ddp = E_1 - E_2 = (+0,31) - (-0,076) = +1,10 \text{ V.}$

Pôle (+) : cuivre, pôle (-) : zinc, après comparaison des E des demi-piles.

Sens réel de la réaction : $Cu^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow Cu$ et $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$.

Conclusion : le zinc est corrodé et le cuivre immunisé.

Intérêt :

- Anodes sacrificées. Des anodes vont se ronger à la place du métal à protéger (Fig. 92).

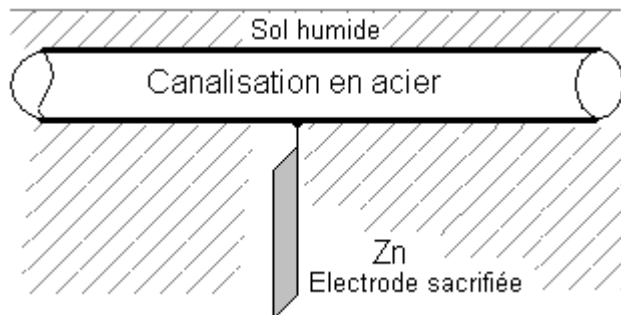


Fig. 92. Protection cathodique d'une canalisation d'eau.

- Générateur électrique, appelée aussi « courant imposé ». On branche le pôle (-) sur la canalisation à protéger et le pôle (+) sur une anode.
- Prévention de la corrosion : éviter l'utilisation de 2 métaux de tensions différentes en contact. Le métal qui se corrodé est celui dont la tension est la plus basse (anode) . Fig. 93.

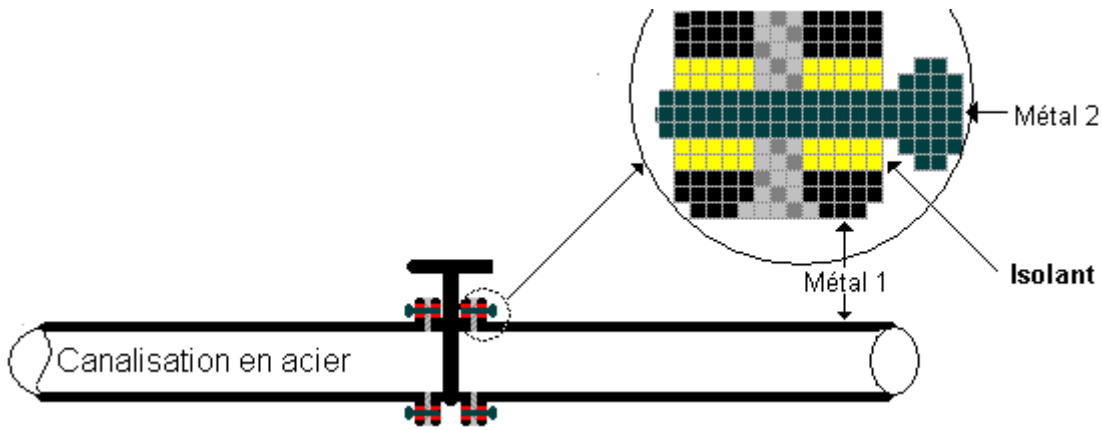
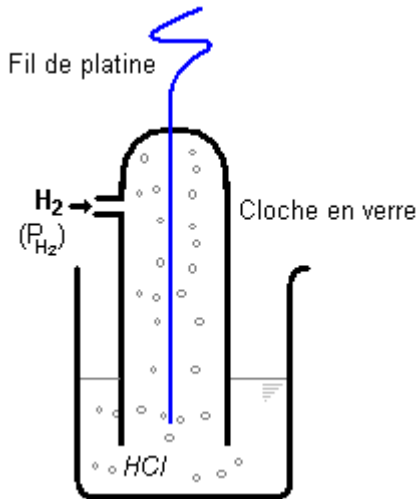


Fig. 93. Prévention de la corrosion galvanique à la jonction de deux morceaux de conduites d'eau.

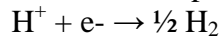
• Exemple 2, électrode à hydrogène (ENH)



Considérons une demi-pile formée par une électrode de platine, Pt, et par un gaz, H₂.

Le gaz barbotte dans une solution acide, au moment du contact avec du fil de platine.

Au niveau du platine, on a l'équilibre suivant :



La tension prise par le fil de Pt est donnée par :

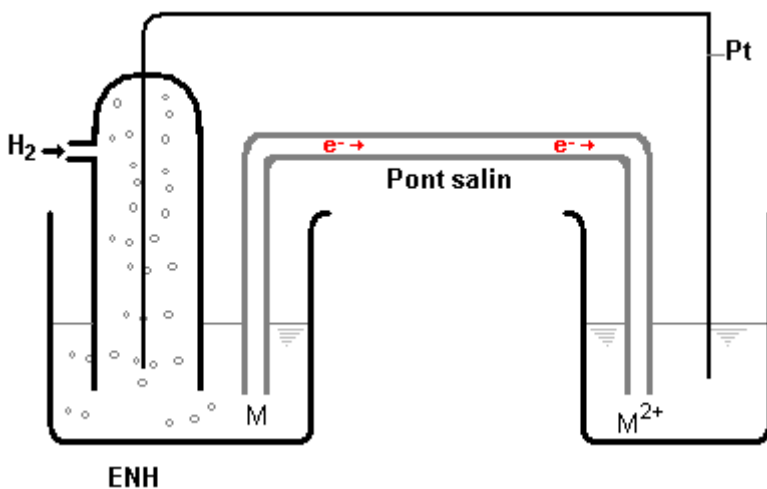
$$E = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \frac{[H^+]}{[P_{H_2}]}$$

Or E^o_{H⁺/H₂ est égale à 0 volt, à 298 K (par convention).}

$$\text{Il vient donc } E = \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \frac{[H^+]}{[P_{H_2}]}$$

Formons une pile en associant à l'électrode à hydrogène, un métal quelconque M.

Couple Mⁿ⁺/M : Mⁿ⁺ + n e⁻ ⇌ M. Par exemple, Cu²⁺/Cu.



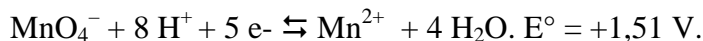
Le circuit étant fermé, pour savoir dans quel sens se passent les ½ réactions ou la réaction globale, calculons les tensions prises par les deux électrodes.

Nous sommes dans un cas particulier où on a ENH, donc E^o_{Pt} = 0.

Les couples ayant les tensions-standard les plus élevés sont les oxydants les plus forts.

III.3.2.5. INFLUENCE DU pH SUR LA TENSION D'UN SYSTEME

Soit le système rédox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



$$E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log_{10} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,096 \text{ pH}.$$

Si les activités de MnO_4^- et Mn^{2+} sont égales, alors $E = 1,51 - 0,096 \text{ pH}$: **tension d'isoactivité**.

III.3.2.5.1. Tracé de la droite de tension d'isoactivité

Tension d'isoactivité = f (pH). $E = 1,51 - 0,096 \text{ pH}$, on trace la droite :

$$\begin{cases} \text{pH} = 0; E = +1,51 \text{ V} \\ \text{pH} = 14; E = +1,66 \text{ V} \end{cases}$$

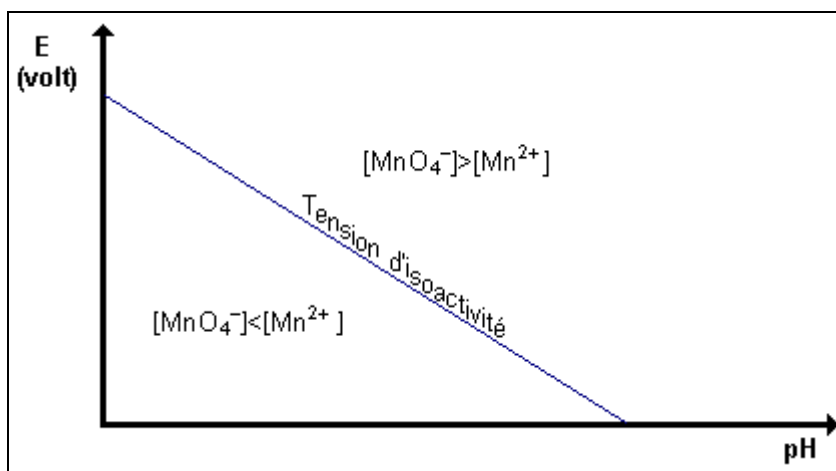


Fig. 94. Courbe de tension isoactivité.

La droite de tension d'isoactivité (Fig. 94) partage le plan en deux :

- un demi-plan supérieur, avec prédominance de Ox ;
- un demi-plan inférieur, avec prédominance de Red.

Dès qu'on s'éloigne de cette droite, l'espèce prédominante devient massivement prédominante.

III.3.2.5.2. Exemple

Soit le système $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $[\text{MnO}_4^-] + [\text{Mn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/L}$.

1°) Calculons la tension d'isoactivité à $\text{pH} = 1$.

2°) A $\text{pH} = 1$, à quelle tension a-t-on $[\text{MnO}_4^-] = 100 [\text{Mn}^{2+}]$?

Solution :

$$1^\circ) E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log_{10} \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} - 0,096 \text{ pH}.$$

Isoactivité $\Leftrightarrow [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$, donc, ici, $[\text{MnO}_4^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

$$E = 1,51 - 0,096 = +1,414 \text{ V}.$$

$$2^\circ) [\text{MnO}_4^-] = 100 [\text{Mn}^{2+}] \Rightarrow E = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log_{10} \frac{100}{1} - 0,096 = +1,438 \text{ V.}$$

Conclusion :

Pour un ΔE de 0,24 V que nous nous sommes éloignés de la courbe de tension d'isoactivité, il y a 100 fois plus de MnO_4^- que de Mn^{2+} !!!

III.3.2.6. DIAGRAMMES TENSION-PH

Le diagramme de POURBAIX se réalise dans un plan tension-pH (Fig. 95).

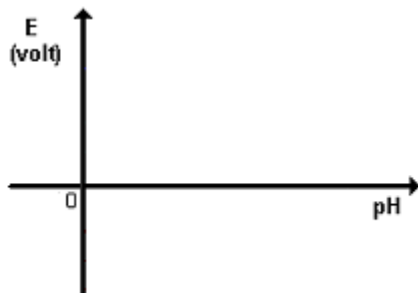


Fig. 95.

Pour un couple rédox donné, la tension $E = a(\text{pH}) + b$ matérialise la frontière entre la forme oxydée et la forme réduite, et le pH, entre les formes acide et base.

III.3.2.6.1. Remarques préliminaires

- **Choix des concentrations**

Soit une solution contenant des Fe^{2+} et des Fe^{3+} . La concentration molaire totale en fer est bien définie par $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}}$.

Si c'est le cas d'un mélange de Cr_2O_7^- et Cr^{3+} , l'on a : $C_{\text{Cr}} = 2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^-] + [\text{Cr}^{3+}]$.

Revenons au fer. Il y a isoactivité, si et seulement si $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_{\text{Fe}}}{2}$.

Dans le cas du dichromate, il y a isoactivité, ssi $2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^-] = [\text{Cr}^{3+}]$.

Donc $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{\text{Cr}}}{2}$ et $[\text{Cr}_2\text{O}_7^-] = \frac{C_{\text{Cr}}}{4}$.

- **Conventions**

En corrosion, on l'a dit, on choisit la concentration globale égale à 10^{-6} mol/L. Et pour simplifier, on choisit séparément chaque ion à la concentration de 10^{-6} mol/L.

• **Démarche pour le tracé du diagramme de POURBAIX**

- Faire l’inventaire des espèces chimiques du métal considéré, en mentionnant leurs potentiels chimiques standard, μ° , en calories par mole, ainsi que leur état, dissous ou solide;
- Regrouper ces espèces chimiques par nombre d’oxydation (NO). Les réactions acide-base se passent, en général, entre espèces ayant les mêmes les NO. Le pH de ces réactions délimitent les zones de prédominance des espèces.
- Construire de proche en proche, NO par NO, les droites $E = f(\text{pH})$: on élimine au fur et à mesure les espèces qui se dismutent.

• **Dismutation**

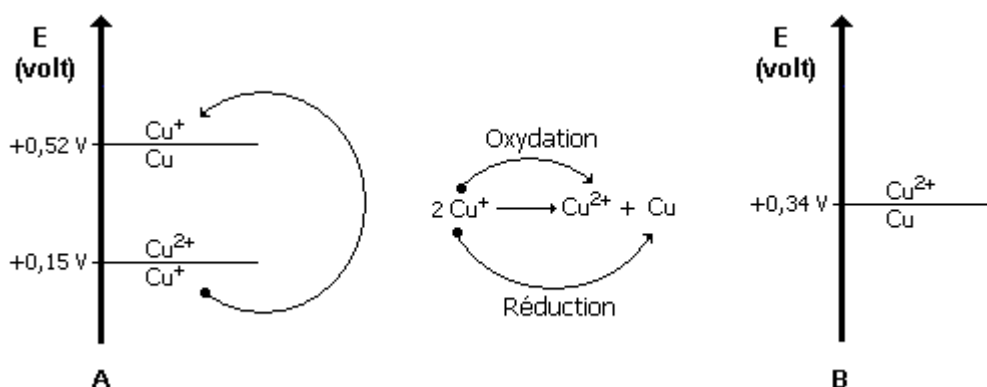


Fig. 96. Dismutation.

Sur la Fig. 96, on note en (A) que l’ion cuivreux, Cu^+ , s’oxyde en Cu qui s’oxyde en Cu^{2+} , qui s’oxyde à son tour en Cu^+ . On fait le bilan que le Cu^+ , instable, se stabilise sous les formes réduite et oxydée : Cu^{2+} et Cu : on parle de dismutation.

Les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu peuvent valablement être remplacés par Cu^{2+}/Cu (B).

III.3.2.6.2. Relations de base

Soit une réaction chimique quelconque, $\nu_1 \text{A}_1 + \nu_2 \text{A}_2 + \dots \rightleftharpoons \nu'_1 \text{A}'_1 + \nu'_2 \text{A}'_2 + \dots$

Sa constante d’équilibre K est telle que $\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{R.T}$,

avec ΔG° , enthalpie libre standard, = $\sum \nu_j' \mu_j^\circ - \sum \nu_i \mu_i^\circ$ (pour i réactif et j produit).

On trouve les valeurs des potentiels chimiques standard, μ° , à la température de 298 K, dans la bibliographie, HANDBOOK de chimie ou sites web.

Exemple de bibliographie : Handbook of Chemistry and Physics CRC, 80th edition, 1999-2000, CRC Press LLC - ✉ dlide@earth.net - www.lavoisier.fr .

Remarque : - Corps purs simples à l’état standard et à 298 K : $\mu^\circ = 0$.

Exemple : à 298 K, $\mu^\circ(\text{O}_2) = 0$, $\mu^\circ(\text{Fe}^{2+}) \neq 0$; $\mu^\circ(\text{FeO}) \neq 0$

- Cas du proton : $\mu^\circ(\text{H}^+) = 0$

• **pH des réactions acide-base possibles**

Pour une réaction du type a (Acide) + p (H₂O) \rightleftharpoons b (Base) + q (H⁺), la constante d'équilibre K est la suivante :

$$K = \frac{(Base)^b \times (H^+)^q}{(Acide)^a}$$

Et comme $\ln K = -\frac{\Delta G^0}{R.T}$, et que ΔG^0 (cal.mol⁻¹) = $\sum v_j \mu_j^0 - \sum v_i \mu_i^0$, il

vient : $\ln K = -\frac{b \cdot \mu^0(Base) - a \cdot \mu^0(Acide) - p \cdot \mu^0(H_2O)}{R.T}$.

Si on quitte l'échelle logarithmique népérienne pour une décimale ($\log_{10} = \frac{\ln K}{\ln 10}$) et que l'on remplace les paramètres R et T par leurs valeurs respectives de 1,98 cal.mol⁻¹.K⁻¹ et 298 K, la relation précédente devient : $\log K = -\frac{b \cdot \mu^0(Base) - a \cdot \mu^0(Acide) - p \cdot \mu^0(H_2O)}{1359}$.

Exemple

Soit le couple Cu²⁺/CuO₂²⁻. Déterminons les zones de prédominance de chacune de ces espèces de cuivre.

Solution

On relève de la bibliographie, les potentiels standard suivants :

Symbole	Potentiels standard μ^0 (cal.mol ⁻¹)	Désignation	Etat
Cu ²⁺	+ 15 530	Ion cuivrique	Dissous
CuO ₂ ²⁻	- 43 500	Ion cuprite	Dissous
H ₂ O	-56 690	Eau	Solvant

La réaction acide-base est la suivante : Cu²⁺ + 2 H₂O \rightleftharpoons CuO₂²⁻ + 4 H⁺.

$$\log K = \frac{+43500 + 15530 + 2 \times (-56690)}{1359} = -40,0 = \log \frac{[CuO_2^{2-}] \cdot [H^+]^4}{[Cu^{2+}]}$$

Puisque [Cu²⁺] = [CuO₂²⁻] = 10⁻⁶ M, il vient -40,0 = 4 log [H⁺]. Soit -4 pH = -40,0 \Rightarrow pH = 10,0.

On a la séparation des espèces de cuivre sur l'échelle de pH, à pH 10 (Fig. 97).

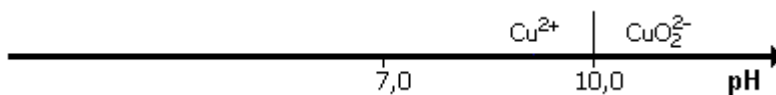


Fig. 97.

Remarque : Dans les relations ci-dessus et celles à venir, sauf précision expresse, les formes d'énergies absorbées ou potentielles sont exprimées en calories (ou en calories/mole).

• **Potentiel standard des réactions d'oxydo-réduction**

Soit la réaction du type a Ox + n e⁻ \rightleftharpoons b Red.

La tension standard E⁰ du couple Ox/Red est donnée par :

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n.F}$$

, en unités du Système International.

Si μ^0 en calories, $E^0 = -\frac{b \cdot \mu^0(Red) - a \cdot \mu^0(Ox)}{n} \times \frac{4,18}{96\,500}$.

III.3.2.6.3. Construction d'un diagramme tension-pH, exemple du fer

On se propose d'étudier le diagramme tension-pH du fer dans l'eau.

- **Inventaire des espèces chimiques en présence**

On relève de la bibliographie, les données suivantes :

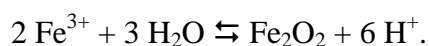
Symbole	Dénomination	Etat	μ° (cal/mol)	Nombre d'oxydation
Fe	Fer	Solide	0	0
FeO	Oxyde ferreux (magnétite)	Solide	-58 880	+2
Fe ₃ O ₄	Oxyde magnétique (hématite)	Solide	-242 400	+2,67
Fe ₂ O ₃	Oxyde ferrique	Solide	-177 180	+3
Fe ²⁺	Ion ferreux	Dissous	-20 330	+2
HFeO ₂ ⁻	Ion bihypoferrique	Dissous	-90 627	+2
Fe ³⁺	Ion ferrique	Dissous	-2 530	+3
H ⁺	Proton	Solvant	0	
H ₂ O	Eau	Solvant	-56 690	
OH ⁻	Ion hydroxyde	Solvant	-37 600	

- **Réactions acide/base possibles**

On détermine pour chaque degré d'oxydation (+3 ; +2.67 ; +2 ; 0), du plus fort au plus faible, les réactions acide-base possibles.

- **Nombre d'oxydation +3**

Un seul couple, à savoir Fe³⁺/Fe₂O₃ est concerné par la réaction acide/base de nombre d'oxydation +3. Cette réaction est la suivante :



$$\log K = \frac{+177180 - 2(-2530) - 3(-56690)}{1359} = +1,45 = \log_{10} \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^2}, \text{ l'activité du solide Fe}_2\text{O}_3 \text{ étant}$$

égale à 1, on n'en a pas tenu compte dans l'expression de K relative aux activités.

Et puisque $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ M}$, par convention, il vient :

$$+1,45 = 6 \log [\text{H}^+] - 2 \log [10^{-6}]. \text{ Soit } -6 \text{ pH} = -12 + 1,45 \Rightarrow \text{pH} = 1,76 .$$

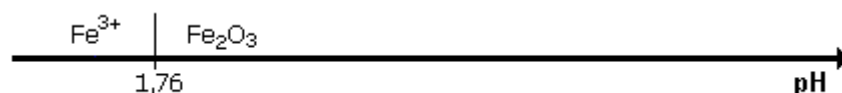


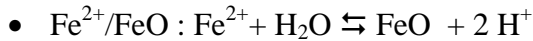
Fig. 98.

- **Nombre d'oxydation +2.67**

Seulement 1 espèce, Fe₃O₄, existe ; il ne saurait y avoir de réaction au NO = +2,67.

– Nombre d’oxydation +2

Les couples possibles sont : Fe^{2+}/FeO , $Fe^{2+}/HFeO_2^-$ et $HFeO_2^-/FeO$.

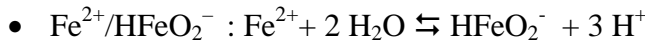


$$\text{Log } K = \frac{-58880 - (-56690) - (-20300)}{1359} = + 13,33$$

On fait intervenir le pH de la réaction : $\log K = \log_{10} \frac{[H^+]^2}{[Fe^{2+}]}$, puisque l’activité de FeO égale à 1 (solide).

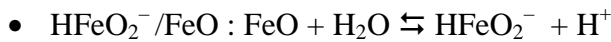
Soit $-2 \text{ pH} - \text{Log } [Fe^{2+}] = +13,33$.

Comme $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ M, par convention, il vient : **pH = 9,67** .



$$\log K = \frac{-90627 - 2(-56690) - 1(-20300)}{1359} = + 31,68 = \log_{10} \frac{[H^+]^3 [HFeO_2^-]}{[Fe^{2+}]}$$

Comme $[Fe^{2+}] = [HFeO_2^-] = 10^{-6}$ M, par convention, il vient : **pH = 10,56** .



$$\log K = \frac{-90627 - 1(-56690) - 1(-58880)}{1359} = - 18,35 = \text{Log}_{10}([H^+][HFeO_2^-])$$

Soit $-\text{pH} = - 18,35 + 6 \Rightarrow$ **pH = 12,35** .

Récapitulons : pour NO = + 2, on a les répartitions des espèces suivantes :

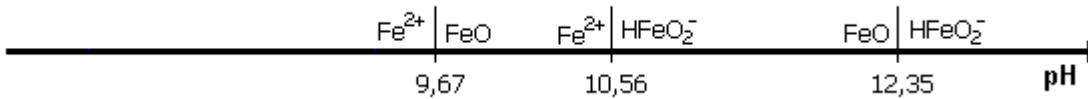


Fig. 99.

In fine, après élimination des espèces Fe^{2+} et $HFeO_2^-$ par dismutation dans l’intervalle de pH [9,67 ; 12,35] , on obtient :

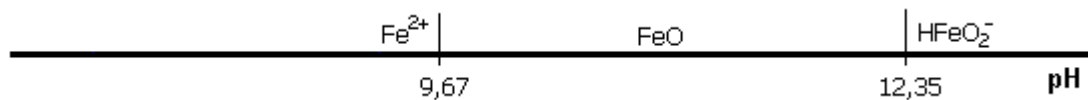


Fig. 100.

– Nombre d’oxydation 0

Seule l’espèce Fe existe ; il ne saurait y avoir de réaction au nombre d’oxydation 0.

On résume les calculs précédents sous-forme de tableau donnant, pour chaque nombre d'oxydation, les domaines de prédominance de chaque espèce. Pour ce faire, on choisit arbitrairement les bornes de pH [-2 ; 16] dont on est sûr qu'elles couvrent les domaines d'existence des espèces étudiées.

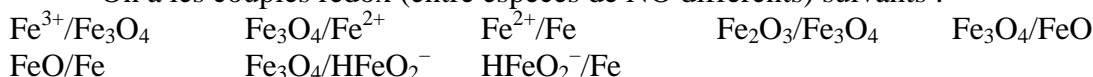
Tableau 7. Domaines de prédominance des espèces en fonction du pH.

	-2	1,76	9,67	12,35	16	
+3	Fe ³⁺	Fe ₂ O ₃				pH
+2,67			Fe ₃ O ₄			
+2		Fe ²⁺	FeO	HFeO ₂ ⁻		
0		Fe				
	↓ NO					

• **Construction de proche en proche des droites tension-pH**

On calcule les tensions rédox en fonction du pH des systèmes faisant intervenir les nombres d'oxydation intermédiaires, pour 10⁻⁶ mol/L et dans tous les domaines de pH mis en évidence lors des réactions acide-base.

On a les couples rédox (entre espèces de NO différents) suivants :



Calculons leurs équations $E = f(\text{pH})$

N°	Couple redox	Equation de droite
①	Fe ³⁺ /Fe ₃ O ₄	$3 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+$ $E^\circ = - \frac{-242400 + 4 \times 56690 + 3 \times 2530}{1} \times \frac{4,18}{96500} = +0,35 \text{ V.}$ $E = +0,35 + 0,06 \text{ Log} \frac{[\text{Fe}^{3+}]^3}{[\text{H}^+]^8} \Rightarrow E = -0,73 + 0,48 \text{ pH}$
②	Fe ₃ O ₄ /Fe ²⁺	$3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 2 e^- \Rightarrow E = 1,52 - 0,24 \text{ pH}$
③	Fe ²⁺ /Fe	$E = -0,62 \text{ V}$
④	Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	$E = 0,22 - 0,06 \text{ pH}$
⑤	Fe ₃ O ₄ /FeO	$E = -0,197 - 0,06 \text{ pH}$
⑥	FeO/Fe	$E = -0,047 - 0,06 \text{ pH}$
⑦	Fe ₃ O ₄ /HFeO ₂ ⁻	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons 3 \text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ \Rightarrow E = -1,28 + 0,03 \text{ pH}$
⑧	HFeO ₂ ⁻ /Fe	$E = +0,31 - 0,09 \text{ pH}$

Reprenons le tableau où sont consignés les pH donnant pour chaque NO les domaines de prédominance des espèces et considérons successivement les zones de pH [-2 ; 1,76], [1,76 ; 9,67], [9,67 ; 12,35] et [12,35 ; 16].

– Zone $-2 \leq \text{pH} \leq +1,76$

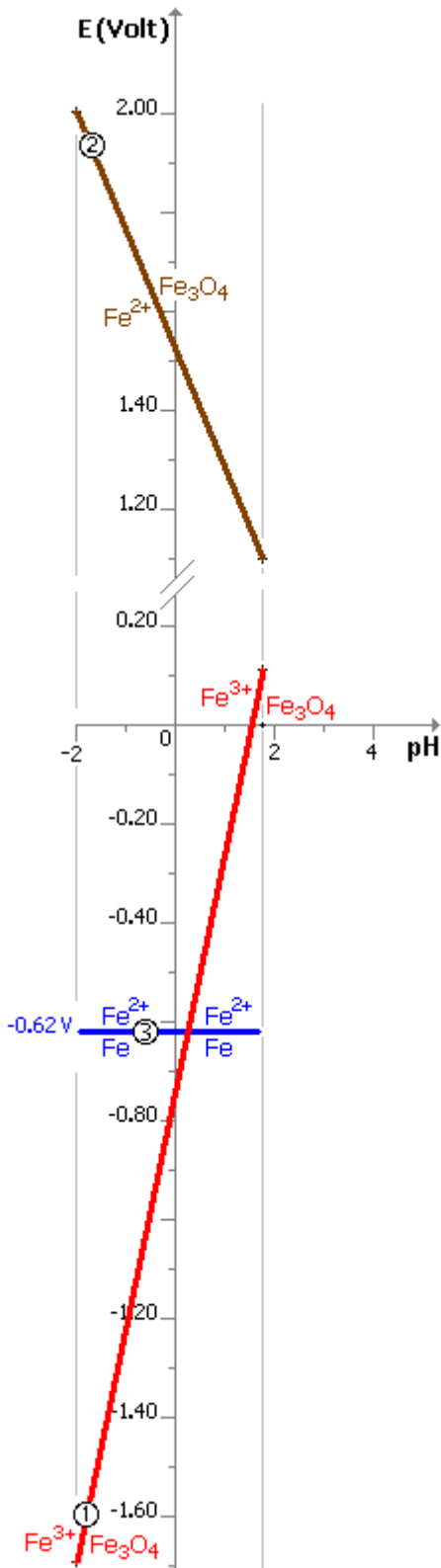
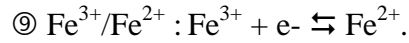


Fig. 101.

$\Rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ appartenant à 2 domaines disjoints est instable : il se dismute pour donner Fe^{3+} et Fe^{2+} . On élimine donc Fe_3O_4 pour considérer un nouveau couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Les droites ① et ② sont remplacées par une nouvelle, la ③.



$$E = E^0 + \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot E^0 = +0,77 \text{ V} \Rightarrow E = +0,77 \text{ V},$$

indépendante du pH.

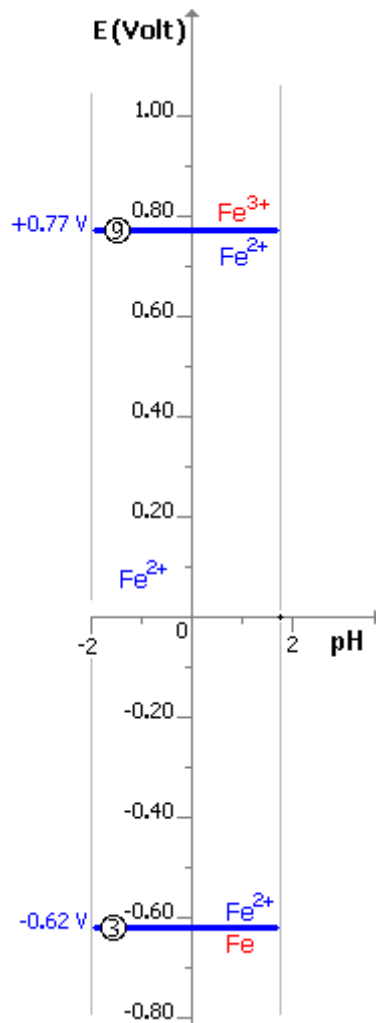


Fig. 102.

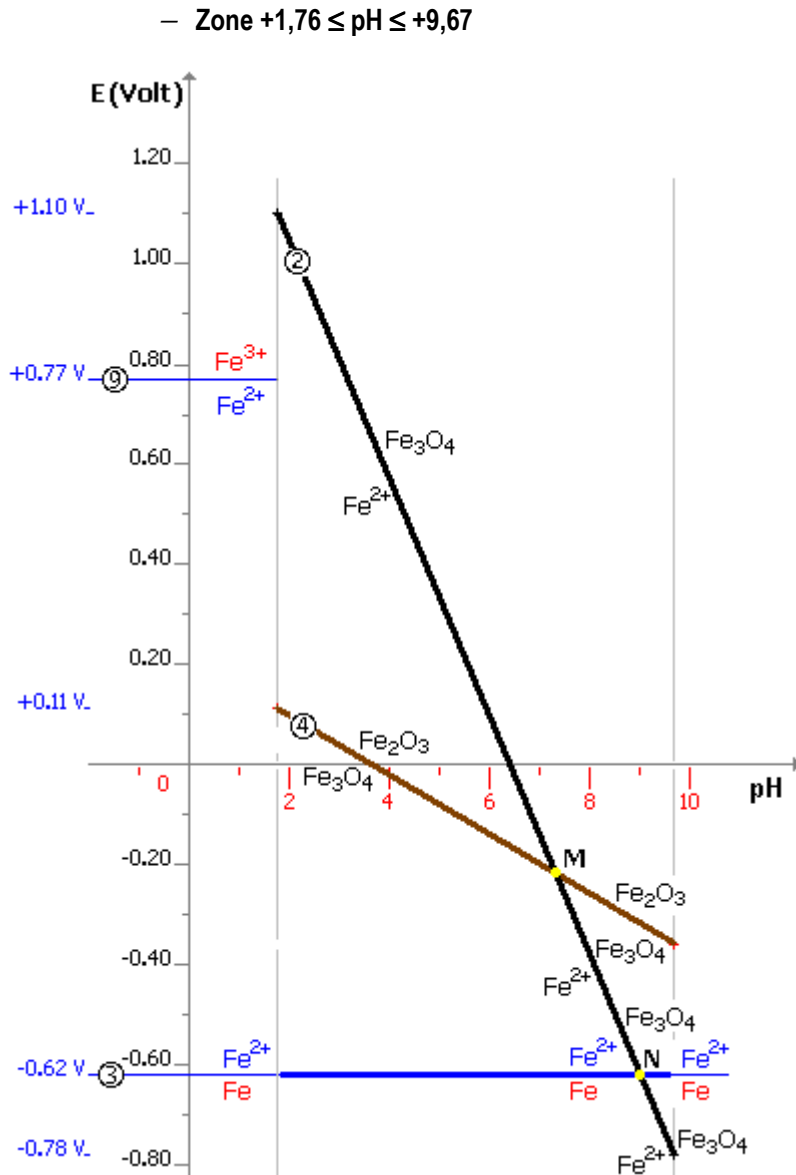


Fig. 103.

Jusqu'au point M (dont on calculera les coordonnées), Fe_3O_4 est instable et se dismute en Fe^{2+} et Fe_2O_3 . Donc jusqu'au point M, on considère, à la place des couples ② et ④, le couple ⑩ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$.

Coordonnées du point M ? On égale les équations ② et ④.

$$\Rightarrow 1,52 - 0,24 \text{ pH} = 0,22 - 0,06 \text{ pH} \Rightarrow \text{M } (7,22 ; \text{E} = -0,21 \text{ V}).$$

On réduit donc le domaine de pH à l'intervalle $+1,76 \leq \text{pH} \leq +7,22$.

$$\textcircled{10} \text{ Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+} : \text{E} = 1,09 - 0,18 \text{ pH}.$$

Intervalle $+1,76 \leq \text{pH} \leq +7,22$.

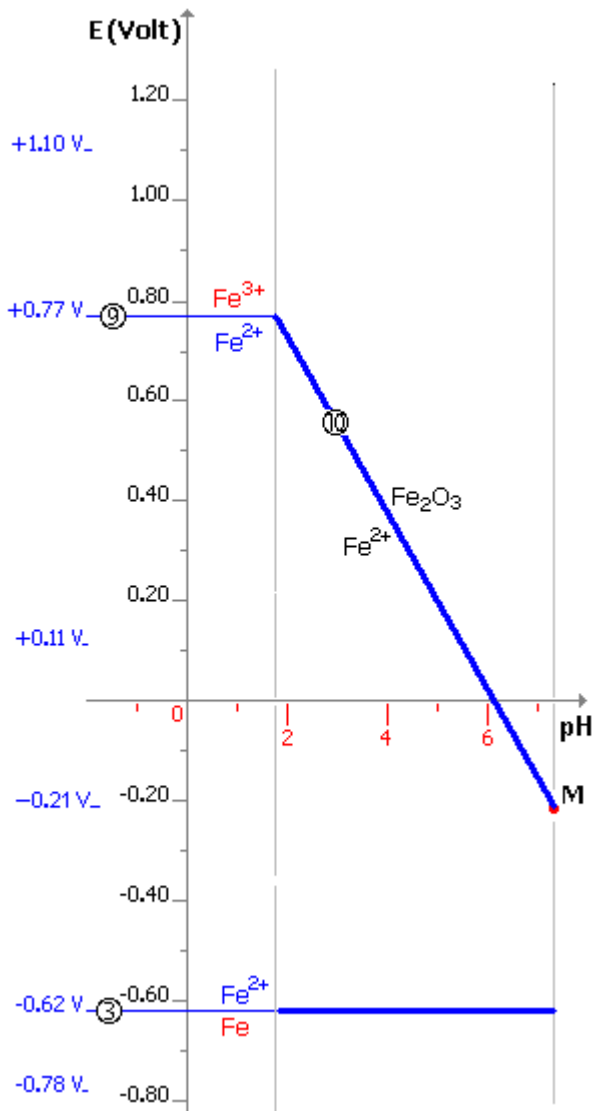


Fig. 104.

Intervalle $+7,22 \leq \text{pH} \leq +9,67$.

Fe²⁺ est stable jusqu'au pont N (dont on calculera les coordonnées).

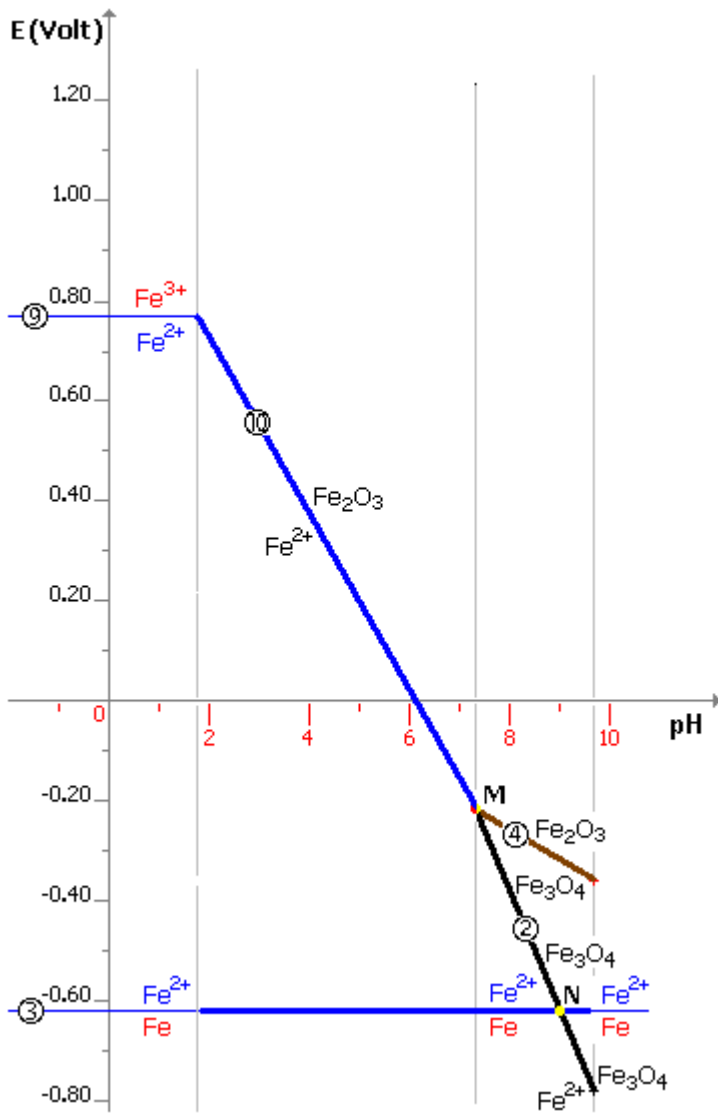
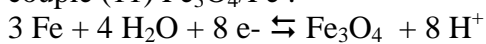


Fig. 105.

Coordonnées du point N ? On égale les équations ② et ③.

$$\Rightarrow 1,52 - 0,24 \text{ pH} = -0,62 \Rightarrow \text{N (pH} = 8,92 ; \text{E} = -0,62 \text{ V)}.$$

Pour tout $\text{pH} > \text{pH}$ du point N, Fe^{2+} devient instable. On remplace les couples ② et ③ par le couple (11) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$:



$$E^\circ = - \frac{-242400 + 4 \times 56690}{8} \times \frac{4,18}{96\,500} = +0,085 \text{ V}.$$

$$E = +0,08 + \frac{0,06}{8} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^8} \Rightarrow (11) \text{ E} = -0,085 - 0,06 \text{ pH}$$

Dans l'intervalle $+8,92 \leq \text{pH} \leq +9,67$, on obtient donc :

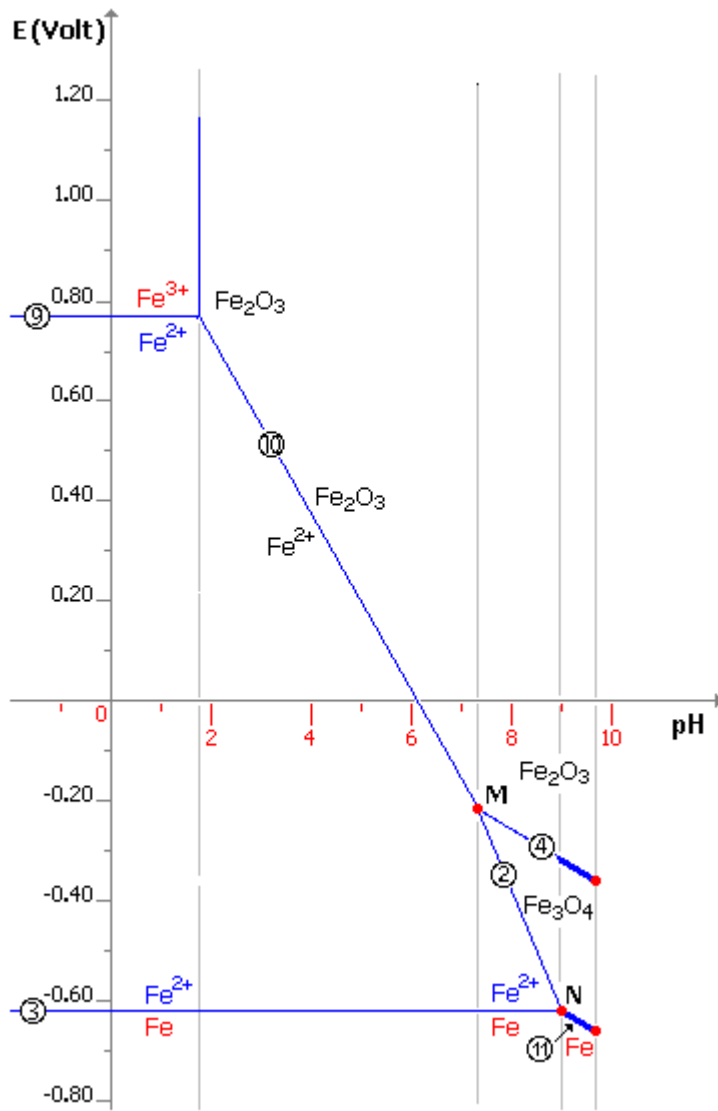


Fig. 106.

– Zone $+9,67 \leq \text{pH} \leq +12,35$

On observe les couples :

- ⑤ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$: $E = -0,197 - 0,06 \text{ pH}$
- ⑥ FeO/Fe : $E = -0,047 - 0,06 \text{ pH}$
- ④ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$: $E = 0,22 - 0,06 \text{ pH}$

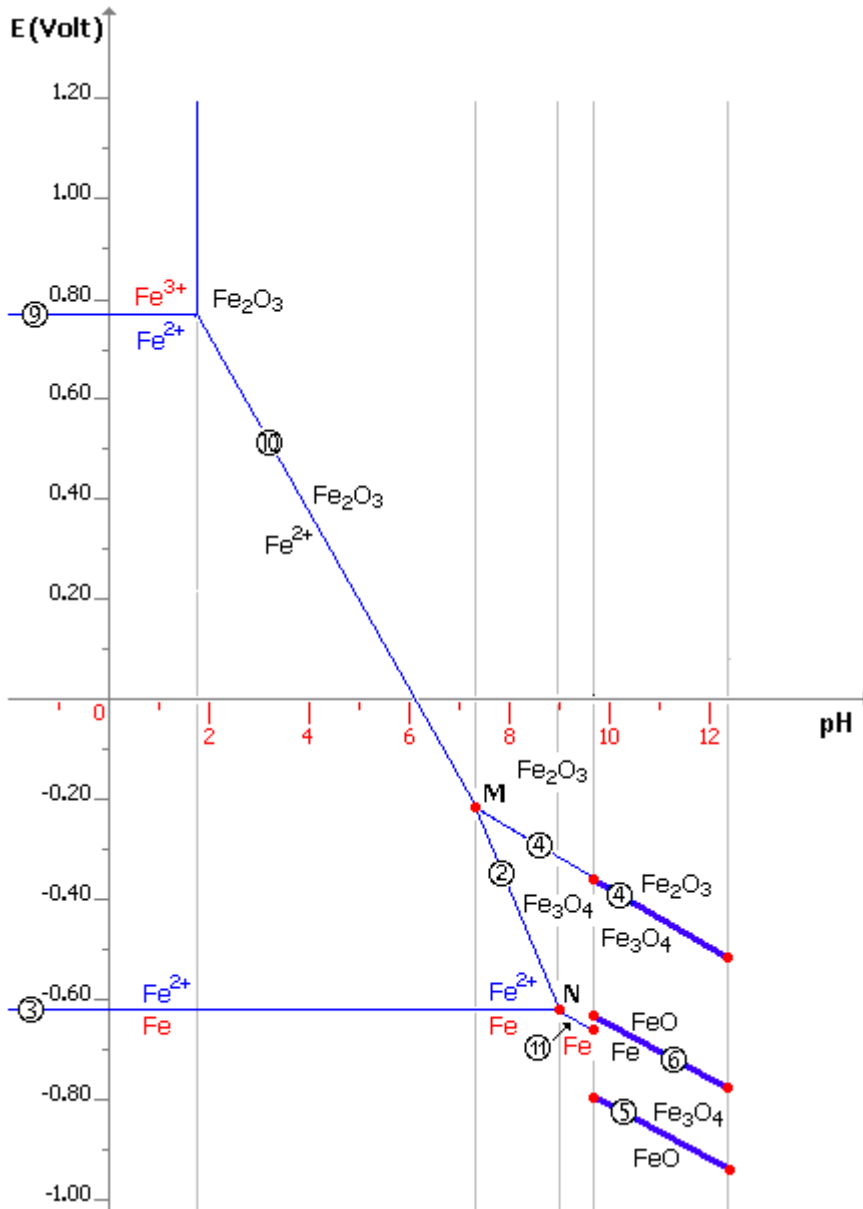


Fig. 107.

Dans cette zone de pH de 9.67 à 12.35, FeO est instable : on remplace les couples ⑤ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ et ⑥ FeO/Fe par le couple (11) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$: $E = -0,06 \text{ pH} - 0,085$.

Ce qui donne la construction de la Fig. 108.

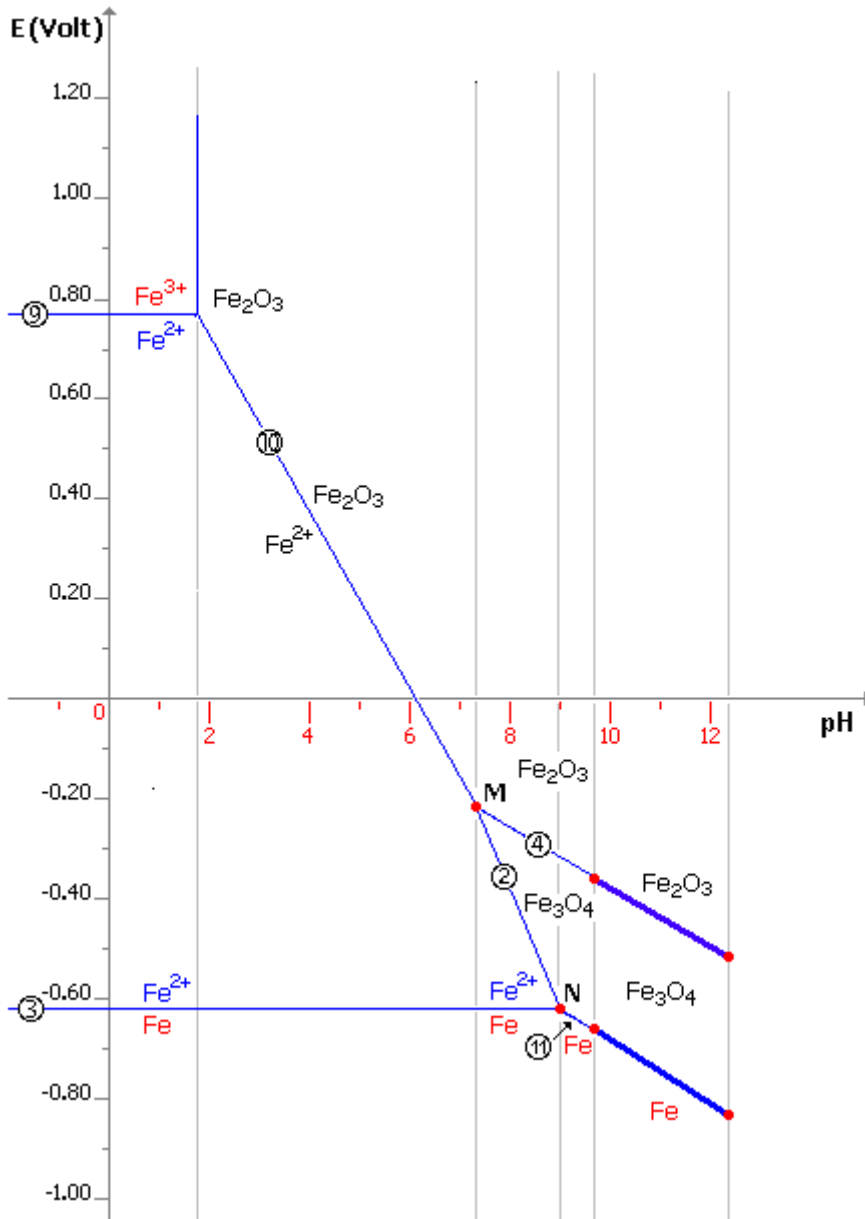


Fig. 108.

– Zone $+12,35 \leq \text{pH} \leq +16$

Dans cette zone, on observe les couples :

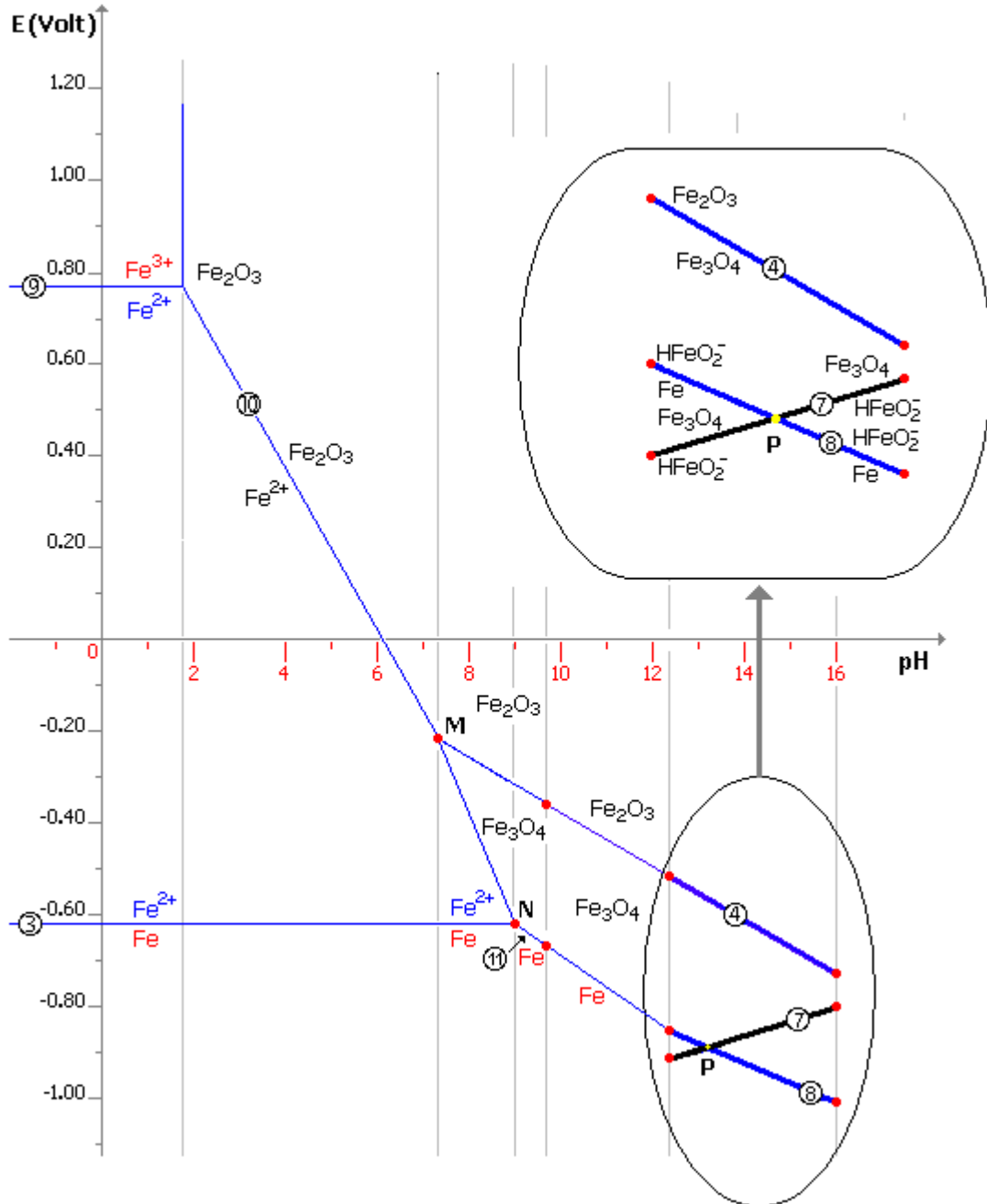


Fig. 109.

Jusqu'au point P (Fig. 109), HFeO_2^- est instable, après il ne l'est pas. Donc dans la portion avant le point P, il faut remplacer les couples ⑦ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HFeO}_2^-$ et ⑧ $\text{HFeO}_2^-/\text{Fe}$ par le couple (11) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$ ($E = -0,085 - 0,06 \text{ pH}$).

Coordonnées du point P ? On égale les équations ⑦ et ⑧.

$$-1,28 + 0,03 \text{ pH} = +0,31 - 0,09 \text{ pH} \Rightarrow \text{P} \{ \text{pH} = 13,25 ; E = -0,88 \text{ V} \}$$

Ce qui donne :

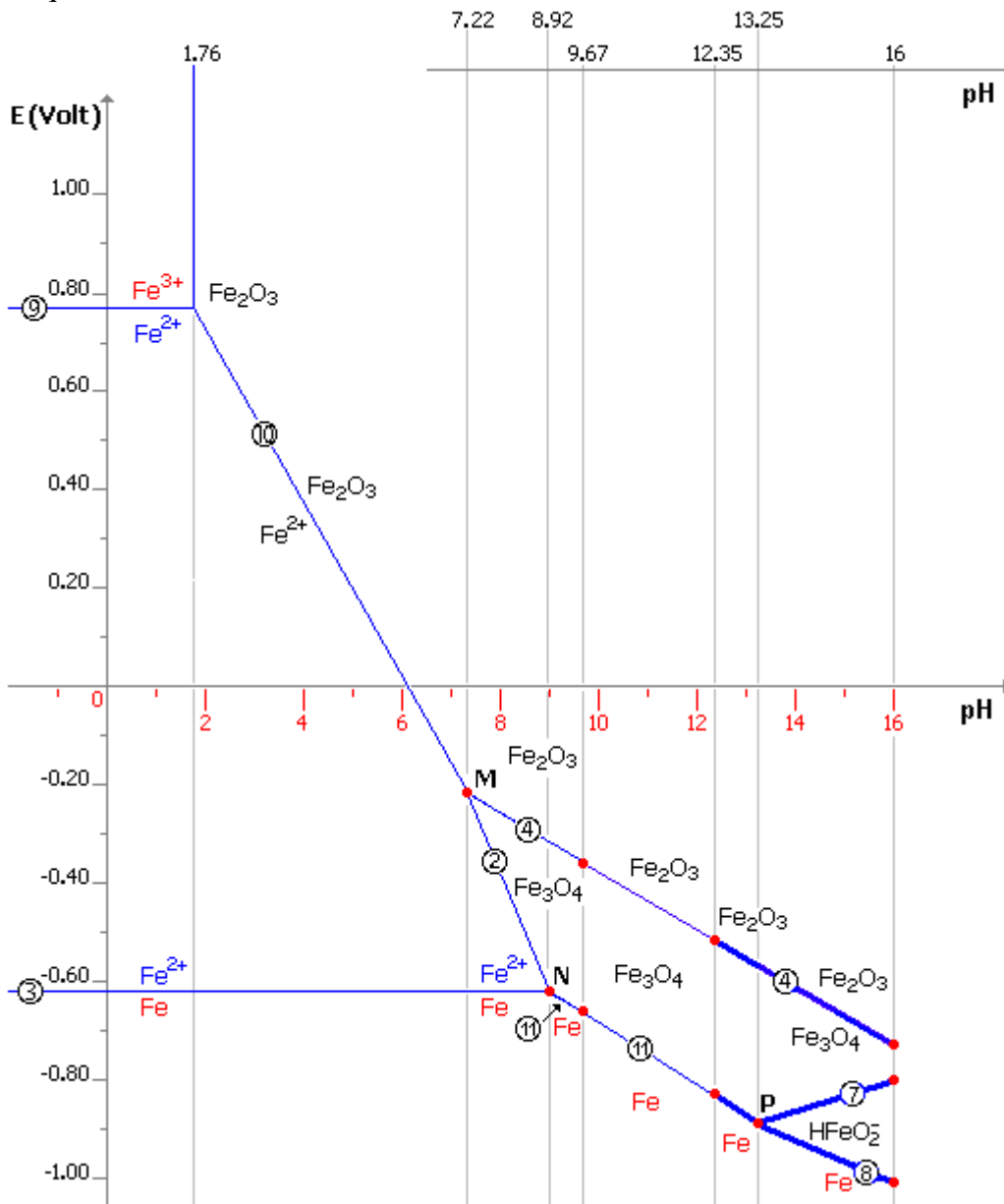


Fig. 110.

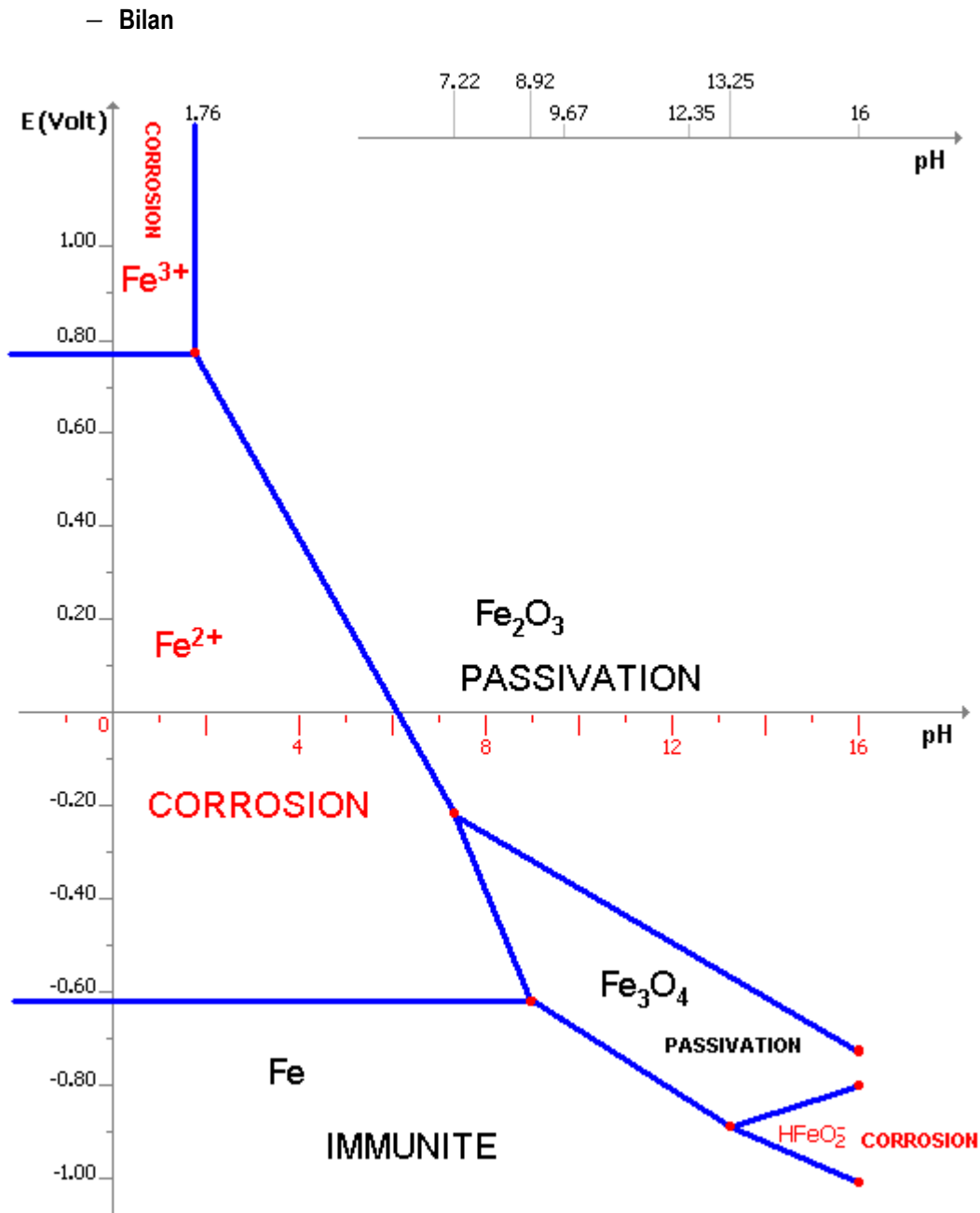


Fig. 111.

– Interprétation

On peut grouper les différents domaines en 3 catégories (Fig. 111) :

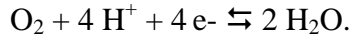
- Domaine inférieur. Le fer, en présence de ses composés, ne se dissout pas². C'est la zone d'immunité, de protection cathodique du métal.
- Domaines où l'on trouve les composés solubles du métal : c'est la (les) zone(s) de corrosion.
- Domaines où se forment les composés solides qui, en se déposant sur le métal, peuvent empêcher ou ralentir fortement la corrosion de celui-ci : ce sont les domaines de passivation.

² A condition qu'il n'y ait pas d'autres ions qui attaquent le fer. Exemple : *Cl* (eau de mer).

La notion de passivation est purement thermodynamique. Elle ne donne aucun renseignement sur la nature cinétique, c'est-à-dire si la corrosion sera effectivement empêchée ou non. On réserve le nom de passivité au cas où la corrosion n'a pas lieu.

- **Diagramme tension-pH de l'eau**

Exprimons les tensions des couples O_2/H_2O (a) et H^+/H_2 (b).

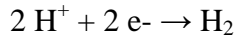


$$E_a = E^\circ + \frac{0,06}{4} \times \log (P_{O_2} \cdot [H^+]^4).$$

Donc **$E_a = E^\circ + 0,015 \log P_{O_2} - 0,06 \text{ pH}$** .

$P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$ (20% de l'air ambiant est constitué d' O_2).

$$E^\circ = - \frac{2 \times -56690 - 0 - 4 \times 0}{4} \times \frac{4,18}{96500} = +1,228 \text{ V.} \Rightarrow \mathbf{E_a = 1,22 - 0,06 \text{ pH}}$$



$$E_b = E^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \frac{[H^+]^2}{(P_{H_2})}.$$

$E^\circ = 0$, par convention. P_{H_2} est prise égale à 1 atm $\Rightarrow \mathbf{E_b = - 0,06 \text{ pH}}$

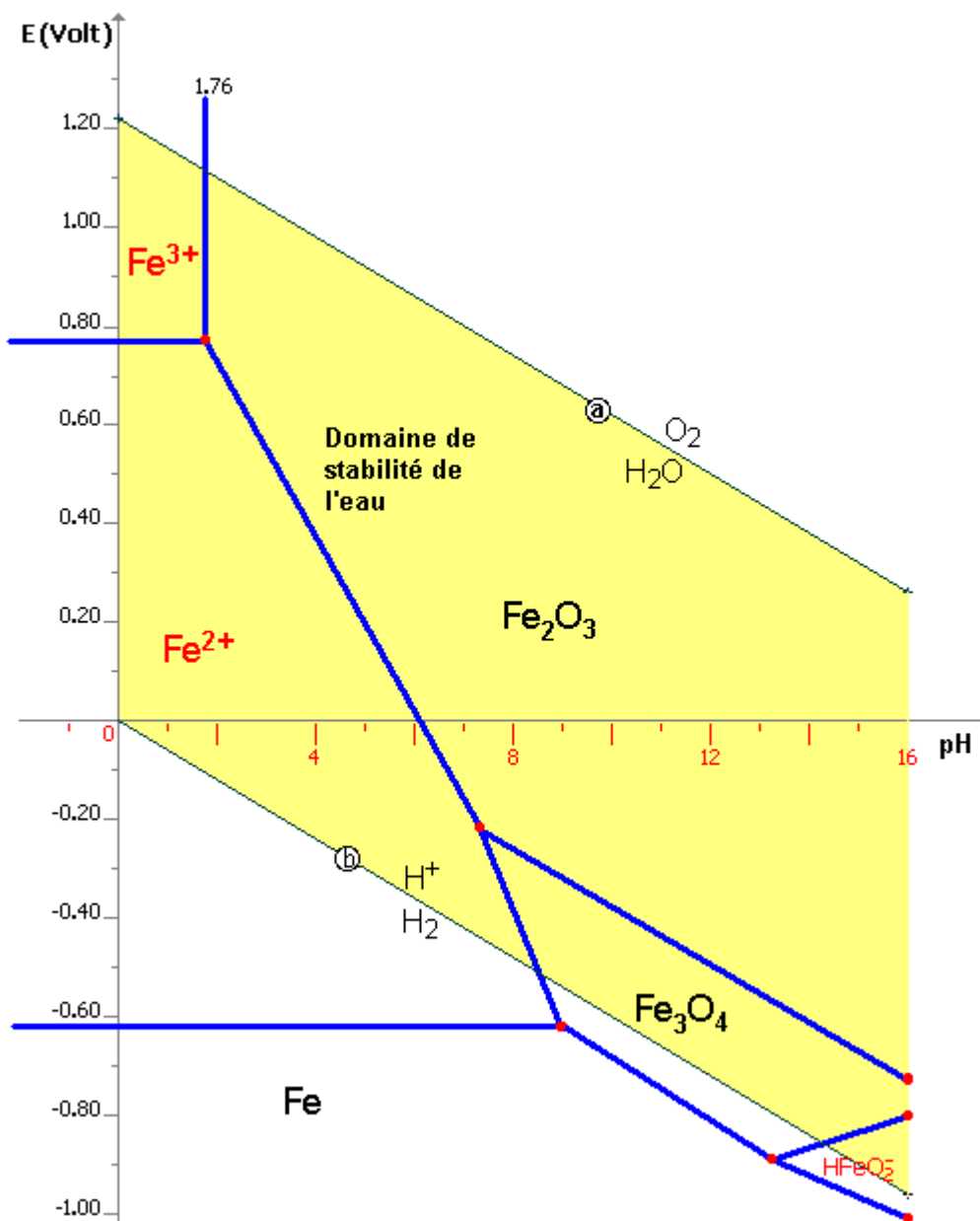


Fig. 112. Domaine de stabilité de l'eau.

Le fer apparaît bien comme un métal non noble, son domaine de stabilité n'ayant aucune partie commune avec celui de l'eau. Le fer s'y corrodé, avec dégagement d'hydrogène. Si le pH croît, la corrosion pourra devenir plus faible, voire pratiquement nulle.

Le diagramme de POURBAIX, on le voit, renseigne sur les conditions thermodynamiques pouvant permettre

- le passage du métal de transition dissous sous des formes précipitables, ceci en vue de leurs éliminations ;
- le maintien du métal dans son domaine d'immunité, pour empêcher sa corrosion, ou du moins, pour la ralentir fortement (protection cathodique de canalisation).

Exemple de protection cathodique: protection de la canalisation en acier de diamètre 700 exploitée par la SODECI, à Mpouto, Abidjan.

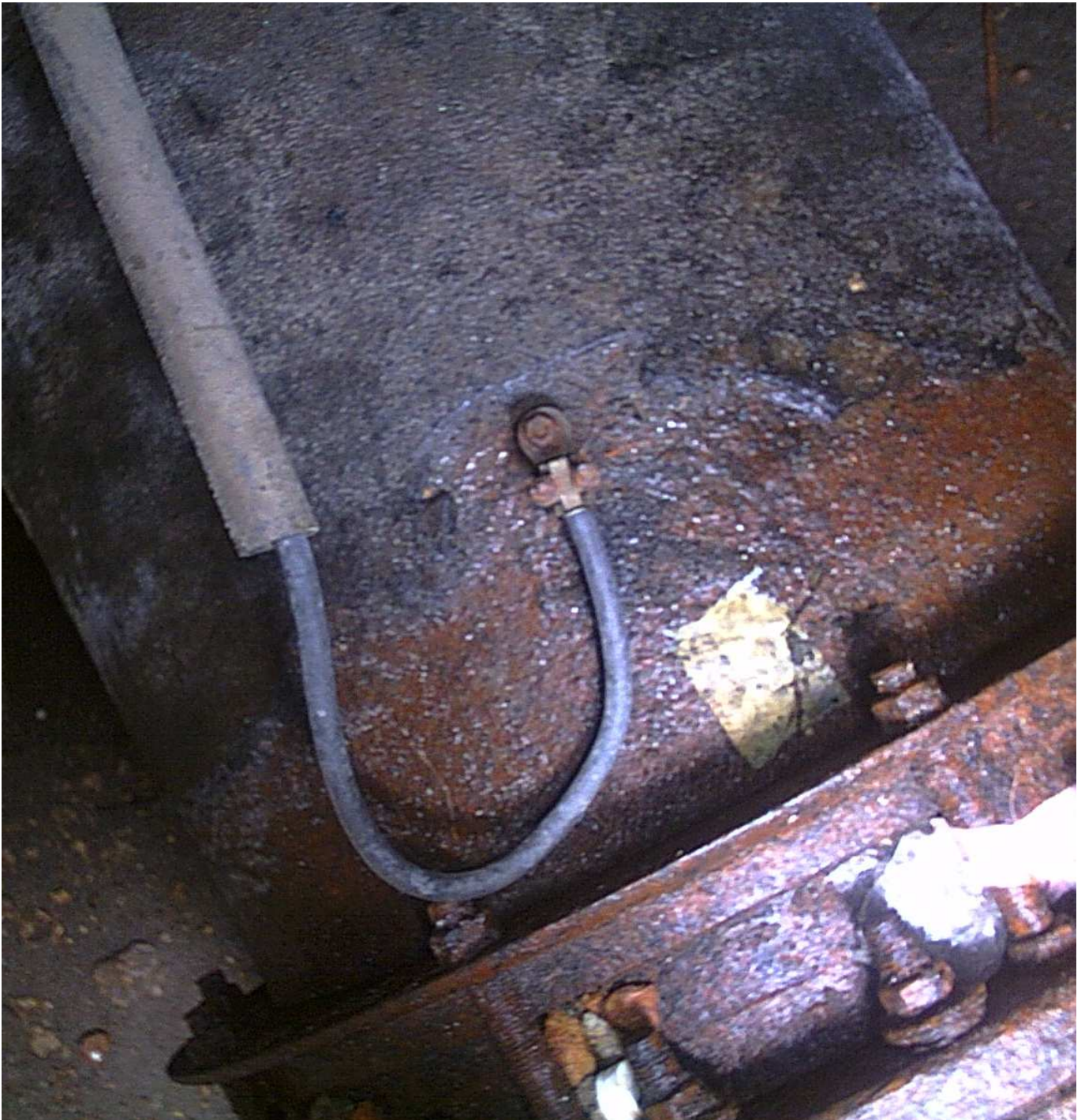


Fig. 113. Fixation d'électrode sur la canalisation diam. 700 de Mpouto, Abidjan.

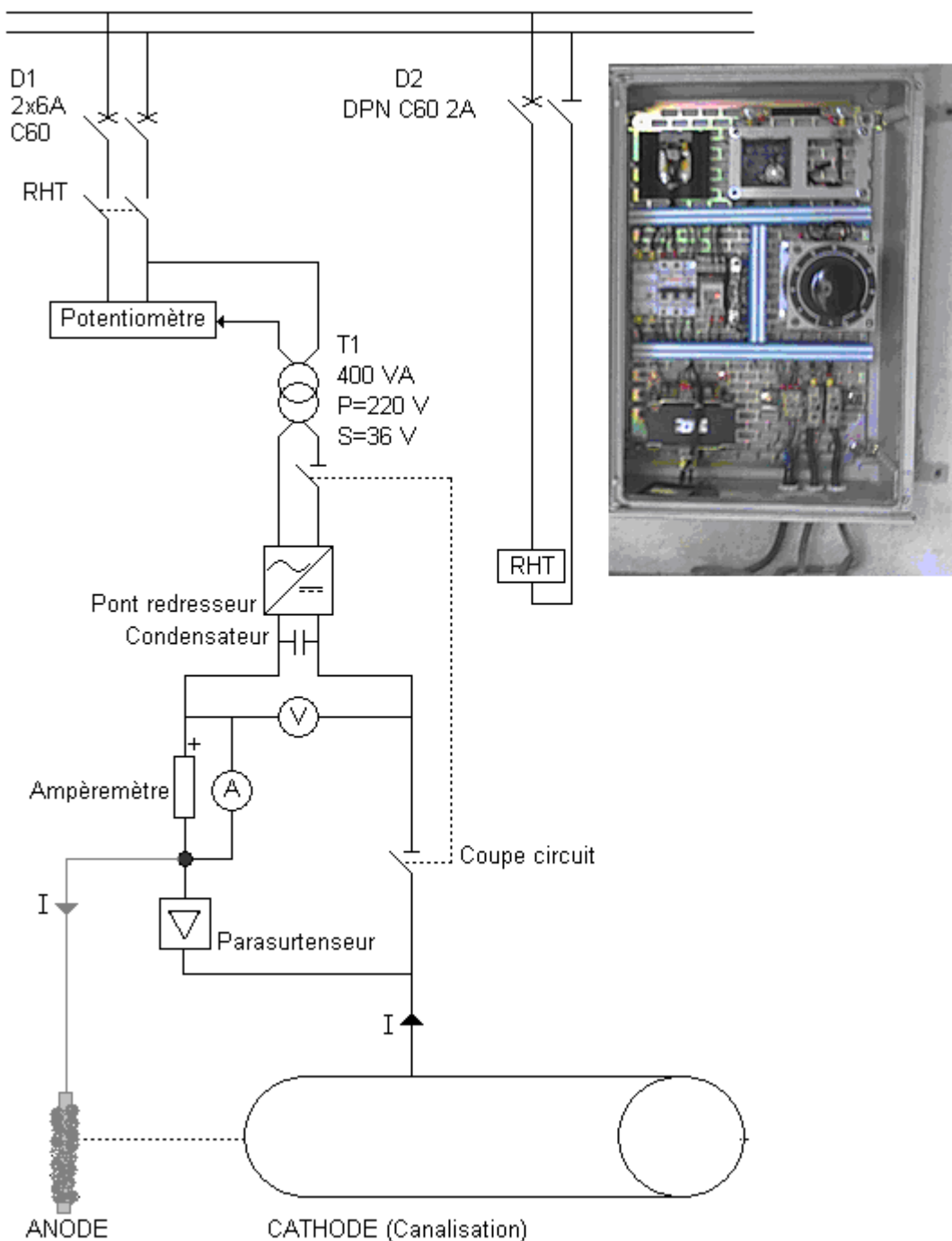


Fig. 114. Schéma électrique (circuit générant un courant électrique continu) d'une protection cathodique (Mpouto, Abidjan. Source : SODECI).

Liste des appareillages du coffret électrique : 2 disjoncteurs, 1 porte-fusible, 1 pont de diode (monté sur un radiateur), 1 relais sensible, 1 parasurtenseur, 1 potentiomètre (In : 2.5 A; Im : 3.1A; tension primaire : 220 V, 50-60 Hz; tension secondaire : 0 - 250 V), 1 transformateur (puissance: 400 VA ; tension primaire: 230 V ; tension secondaire: 36 V), 1 résistance (constituée par une lame de cuivre), 1 voltmètre, 1 ampèremètre (0 - 2 A).

L'installation ci-dessus décrite (Fig. 114) assure une ddp de 20 V à 70% du réglage du potentiomètre.

III.3.3. ELIMINATION DU FER

III.3.3.1. ETAT NATUREL DU FER DANS L'EAU

Le fer, en solution dans les eaux naturelles, se présente toujours sous la forme ferreuse, Fe^{2+} .

La présence de minerais de fer dans le sol n'entraîne pas obligatoirement des concentrations élevées en fer dans les eaux provenant de ces régions. En effet, pour retrouver du fer dans l'eau, il faut que les composés dont il provient soient solubles ou tout au moins qu'ils puissent être solubilisés sous l'action de divers processus.

On a constaté ce qui suit :

- Dans les eaux de surface, proches en général de la saturation en oxygène, le fer se trouve à des degrés d'oxydation supérieurs, et les composés qui en résultent, essentiellement des oxydes, sont insolubles et faciles à éliminer.
- Par contre, pour ce qui est des eaux profondes, l'absence fréquente d'oxygène fait que le fer se trouve sous des formes réduites en général, donc solubles.
- Sous son état de valence supérieure, le fer précipite en général pour donner $Fe(OH)_3$.

Notons cependant que l'on a noté l'existence de certains complexes avec le fer pour diverses valences de cet élément.

Nous allons préciser les différentes formes sous lesquelles se trouvent la fer dans les eaux naturelles.

III.3.3.1.1. Fer à l'état libre

Comme cela vient d'être dit, c'est sous forme Fe^{2+} que l'on rencontre le fer dissous dans les eaux.

Dans les eaux dont le TAC est élevé, Fe^{2+} se trouve surtout dans des combinaisons du type hydrogénocarbonate dont la solubilité est étroitement liée au pH.

Ces eaux sont le siège de divers équilibres :



D'où

$$(Fe^{2+}) = \frac{K_S}{K_2} \times \frac{(H^+)}{(HCO_3^-)}$$

On voit ainsi que plus le milieu est acide plus la concentration en Fe^{2+} reste élevée.

Il convient de noter que dans le cas des eaux renfermant des sulfures, la solubilité de Fe^{2+} sera moins forte par suite de la manifestation de nouveaux équilibres, lesquels aboutissent à la formation de FeS dont le K_S est inférieur à celui de l'hydrogénocarbonate de fer.

III.3.3.1.2. Fer à l'état de complexes

Le fer ferreux est susceptible de former de nombreux complexes :

- complexes hydroxylés du type $\text{Fe}(\text{OH})^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$, etc.
- complexes avec des accepteurs minéraux : silicates, phosphates, polyphosphates, sulfates cyanures, etc.
- complexes avec des accepteurs organiques : acides humiques, acides fulviques, acides tanniques, etc.

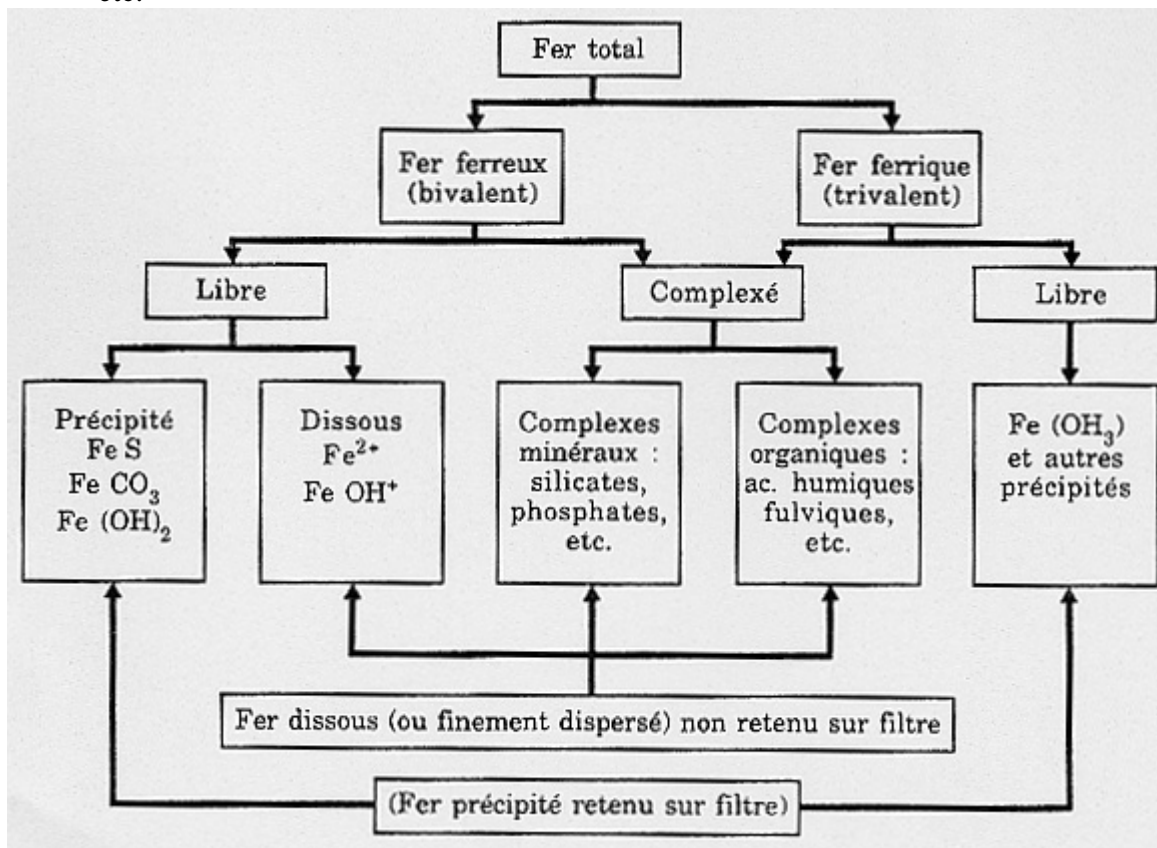


Fig. 115. Formes d'existence du fer dans l'eau.

III.3.3.2. DIAGRAMME DE STABILITE DU FER

POURBAIX a établi, pour des eaux de composition connue, notamment pour celles qui renferment des carbonates, comme c'est le cas général des eaux naturelles, un atlas de diagrammes qui renseignent sur les divers domaines d'existence du fer en fonction :

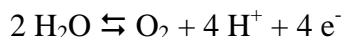
- du pH
- du potentiel redox.

Le pH et le potentiel redox déterminent donc les formes qu'aura le fer dans l'eau.

Sur ce type de diagramme, une courbe doit être considérée comme le lieu géométrique de l'équi-concentration des espèces situées de part et d'autre de cette courbe.

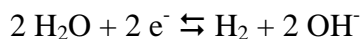
Exemple :

La courbe (a) de la Fig. 112 est la frontière entre les domaines O_2 et H_2O qui coexistent, suite à l'équilibre :



Au dessus de (a), O_2 prédomine, en dessous, c'est H_2O .

La courbe (b) est la frontière entre les domaines H_2 et H_2O qui coexistent suite à l'équilibre :



Au dessus de (b) de la Fig. 112, H_2O prédomine, en dessous, c'est H_2

Le diagramme permet de faire les observations suivantes :

- Fe^{2+} est stable dans une zone de faible potentiel et de faible pH.
- Fe^{3+} est stable dans une zone de fort potentiel et de très faible pH. Ce qui explique que le fer trivalent n'existe pas à l'état libre dans les eaux naturelles.

Les traitements de déferrisation ne feront qu'utiliser ce diagramme lequel montre qu'il est possible de mettre le fer sous une forme précipitable, $Fe(OH)_3$ en général, en adaptant :

- le pH
- ou le potentiel redox.

Le fer ainsi précipité sera ensuite séparé par décantation ou filtration.

Auparavant, il aura fallu oxyder Fe^{2+} par voie :

- physico-chimique
- ou biologique.

III.3.3.3. PROCÉDES DE DEFERRISATION

Si d'une façon générale, l'élimination du fer repose sur un processus d'oxydation, d'autres procédés peuvent être mis en œuvre :

- précipitation du fer sous forme de carbonates
- utilisation de résines.

III.3.3.3.1. Oxydation

Le but recherché est la transformation du fer Fe^{2+} en un composé trivalent précipitable, $Fe(OH)_3$.

$Fe(OH)_3$, hydroxyde ferrique, est un composé de couleur rouille particulièrement insoluble puisque sa solubilité est de l'ordre de 10^{-10} mol/L. Précisons que celle de $Fe(OH)_2$ est de l'ordre de 10^{-6} mol/L. On voit ainsi tout l'intérêt qu'il y a à pratiquer une oxydation.

Plusieurs solutions s'offrent au traiteur d'eau pour effectuer cette oxydation.

- **Aération et filtration**

Cette technique a été pendant longtemps la plus utilisée, en particulier pour les eaux de forage.

- Principe

La réaction d'oxydation peut s'écrire : $4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 8 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$

– **Eléments requis ou produits pour traiter 1 mg de fer/L**

- Oxygène requis : 0,14 mg/L
- H^+ produit : 0,036 mg/L
- TAC consommé : 1,8 mg/L (en CaCO_3)

– **Cinétique**

La loi de STUMM et LEE permet de définir la cinétique de cette réaction :

$$-\frac{d(\text{Fe}^{2+})}{dt} = K(\text{Fe}^{2+})(\text{OH}^-)^2 \times P_{\text{O}_2}$$

On note que la réaction est d'autant plus rapide que le pH est élevé et la solution riche en oxygène. On a pu montrer que pour éliminer 90% du fer présent en 10 mn, il fallait se situer à un pH > 7,2.

Le paramètre K est lié à divers facteurs, en particulier la température.

Selon les caractéristiques de l'eau à traiter, on peut procéder de deux façons :

– **Procédé sans décantation**

Il s'agit d'une simple aération suivie d'une filtration et qui donne de très bons résultats, dans le cas des eaux répondant aux caractéristiques suivantes :

- teneur maximale en fer : 5 mg/L (10, dans des conditions favorables) et absence de Mn ;
- incolores, non turbides, dépourvues d'acides humiques.

Le premier stade du traitement est basé sur une oxydation de Fe^{2+} par l'oxygène de l'air. Cette oxydation peut se faire à la pression atmosphérique dans des installations gravitaires.

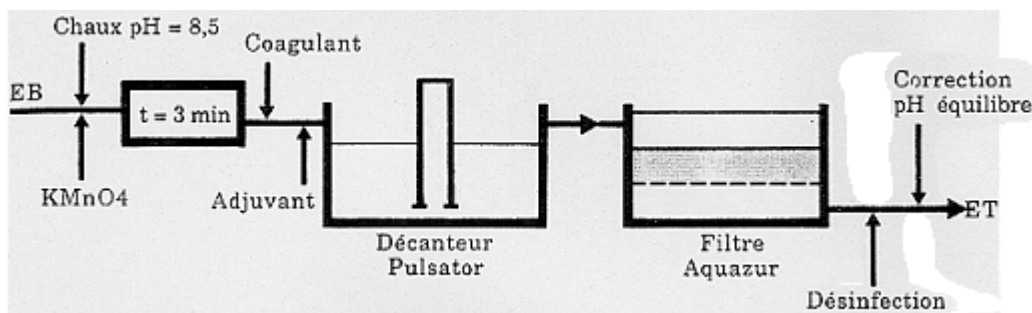
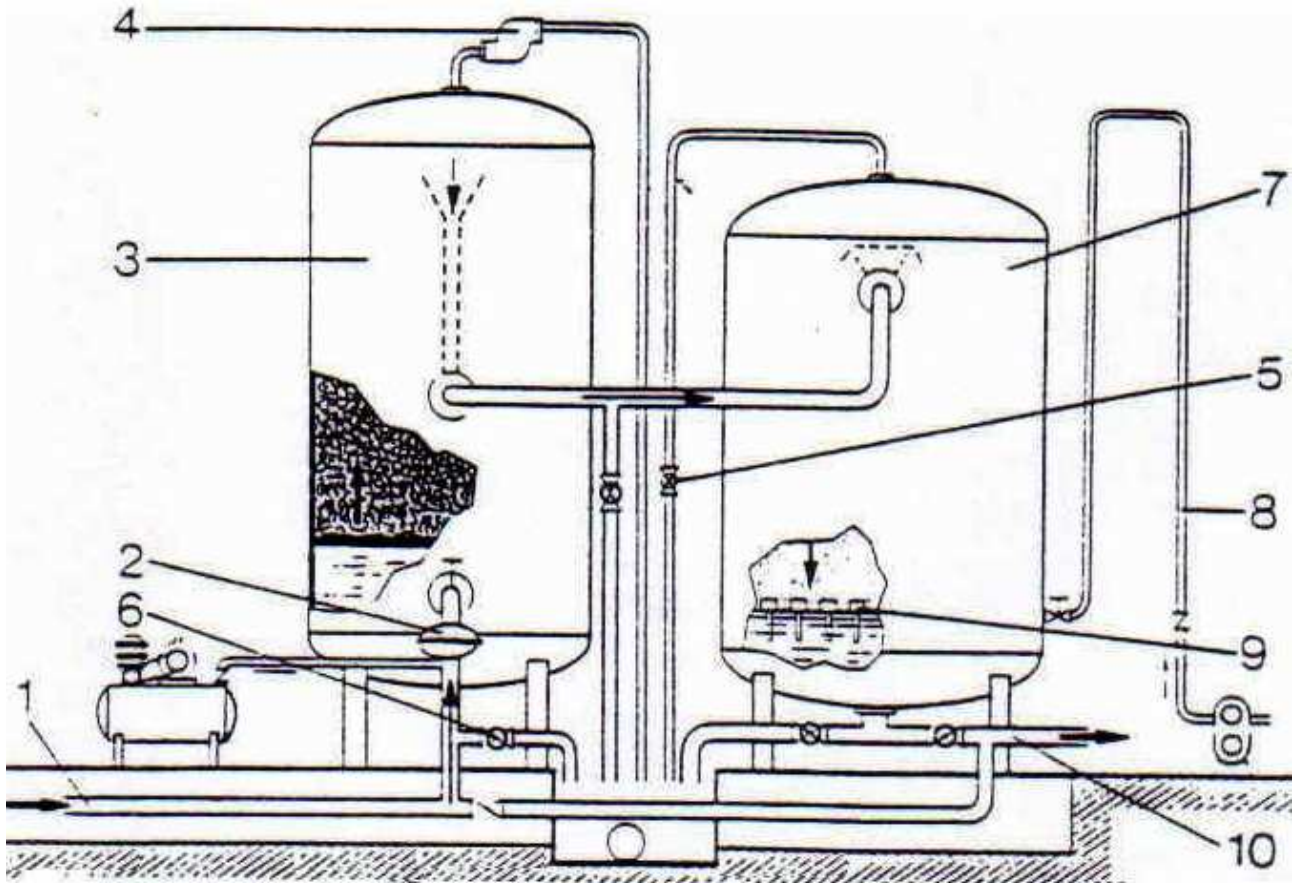


Fig. 116. Déferrisation et Démanganisation en station ouverte, par aération.

L'aérateur utilisé est du type classique, à pulvérisation.

On peut également avoir recours à des procédés sous pression par insufflation d'air comprimé dans des tours dites « d'aération » remplies de matériaux de contact, laves volcaniques le plus souvent.



- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. Arrivée d'eau brute | 6. Vanne de vidange |
| 2. Mélangeur à chicanes | 7. Filtre à sable |
| 3. Tour d'oxydation | 8. Air surpressé |
| 4. Soupape d'évacuation | 9. Plancher à buselures |
| 5. Vanne d'évacuation d'air | 10. Sortie d'eau déferrisée |

Fig. 117. Schéma de Poste de Déferrisation sous pression.



Fig. 118. Photo du poste de déferrisation et démantanisation de ZUENOULA, Côte d'Ivoire.

– **Procédé avec décantation**

Il est nécessaire d'intercaler une décantation entre l'aération et la filtration, lorsque l'on a affaire à des eaux présentant les caractéristiques suivantes :

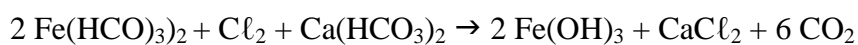
- forte teneur en fer
- présence de colloïdes en concentration telle qu'elle nécessite plus de 10 mg/L de coagulants.

Dans ce cas les décanteurs à contact de boues conviennent parfaitement.

• **Oxydation par le chlore**

– **Principe**

L'oxydation par le chlore repose sur la réaction suivante :



– **Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg de fer/L**

- Chlore requis : 0,64 mg/L
- H⁺ produit : 0,054 mg/L
- TAC consommé : 2,7 mg/L (en CaCO₃)

– **Cinétique**

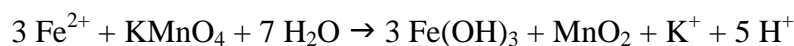
S'il n'y a pas de matières organiques, l'oxydation est très rapide pour 4 < pH < 10.

Par contre, si des complexes organiques sont présents, la vitesse de la réaction s'en trouve considérablement réduite.

• **Oxydation par le permanganate de potassium**

– **Principe**

La réaction principale s'écrit :



– **Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg de fer/L**

- KMnO₄ requis : 0,94 mg/L
- H⁺ produit : 0,030 mg/L
- TAC consommé : 1,50 mg/L (en CaCO₃).

– **Cinétique**

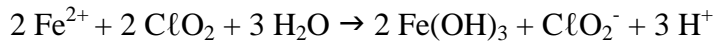
Cette réaction étant auto-catalysée par le MnO₂ formé, il en résulte que les quantités de réactif à utiliser sont en général inférieures à celles données par la stœchiométrie.

Pour un pH compris entre 6 et 8, la réaction est plus rapide qu'avec le chlore.

- **Oxydation par le bioxyde de chlore**

- **Principe**

En présence de bioxyde de chlore, le fer s'oxyde selon la réaction suivante :



- **Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg de fer/L**

- ClO_2 requis : 1,21 mg/L
- H^+ produit : 0,054 mg/L
- TAC consommé : 2,69 mg/L (en CaCO_3)

- **Cinétique**

La réaction est très rapide pour un pH > 7 mais le procédé est onéreux. Il se justifie cependant dans le cas où le fer est lié à des substances humiques.

- **Oxydation par l'ozone**

L'ozone est un oxydant puissant qui peut être utilisé pour oxyder le fer. Cependant, il peut en résulter des conséquences fâcheuses :

- dépôt sur les bulles d'air ozoné d'une pellicule de précipité qui conduit à la formation d'écume ;
- coloration rose de l'eau, s'il y a présence de manganèse et si l'oxydation a été excessive.

Dans l'unité de la Fig. 119, l'eau brute arrive tout d'abord sur une cascade. Au cours de son passage sur celle-ci, elle subit une aération du fait de l'ozone qui s'échappe de la cuve d'ozonation située au dessous. C'est là un moyen d'utiliser les fuites d'ozone toujours présentes.

L'oxydation principale du fer a lieu dans la cuve d'ozonation située au dessous de la cascade (cf. Fig. 119).

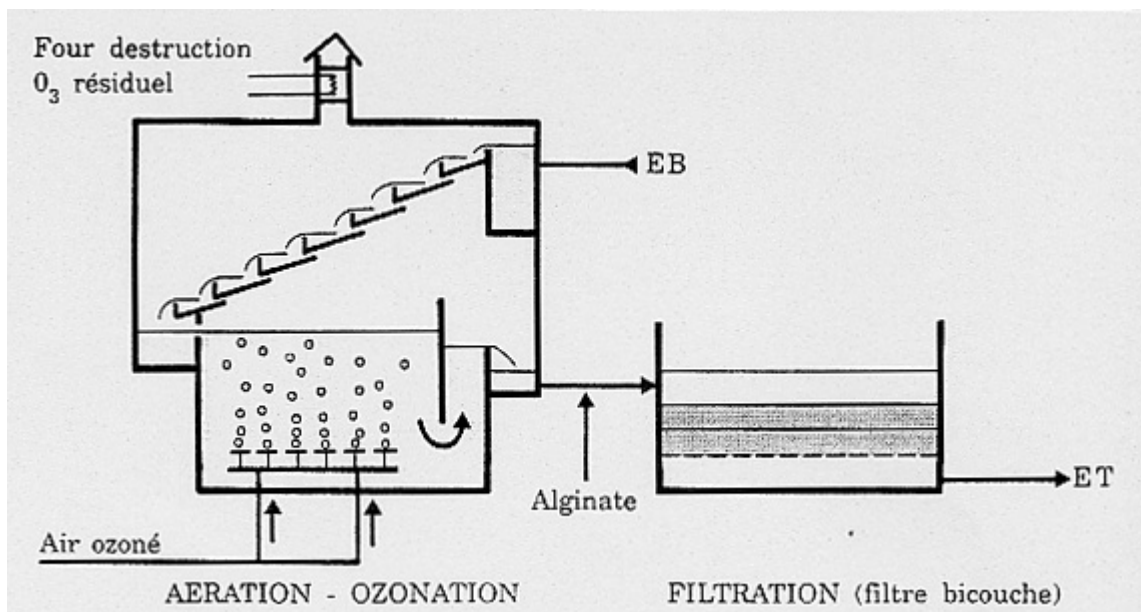


Fig. 119. Installation de CRISSEY, France.

• **Remarques générales**

En pratique, les consommations d'oxydants sont très supérieures aux quantités stœchiométriques.

Ceci s'explique par le fait que le fer n'est pas la seule substance oxydable présente dans l'eau et que les conditions opératoires, pH, temps de contact, etc... ne sont pas toujours optimales.

Les facteurs par lesquels il convient de multiplier les doses théoriques sont de l'ordre suivant:

<i>Produits</i>	<i>Facteurs</i>
KMnO ₄	1 à 6
ClO ₂	1,5 à 10
O ₃	1,5 à 5

En tout état de cause, seuls des tests effectués sur l'eau à traiter pourront préciser les doses de réactifs à mettre en oeuvre et les temps de contact requis.

Dans la plupart des cas, on procédera d'abord à une aération afin d'éliminer toutes les substances facilement oxydables.

III.3.3.3.2. Précipitation sous forme de carbonates

L'élimination du fer sous la forme de carbonate est intéressante à réaliser dans les stations où l'on effectue un adoucissement à la chaux.

En effet, la précipitation du carbonate de fer se produit simultanément à celle du carbonate de calcium.

Les mesures effectuées à différents pH montrent que la solubilité du carbonate de fer est minimum pour un pH de l'ordre de 8.

III.3.3.3.3. Utilisation de résines

Nous avons vu que l'utilisation des résines échangeuses d'ions en traitement des eaux de consommation était soumise à diverses législations, selon les pays.

En tout état de cause, l'utilisation de résines peut être intéressante dans le cas d'installations domestiques ou pour des eaux très faiblement chargées en fer.

Il est à noter que ces résines ne sont pas spécifiques du fer et qu'elles retiennent également d'autres cations, en particulier Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Précisons qu'il convient d'éviter le contact de l'eau avec l'oxygène de l'air, lorsque l'on envisage de faire appel aux échangeurs cationiques. En effet, le fer peut se trouver oxydé. Il va précipiter et risque de colmater la résine.

III.3.3.3.4. Procédés biologiques

- **Vue d'ensemble**

Certaines bactéries sont susceptibles d'oxyder biologiquement le fer en le fixant à l'intérieur ou à l'extérieur de leurs gaines protectrices.

Il s'agit notamment des genres

- Leptothrix, Clonothrix, Crenothrix
- Gallionella
- Sidérocapsa, sidéromonas, siderobacter, etc...

Ces bactéries peuvent se développer dans des conditions où l'oxydation physico-chimique du fer n'est pas possible. Par exemple :

- Concentration en O_2 dissous : de 0,2 à 0,5 mg/L (très faible) ;
- pH : > 6 ;
- Potentiel redox : 100 mV ;
- rH > 14.

Si le rH est < 14, les bactéries ne métabolisent pas complètement le fer.

Si le rH est > 20, une compétition s'établit entre l'oxydation biologique et la précipitation physico-chimique.

Le diagramme de la Fig. 120 rend compte du domaine privilégié de la déferrisation biologique.

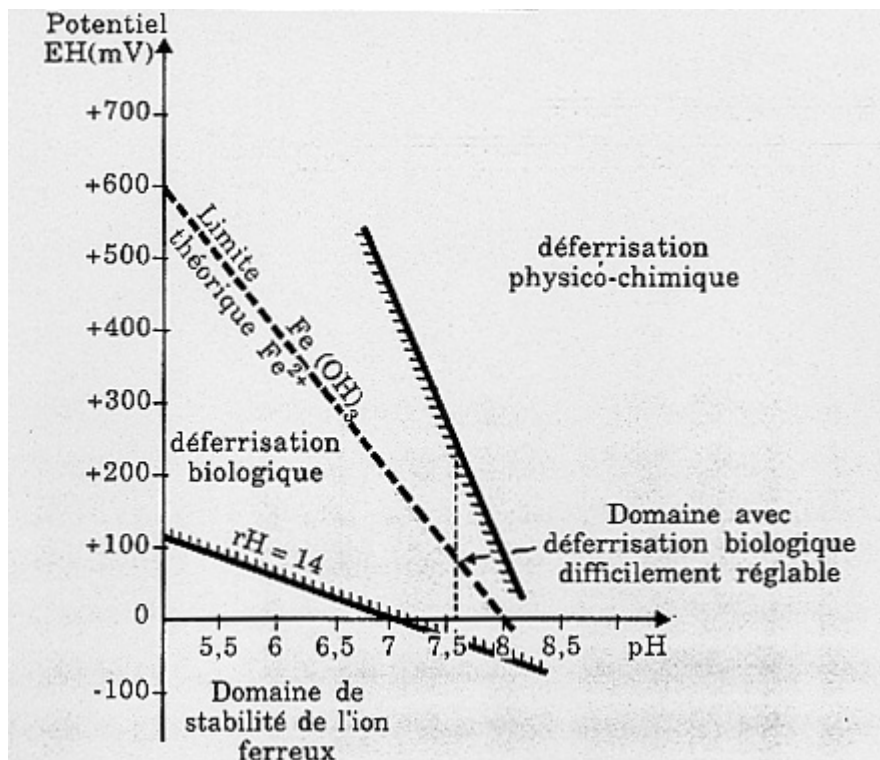
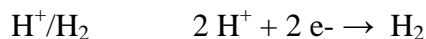


Fig. 120. Domaine privilégié de la déferrisation biologique.

• **Retour sur la notion de rH**

Calcul du potentiel rédox, rH.



$$E = \frac{0,06}{1} \times \log_{10} \frac{[H^+]}{[P_{H_2}]}$$

$$rH = - \log P_{H_2}$$

$$E \text{ mesurée} = 0,06 pH + 0,03 rH \text{ (en mV).}$$

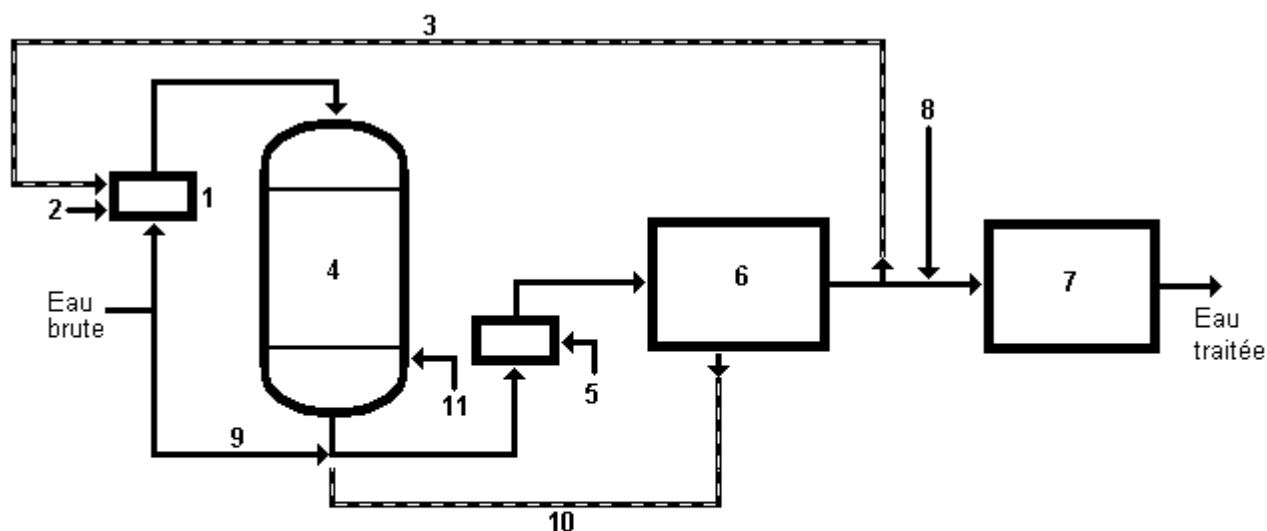
- rH > 23 : Milieu oxydant: domaine aérobie.
- 15 < rH < 23 : Milieu favorable à l'oxydation des composé organiques.
- rH < 15 : Milieu réducteur: domaine anaérobie.

• **Mise en œuvre de la déferrisation biologique**

L'eau à traiter passe à travers un filtre à sable sur lequel ont été fixées les bactéries. Au cours de cette phase, l'oxydation a lieu et le fer est retenu par les micro-organismes.

Les paramètres à respecter sont les suivants :

Paramètre	Valeur
Température (°C)	10 à 50
pH	6 à 8
O ₂ dissous	oui
Potentiel redox	100 à 400 mV
rH	> 14
Granulométrie	1,2 à 1,4 mm
Hauteur de sable	1,4 à 1,7 m



- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1. Système d'aération ménagé | 7. Citerne d'eau traitée (chlorée) |
| 2. Injection d'air traité | 8. Chloration |
| 3. Recirculation éventuelle d'une fraction de l'eau | 9. Système de lavage par eau brute |
| 4. Réacteur du type FERAZUR | 10. Système de lavage par eau traitée |
| 5. Système d'aération complémentaire avant distribution | 11. Surpresseur de lavage |
| 6. Citerne d'eau de lavage NON chlorée | |

Fig. 121. Schéma : Installation de VILLERMAIN, FRANCE, 35 m³/h.

• **Performances des procédés de déferriement biologiques.**

Ces performances sont fonction de la concentration de l'eau en fer comme le montre le tableau ci dessous :

Fer (mg/L)	<1	1/2	2/4	4/6	6/10	>10
Vitesse maximale (m/h)	30	25	22	20	16	13
Capacité (kg de fer par m ² de filtre)	1,5/2		2,5/3,5		3,5/6,5	

• **Avantages de la déferriement biologique**

Les avantages présentés par ce procédé sont nombreux :

- L'oxydation est rapide, elle ne nécessite pas une tour d'oxydation et se limite à une injection d'air.
- Le recours aux réactifs habituels en vue d'optimiser le pH et de faciliter la floculation ne se justifie pas.
- La capacité de rétention est importante, le fer étant retenu sous forme très compacte.
- La vitesse de filtration est élevée grâce à la solidité du floc constitué.

- Le coût du lavage des filtres est minoré : il faut beaucoup moins d'eau pour nettoyer les filtres et on peut utiliser de l'eau brute.
- Les boues sont très compactes.

Il convient de préciser que la déferrisation biologique appelle quelques précautions. En effet, le chlore et ses dérivés, très utilisés en désinfection, détruisent les micro-organismes et le font sans aucun discernement. Aussi, les bactéries utiles à la déferrisation seront-elles détruites par le chlore comme les autres! Il convient donc de ne procéder à la chloration qu'en aval du réacteur biologique.

Par ailleurs, si le démarrage d'une station de déferrisation "physico-chimique" peut se faire très rapidement, il n'en va pas de même d'une station biologique qui exige un délai d'une dizaine de jours.

Cette nécessité trouve son origine dans le temps dont les bactéries ont besoin pour s'adapter au milieu et pour se développer suffisamment.

III.3.4. ELIMINATION DU MANGANESE

Il existe de nombreuses analogies entre le fer et le manganèse pour ce qui est :

- des inconvénients qu'ils provoquent ;
- des procédés d'élimination à leur appliquer.

III.3.4.1. ETAT NATUREL DU MANGANESE DANS L'EAU

Tout comme le fer, le manganèse se trouve en général dans l'eau au degré d'oxydation II, c'est-à-dire sous forme manganeuse.

On le trouve

- soit à l'état libre, Mn^{2+}
- soit à l'état de complexes du même type que ceux du fer.

III.3.4.2. DIAGRAMME DE STABILITE DU MANGANESE

Les diverses formes sous lesquelles peut exister le manganèse sont elles aussi sous la dépendance :

- du pH ;
- du potentiel redox.

Le diagramme de POURBAIX de la Fig. 122, qui répond aux mêmes préoccupations que celui établi pour le fer, rend compte des divers états du manganèse selon la valeur de ces deux paramètres.

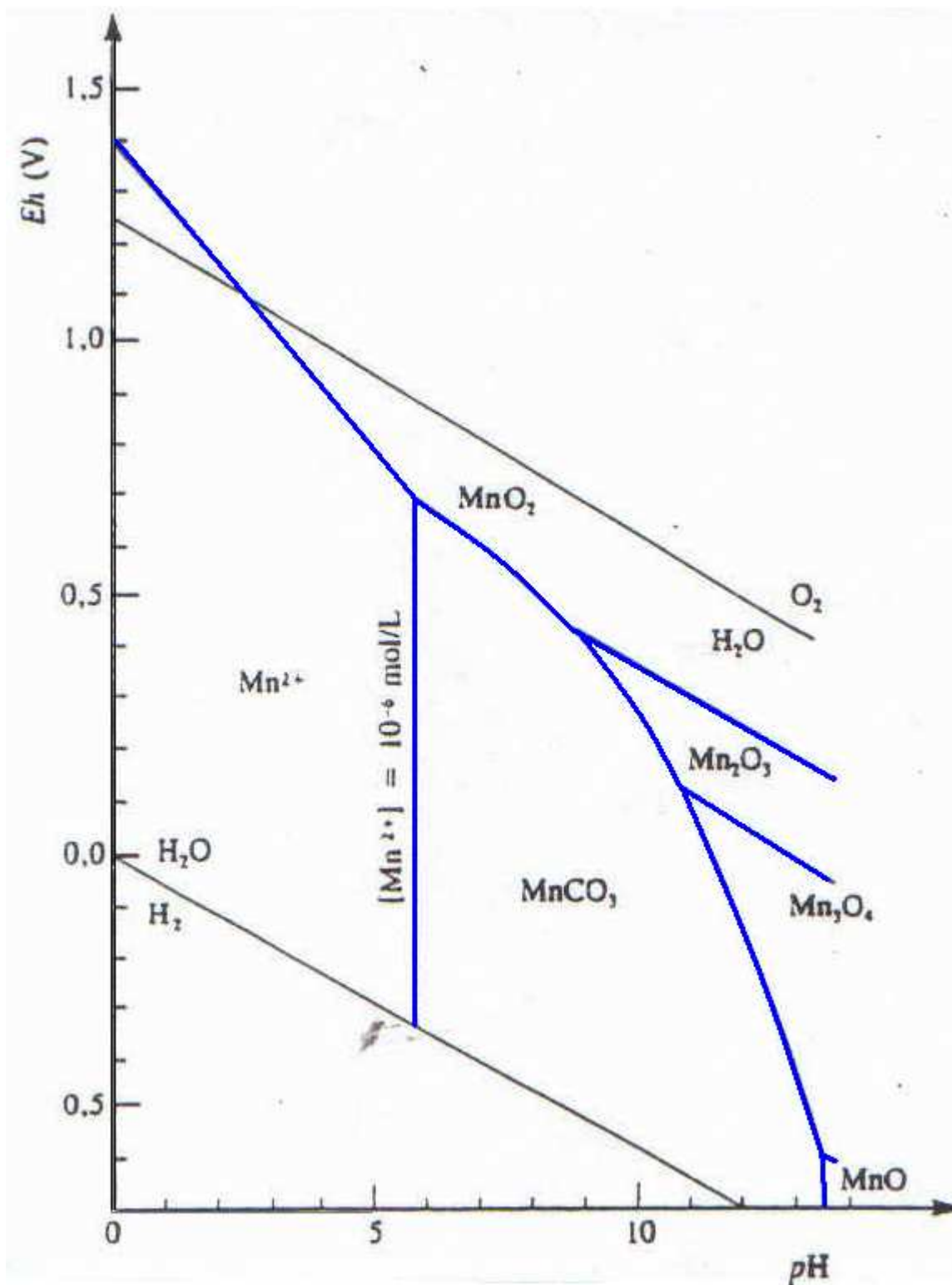


Fig. 122. Diagramme de POURBAIX relatif au manganèse

Le diagramme permet de faire les observations suivantes :

- pour une faible valeur du potentiel redox et du pH, le manganèse est stable sous forme divalente;
- ses carbonates sont pratiquement insolubles dans les eaux neutres ou basiques;
- le manganèse est oxydé sous forme MnO_2 dans les eaux bien oxygénées;
- dans les eaux riches en carbonates, le manganèse précipite sous forme d'oxydes divers ou de carbonates selon la valeur du potentiel redox.

III.3.4.3. PROCÉDES DE DEMANGANISATION

D'une façon générale, la présence de manganèse dans une eau implique la présence de fer. Aussi, étant donné la grande similitude qui existe entre le comportement chimique du fer et celui du manganèse, lorsqu'une eau est soumise à un traitement de déferrisation, le manganèse est lui aussi partiellement éliminé.

Cependant la déferrisation s'avère le plus souvent insuffisante pour éliminer complètement le manganèse. On est donc amené à mettre en oeuvre des traitements spécifiques pour son élimination complète.

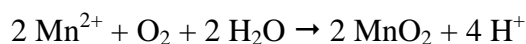
III.3.4.3.1. Oxydation

L'objectif à atteindre est la transformation du manganèse dissous en un composé insoluble, le bioxyde de manganèse MnO_2 .

Notons qu'à la différence du fer, ce n'est pas sous forme d'hydroxyde que Mn est précipité mais sous forme d'oxyde. Ceci peut être obtenu à l'aide des oxydants classiques déjà utilisés pour le fer, mais d'une façon générale l'oxydation du manganèse est toujours plus lente que celle du fer.

- **Aération**

- **Principe**



Au point de vue stœchiométrique, la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation du manganèse est deux fois plus forte que celle relative à l'oxydation du fer.

Ceci se justifie par le fait que Mn passe de la valence 2 à la valence 4, alors que Fe ne passait que de 2 à 3.

- **Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg/L de manganèse**

- Oxygène requis : 0,29 mg/L
- H^+ produit : 0,036 mg/L
- TAC consommé : 1,8 mg/L (en $CaCO_3$)

- **Cinétique**

La cinétique d'oxydation du manganèse par l'oxygène est comme celle du fer, tributaire du pH.

MORGAN a proposé la relation

$$-\frac{d(Mn^{2+})}{dt} = K_0 \cdot (Mn^{2+}) + K \cdot (Mn^{2+}) \cdot (MnO_2), \text{ avec } K = K' \cdot P_{O_2} (OH)^2 .$$

Lorsque le pH est inférieur à 9, la vitesse de la réaction est pratiquement nulle et il faut atteindre la valeur de 9,5 pour que la vitesse devienne appréciable.

C'est là une condition qui n'est guère réalisable, dans le cas d'une eau de consommation!

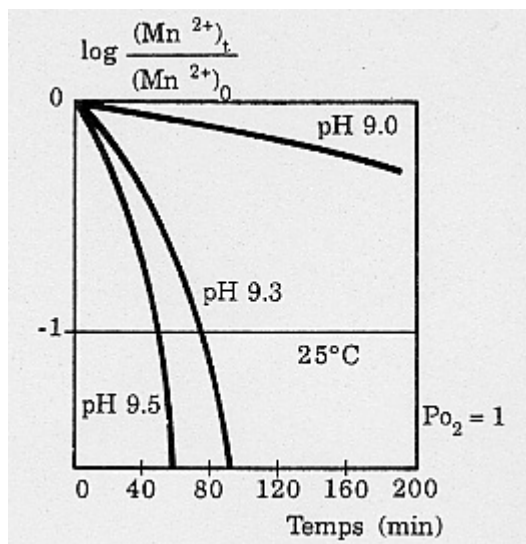
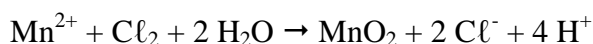


Fig. 123. Élimination du Mn^{2+} par oxygénation (d'après MORGAN).

On a observé que MnO_2 catalysait la réaction, aussi mélange t'on dans la pratique du MnO_2 introduit pour la circonstance avec le sable de filtration.

- **Oxydation par le Chlore**



Il y a libération de H^+ au cours de cette réaction, donc le pH a tendance à baisser et il va en résulter une influence sur l'alcalinité de l'eau.

- **Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg/L de manganèse**

- Chlore : 1,29 mg/L
- H^+ produit : 0,073 mg/L
- TAC consommé : 3,64 mg/L (en $CaCO_3$)

Cette oxydation exige un grand excès de chlore et aussi un pH relativement élevé, 7 à 10.

- **Cinétique**

La vitesse de réaction est lente. Il faut en général de 2 à 4 heures, pour obtenir des résultats convenables.

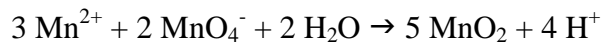
Cette vitesse est souvent imprévisible, lorsque le manganèse est sous forme de complexes organiques. C'est ainsi que l'on a assisté à une précipitation de MnO_2 dans des conduites, 24 heures après que l'eau ait été traitée!

Remarque : Etant donné la quantité de chlore à utiliser pour atteindre une vitesse d'oxydation convenable, il est nécessaire de mettre en oeuvre, en aval, un traitement de déchloration.

- **Oxydation par $KMnO_4$**

Le traitement au permanganate est probablement le traitement le mieux adapté à la démanganisation par voie chimique.

– Principe



– Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg/L de manganèse

- KMnO_4 requis : 1,92 mg/L
- H^+ produit : 0,024 mg/L
- TAC consommé : 1,21 mg/L (en CaCO_3)

Il est nécessaire de bien contrôler la dose de KMnO_4 utilisée car un excès de réactif confère à l'eau une teinte qui vire au jaune, dans les canalisations.

– Cinétique

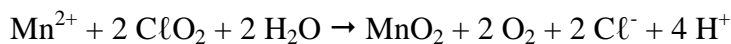
Si le manganèse n'est pas complexé, le pH optimal se situe vers 7.2/7.3, et un temps de contact de 5 mn suffit pour que l'oxydation soit achevée.

Par contre, lorsque le manganèse existe à l'état de complexes, notamment avec des matières organiques, le temps de réaction peut nécessiter une vingtaine de minutes.

On accélère alors le processus, en faisant monter le pH aux environs de 8,5 .

• **Oxydation par le bioxyde de chlore**

– Principe



– Éléments requis ou produits pour traiter 1 mg/L de manganèse

- ClO_2 : 2,46 mg/L
- H^+ produit : 0,073 mg/L
- TAC consommé : 3,64 mg/L (en CaCO_3)

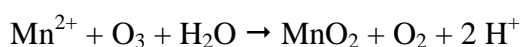
– Cinétique

Cette réaction est très rapide, pour un $\text{pH} > 7$.

Son application reste très limitée, en raison de son coût.

• **Oxydation par l'ozone**

L'oxydation de Mn^{2+} par l'ozone est rapide et s'écrit :



La quantité d'ozone à introduire est de 0,9 g d' O_3 pour 1 g de Mn^{2+} .

Rappelons que tout excès d'ozone risque d'entraîner une coloration rose de l'eau, suite à la formation d'ions MnO_4^- .

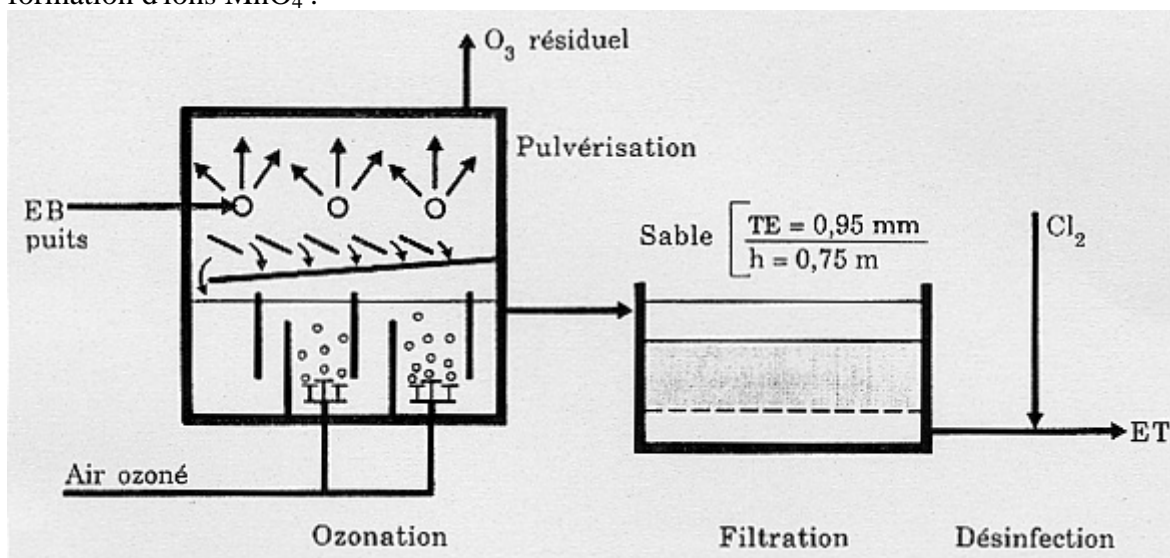


Fig. 124. Installation de JONCHAY, France. Démanganisation.

- **Remarque sur les procédés d'oxydation**

Les remarques faites à propos du fer s'appliquent au manganèse, pour ce qui est des doses réelles de réactifs à utiliser par rapport aux quantités théoriques.

Au point de vue mise en oeuvre, signalons que la démanganisation s'intègre en général à la déferrisation ; il suffit d'ajouter les réactifs nécessaires.

Il convient de préciser que le manganèse est plus difficile à oxyder que le fer, et que sa vitesse de réaction est plus faible, quel que soit le réactif utilisé.

III.3.4.3.2. Précipitation sous forme de carbonates

De même que dans le cas du fer, les eaux dont l'alcalinité est élevée peuvent précipiter le manganèse sous forme de carbonate, si on élève suffisamment le pH.

En ce qui concerne le $MnCO_3$, sa solubilité est minimum pour un pH voisin de 10.

III.3.4.3.3. Utilisation des résines

Les mêmes remarques pour la déferrisation s'appliquent à la démanganisation.

III.3.4.3.4. Procédés biologiques

- **Vue d'ensemble**

De nombreuses bactéries permettent, en milieu aérobie, l'oxydation biologique du manganèse.

La plupart des micro-organismes capables d'oxyder le fer sont susceptibles d'agir de la même façon sur le manganèse, à condition toutefois que la concentration en Mn soit beaucoup plus forte que celle du fer. Sinon l'oxydation de celui-ci sera privilégiée.

Il existe par ailleurs des bactéries spécifiques du manganèse :

- Leptotrix echinata,
- Hyphomicrobium discophora.

• **Mise en oeuvre**

Tout ce qui a été dit pour la déferrisation reste valable pour la démanganisation, en ce qui concerne :

- la granulométrie
- la hauteur du lit filtrant.

Les paramètres à respecter sont les suivants :

Paramètres	Valeurs
Température (°C)	10/44
PH	5,5/8
O ₂ dissous	oui
Potentiel redox	> 200 mV
RH	> 14

– Exemple de type d'installation pour une élimination de Mn sur une eau de surface

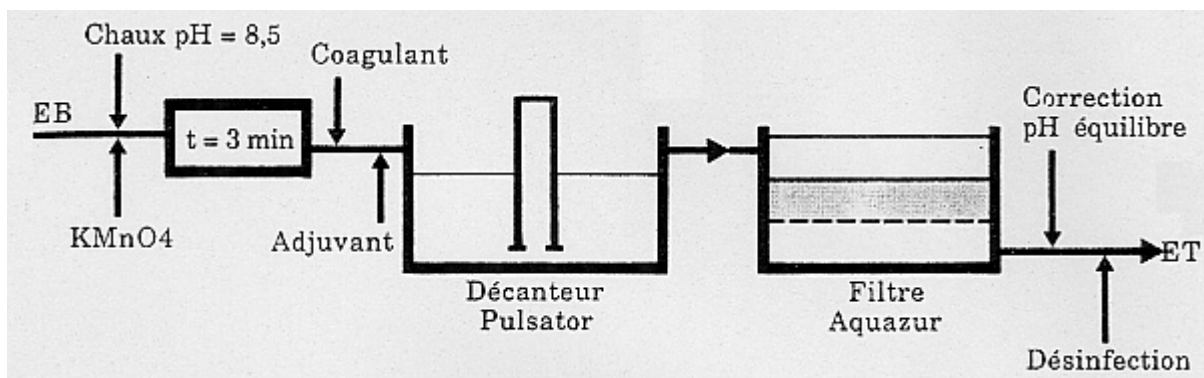


Fig. 125. Élimination du manganèse dans une eau de surface.

L'élimination présentée à la Fig. 125 est recommandée pour des eaux de surface :

- douces et colorée
- renfermant des matières organiques en quantité importante
- nécessitant une coagulation/floculation avec décantation.

C'est notamment le cas des eaux des régions granitiques.

– Autre type d'installation :

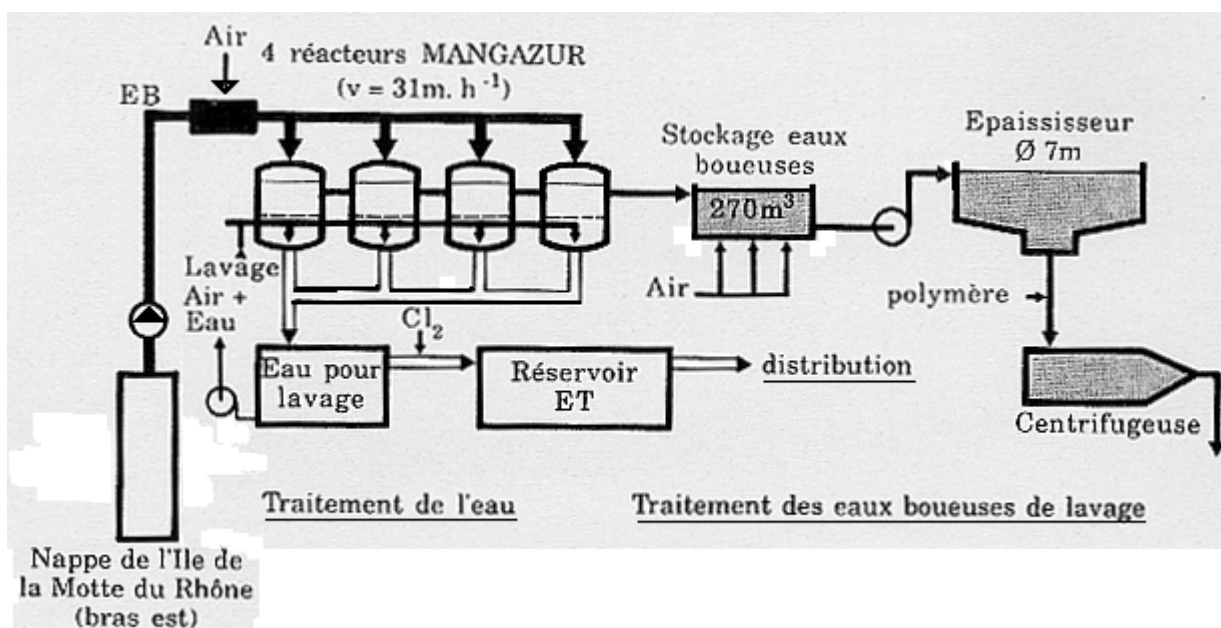


Fig. 126. Installation de démanganisation, type MANGAZUR. SORGUES, France, 1 200 m³/h.

• **Performances de la démanganisation biologique**

Il a été constaté que les performances du procédé diminuent rapidement, si la concentration en manganèse augmente.

Les résultats obtenus avec des eaux dont la teneur en manganèse s'étale de 0 à 6 mg/L permettent de dégager les conséquences pratiques suivantes pour une rétention d'au moins 1 kg de manganèse par m² de filtre :

Mn (mg/L)	<2	2/3	6
Vitesse maximale (m/h)	20/25	15	3
Capacité (kg de Mn par m ² de filtre)	< 1 kg		

• **Avantages de la démanganisation biologique**

Le seul réactif utilisé est l'air d'aération. Cependant, on peut avoir recours à un oxydant, en général le permanganate, en phase de démarrage.

Le temps de contact est court et l'aération peut être réalisée soit par simple cascade, soit sous pression.

La vitesse de filtration est élevée, elle peut atteindre 30 à 40 m/h.

Tout comme pour le fer, le lavage peut être effectué à l'eau brute et les boues sont faciles à déshydrater.

Il convient de signaler que le développement des bactéries intervenant en démanganisation est beaucoup plus lent que celui des bactéries de déferrisation.

C'est ainsi que le démarrage d'une unité de démanganisation biologique exige parfois 3 mois.

• **Deferrisation et demanganisation combinées**

Les bactéries qui oxydent le Mn peuvent également oxyder le Fe. Il en résulte donc une certaine compétitivité entre les deux métaux lorsqu'ils sont, et cela est fréquent, présents simultanément.

Aussi a t'on crée des dispositifs à deux étages permettant le traitement distinct du fer et du manganèse.

Le schéma de ces installations est le suivant :

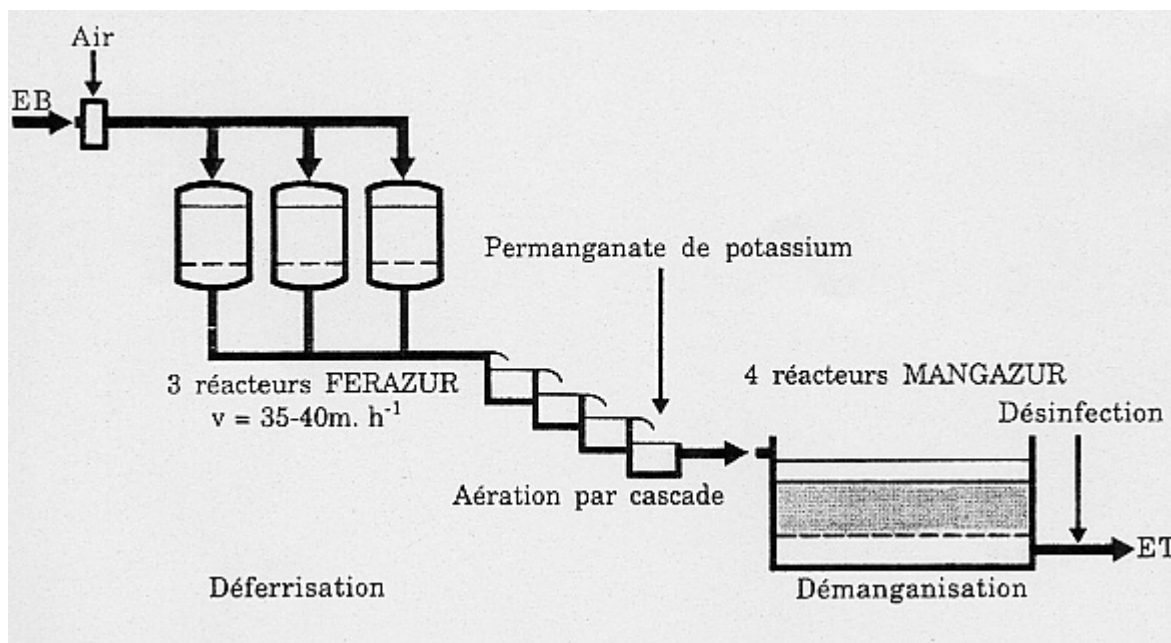


Fig. 127. Installation de MOMMENHEIM, France. Déferrisation et démanganisation biologiques (combinées).

L'eau préalablement aérée, est introduite à la base d'un premier filtre sur lequel se produit la déferrisation.

Après avoir traversé ce premier étage, l'eau subit une aération intense et entre en contact avec le second filtre où elle est démanganisée.

III.4. ADOUCISSEMENT PAR PRECIPITATION

- **Objectif**

A l'issue de ce chapitre, l'étudiant devra être capable de suggérer une filière pertinente en vue de réduire la dureté d'une eau en favorisant la précipitation des ions calcium et/ou des ions magnésium.

- **Mots-clé**

Dureté permanente – Dureté temporaire – Dureté carbonatée – Dureté non carbonatée – Diagramme à barres – Split treatment.

- **Sommaire**

- 1. Introduction
- 2. Traitements d'adoucissement par précipitation
- 3. Procédé par addition de chaux seulement
- 4. Procédé par addition de chaux et de soude
- 5. Procédé par addition d'un excès de chaux
- 6. Procédé par addition d'un excès de chaux et de soude

III.4.1. INTRODUCTION

La dureté d'une eau est due à la présence d'ions métalliques, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , etc., les plus abondants étant les Ca^{2+} et Mg^{2+} . En pratique, on considère donc souvent que la dureté totale d'une eau de consommation est égale à la somme de sa dureté calcique et de sa dureté magnésienne (dureté dues respectivement aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Une eau dure est aussi potable qu'une eau douce : un individu en bonne santé peut par conséquent en consommer de grandes quantités sans dommage. Les eaux dures présentent cependant deux inconvénients principaux qui, dans certains cas, justifient un traitement d'adoucissement. Etant donné que les ions responsables de la dureté réagissent avec les savons ; il y a augmentation de la quantité de savon nécessaire pour la lessive. De plus, les ions calcium, Ca^{2+} , ont tendance à précipiter dans les bouilloires sous forme de carbonate de calcium.

On peut réduire la dureté d'une eau en favorisant le précipitation des ions calcium et des ions magnésium ou en utilisant des résines échangeuses d'ions. Dans ce chapitre, nous n'étudierons que les procédés d'adoucissement par précipitation, l'étude de l'utilisation des résines échangeuses d'ions faisant l'objet du chapitre « Echanges ioniques ».

III.4.1.1. ORIGINE DE LA DURETE

La dureté d'une eau résulte principalement du contact des eaux souterraines avec les formations rocheuses. Lorsqu'elle tombe sur le sol, l'eau de pluie ne peut dissoudre en quantités appréciables les matières solides présentes dans de nombreuses eaux naturelles. Toutefois, cette dissolution a lieu lorsque le sol en CO_2 produit par l'action bactérienne ; les eaux souterraines sont alors fortement chargées en CO_2 , lequel existe, à l'état naturel, en équilibre avec l'acide carbonique. Grâce au faible $p\text{H}$ qui en résulte, les éléments basiques, dans les formations de calcaire, sont dissous.

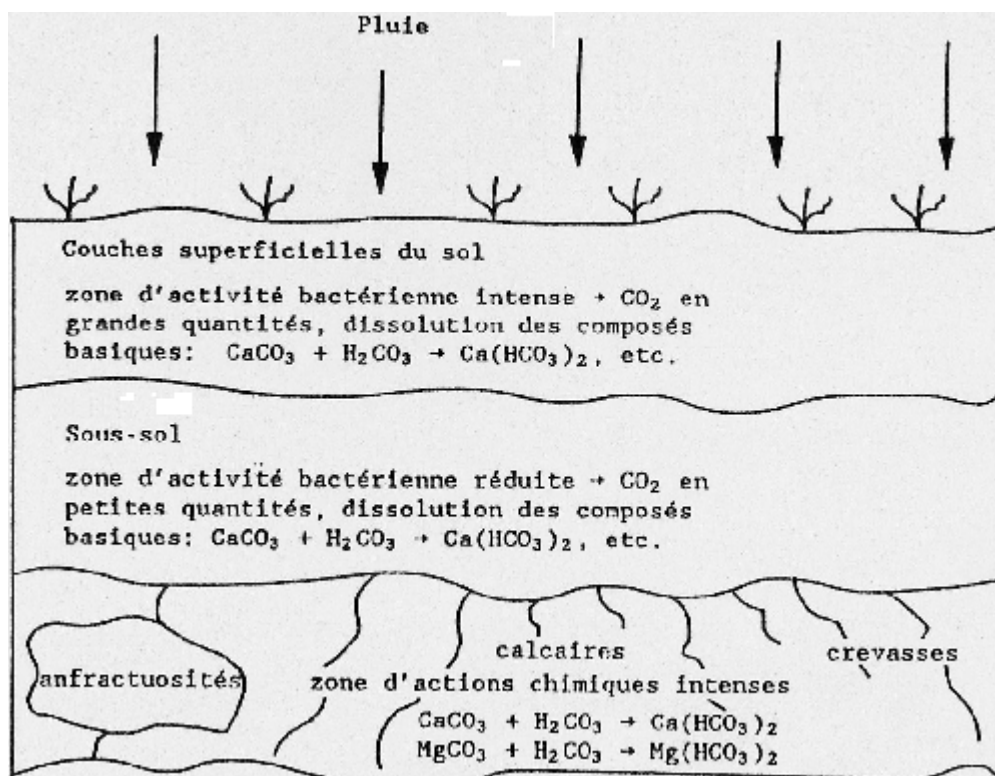


Fig. 128. Dissolution dans les sols des substances responsables de la dureté.

La Fig. 128 illustre la formation du CO_2 et la manière dont celui-ci attaque les carbonates insolubles, dans les sols et dans les formations calcaires, pour les transformer en bicarbonates solubles. Puisque les calcaires ne sont pas des carbonates purs (ils contiennent diverses impuretés : sulfates, chlorures, silicates, etc.), les impuretés qu'ils contiennent passent en solution, lors de leur solubilisation. En général, on trouve des eaux dures dans les régions où la couche du sol organique est épaisse et où des formations calcaires sont présentes. Par contre, les eaux douces prédominent dans les régions où la couche de sol organique est mince et où les formations de couches calcaires sont rares ou inexistantes.

III.4.1.2. DEGRE DE DURETE IDEAL

Le degré de dureté idéal des eaux de consommation dépend en fait des consommateurs. Ainsi, ceux qui sont habitués à des eaux très douces considèrent qu'une eau de $100 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$ est élevée, tandis que ceux qui utilisent couramment des eaux dures trouvent cette valeur acceptable.

L'eau étant corrosive lorsque sa dureté est inférieure à 30 à $50 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$, il n'est pas nécessaire d'adoucir une eau dont la dureté est inférieure à $150 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$. Par conséquent, on réserve en principe les traitements d'adoucissement aux eaux dont la dureté est supérieure à $150 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$; on s'efforce alors de ramener celle-ci à environ $80 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$.

III.4.1.3. TYPES DE DURETE

On classe la dureté d'une eau en deux types :

- dureté calcique ou dureté magnésienne : classification selon les ions métalliques présents ;

- dureté carbonatée ou dureté non carbonatée : classification selon les anions associés à ces ions métalliques.

III.4.1.3.1. Duretés calcique et magnésienne

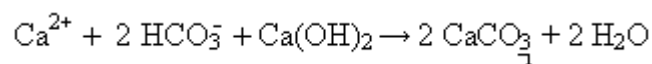
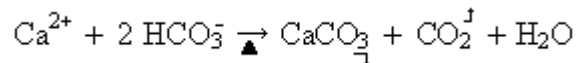
Il peut être parfois important de connaître la dureté calcique ou la dureté magnésienne d'une eau. Par exemple, il faut absolument en connaître la dureté magnésienne pour calculer la quantité de chaux nécessaire dans les procédés d'adoucissement par addition d'un excès de chaux ou par addition d'un excès de chaux et de soude.

On peut mesurer au laboratoire la dureté calcique, la dureté magnésienne et la dureté totale. Lorsqu'on connaît la dureté calcique et la dureté totale, on peut obtenir la dureté magnésienne en soustrayant celle de la dureté calcique de celle de la dureté totale. On a effet constaté que la dureté totale était presque entièrement due au calcium et au magnésium.

III.4.1.3.2. Duretés carbonatée et non-carbonatée

On considère que la dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale chimiquement équivalente à la quantité de bicarbonates présents dans une eau. Puisque la mesure de la quantité de bicarbonates correspond en général à l'alcalinité de l'eau, on peut dire que l'alcalinité de la plupart des eaux est égale à leur dureté carbonatée. Les ions bicarbonates ont une certaine importance puisqu'ils constituent une source d'ions carbonates, lesquels favorisent la précipitation de Ca^{2+} sous forme de CaCO_3 .

Lorsque la température est élevée, cette précipitation est régie par les équations suivantes :



On peut par ailleurs considérer que la dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale imputable à l'action de l'acide carbonique sur les calcaires.

On appelle dureté non carbonatée la partie de la dureté qui n'est pas chimiquement équivalente à la quantité de carbonates. Ce type de dureté est en général associé aux sulfates, chlorures, nitrates, etc. On calcule habituellement la valeur de la dureté non carbonatée en soustrayant celle de l'alcalinité de celle de la dureté totale (exprimées en $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$).

Les relations entre dureté, alcalinité et ions en solution sont illustrées par la Fig. 129.

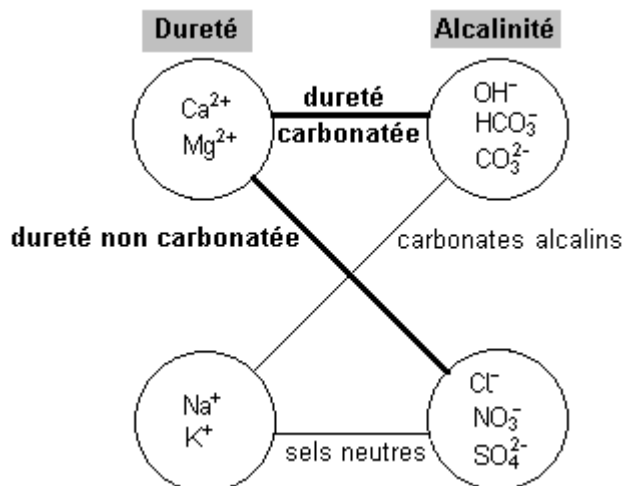


Fig. 129. Relations entre les divers ions intervenant dans les évaluations de la dureté et de l'alcalinité.

III.4.1.4. EXPRESSION DE LA DURETE

Il faut exprimer les concentrations de tous les ions (anions et cations) en concentrations de CaCO₃ pour faciliter les calculs nécessaires à l'élaboration des procédés d'adoucissement. On réalise cette transformation à l'aide de l'expression suivante :

$$C_{(CaCO_3)} = \frac{C \times 50}{M(Eq)}$$

avec $C_{(CaCO_3)}$ = concentration de l'ion (mg CaCO₃/L) ;
 C = concentration de l'ion (mg/L) ;
 M(Eq) = masse équivalente de l'ion.

Le Tableau 8 donne les masses équivalentes des ions que l'on retrouve le plus souvent dans l'eau.

Tableau 8. Masses équivalentes de quelques ions.

Ion	Masse équivalente de l'ion, M(Eq) (g)	Ion	Masse équivalente de l'ion, M(Eq) (g)
Ca ²⁺	20,0	HCO ₃ ⁻	61,0
Mg ²⁺	12,2	CO ₃ ²⁻	50
Na ⁺	23,0	Cl ⁻	35,5
K ⁺	39,1	SO ₄ ²⁻	48
Fe ³⁺	18,6	NO ₃ ⁻	62
Fe ²⁺	27,9	HSiO ₃ ⁻	77,1
Al ³⁺	9,0		
Sr ²⁺	43,8		

Exercice-exemple 1

On a mesuré en laboratoire les concentrations des principaux ions présents dans une eau. Les résultats sont les suivants :

Ca ²⁺ : 40,0 mg/L	HCO ₃ ⁻ : 183,0 mg/L
Mg ²⁺ : 24,2 mg/L	Cl ⁻ : 6,7 mg/L
Na ⁺ : 9,2 mg/L	SO ₄ ²⁻ : 57,1 mg/L

Quelles sont les expressions de ces concentrations en équivalents de CaCO₃ ?

Solution.

$Ca^{2+} = \frac{40 \times 50}{20} = 100 \text{ mg/L}$	$HCO_3^- = \frac{183 \times 50}{61} = 150 \text{ mg/L}$
$Mg^{2+} = \frac{24,2 \times 50}{12,2} = 99 \text{ mg/L}$	$SO_4^{2-} = \frac{57,1 \times 50}{61} = 59,5 \text{ mg/L}$
$Na^+ = \frac{9,2 \times 50}{23} = 20 \text{ mg/L}$	$Cl^- = \frac{6,7 \times 50}{35,5} = 9,5 \text{ mg/L}$
Total : 219 mg/L	Total : 219 mg/L

Puisque les concentrations de tous ces ions sont exprimés en équivalents de CaCO₃, on peut en additionner les valeurs et, à partir de là, construire un diagramme à barres (cf. Fig. 130).

III.4.1.5. DIAGRAMME A BARRES

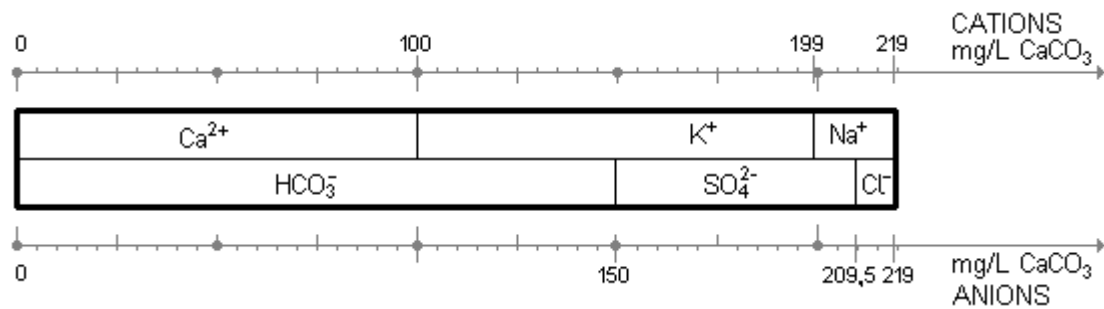


Fig. 130. Diagramme à barres.

Le diagramme à barres est

- a°) un diagramme unidimensionnel ;
- b°) à deux paliers dans un repère unidimensionnel : un palier de cations au-dessus de celui des anions.

Dans ce système, les formes précipitables sont à gauche, plus proches de l'origine de l'axe. L'élément ajouté est positionné également à gauche, plus près de l'origine de l'axe et les formes précipitées sont éliminées au fur et à mesure et ne figurent pas au diagramme.

Pour simplifier on adoptera la représentation du diagramme à barres de la Fig. 131.

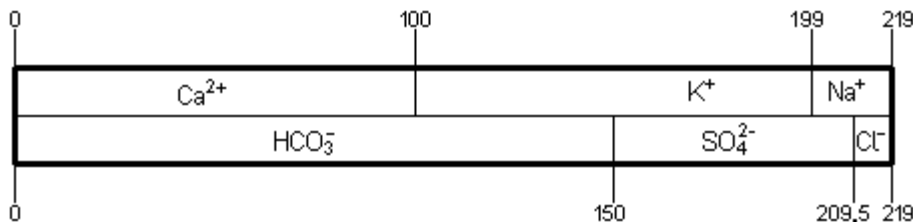


Fig. 131.

III.4.1.6. ALCALINITE ET DURETE

On subdivise la dureté en dureté carbonatée et en dureté non carbonatée non pas parce que les ions sont associés de cette façon mais parce qu'on doit les traiter différemment. On sait que :

Dureté totale – Alcalinité = Dureté non carbonatée.

Soit dans la Fig. 129: $199 - 150 = 49$ mg CaCO_3/L . On peut donc dire que l'alcalinité est égale à la dureté carbonatée.

On peut par ailleurs exprimer l'alcalinité à l'aide de l'expression suivante :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]. \quad (1)$$

La Fig. 130 permet de constater que, selon le pH de l'eau, certains termes de l'expression (1) sont négligeables, alors que d'autres sont prépondérants. En effet, les ions responsables de l'alcalinité d'une eau naturelle sont en général des ions HCO_3^- , les ions OH^- n'étant présents qu'à des pH supérieurs à 8,3 (en pratique, $\text{pH} > 9$).

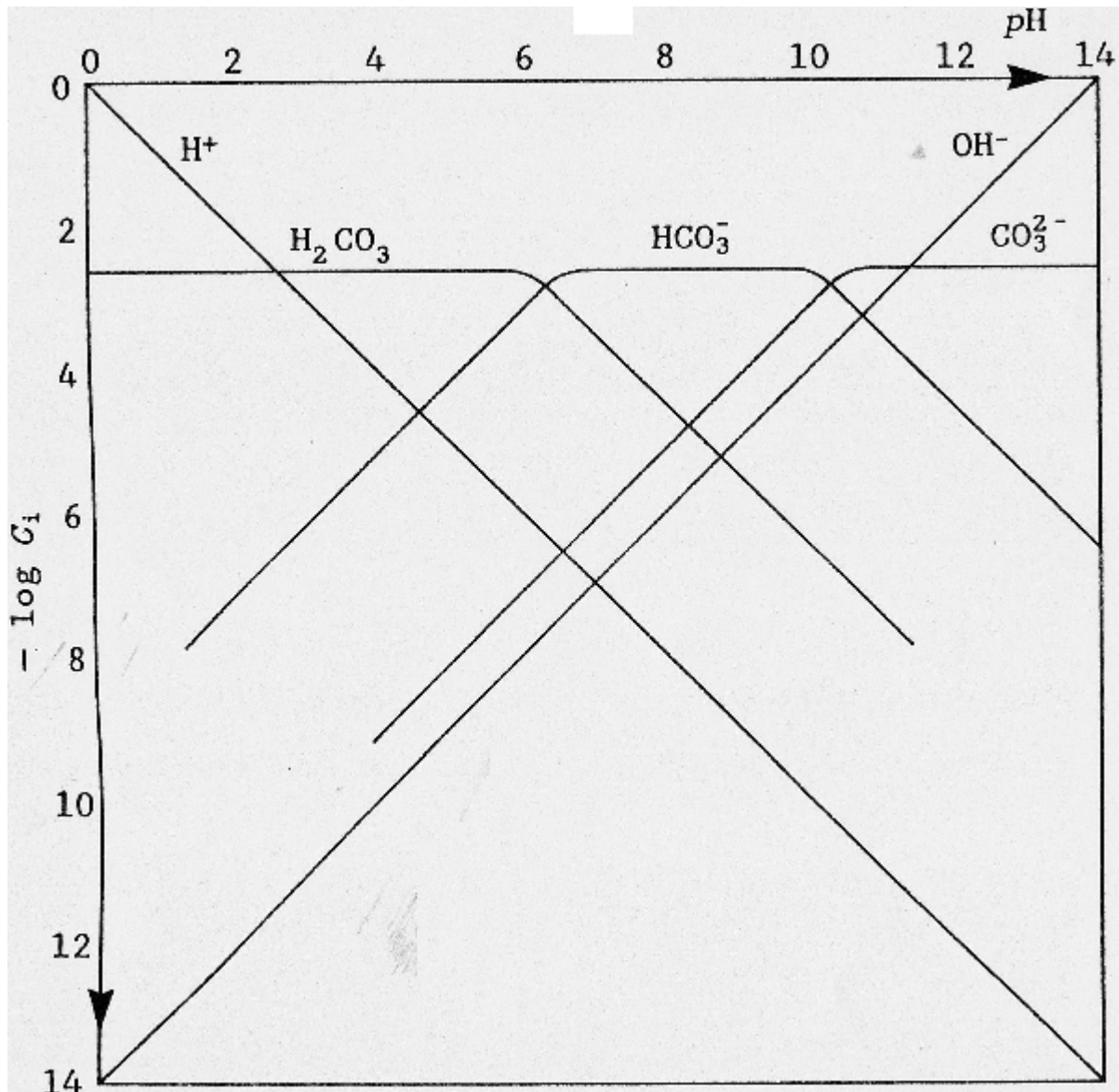


Fig. 132. Formes de l'alcalinité en fonction du pH.

On obtient l'adoucissement de l'eau en favorisant la formation de précipités insolubles d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . On peut en outre tenter de remplacer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par d'autres ions métalliques qui n'entraînent pas l'apparition de dureté.

Avant de décrire les différents procédés de traitement, nous allons définir certains termes techniques.

III.4.1.7. VOCABULAIRE TECHNIQUE

<i>Terme</i>	<i>Définition</i>
Carbonate acide de sodium, NaHCO_3 .	Communément appelé « poudre à pâte ».
Carbonate neutre (ou normal) de sodium, Na_2CO_3 .	Soda à laver (Soda wash).
Décarbonatation.	Adoucissement par la chaux avec précipitation de carbonate de calcium, CaCO_3 , par destruction de l'équilibre entre les bicarbonates et l'acide carbonique.
Décarbonatation catalytique.	Traitement dans lequel on ajoute, en même temps que la chaux, des grains de sable fin destinés à servir de germes de cristallisation pour le carbonate de calcium produit lors de la précipitation de la dureté calcique carbonatée.
Eau séléniteuse.	Eau contenant du sulfate de calcium.
Magnésie.	Hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
Permutation sodique.	Traitement dans lequel on utilise un échangeur de cations au cycle de sodium afin que les ions sodium mobiles soient remplacés par des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .
Tartre.	Dépôt de sel de calcium provenant des eaux calcaires et qui adhère aux parois des canalisations et des appareils.
Traitement fractionné.	Traitement dans lequel on mélange une eau non traitée avec une eau traitée par excès de chaux.
Vacciner une eau.	Rééquilibrer une eau entartrante par addition de gaz carbonique.

III.4.2. TRAITEMENTS D'ADOUCCISSEMENT PAR PRECIPITATION

Les principaux procédés d'adoucissement par précipitation sont les suivants :

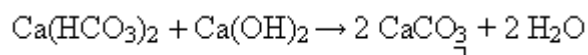
- procédé par addition de chaux seulement: présence de calcium; absence de magnésium; dureté carbonatée élevée;
- procédé par addition de chaux et de soude (lime-soda): présence de calcium; absence de magnésium; dureté carbonatée et non carbonatée;
- procédé par addition d'un excès de chaux (excess lime): présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} ; dureté carbonatée élevée;

- procédé par addition d'un excès de chaux et de soude (excess lime-soda): présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} , duretés carbonatée et non carbonatée.

III.4.3. PROCÉDE PAR ADDITION DE CHAUX SEULEMENT

Le procédé par addition de chaux seulement, basé sur l'utilisation de la chaux et qui permet de réduire la concentration d'ions calcium d'une eau, n'exerce aucune influence sur la dureté non carbonatée et sur la dureté magnésienne. Il est applicable aux eaux contenant du Ca^{2+} , une dureté carbonatée élevée et une absence de Mg^{2+} .

L'équation chimique qui régit la réaction sur laquelle repose ce procédé est la suivante :



Pour obtenir les résultats escomptés, selon ce procédé, il faut :

- ajouter autant de chaux qu'il n'y a de bicarbonates, HCO_3^- , en présence ;
- laisser 40 mg CaCO_3/L , solubilité résiduelle du CaCO_3 ;
- après précipitation, ajouter autant de CO_2 qu'il n'y a de CO_3^{2-} ; cette étape permet de solubiliser le carbonate de calcium et d'empêcher ainsi qu'il ne se dépose dans le réseau de distribution.

La filière qui illustre ce procédé par addition de chaux seulement est présenté à la Fig. 133.

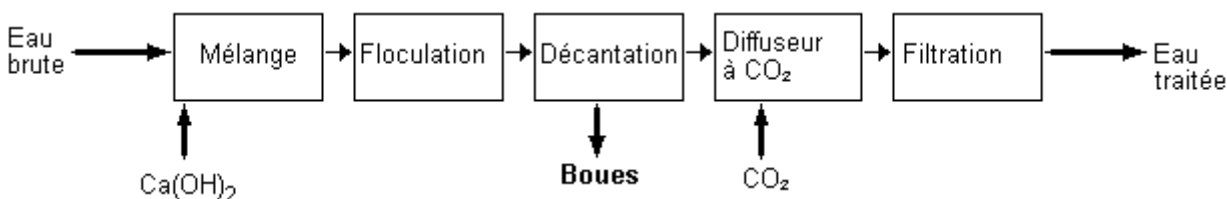


Fig. 133. Procédé par addition de chaux seulement.

Exercice-exemple 2

Appliquer le procédé par addition de chaux seulement pour adoucir une eau dont les caractéristiques sont les suivantes :

Ca^{2+} : 60,0 mg/L	HCO_3^- : 125,0 mg/L
Na^+ : 23,0 mg/L	SO_4^{2-} : 72,0 mg/L

Solution.

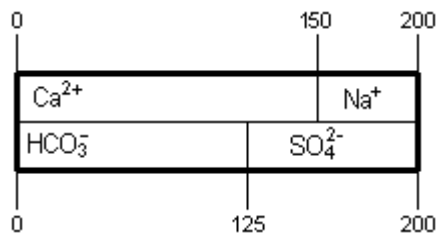
Conversion en équivalents de CaCO_3 :

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{60 \times 50}{20} = 150 \text{ mg/L} \quad \text{HCO}_3^- = 125,0 \text{ mg/L}$$

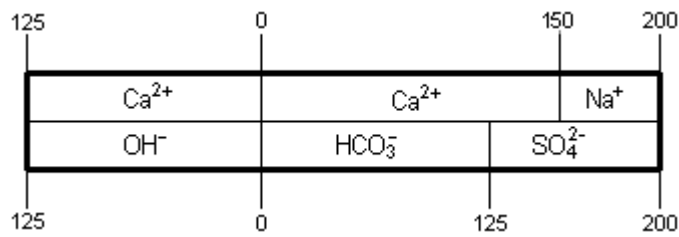
$$\text{Na}^+ = \frac{23 \times 50}{23} = 50 \text{ mg/L} \quad \text{SO}_4^{2-} = 72,0 \text{ mg/L}$$

Construction du diagramme à barres.

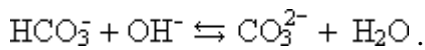
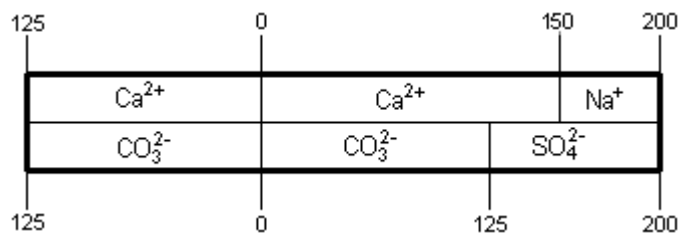
Eau brute :



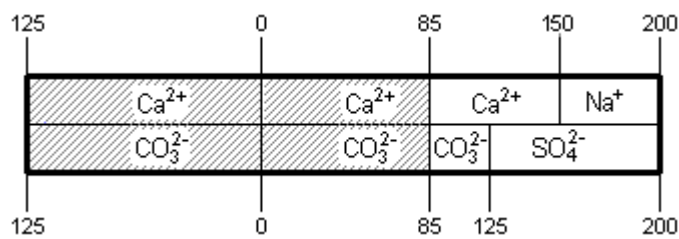
Addition de chaux :



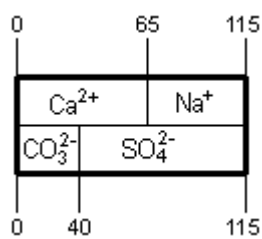
Transformation de bicarbonates en carbonates :



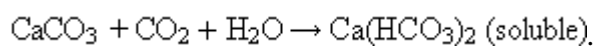
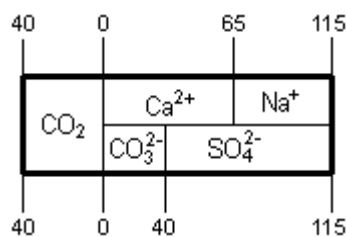
Précipitation :



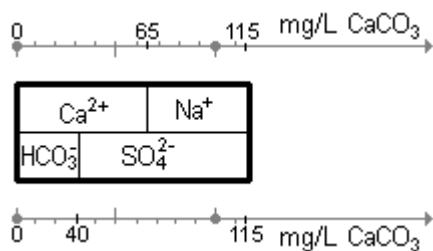
Eau intermédiaire :



Addition de CO₂ (pour stabiliser le CaCO₃) :



Eau finale :

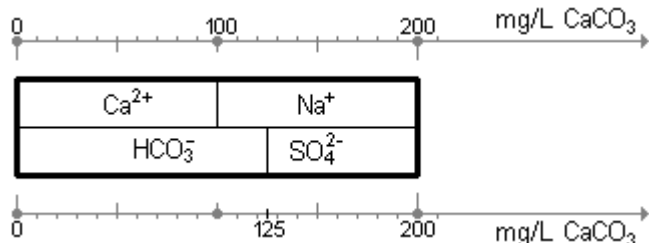


Conclusion :

Le procédé par addition de chaux seulement a permis de réduire la dureté de cette eau à 65 mg CaCO₃/L. Pour ce faire, on a utilisé 125 mg CaCO₃/L de chaux et 40 mg CaCO₃/L de CO₂. La quantité de boues produites lors de cet adoucissement est de : (2x125) – 40 = 210 mg CaCO₃/L.

Exercice-exemple 3

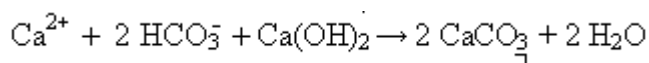
Soit une eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous.



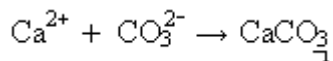
- a°) Quel résultat obtient-on en ajoutant autant de chaux qu'il n'y a de calcium (100 mg CaCO₃/L) ?
- b°) Quel résultat obtient-on en ajoutant autant de chaux qu'il n'y a d'ions bicarbonates, HCO₃⁻ (125 mg CaCO₃/L) ?

Solution :

Pour qu'il y ait précipitation, il faut que la totalité des ions bicarbonates, HCO₃⁻, soit transformée en ions carbonates, CO₃²⁻ :

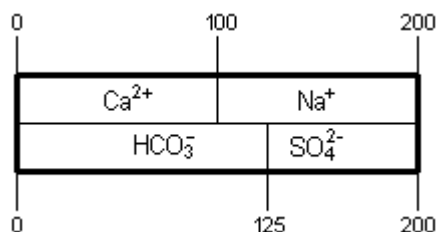


Les ions carbonates, CO₃²⁻ peuvent alors réagir avec les Ca²⁺, pour former un précipité, conformément à la réaction suivante :

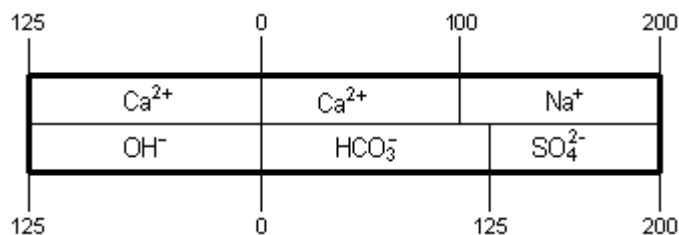


Si on ajoute une quantité de chaux inférieure à celle des bicarbonates, la transformation de ces derniers est peu probable, et les chances que la précipitation du CaCO₃ se produise sont minces. Par contre, si l'on ajoute autant de chaux qu'il n'y a de bicarbonates, il y a nécessairement précipitation.

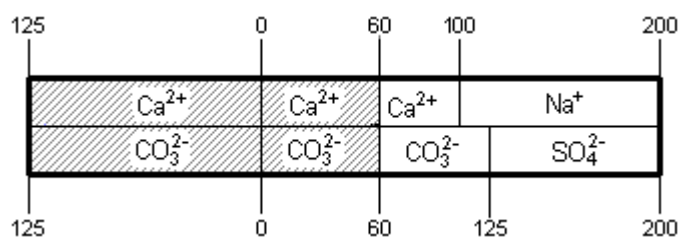
Eau brute :



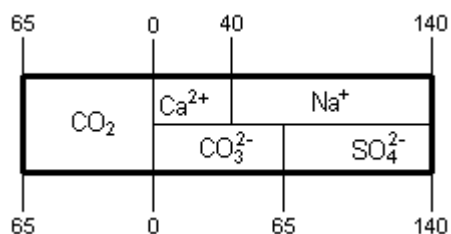
Addition de chaux :



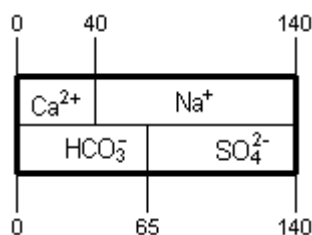
Transformation des bicarbonates et précipitation :



Addition de CO₂ (pour solubiliser le CaCO₃) :



Eau finale :

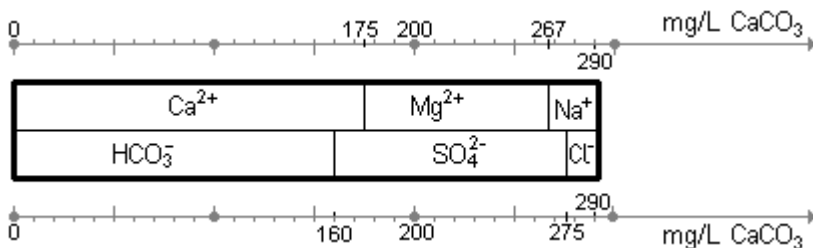


Conclusion :

- a°) Lorsqu'on ajoute autant de chaux qu'il n'y a de calcium (100 mg CaCO₃/L), la précipitation n'a pas lieu car les ions bicarbonates ne se seront pas transformés en ions carbonates.
- b°) Lorsqu'on ajoute suffisamment de chaux pour que la précipitation ait lieu, on constate que, lorsque la dureté non carbonatée est nulle, on peut réduire la dureté jusqu'à 40 mg/L CaCO₃. (Dans le cas de l'Exercice-exemple 2, par contre, la présence de dureté non carbonatée réduit l'efficacité du traitement, d'autant qu'on obtient une dureté finale de 65 mg/L CaCO₃ ; pour obtenir une dureté finale inférieure à 65 mg/L CaCO₃, il faudrait procéder à un traitement supplémentaire).

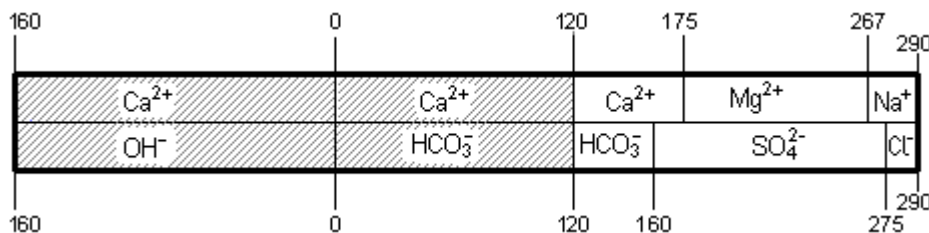
Exercice-exemple 4

Soit une eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous.

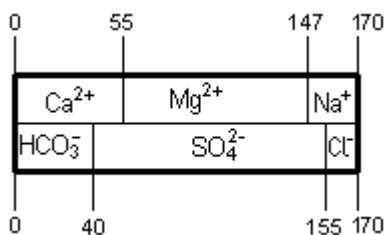


- En utilisant le procédé par addition de chaux seulement, calculer :
- a°) la dureté minimale de l'eau finale ;
 - b°) les quantités de chaux et de CO₂ à ajouter ;
 - c°) la quantité de boues produite.

Solution :



Eau finale (après addition de 40 mg CaCO₃/L de CO₂) :



Conclusion :

On peut lire directement sur le diagramme que :

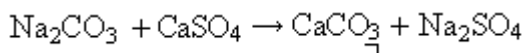
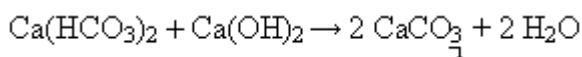
- a°) la dureté minimale est de 147 mg CaCO₃/L ;
- b°) la quantité de chaux ajoutée est de 160 mg CaCO₃/L ; la quantité de CO₂ ajoutée est de 40 mg CaCO₃/L ;
- c°) la quantité de boues produite est de 160 + 120 = 280 mg CaCO₃/L.

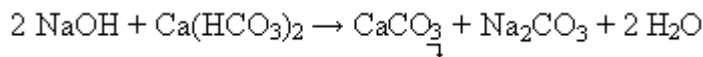
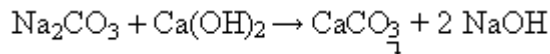
III.4.4. PROCEDE PAR ADDITION DE CHAUX ET DE SOUDE

Le procédé par addition de chaux et de soude, basé sur l'utilisation de la chaux et de la soude, Na₂CO₃, permet de réduire la dureté non carbonatée d'une eau. On exploite ici deux phénomènes différents :

- a°) la précipitation (pour une partie de la dureté carbonatée) ;
- b°) la réaction d'échange entre le calcium et le sodium (pour la partie de la dureté associée au calcium).

Les équations chimiques qui régissent les réactions sur lesquelles repose ce procédé sont les suivantes :





Pour appliquer correctement cette méthode, il faut :

- a°) ajouter autant de chaux qu'il n'y a d'ions bicarbonates, HCO_3^- , en présence.
- b°) laisser 40 mg CaCO_3/L , solubilité résiduelle du CaCO_3 ;
- c°) ajouter autant de soude qu'il y a de dureté non carbonatée associée au calcium ;
- d°) après précipitation, ajouter autant de CO_2 qu'il n'y a de CO_3^{2-} .

N.B. : En l'absence de Mg^{2+} , on peut ajouter simultanément la chaux et la soude.

La filière qui illustre ce procédé par addition de chaux seulement est présenté à la Fig. 134.

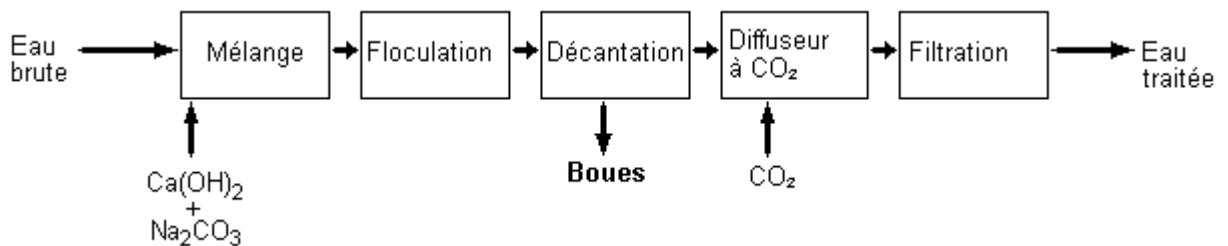
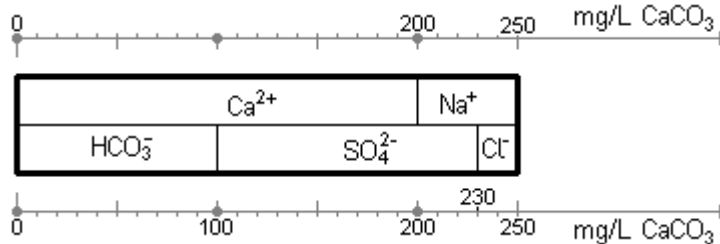


Fig. 134. Procédé d'adoucissement par ajout de chaux et de soude.

Exercice-exemple 5

On cherche à éliminer la dureté calcique seulement.

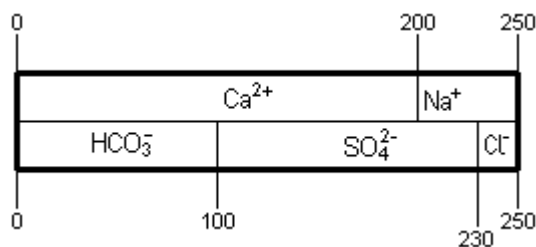
Quelles quantités de chaux, de soude et de CO_2 doit-on utiliser pour réduire au maximum la dureté calcique de l'eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous. Calculer également la quantité de boues produites.



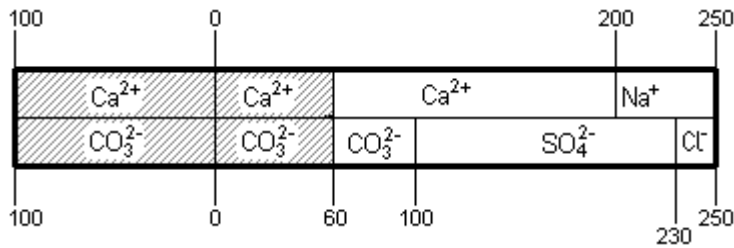
Solution :

Puisque la chaux, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, coûte moins cher que la soude, Na_2CO_3 , qui elle-même coûte moins cher que la soude caustique, NaOH , on utilise la chaux et la soude Na_2CO_3 .

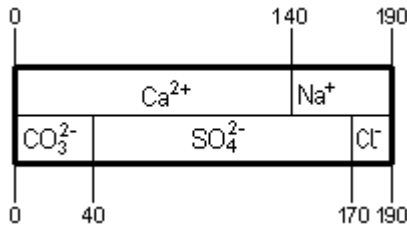
Addition de chaux :



Précipitation de CaCO_3 :

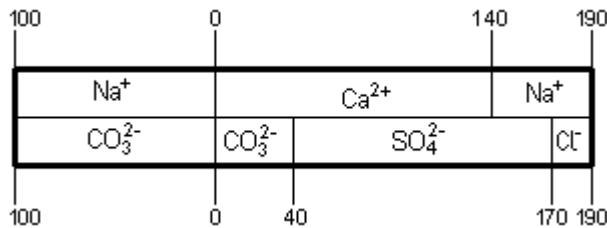


Eau intermédiaire :

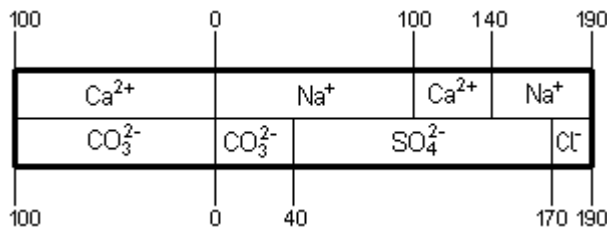


On obtient cette eau après un traitement à la chaux seulement. Or, à cause de la solubilité de du CaCO_3 , on ne peut plus réduire la dureté. La deuxième étape du procédé par addition de chaux et de soude consiste donc à ajouter la soude, afin de favoriser le remplacement des ions calcium par des ions sodium.

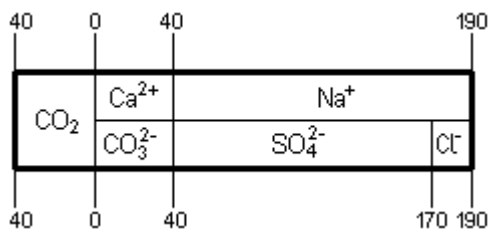
Addition de soude, Na_2CO_3 :



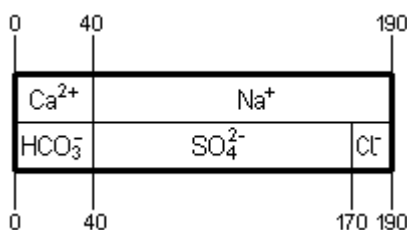
Remplacement des ions calcium par des ions sodium et précipitation :



Addition de CO_2 :



Eau finale :

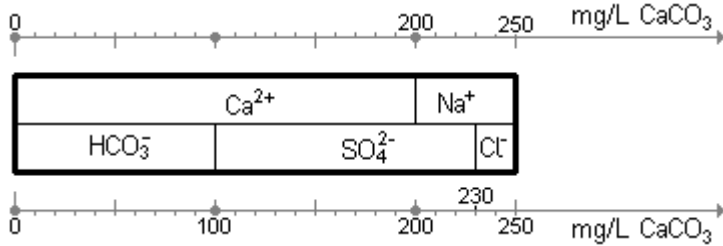


Conclusion :

- a°) Quantité de chaux : 100 mg CaCO₃/L ;
Quantité de soude, Na₂CO₃ : 100 mg CaCO₃/L ;
Quantité de CO₂ : 40 mg CaCO₃/L ;
- b°) Quantité de boues produites : 160 + 100 = 260 mg CaCO₃/L.

Exercice-exemple 6

Soit une eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous.

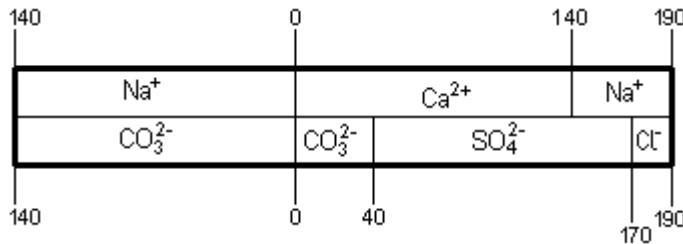


Construire le diagramme à barres de l'eau finale, lorsque :

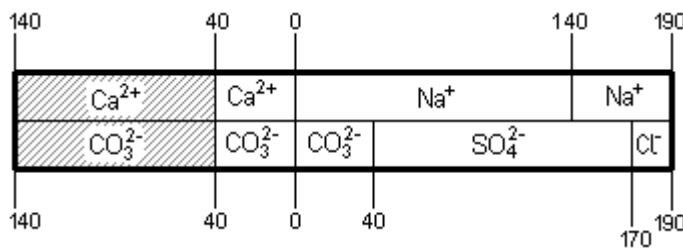
- a°) on ajoute 140 mg CaCO₃/L de Na₂CO₃ ;
- b°) on ajoute 40 mg CaCO₃/L de Na₂CO₃ ;

Solution :

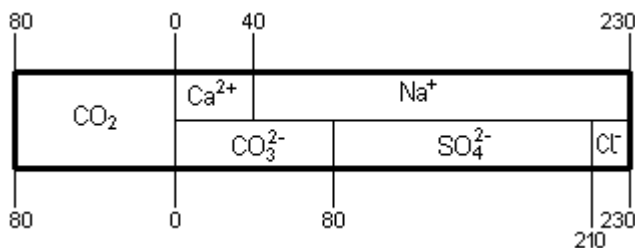
- a°) Addition de 140 mg CaCO₃/L de Na₂CO₃ à l'eau obtenue après la précipitation du CaCO₃ imputable à l'action de la chaux :



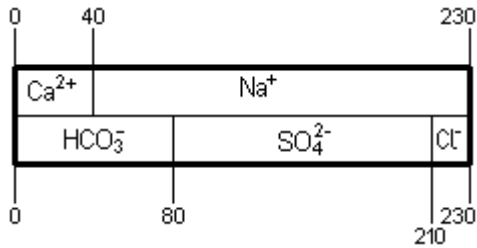
Remplacement des Ca²⁺ par des ions Na⁺ et précipitation :



Addition de CO₂ :



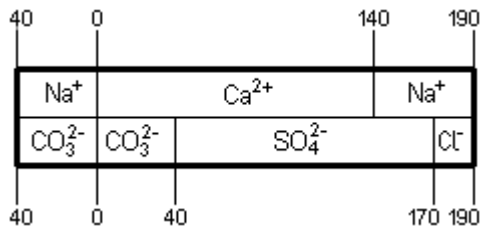
Eau finale :



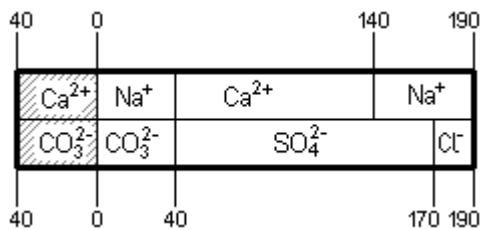
Conclusion :

On constate que la quantité de soude ajoutée, supérieure à la dureté non carbonatée ($140 - 100 = 40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$), n'a été d'aucune utilité. En effet, la dureté résultante est toujours de $40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$; par contre, les concentrations de Na^+ et de CO_3^{2-} ont augmenté de $40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ (il a donc fallu recourir à un supplément de $40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ de CO_2 pour stabiliser l'eau). **IL NE FAUT DONC JAMAIS UTILISER DES QUANTITÉS DE SOUDE SUPÉRIEURES À LA DURETÉ NON CARBONATÉE.**

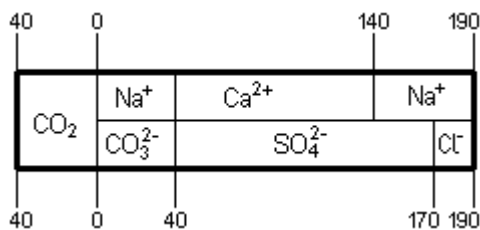
b°) Addition de $40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ de Na_2CO_3 à l'eau obtenue après la précipitation du CaCO_3 imputable à l'action de la chaux :



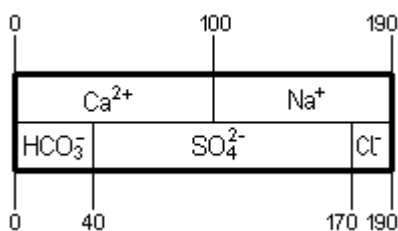
Remplacement des Ca^{2+} par des ions Na^+ et précipitation :



Addition de CO_2 :



Eau finale :



Conclusion :

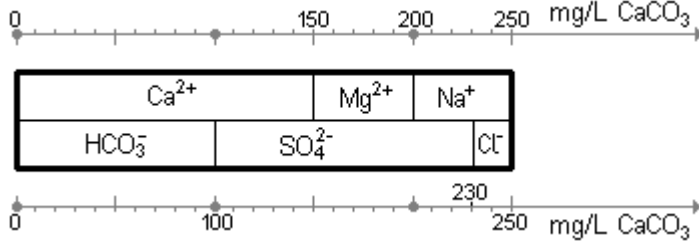
On constate que l'addition de $40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ de soude a réduit la dureté de $40 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter autant de Na_2CO_3 qu'il y a de dureté non carbonatée. Si on ajoute une

quantité moindre de Na_2CO_3 , la réduction de la dureté est moindre ; on peut donc, lorsqu'on recourt aux réactions d'échange, obtenir des réactions intermédiaires.

Exercice-exemple 7

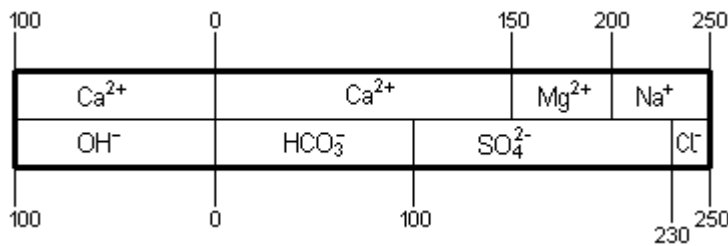
Elimination des duretés calcique et magnésienne.

Construire le diagramme à barres de l'eau résultant d'un adoucissement à la chaux et à la soude, si l'eau brute utilisée est représentée par le diagramme à barres ci-dessous.

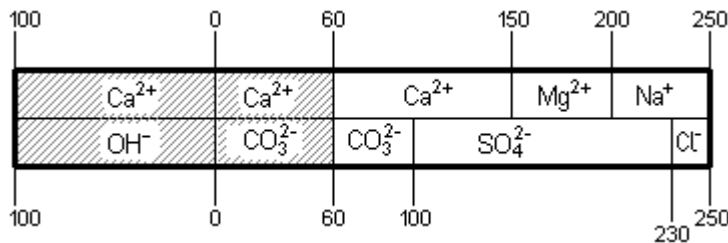


Solution :

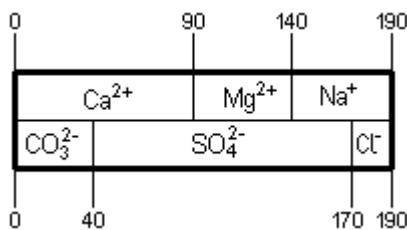
Addition de chaux :



Précipitation de CaCO_3 :



Eau intermédiaire :



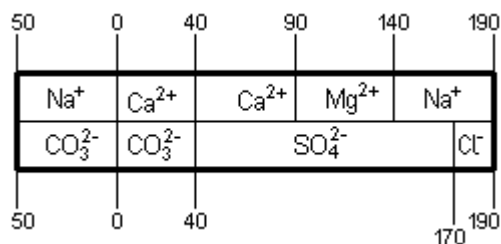
Calcul de la quantité de soude à ajouter :

Dureté calcique – Alcalinité = Dureté non carbonatée associée au calcium.

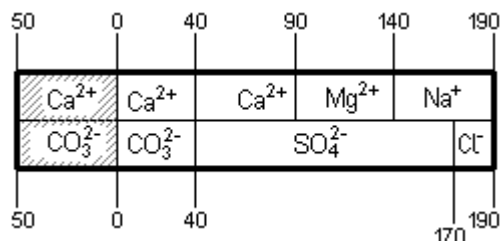
Soit, ici, $90 - 40 = 50$ mg CaCO_3/L .

Il faut donc ajouter juste assez de soude pour obtenir une précipitation des ions calcium. Tout surplus de carbonate réagirait en effet avec les ions Mg^{2+} pour donner MgCO_3 , qui est soluble.

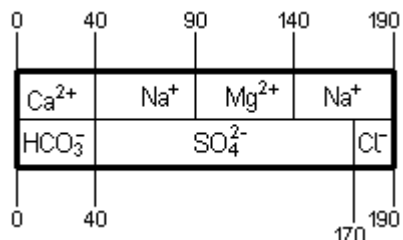
Addition de Na_2CO_3 :



Précipitation de CaCO₃ :



Addition de 40 mg CaCO₃/L de CO₂ :



Conclusion :

Lorsqu'on ajoute simultanément de la chaux et de la soude à une eau qui contient du magnésium, il y a formation d'un complexe soluble, le carbonate de magnésium. Pour éviter la formation de ce complexe, il faut ajouter la chaux et la soude en deux étapes, même si cela entraîne une augmentation des coûts. Tous les procédés basés sur l'utilisation de la soude (Procédé par addition de chaux et de soude et Procédé par addition d'un excès de chaux et de soude) permettent d'obtenir une eau de dureté voulue mais supérieure à 50 mg CaCO₃/L ; il suffit donc d'ajouter la soude en quantité adéquate.

III.4.5. PROCEDE PAR ADDITION D'UN EXCES DE CHAUX

On utilise le Procédé par addition d'un excès de chaux pour réduire la dureté des eaux affectées d'une dureté carbonatée associée à du calcium et à du magnésium (cf. Fig. 135).

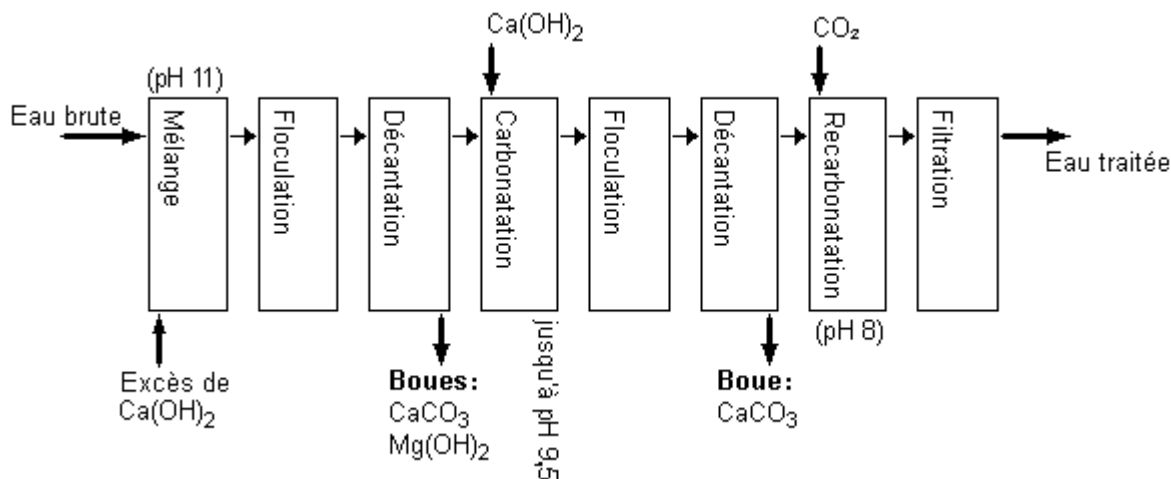
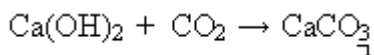
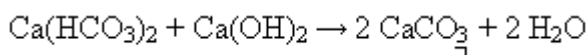
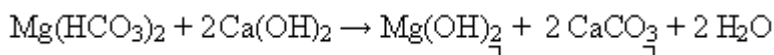


Fig. 135. Procédé d'adoucissement par ajout d'un excès de chaux.

Lorsqu'on ajoute suffisamment de chaux, le magnésium se combine avec les ions hydroxydes pour former un précipité de $Mg(OH)_2$. La limite de solubilité théorique du $Mg(OH)_2$ est d'environ 15 mg $CaCO_3/L$ lorsque le pH de l'eau est voisin de 9 ; l'addition d'un excès de chaux, puisqu'elle élève le pH à 11, permet de réduire la solubilité du $Mg(OH)_2$ à environ 2,5 mg $CaCO_3/L$. En pratique, on considère que la concentration résiduelle de $Mg(OH)_2$ est de 10 mg $CaCO_3/L$. Après la précipitation du $Mg(OH)_2$, on doit procéder à une carbonatation pour obtenir la précipitation de l'excès de chaux. Les principales équations chimiques sur lesquelles repose ce procédé sont les suivantes :



Pour appliquer ce procédé, il faut :

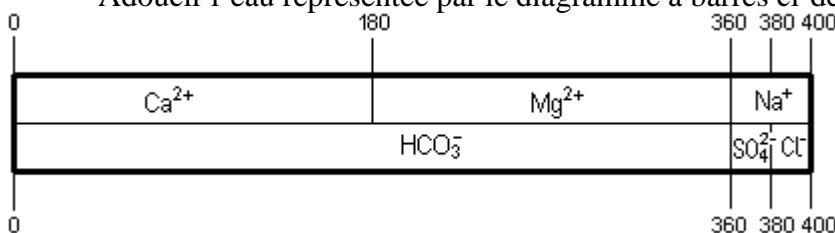
- c°) ajouter une quantité de chaux supérieure de 50 mg $CaCO_3/L$ à la somme des quantités des bicarbonates et du magnésium ;
- d°) laisser 40 mg/L de $CaCO_3$ (solubilité résiduelle du $CaCO_3$) ;
- e°) laisser 10 mg $CaCO_3/L$ de $Mg(OH)_2$ (solubilité résiduelle du $Mg(OH)_2$).

Méthode :

- f°) transformer en CO_3^{2-} la totalité des ions OH^- , à l'exception de 10 mg/L ; on ajoute donc une quantité de CO_2 inférieure à 10 mg $CaCO_3/L$ à celle de OH^- ;
- g°) transformer les CO_3^{2-} et le reliquat de 10 mg $CaCO_3/L$ de OH^- en bicarbonates, HCO_3^- ; on ajoute donc une quantité de CO_2 supérieure de 20 mg $CaCO_3/L$ à celle de carbonates.

Exercice-exemple 8

Adoucir l'eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous.



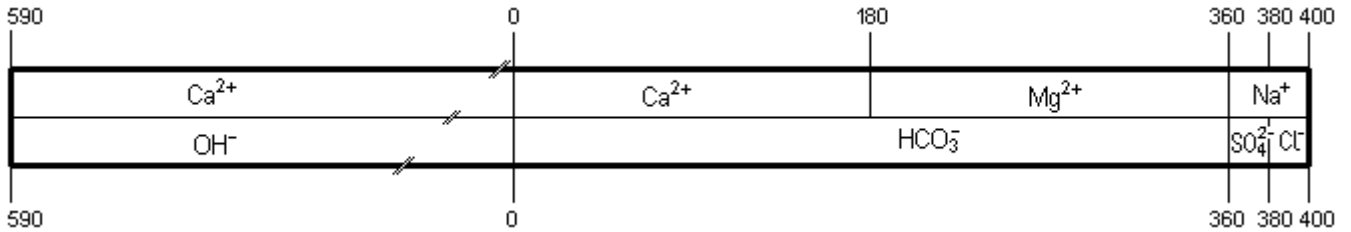
On remarque que la totalité de la dureté est une dureté carbonatée.

Solution :

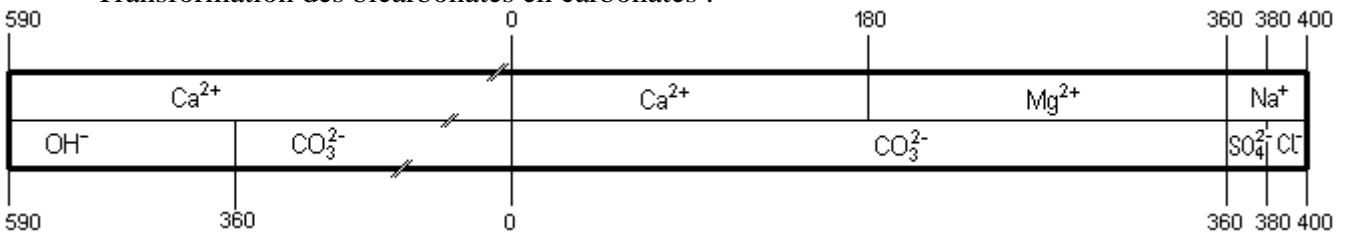
La quantité de chaux à ajouter est égale à la somme des quantités des 3 éléments suivants :

- Bicarbonates : 360 mg CaCO₃/L
- Magnésium : 180 mg CaCO₃/L
- Excès de chaux : 50 mg CaCO₃/L
- Chaux à ajouter : 590 mg CaCO₃/L

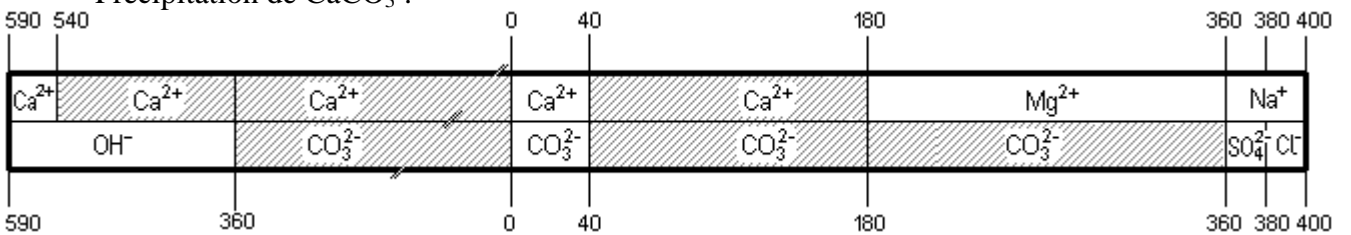
Addition de chaux :



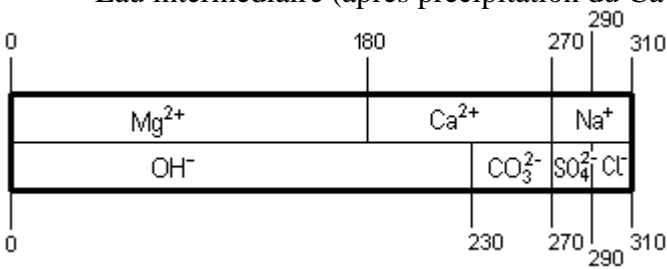
Transformation des bicarbonates en carbonates :



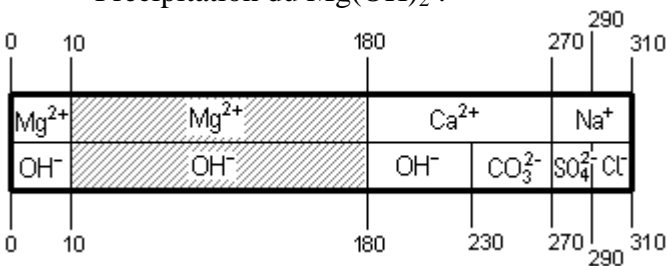
Précipitation de CaCO₃ :



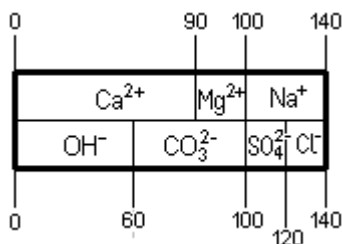
Eau intermédiaire (après précipitation du CaCO₃) :



Précipitation du Mg(OH)₂ :



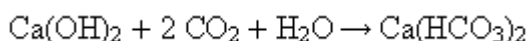
Eau intermédiaire (après précipitation du Mg(OH)₂) :



Après la précipitation du $Mg(OH)_2$, on retrouve une concentration résiduelle de 90 mg $CaCO_3/L$ de Ca^{2+} ; 40 mg/L imputables à la solubilité minimale du $CaCO_3$ et 50 mg/L, à l'excès de chaux. De même, il y a une concentration résiduelle de 60 mg $CaCO_3/L$ d'ions hydroxydes : 10 mg/L imputables à la solubilité minimale du $Mg(OH)_2$ et 50 mg/L, à l'excès de chaux.

Avec l'étape suivante, la carbonatation, on vise un double but : la précipitation de l'excès de chaux et la stabilisation du $CaCO_3$ et du $Mg(OH)_2$.

Pour favoriser la précipitation de l'excès de chaux, il faut transformer les ions OH^- en ions carbonates, CO_3^{2-} ; pour ce faire, on abaisse le pH (qui est de 11 environ après la précipitation du $Mg(OH)_2$) à environ 9,5 . Toutefois, si on ajoute une trop grande quantité de CO_2 , le pH devient inférieur à 9,5 ; ce qui a pour effet de transformer les ions OH^- en HCO_3^- et d'interdire ainsi toute précipitation. Dans ce cas, la réaction chimique suivante a lieu :

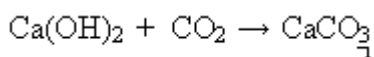


Après la précipitation de l'excès de chaux, on doit encore ajouter du CO_2 pour transformer les ions carbonates et hydroxydes en ions bicarbonates, qui sont beaucoup plus stables dans l'eau.

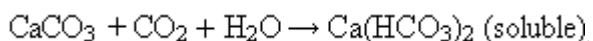
Méthode :

En premier lieu, on ajoute 50 mg $CaCO_3/L$ de CO_2 , soit 10 mg/L de moins que pour la concentration d'ions hydroxydes présents dans l'eau.

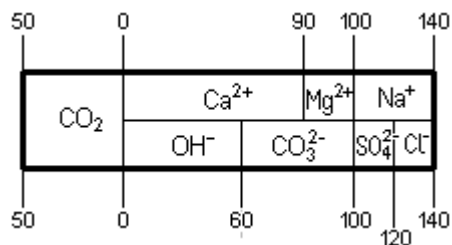
En second lieu, on ajoute 60 mg $CaCO_3/L$ de CO_2 , soit 10 mg/L pour transformer les OH^- en CO_3^{2-} :



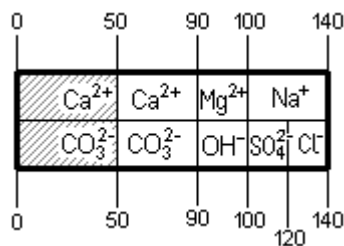
h°) soit 50 mg/L pour transformer les CO_3^{2-} en HCO_3^- :



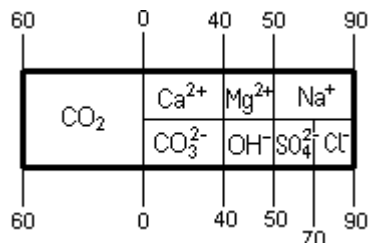
Première carbonatation :



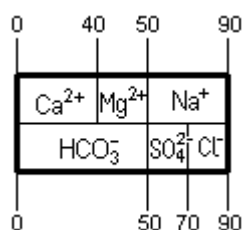
Précipitation de $CaCO_3$:



Deuxième carbonatation :



Eau finale :



Conclusion :

La carbonatation a nécessité 110 mg CaCO₃/L de CO₂. Le pH final de l'eau est approximativement de 8.

III.4.5.1. TRAITEMENT FRACTIONNE (SPLIT TREATMENT)

Dans le traitement fractionné, on traite la plus grande partie de l'eau brute avec un excès de chaux. Après précipitation du CaCO₃ et du Mg(OH)₂, on mélange la partie de l'eau non traitée à l'eau traitée ; dans l'eau traitée, la quasi-totalité du magnésium est ainsi éliminée. L'excès de chaux, qui est normalement éliminé par addition de CO₂, est neutralisé par le CO₂ libre et par l'alcalinité de l'eau qui n'a pas été soumise à traitement à la chaux ; il en résulte la formation d'un précipité de CaCO₃, qui est éliminé lors d'une seconde décantation.

Dans l'eau traitée à la chaux, la dureté magnésienne est réduite à environ 10 mg/L. Or l'addition de l'eau brute réintroduit du Mg²⁺ ; toutefois, en choisissant avec soin le rapport entre la quantité d'eau traitée et la quantité d'eau non traitée, on peut en général obtenir une dureté magnésienne inférieure à 40 mg/L.

Il s'agit d'un traitement en deux temps (cf. Fig. 136).

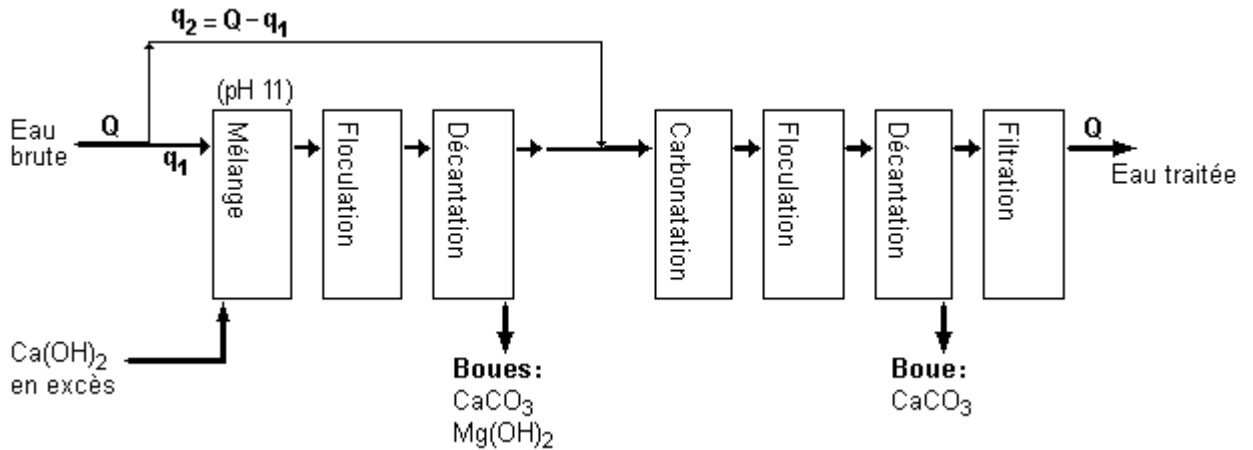
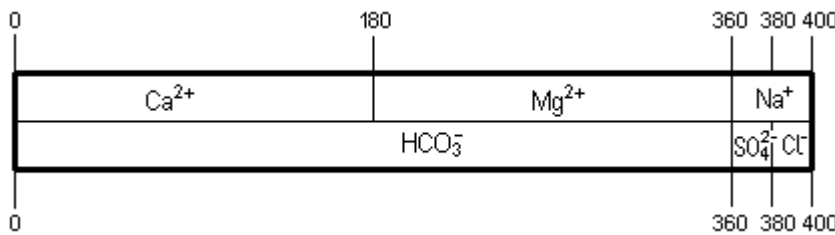


Fig. 136. Procédé d'adoucissement par traitement fractionné.

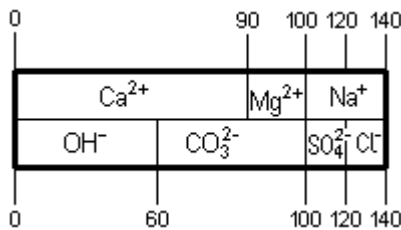
Exercice-exemple 9

Appliquer le traitement fractionné à l'eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous.

Eau brute :

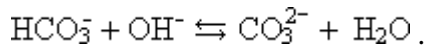


Eau après précipitation du Mg(OH)₂ et du CaCO₃ :



Solution :

Après le procédé par addition d'un excès de chaux, on ajoute du CO₂ pour transformer les ions OH⁻ en ions CO₃²⁻ et obtenir ainsi une précipitation de l'excès de chaux qu'il a fallu ajouter pour faire précipiter le Mg(OH)₂. On peut cependant remplacer le CO₂ par le HCO₃⁻ présent dans l'eau brute : l'équation suivante représente alors la transformation des ions OH⁻ en ions CO₃²⁻.



POUR TROUVER LA PROPORTION D'EAU BRUTE NÉCESSAIRE À LA RECARBONATATION, ON PROCÈDE PAR ESSAIS SUCCESSIFS.

Après mélange, la concentration C d'un ion est une moyenne pondérée qu'on calcule à l'aide de la formule suivante :

$$C = \frac{Q_1 \times C_1 + Q_2 \times C_2}{Q_1 + Q_2}$$

Essai n°1 :

On mélange 1 volume d'eau brute à 5 volumes d'eau intermédiaire.

Eau résultante :

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{1 \times 180 + 5 \times 90}{1+5} = 105 \text{ mg/L}$$

$$\text{Mg}^{2+} = \frac{1 \times 180 + 5 \times 10}{1+5} = 38 \text{ mg/L}$$

$$\text{Na}^+ = \frac{1 \times 40 + 5 \times 40}{1+5} = 40 \text{ mg/L}$$

Total : 183 mg/L

$$\text{OH}^- = \frac{1 \times 0 + 5 \times 60}{1+5} = 50 \text{ mg/L}$$

$$\text{HCO}_3^- = \frac{1 \times 360 + 5 \times 0}{1+5} = 60 \text{ mg/L}$$

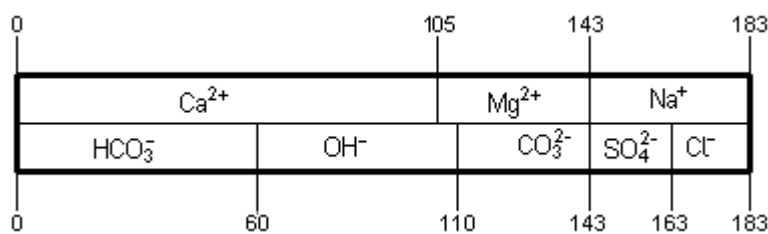
$$\text{CO}_4^{2-} = \frac{1 \times 0 + 5 \times 40}{1+5} = 33 \text{ mg/L}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = \frac{1 \times 20 + 5 \times 20}{1+5} = 20 \text{ mg/L}$$

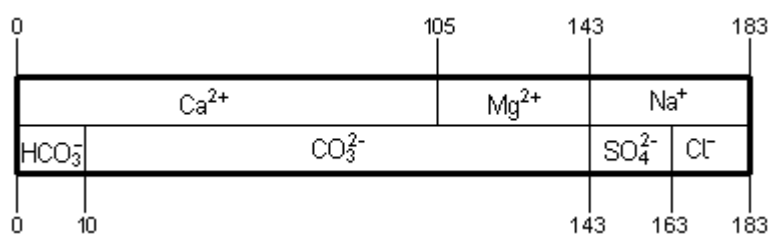
$$\text{Cl}^- = \frac{1 \times 20 + 5 \times 20}{1+5} = 20 \text{ mg/L}$$

Total : 183 mg/L

Diagramme à barres résultant :



Après réaction des ions OH⁻ avec les ions HCO₃⁻, on a :



On constate que la totalité des ions bicarbonates n'est pas transformée en ions carbonates : la précipitation n'aura donc pas lieu, puisque la proportion d'eau brute est trop importante.

Essai n°2 :

On mélange 1 volume d'eau brute à 7 volumes d'eau intermédiaire.

Eau résultante :

$$\text{Ca}^{2+} = 101 \text{ mg/L}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 31 \text{ mg/L}$$

$$\text{Na}^+ = 40 \text{ mg/L}$$

Total : 172 mg/L

$$\text{OH}^- = 52 \text{ mg/L}$$

$$\text{HCO}_3^- = 45 \text{ mg/L}$$

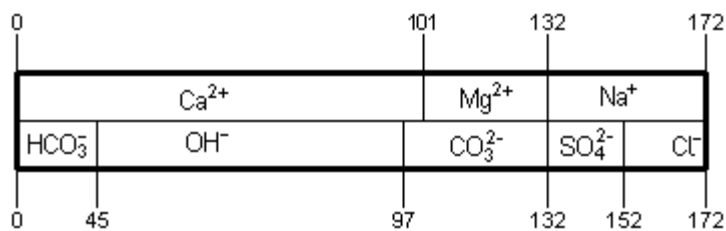
$$\text{CO}_4^{2-} = 35 \text{ mg/L}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 20 \text{ mg/L}$$

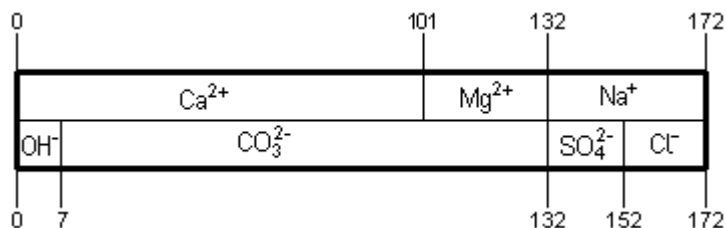
$$\text{Cl}^- = 20 \text{ mg/L}$$

Total : 172 mg/L

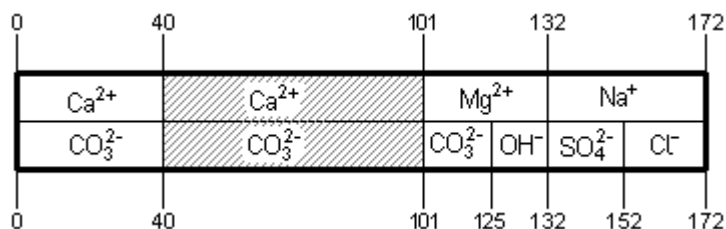
Diagramme à barres résultant :



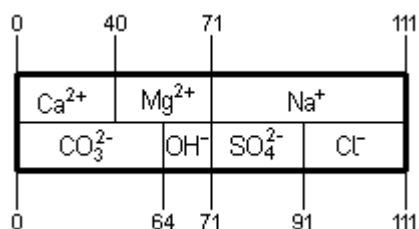
Après réaction des ions OH⁻ avec les ions HCO₃⁻, on a :



Précipitation du CaCO₃ :

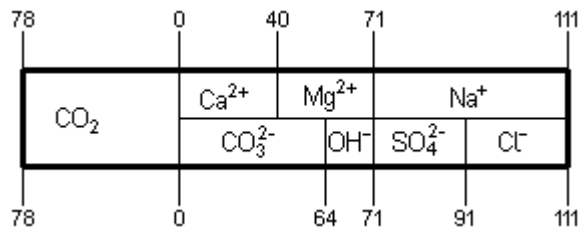


Eau intermédiaire :

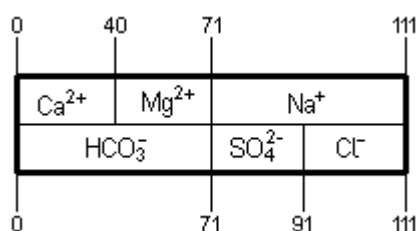


Addition de CO₂ :

On doit ajouter autant de CO₂ qu'il y a de CO₃²⁻ et deux fois plus de CO₂ qu'il y a d'ions OH⁻ ; ce qui donne : 64 + 2 x 7 = 78 mg CaCO₃/L de CO₂.



Eau finale :



Conclusion :

On pourrait procéder à un autre essai en augmentant légèrement la proportion d'eau brute, puisque, idéalement, on cherche à obtenir une eau finale dans laquelle les ions OH^- et HCO_3^- soient présents en quantité égale. Cela permettrait de maximiser la précipitation de CaCO_3 et de minimiser la quantité de CO_2 à ajouter lors de la carbonatation.

Lorsqu'on compare les résultats obtenus par les deux méthodes (cf. Tableau 7) utilisant l'excès de chaux (Procédé par addition d'un excès de chaux par Traitement fractionné ou par Traitement non fractionné), on constate que la méthode fractionnée ne permet pas de réduire la dureté autant que la méthode non fractionnée, puisqu'on retrouve du magnésium dans l'eau brute. Par contre, elle nécessite une quantité moindre de CO_2 .

Tableau 9. Comparaison des résultats des traitements fractionné et non fractionné.

	Dureté finale (mg CaCO_3/L)	CO_2 requis (mg CaCO_3/L)
Traitement non fractionné	71	78
Traitement non fractionné	50	110

III.4.5.2. AVANTAGES INDIRECTS DES PROCÉDES PAR ADDITION D'UN EXCES DE CHAUX

En plus de favoriser la précipitation du calcium et du magnésium à leurs limites de solubilité, les procédés par addition d'un excès de chaux permettent :

- a°) une bonne désinfection lorsque le pH est de 11 ou plus ;
- b°) une précipitation des phosphates, lorsque le pH est de 11 ou plus (on utilise d'ailleurs couramment ce procédé pour le traitement tertiaire des eaux usées) ;
- c°) une précipitation des métaux lourds : Fe, Pb, Zn, Co, Ni et Hg.

III.4.6. PROCÉDE PAR ADDITION D'UN EXCES DE CHAUX ET DE SOUDE

Le procédé par addition d'un excès de chaux et de soude, le plus général, permet dans un premier temps de réduire la dureté carbonatée associée au calcium et au magnésium (excès de chaux) et, dans un deuxième temps, de réduire la dureté non carbonatée (soude). On combine donc ici deux des procédés déjà présentés : l'excès de chaux permet d'obtenir la précipitation du magnésium et la soude, celle de la dureté non carbonatée.

Les équations chimiques qui régissent les réactions sur lesquelles repose ce procédé sont les mêmes que celles relatives aux deux procédés dont celui-ci découle.

Pour appliquer ce procédé, il faut :

- a°) ajouter autant de chaux que pour le procédé par addition d'un excès de chaux ($\text{Alc} + \text{Mg}^{2+} + 50$) ;
- b°) laisser 40 mg/L de CaCO_3 et 10 mg CaCO_3/L de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (limites de solubilité) ;
- c°) ajouter 50 mg CaCO_3/L de CO_2 pour obtenir la précipitation de l'excès de chaux ;
- d°) ajouter suffisamment de CO_2 pour transformer les ions OH^- et CO_3^{2-} en ions HCO_3^- .

Signalons que, à cause de la présence du Mg^{2+} , il faut ajouter séparément le chaux et la soude. La filière de traitement de ce procédé est illustrée à la Fig. 137.

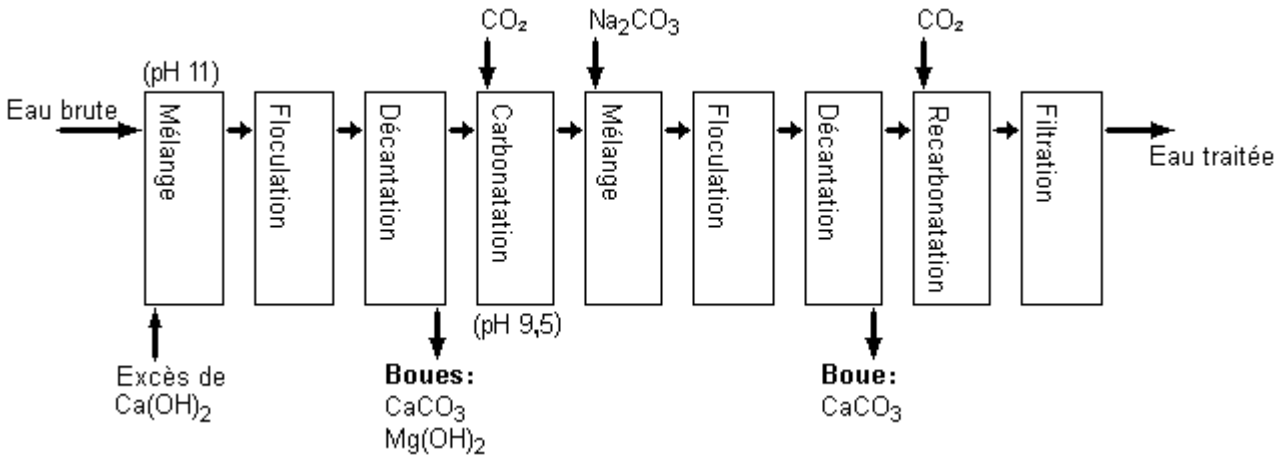


Fig. 137. Procédé par addition d'un excès de chaux et de soude.

Exercice-exemple 10

Utiliser le procédé par addition d'un excès de chaux et de soude pour réduire la dureté de l'eau représentée par le diagramme à barres ci-dessous.

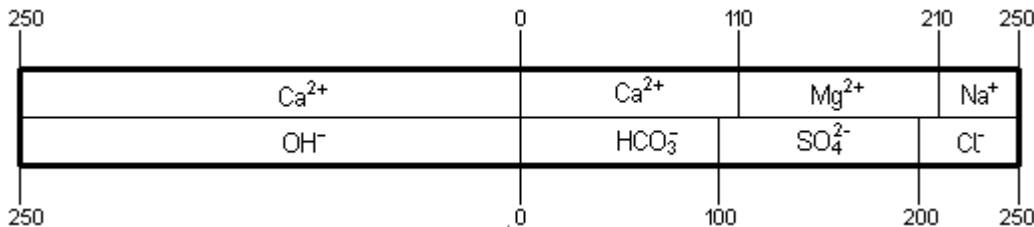


Solution :

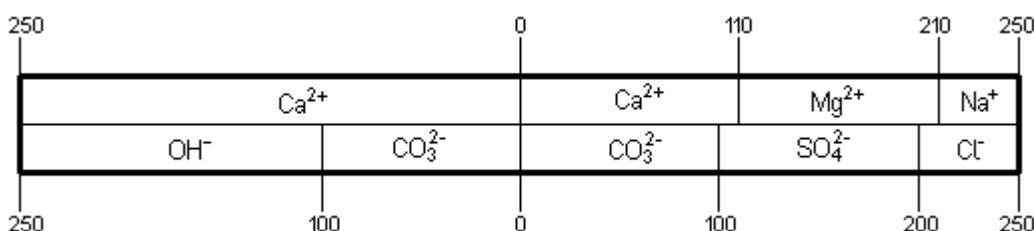
Dans un premier temps, on applique le procédé par addition d'un excès de chaux. La quantité de chaux à ajouter correspond à la somme de l'alcalinité, de la quantité de magnésium et d'un excès de 50 mg $CaCO_3/L$ de chaux, soit :

$$[HCO_3^-] + [Mg^{2+}] + 50 = 100 + 100 + 50 = 250 \text{ mg } CaCO_3/L.$$

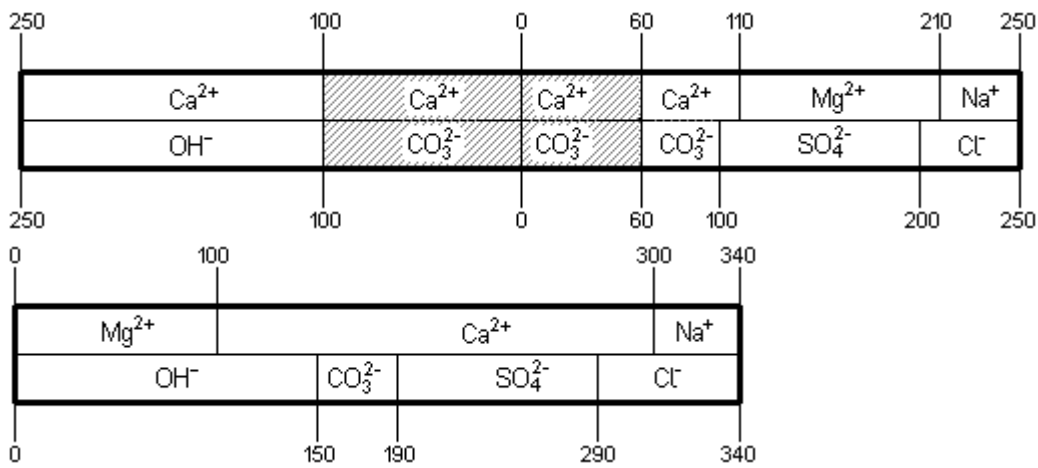
Après addition de 250 mg $CaCO_3/L$ de chaux :



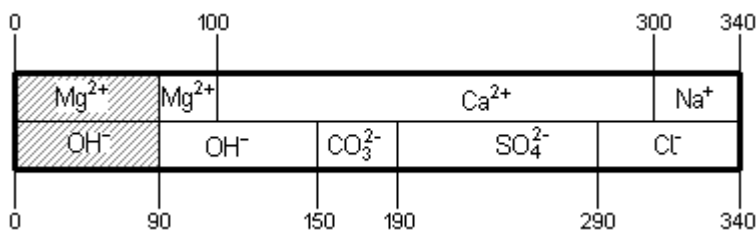
Après réaction des ions OH^- et HCO_3^- :



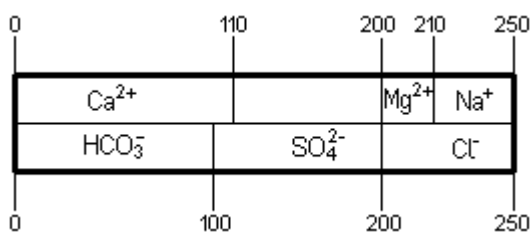
Précipitation du CaCO_3 :



Précipitation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



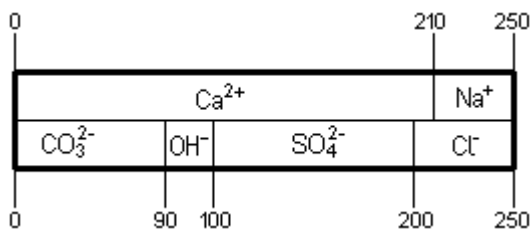
Eau avant carbonatation :



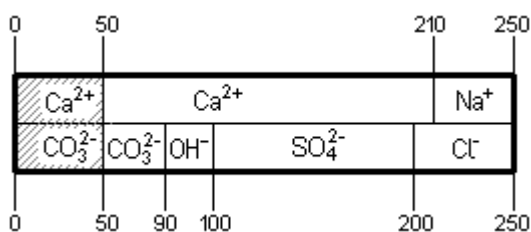
La concentration de Ca^{2+} excède celle de l'alcalinité ; cependant, on ajoute que 50 mg CaCO_3/L de CO_2 , pour conserver une marge de sécurité de 10 mg CaCO_3/L de OH^- .

Dans un deuxième temps, l'addition de soude permet d'éliminer sans risque cette quantité de 10 mg CaCO_3/L de Ca^{2+} .

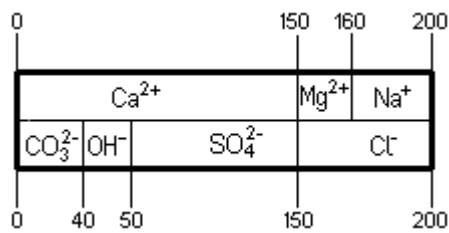
Addition de 50 mg CaCO_3/L de CO_2 :



Précipitation de l'excès de chaux :



Eau intermédiaire :

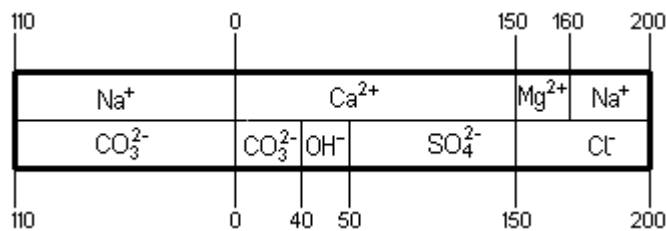


On doit maintenant ajouter autant de soude qu'il y a de dureté non carbonatée, soit 110 mg CaCO_3/L , puisque

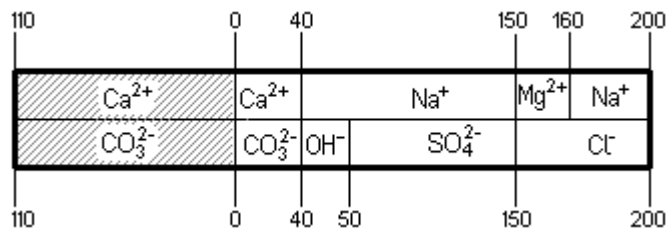
Dureté totale – Alcalinité = Dureté non carbonatée.

Soit, ici : $160 - 50 = 110 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$.

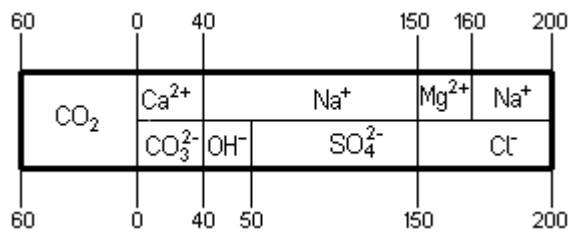
Addition de soude :



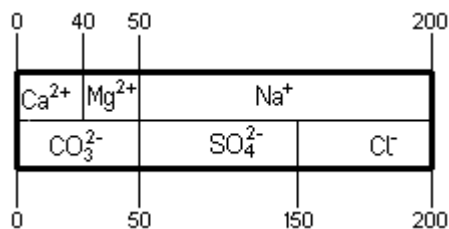
Echange des ions Na^+ et Ca^{2+} et précipitation du CaCO_3 :



Seconde carbonatation :



Eau finale :



Conclusion :

On doit appliquer ce procédé en deux étapes ; en effet, si on ajoute la chaux et la soude en même temps, cette dernière réagit avec le magnésium pour former un complexe soluble (carbonate basique de magnésium).

On constate (Tableau 8) que le magnésium n'est éliminé que dans les traitements par addition d'un excès de chaux et que la dureté non carbonatée ne l'est que dans les traitements par addition de soude.

Tableau 10. Comparaison des traitements d'adoucissement par précipitation.

Traitement	Type de dureté			
	calcique	magnésienne	carbonatée	non carbonatée
Chaux	✗		✗	
Chaux/Soude	✗		✗	✗
Excès de chaux	✗	✗	✗	
Excès de Chaux/Soude	✗	✗	✗	✗

III.5. ECHANGES IONIQUES

- **Objectif**

A l'issue de ce chapitre, l'étudiant devra être capable de choisir la combinaison de résines la plus adaptée à une situation donnée, pour déminéraliser partiellement ou totalement une eau.

- **Mots-clé**

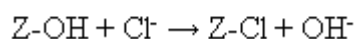
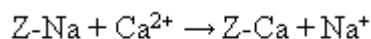
Coefficient et quotient de sélectivité – Résines cationiques et anioniques – Capacité – Fuite ionique – Régénération – Résines fortes et résines faibles - Déminéralisation – Lits mélangés.

- **Sommaire**

- Introduction.
- 1. Réaction d'échange ionique.
- 2. Types de résines.
- 3. Utilisation des résines en traitement des eaux.
- 4. Considérations pratiques.

III.5.1. INTRODUCTION

Il existe des composés naturels, tels les zéolites, qui ont la propriété de fixer certains ions et d'en libérer d'autres.



Dans l'exemple ci-dessus, les zéolites Z-Na et Z-OH sont ainsi capables de capturer respectivement Ca^{2+} et Cl^- et de libérer en échange des ions Na^+ et OH^- .

On a pu mettre en évidence, dès le milieu du siècle dernier, cette propriété chez certains aluminosilicates doubles du type "natrolite" et "ptilolite".

Les laboratoires ont créé diverses familles de produits susceptibles de se comporter comme les zéolites :

- des composés minéraux, voisins des zéolites naturels,
- des composés organiques, auxquels on a donné le nom de « résines ».

Ce dernier terme a connu un tel succès que l'on a tendance maintenant à l'utiliser systématiquement pour désigner tous les échangeurs d'ions, qu'ils soient naturels ou minéraux. Ce qui est regrettable.

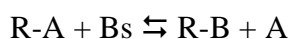
Si l'on souhaite regrouper tous les échangeurs d'ions sous un vocable commun, en dehors de l'expression "échangeurs", on peut utiliser "permutites". Il convient en toute rigueur de réserver la désignation "résines" aux échangeurs organiques d'origine synthétique.

Si tous ces composés présentent un grand intérêt en traitement des eaux, il convient de préciser que leur utilisation est encore modeste dans le domaine des eaux de consommation, et cela pour des raisons qui seront explicitées au cours du développement de ce chapitre.

Par contre en ce qui concerne les eaux industrielles, les permutites sont très largement utilisées.

III.5.2. REACTION D'ECHANGE IONIQUE

Les réactions qui interviennent dans le processus d'échanges ioniques sont des réactions d'équilibre du type :



- R résine proprement dite.
- A ion fixé initialement sur la résine.
- B_s ion présent dans la solution.

Ces réactions sont réversibles.

Nous verrons tout l'intérêt que présente ce caractère de réversibilité dans le cadre de la "régénération" des résines.

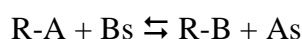
III.5.2.1. COEFFICIENT DE SELECTIVITE

Les réactions d'échanges ioniques sont comme toutes les réactions d'équilibres, caractérisées par une constante.

Cette constante n'est pas à proprement parler une constante d'équilibre, telle qu'on l'entend habituellement, car dans le cas des échanges ioniques, elle est sous la dépendance des conditions opératoires. Aussi parle-t'on plutôt à son sujet de « coefficient de sélectivité ».

III.5.2.1.1. Expression du coefficient de sélectivité pour les cas simples

La réaction peut s'écrire, lorsque les ions échangés portent le même nombre de charges :



d'où

$$K = \frac{(R-B)(A_s)}{(R-A)(B_s)} \quad (1)$$

(R-A) activité de A dans la résine.

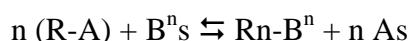
(B_s) activité de B dans la solution.

(R-B) activité de B dans la résine.

(A_s) activité de A dans la solution.

III.5.2.1.2. Expression générale du coefficient de sélectivité

Lorsque le nombre de charges portées par B est différent de celui porté par A, la réaction générale s'écrit :



n nombre de charges portées par l'ion B en solution.

nombre de charges portées par A = 1.

On a

$$K = \frac{(R_n-B^n)(A_s)^n}{(R-A)^n(B^n)_s} \quad (2)$$

III.5.2.1.3. Coefficient de sélectivité apparent

Dans tout ce qui précède, nous avons eu recours aux activités. L'utilisation de ces dernières posant de sérieux problèmes, il est souhaitable de pouvoir leur substituer les concentrations. Aussi a t'on défini un "coefficient de sélectivité apparent" K', rapporté à une certaine situation.

Ce coefficient de sélectivité apparent s'écrit de la façon suivante :

$$K' = \frac{[R_n-B^n][A]_s^n}{[R-A]^n[B^n]_s} \quad (3)$$

Une remarque s'impose cependant :

- **Cas des ions en solution**

Il est possible de confondre activité et concentration pour les ions contenus dans l'eau, étant donné que leurs concentrations sont en général très faibles.

- **Cas des ions de la résine**

Il n'en va plus de même pour les ions internes à la résine, comme leurs concentrations peuvent être élevées.

K' ne pourra donc donner que des indications toutes relatives.

III.5.2.2. QUOTIENT DE SELECTIVITE

En vue cependant de disposer d'un moyen commode pour comparer l'affinité d'une résine envers différents ions, on a créé le "quotient de sélectivité, Q_s , à partir de K'.

On pose

$$Q_s = \frac{[R_n - B^n][A]_s}{[R - A]^n [B^n]_s} \quad (4)$$

Dans cette expression, on a simplement repris K' mais chacun des termes a été affecté de l'exposant 1.

On établit aisément la relation suivante entre K' et Q_s :

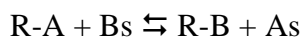
$$K' = Q_s \frac{[A]_s^{n-1}}{[R - A]} \quad (5)$$

- **Cas où tous les ions sont monovalents ($n = 1$)**

Le terme fractionnaire disparaît et l'on a :

$$K' = Q_s \quad (6)$$

Q_s indique alors la préférence de la résine pour les ions A ou B qui interviennent dans la réaction :



En général :

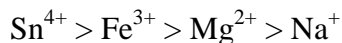
- Si $Q_s > 1$, l'affinité de la résine est plus grande pour B que pour A ;
- Si $Q_s < 1$, la résine a au contraire une affinité plus grande pour A que pour B.

- **Ordre d'affinité des ions**

On peut, à l'aide de Q_s , classer les ions selon leur ordre d'affinité pour une résine donnée.

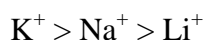
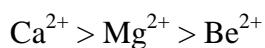
Les résultats généraux sont les suivants :

- une résine a d'autant plus d'affinité pour un ion que sa charge est élevée :



- pour des ions de même charge, la réaction d'échange est plus importante lorsque :

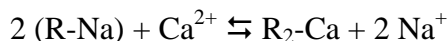
- le rayon de l'ion, hydraté ou non, diminue ;
- le numéro atomique augmente.



- l'affinité d'une résine pour un ion quelconque augmente lorsque la concentration ionique totale de la solution diminue.

III.5.2.3. MECANISME DE L'ECHANGE IONIQUE

Considérons la réaction d'adoucissement suivante où les ions Ca^{2+} de l'eau sont remplacés par les ions Na^+ par la résine :



Si la résine est mise au contact statique de l'eau, c'est-à-dire que s'il n'y a pas percolation, la réaction va s'arrêter très vite, une situation d'équilibre étant rapidement atteinte.

C'est ce qui se passe, si on verse de l'eau chargée en Ca^{2+} dans un récipient rempli de résine.

Par contre, si on travaille par équilibres successifs à travers des strates d'échangeurs, la permutation sera bien supérieure.

Ceci s'explique par le fait que la résine retient d'autant mieux les ions qu'il y en a moins dans la solution.

Au cours de la percolation, les couches d'échangeurs successives sont au contact d'une eau de moins en moins riche en ions, donc ceux-ci s'éliminent de plus en plus au fur et à mesure que l'eau parcourt la résine.

III.5.2.4. REGENERATION DES RESINES

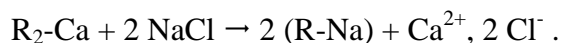
De par son principe même, au fur et à mesure qu'elle échange ses propres ions contre ceux contenus dans l'eau, la résine devient de moins en moins efficace. On dit qu'elle se sature.

Il arrive un moment où il est nécessaire d'inverser le processus d'échange et de remplacer les ions qui sont venus se fixer sur la résine par ceux qu'elle possédait au départ : c'est la régénération.

Cette opération consiste à mettre la résine au contact d'une solution possédant une forte concentration de l'ion qui était initialement fixé sur elle.

Les ions capturés au cours de la phase de production d'eau traitée sont relargués et remplacés par les ions primitifs.

Dans le cas de l'adoucissement, on utilisera une solution concentrée de $NaCl$. L'échange peut alors se représenter selon le schéma suivant :



III.5.2.5. VOCABULAIRE DE L'ECHANGE IONIQUE

Un certain nombre de termes sont à connaître dans le domaine de l'échange ionique.

III.5.2.5.1. Capacité d'un échangeur

On l'appelle encore pouvoir d'échange.

La capacité représente la quantité d'ions susceptibles d'être fixés par unité de volume de la résine considérée.

Cette capacité peut être exprimée

- en équivalent grammes/quantité de volume
- en degré français/unité de volume.

- **Capacité totale C_t**

Elle est caractéristique de la résine considérée et correspond à sa saturation complète.

Tableau 11. Capacités totales en Equivalent-gramme/L.

<i>Nature de l'échangeur</i>	<i>Type gel</i>	<i>Type macroporeux</i>
Cation faiblement acide	3,5 à 4,2	2,7 à 4,8
Cation fortement acide	1,4 à 2,2	1,7 à 1,9
Anion faiblement basique	1,4 à 2,0	1,2 à 1,5
Anion fortement basique		
- de type I	2 à 1,4	1,0 à 1,1,
- de type II	13 à 1,5	1,1 à 1,2

- **Capacité utile ou pratique C_p**

Elle est toujours inférieure au pouvoir d'échange et dépend de multiples facteurs :

- mode de régénération ;
- nature des ions échangés ;
- durée du contact avec l'eau ;
- fuite ionique acceptable.

- **Charge volumique**

Elle est le rapport du volume horaire à traiter par celui de la résine.

$$C_v = \frac{\text{Volume horaire d'eau à traiter}}{\text{Volume de résine}} \quad (7)$$

- **Taux de régénération**

$$T = \frac{\text{Eq g de réactif régénérant}}{\text{Eq g d'ions élués}} \times 100 \quad (8)$$

Ce rapport est toujours > 100, 100% correspondant à la stœchiométrie de la réaction.

- **Rendement de régénération**

C'est l'inverse du rapport précédent.

$$R = \frac{1}{T} \quad (9)$$

- **Niveau de régénération Nr**

$$N_r = \frac{\text{Masse de réactif utilisée}}{\text{Volume de résine}} \quad (10)$$

La masse de réactif est exprimée en produit pur.

Tableau 12. Niveaux de régénération

<i>Nature de l'échangeur</i>	<i>Produit de régénération</i>	
Cation fort	NaCl	80 à 300
	H ₂ SO ₄	80 à 250
	HCl	40 à 200
Cation faible	110 % de la capacité utilisée	
Anion faible	NH ₃	30 à 60
	Na ₂ CO ₃	60 à 130
Anion fort	NaOH	40 à 200

- **Fuite ionique ou « Leakage »**

Etant donné que l'échange ionique est une réaction d'équilibre, il ne peut être total et il y aura toujours une fraction des ions à ne pas être retenue qui se retrouvera dans l'effluent.

C'est ce que l'on appelle la fuite ionique ; elle peut être exprimée en diverses unités mg/L, mEq/L, etc.

La fuite ionique est pratiquement négligeable lorsque la résine n'est pas "en fin de potentiel", par contre elle apparaît et devient significative au fur et à mesure que l'on se rapproche de la saturation.

La mesure de la fuite ionique constitue d'ailleurs le moyen de contrôle de l'état d'une résine.

Il suffit de mesurer la conductivité de l'eau en sortie de l'échangeur pour savoir si des ions « échappent » à la résine. Dès l'instant que la conductivité maximum tolérable est atteinte, on procédera à la régénération.

Au cours d'un cycle de production, la fuite ionique évolue selon le graphe ci dessous.

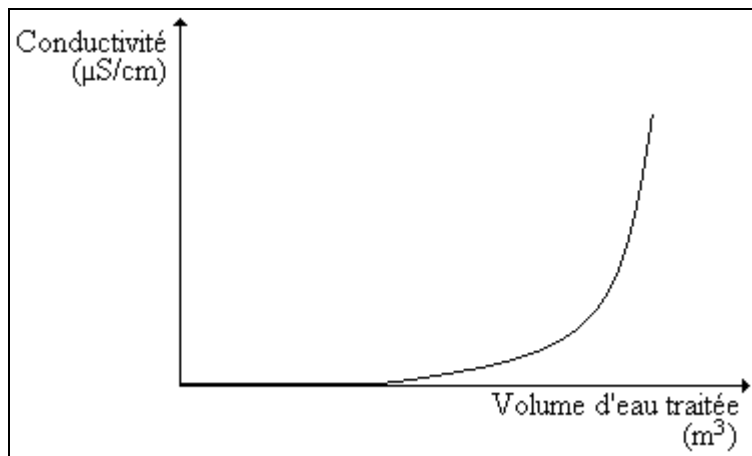


Fig. 138. Fuite ionique.

- **Attrition**

On appelle ainsi le phénomène d'usure mécanique des grains de résines qui conduit à la formation de fines et entraîne des pertes de charges.

III.5.3. TYPES DE RESINES

III.5.3.1. GENERALITES

III.5.3.1.1. Nature chimique

La plupart des résines utilisées de nos jours sont des copolymères formés à partir de deux produits de base, le polystyrène et le divinylbenzène.

Le polystyrène forme de longues chaînes et le divinylbenzène unit ces chaînes par des ponts.

Diverses fonctions se trouvent greffées sur le squelette, ces fonctions déterminent :

- par leur nature, la sélectivité de la résine,
- par leur nombre, sa capacité d'échange.

Selon que ces fonctions seront ou non identiques, on aura affaire à des échangeurs

- monofonctionnels
- polyfonctionnels.

III.5.3.1.2. Aspect physique

Les résines se présentent soit sous forme de grains, soit pour la majorité d'entre elles, sous forme de billes.

On distingue deux catégories de résines sur le plan « physique ». Celles qui relèvent du type « gel » et celles qui appartiennent au type « macroporeux ».

Les résines de type gel ont une porosité naturelle issue de la polymérisation, il s'agit d'un système microporeux.

Les résines de type macroporeux comportent en plus de la porosité naturelle précédente, une porosité artificielle apportée par l'addition d'une substance porogène qui crée dans la structure de la résine un véritable réseau de macropores. Ces résines présentent de meilleures capacités d'adsorption et de désorption que celles du type microporeux.

III.5.3.2. CLASSIFICATION DES RESINES

Nous avons vu que les résines renferment dans leurs molécules :

- soit des radicaux R- à fonction acide ;
- soit des radicaux R- à fonction basique.

Il est donc possible d'assimiler :

- un échangeur de cations à un acide du type R-H
- un échangeur d'anions à une base R-OH.

D'où la classification des résines échangeuses d'ions en deux groupes :

- les résines acides ou cationiques
- les résines basiques ou anioniques.

III.5.3.2.1. Résines cationiques

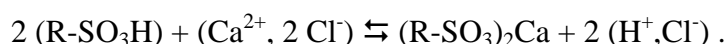
Elles échangent des cations et peuvent être fortes ou faibles.

- **Résines cationiques fortes**

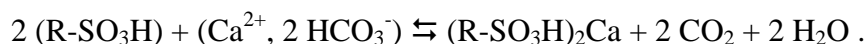
Elles contiennent des radicaux sulfoniques du type HSO_3^- ou NaSO_3^- et peuvent échanger leurs cations H^+ ou Na^+ avec ceux contenus dans l'eau, que ces derniers soient sous forme de sels d'acides forts ou faibles.

Lorsqu'une résine échange des H^+ avec d'autres ions, on dit qu'elle est utilisée en « cycle acide », alors que lorsqu'elle échange des Na^+ , elle l'est en « cycle sodium ».

– **Cycle acide**

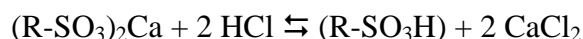


Ca^{2+} est ici le sel de l'acide fort, HCl.

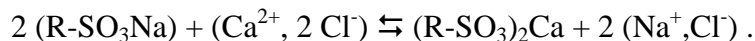


Ca^{2+} est ici le sel de l'acide fort, H_2CO_3 .

La régénération de ces résines se fait en général par HCl.



– **Cycle sodium**



La régénération de ce type de résine utilise une solution concentrée de NaCl :

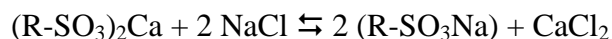


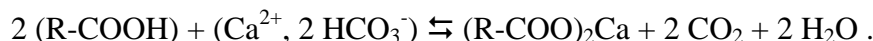
Tableau 13. Echangeurs fortement acides.

<i>Fournisseur</i>	<i>Nom du produit</i>	
	<i>Type gel</i>	<i>Type macroporeux</i>
Bayer	Lewatit S 100	Lewatit SP 112
Duolite	Duolite C20	Duolite C 26
Dow Chemical	Dowex HCR-S	Dowex MSC-1
Rohm et Hass	Amberlite IR 120	Amberlite IR 200

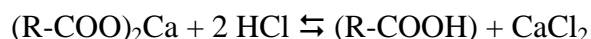
• **Résines cationiques faibles**

Elles possèdent des groupements carboxyliques, COOH⁻ ou COONa⁻, et ne peuvent échanger de cations qu'avec les sels d'acides faibles, donc avec les bicarbonates en ce qui concerne les eaux.

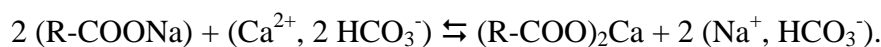
– **Cycle acide**



La régénération des cationiques s'effectue avec une solution d'acide fort, HCl, en général.



– **Cycle sodium**



Pour la régénération de ce type de résine, on utilise une solution de soude :

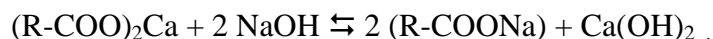


Tableau 14. Echangeurs faiblement acides.

<i>Fournisseur</i>	<i>Nom du produit</i>	
	<i>Type gel</i>	<i>Type pore</i>
Bayer		Lewatit CNP 80
Duolite	Duolite C 433	Duolite C464
Dow Chemical	Dowex CCR 2	
Rohm et Haas	Amberlite IRC 50, IRC 84	

III.5.3.2.2. Résines anioniques

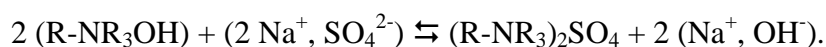
Elles échangent des anions et, de même que les résines cationiques, elles sont classées en fortes et faibles.

- **Résines anioniques fortes**

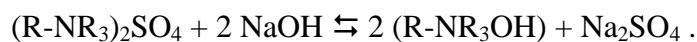
Les résines anioniques fortes possèdent des groupements quaternaires, $[R-NR_3]^+$, et sont capables de retenir aussi bien les acides forts que faibles, tels SiO_2 et H_2CO_3 pour ces derniers.

Elles sont utilisées en "cycle hydroxyle", lorsqu'elles échangent des OH^- contre des anions, et en « cycle chlorure », lorsqu'elles échangent des Cl^- .

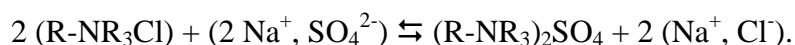
- **Cycle hydroxyle**



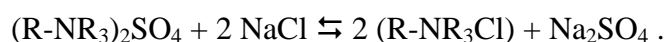
La régénération se fait avec une solution concentrée de soude :



- **Cycle chlorure**



On peut régénérer cette résine avec une solution concentrée de NaOH et NaCl :



Ces résines sont les seules à permettre l'élimination de la silice.

Tableau 15. Echangeurs fortement basiques

<i>Fournisseur</i>	<i>Type gel</i>	
Bayer	Lewatit M 500	Lewatit M 600
Duolite	Duolite A 101	Duolite A 102
Dow Chemical	Dowex SBR	Dower SAR
Rohm et Haas	Amberlite IRA 400	Amberlite IRA 410

<i>Fournisseur</i>	<i>Type macroporeux</i>	
Bayer	<i>Type I</i>	<i>Type II</i>
Duolite	Lewatit MP 500	Lewatit MP 600
Dow Chemical	Duolite A 161	Duolite A 162
Rohm et Haas	Dowex MSA 1 Amberlite IRA 900	Dowex MSA 2 Amberlite IRA 910

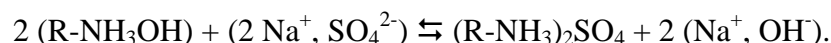
• **Résines anioniques faibles**

Les résines anioniques faibles contiennent dans leurs molécules des radicaux du type :

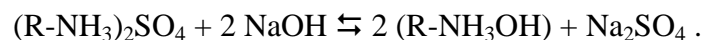
- amine primaire,
- amine secondaire,
- amine tertiaire,
- et même amine quaternaire.

Elles ne fixent pas les acides faibles comme H_2CO_3 ou le H_2SiO_3 ; elles ne fixent que les acides forts, Cl^- , SO_4^{2-} ...

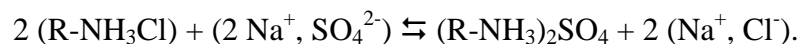
– **Cycle hydroxyle**



La régénération peut s'effectuer avec une solution concentrée de soude, d'ammoniaque ou de carbonate de sodium.



– **Cycle chlorure**



Pour régénérer cette résine, on fait appel à une solution de HCl.

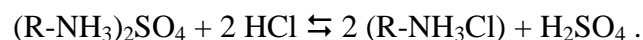


Tableau 16. Echangeurs faiblement ou moyennement basiques.

<i>Fournisseur</i>	<i>Nom du Produit</i>	
	<i>Type gel</i>	<i>Type macroporeux</i>
Bayer		Lewatit MP 64
Duolite		Duolite A378
Dow Chemical	Dowex WGR 2	Dowex MWA 1
Rohm et Haas	Amberlite IRA 68	Amberlit IRA 93

III.5.4. UTILISATION DES RESINES EN TRAITEMENT DES EAUX

III.5.4.1. VUE D'ENSEMBLE

Les réactions d'échanges ioniques présentent un très grand intérêt en traitement des eaux. En effet, elles permettent de débarrasser celles-ci des ions gênants et de les remplacer par d'autres ne présentant pas d'inconvénient.

L'utilisation des permutites permet, d'une façon générale et compte tenu de la nature des résines mises en oeuvre, les opérations suivantes :

- adoucissement
- décarbonatation
- déminéralisation.

Si les applications aux eaux industrielles sont multiples, elles sont beaucoup plus limitées en ce qui concerne les eaux de consommation, compte tenu de la législation à laquelle est soumise l'utilisation des résines.

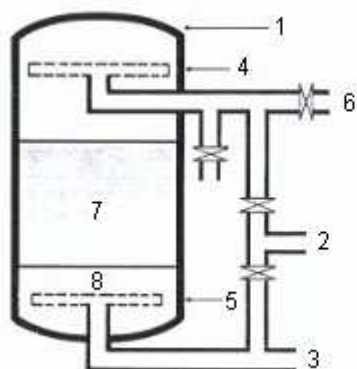
En effet, on ignore jusqu'à maintenant l'incidence que peuvent avoir sur l'organisme les eaux traitées par la majorité des résines échangeuses d'ions. Aussi les différents organismes de santé publique sont-ils très prudents quant aux autorisations qu'ils délivrent pour l'utilisation de ces produits.

Dans l'état actuel des choses, seules les résines sulfoniques sont autorisées pour le traitement des eaux potables en FRANCE. Par contre, des installations de décarbonatation de grande taille, utilisant des résines carboxyliques, existent en ALLEMAGNE, en BELGIQUE, au DANEMARK, notamment pour la production de bière.

De nombreuses résines sont actuellement proposées pour le traitement des eaux de consommation. Aussi font-elles l'objet de contrôles sévères de la part des organismes de santé publique.

Il est à prévoir qu'une évolution probablement positive de la législation devrait se manifester dans l'avenir quant à l'utilisation des résines en traitement des eaux de consommation.

III.5.4.2. ADOUCISSEMENT

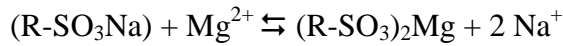
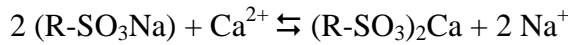


1. Corps d'échangeur.
2. Arrivée d'eau à traiter.
3. Départ d'eau traitée.
4. Grille de distribution d'eau brute.
5. Grille de reprise d'eau traitée.
6. Refoulement de régénérat.
7. Résine.
8. Couche support.

Fig. 139. Adoucisseur.

Ce procédé fait appel aux résines cationiques sulfoniques, seul type ayant fait l'objet d'un agrément des services sanitaires français pour les eaux de consommation.

Ces résines échangent leurs ions sodium avec les Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc... contenus dans les eaux, selon le schéma :



Une résine de ce type est capable d'éliminer pratiquement tous les cations à l'origine des diverses duretés :

- temporaire,
- permanente.

L'échange se faisant avec des ions Na^+ , on a affaire à un cycle sodium.

Ce traitement est souvent utilisé en complément d'une décarbonatation à la chaux, cette dernière étant sans effet sur la dureté permanente.

Selon que l'eau sera traitée directement par les résines ou après avoir subi une décarbonatation, les schémas d'action des résines seront les suivants :

III.5.4.2.1. Adoucissement sans décarbonatation préalable

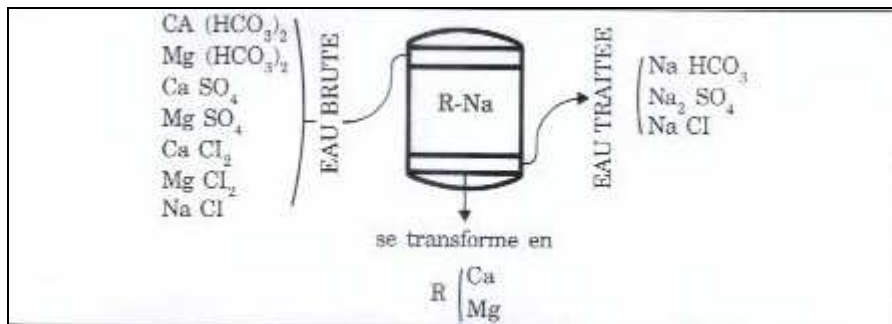


Fig. 140. Adoucissement.

L'eau obtenu par ce procédé a un TH pratiquement nul, son pH et son alcalinité restent inchangés.

III.5.4.2.2. Adoucissement après décarbonatation

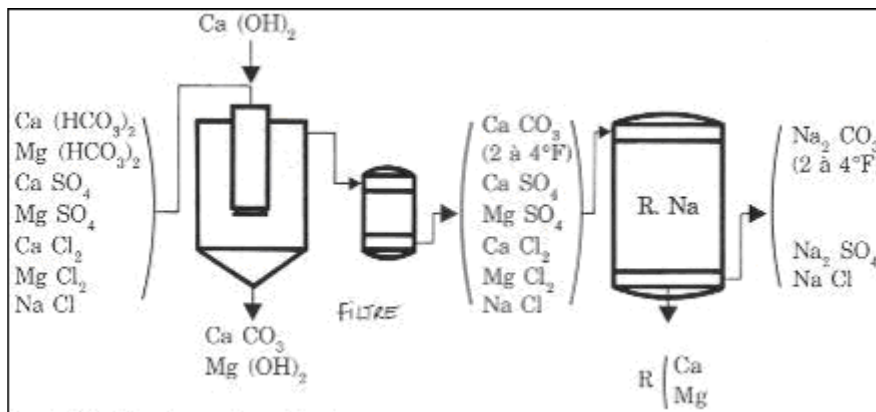


Fig. 141. Décarbonatation à la chaux et adoucissement

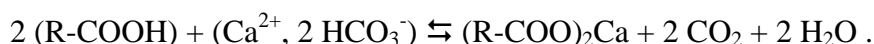
III.5.4.3. DECARBONATATION

Elle met en oeuvre une résine cationique faible du type carboxylique, régénérée selon le cycle acide. Cette résine se présente donc sous la forme (R-COOH).

Une telle résine a la propriété de fixer les cations métalliques et de libérer les anions correspondants sous forme d'acides libres jusqu'à ce que le pH de l'eau traitée atteigne une valeur de 4 à 5 ; ce qui correspond à la libération totale de l'acide carbonique lié aux bicarbonates.

Par contre, les cations liés aux anions d'acides forts tels Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ne sont pas fixés par la résine.

Une eau bicarbonatée renferme donc tous les sels d'acides forts initiaux et le CO_2 qui provient des bicarbonates, suite à la réaction :



Le TAC de l'eau ainsi traitée peut être nul. Sa dureté correspond à (TH-TAC) de l'eau brute. S'il n'existe pas de dureté permanente, TH = 0.

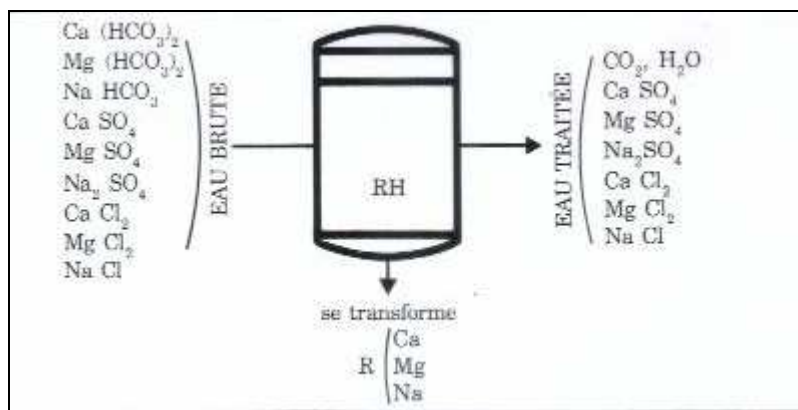


Fig. 142. Décarbonatation

Si TH permanente existe, on peut malgré tout obtenir une dureté nulle, en combinant dans le même appareil :

- une couche de résines carboxyliques
- une couche de résines sulfoniques.

Ces deux résines sont régénérées successivement avec une solution d'acide fort puis avec une saumure de NaCl :

- la résine carboxylique travaille alors en cycle acide et fixe le TH en quantité équivalente au TAC.
- la résine sulfonique travaille en cycle sodium et permute ses Na^+ contre la dureté permanente qui est égale à $[\text{TH} - \text{TAC}]$.

L'eau ainsi obtenue est à la fois décarbonatée et adoucie.

Dans le cas des eaux bicarbonatées sodiques, le rendement de fixation des résines carboxyliques devient mauvais. Aussi a t'on recours à la méthode dite H-Na et qui consiste à mettre en parallèle, et non en série, deux résines :

- une résine sulfonique en cycle acide qui fixe tous les cations et libère les acides correspondants,
- une autre résine sulfonique, mais en cycle sodium, qui produit de l'eau adoucie.

Les effluents des deux échangeurs sont ensuite mélangés dans des proportions convenables.

III.5.4.4. DEMINERALISATION

La déminéralisation d'une eau peut être envisagée selon de multiples procédés. Il appartient au traiteur d'eau d'opter pour la meilleure solution compte tenu des éléments suivants :

- impératifs techniques
- qualité exigée de l'eau traitée
- coût de l'opération.

Les "chaînes" de déminéralisation font appel à divers échangeurs que nous allons définir ainsi pour la commodité de l'exposé :

- **CF** cationique forte
- **Cf** cationique faible
- **AF** anionique forte
- **Af** anionique faible.

La déminéralisation d'une eau peut être partielle ou totale. Précisons qu'en général, la déminéralisation ne concerne que des eaux "industrielles".

III.5.4.4.1. Déminéralisation partielle

L'installation est du type [CF + Af].

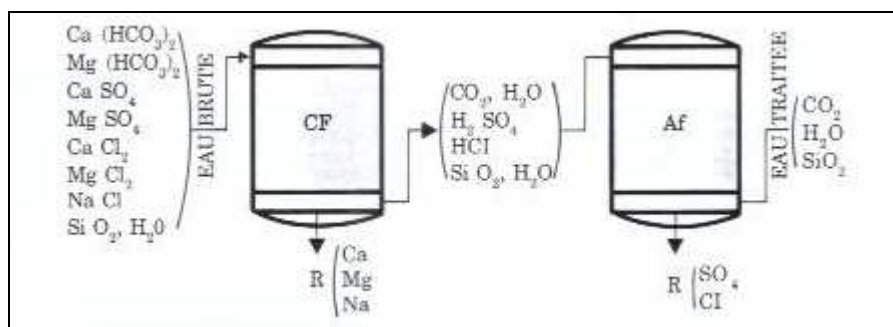


Fig. 143. Déminéralisation partielle.

L'eau après traitement présente les caractéristiques suivantes :

- teneur en silice inchangée,
- concentration en CO₂ de l'ordre de 10 à 15 mg/L (à condition que l'eau ait été dégazée, sinon cette valeur sera plus élevée).
- pH de 6 à 6,5 si le dégazage a eu lieu, sinon valeur inférieure.

III.5.4.4.2. Déminéralisation totale

Plusieurs chaînes de déminéralisation peuvent être constituées, compte tenu des caractéristiques des eaux à traiter et de certaines considérations économiques.

• **Chaîne [CF + AF]**

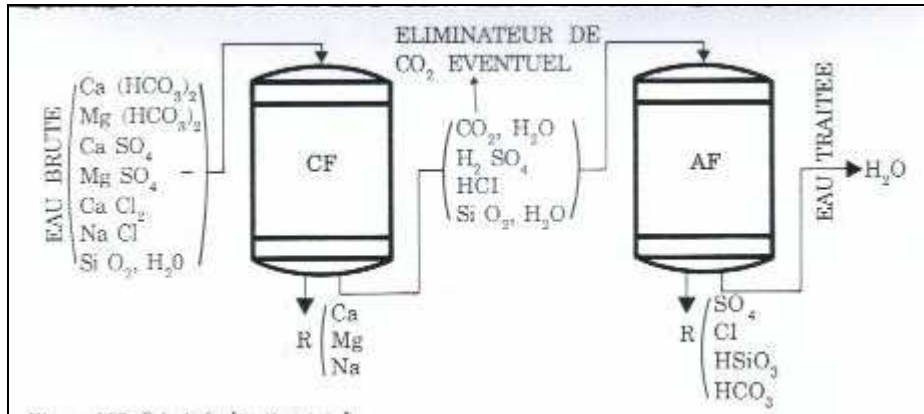


Fig. 144. Déminéralisation totale. Chaîne [CF+ AF].

Tous les ions, y compris ceux qui proviennent de la silice, sont éliminés.

Il est intéressant, afin de ménager la résine anionique et de réduire la fréquence des opérations de régénération de celle-ci, d'intercaler un dégazeur entre les deux échangeurs.

En effet, on pourra ainsi éliminer la majeure partie du CO₂ formé lors du passage de l'eau sur la résine cationique.

L'eau ainsi traitée présente les caractéristiques suivantes :

- conductivité de 3 à 20 μS/cm
- teneur en silice de 0,05 à 0,5 mg/L
- pH compris entre 7 et 9.

• **Chaîne [CF + Af + AF]**

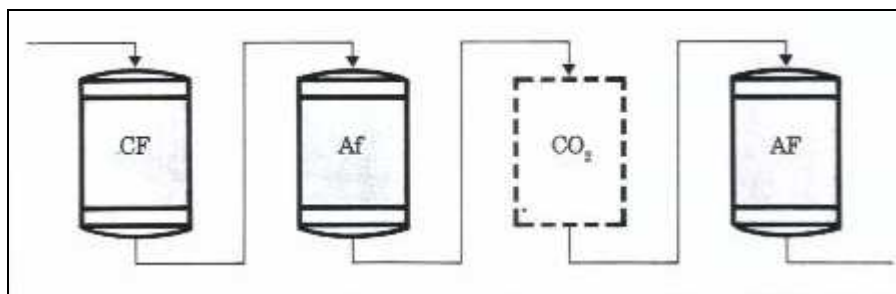


Fig. 145. Déminéralisation totale avec deux échangeurs d'anions. Chaîne [CF+ Af + AF].

Ce procédé qui aboutit à une qualité d'eau identique à celle obtenue par la chaîne précédente, offre un intérêt économique, dans le cas d'une eau brute particulièrement chargée en ions d'acides forts, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻.

Après avoir traversé l'échangeur cationique, l'eau arrive au contact de l'échangeur anionique faible où elle se débarrasse des anions d'acides forts.

Elle traverse ensuite l'échangeur anionique fort qui retient à la fois les anions d'acides faibles et le reliquat des anions d'acides forts.

Le gain économique se trouve au niveau de la régénération.

En effet, la régénération des deux échangeurs anioniques se fait en série, la solution de soude traversant d'abord AF puis Af. Il s'avère que l'excès de soude provenant de la régénération de AF est amplement suffisant pour régénérer Af. D'où une économie certaine en soude.

• **Chaîne [Cf + CF + Af + AF]**

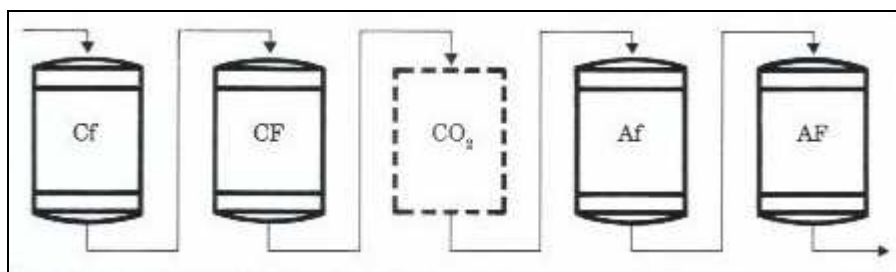


Fig. 146. Déminéralisation totale avec deux échangeurs anions et deux échangeurs cations. Chaîne [Cf + CF+ Af + AF].

Ce groupement trouve son intérêt lorsque l'on a affaire à des eaux très riches en bicarbonates.

Etant donné que la régénération des résines carboxyliques, Cf, se fait avec un taux de rendement pratiquement de 100%, alors que celui des cationiques fortes, CF, atteint au maximum 50%, on peut régénérer Cf avec la solution acide qui provient de CF.

• **Procédés à Lits mélangés**

Jusqu'alors, nous n'avons présenté que des procédés pour lesquels les résines étaient parfaitement individualisées. De tels procédés sont dits « à lits séparés ».

Il existe également des procédés à « lits mélangés » où les résines, l'une du type CF, l'autre AF, sont intimement mêlées au sein d'un même appareil.

Les grains de résines ainsi disposés se comportent comme une infinité d'échangeurs de cations et d'anions disposés en série.

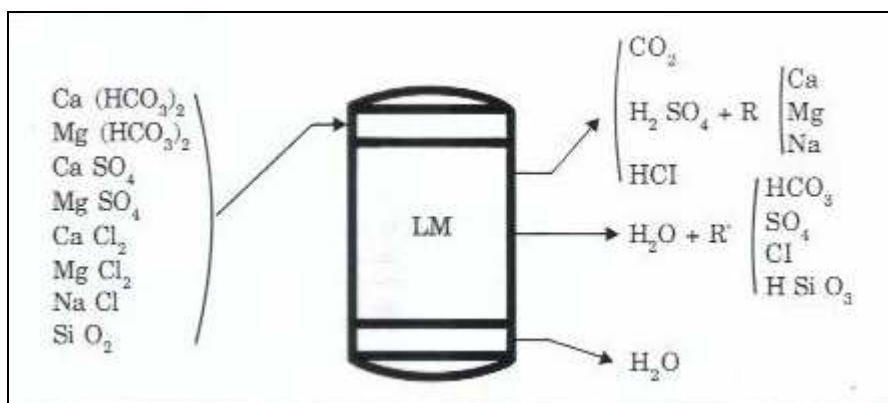


Fig. 147. Déminéralisation totale avec lits mélangés. Chaîne [Cf + CF+ Af + AF].

La régénération de ces résines s'effectue après détassage et séparation hydraulique des deux résines. Ceci est rendu possible par le fait que les résines anioniques sont plus légères que les cationiques.

L'eau traitée par ce procédé présente les avantages suivants, par rapport à celle produite par une installation à lits séparés :

- très haute pureté ;
- conductivité $< 0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$;
- pH voisin de la neutralité ;
- teneur en silice $< 0,020 \text{ mg/L}$.

Ces échangeurs peuvent être employés directement sur des eaux brutes, à condition toutefois qu'elles soient peu minéralisées. Cependant, c'est en traitement de finition qu'ils sont surtout utilisés.

III.5.5. CONSIDERATIONS PRATIQUES

III.5.5.1. CARACTERISTIQUES DE L'EAU BRUTE

Un échangeur est tout à fait comparable à un filtre. Des problèmes de colmatage peuvent donc se poser si l'eau contient des impuretés en suspension.

En règle générale, il n'est pas souhaitable que la turbidité de l'eau dépasse 2 NTU.

La présence de fer ou de manganèse peut entraîner de sérieux inconvénients. En effet, ces éléments généralement présents à l'état divalent et dissous peuvent s'oxyder et précipiter à l'intérieur de l'échangeur.

III.5.5.2. DESINFECTION DES RESINES

Les micro-organismes peuvent être à l'origine de certaines difficultés d'exploitation des échangeurs.

- Colmatage par envahissement de colonies bactériennes, surtout dans le cas des résines carboxyliques ;
- Empoisonnement des pores de la résine, spécialement avec les anioniques.

On peut parer à ces difficultés par des moyens préventifs ou curatifs :

- une chloration préalable de l'eau brute est efficace ;
- la désinfection à l'aide de formol, de solutions contenant des ammoniums quaternaires, de saumure à 200 g/L de NaCl, pH 12, donnent de bons résultats.

III.5.5.3. PROTECTION DES RESINES

III.5.5.3.1. Stockage

Il convient de protéger les résines à l'encontre de la déshydratation. Elles doivent donc être stockées dans leur emballage étanche, à l'abri du soleil et à une température $< 40^\circ\text{C}$.

III.5.5.3.2. Résines en exploitation

Les colonnes doivent être remplies d'eau en permanence pour éviter la déshydratation des résines.

Avant toute mise à l'arrêt, il est nécessaire d'éliminer les matières en suspension par un lavage à contre courant.

Notons que les résines doivent être conservées à l'état saturé. Ceci est particulièrement vrai pour les anioniques, afin d'éviter l'hydrolyse des groupes fortement basiques.

III.5.5.3.3. Contrôle d'une exploitation

Les contrôles devant être effectués sur une unité de déminéralisation comportent les mesures suivantes :

- conductivité ou résistivité
- teneur en silice
- pH
- dureté
- concentration en sodium

Pour une installation industrielle, ces contrôles sont en général automatiques. Dans les laboratoires où l'eau déminéralisée peut remplacer, dans bien des cas l'eau distillée, un simple conductimètre permet d'évaluer en permanence l'état de la résine.

III.6. ELIMINATION DES COMPOSES AZOTES

- **Objectif**

A l'issue de ce chapitre l'étudiant devra être capable :

- d'interpréter le cycle de l'azote ;
- de sélectionner les traitements d'élimination des composés azotés les plus adaptés à une situation donnée.

- **Mots-clé**

- Cycle de l'azote
- Ammonification
- Nitrification
- Nitratisation
- Nitrification
- BIOLITE™

III.6.1. INTRODUCTION

Les eaux naturelles peuvent contenir de l'azote sous diverses formes, organiques et minérales.

L'origine des composés azotés se trouve aussi bien dans la pollution domestique que dans les apports liés aux activités agricoles et industrielles.

Dans tous les cas, la présence de dérivés de l'azote dans l'eau rend celle-ci suspecte et exige que l'on s'informe sur leur origine.

Par ailleurs, ces composés présentent par eux mêmes des risques sanitaires :

- NH_4^+ , à dose minime s'entend, n'est qu'indésirable dans une eau car sa toxicité se manifeste uniquement par inhalation, mais il doit être éliminé car il entrave les opérations de désinfection.
- NO_2^- et NO_3^- conduisent à la méthémoglobinémie du nourrisson et il convient de réduire au maximum la présence de ces ions.

L'élimination des divers composés azotés fait appel à des procédés physico-chimiques et biologiques.

III.6.2. CYCLE DE L'AZOTE

Les composés azotés solubles présents dans les eaux naturelles sont sous les formes suivantes :

- NH_4^+ ammonium
- NO_2^- , nitrates
- NO_3^- , nitrates
- azote organique.

Les composés azotés qui ont une origine organique sont liés au cycle de l'azote. La Fig. 148 rend compte des diverses réactions auxquelles participe l'azote dans l'eau.

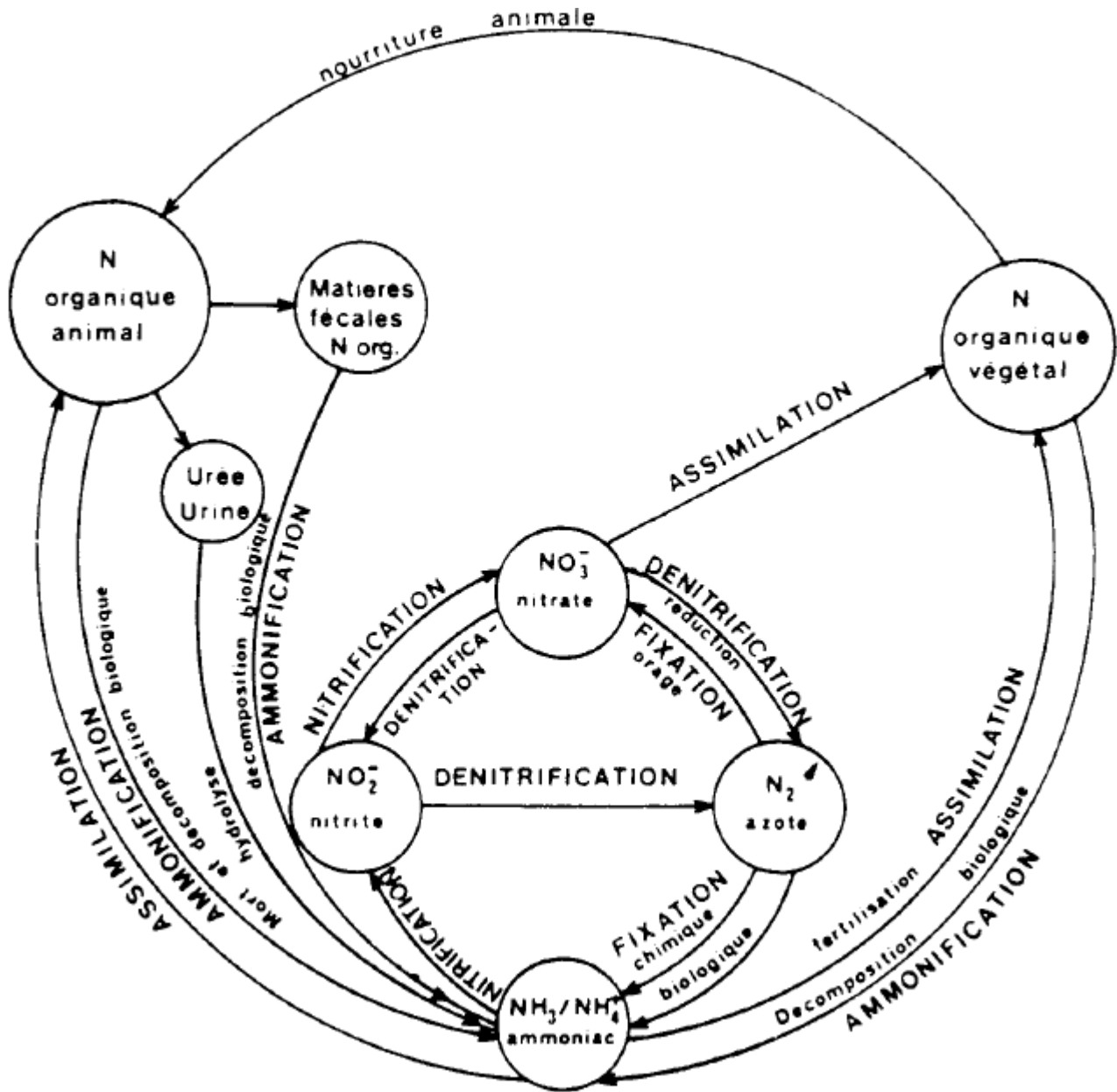


Fig. 148. Cycle de l'azote.

III.6.3. TRANSFORMATIONS SUBIES PAR LES COMPOSES AZOTES DANS L'EAU

Les composés azotés sont susceptibles, sous l'action de bactéries, de donner lieu à diverses réactions :

- ammonification
- assimilation
- nitrification
- dénitrification

III.6.3.1. AMMONIFICATION

L'ammonification est la transformation de l'azote organique en azote ammoniacal.

L'azote organique peut être aussi bien d'origine animale que végétale :

- la mort des organismes vivants conduit à leur décomposition laquelle entraîne la formation de composés ammoniacaux.
- de même les substances émises lors du métabolisme, matières fécales en particulier, génèrent ces mêmes composés.

III.6.3.2. ASSIMILATION

L'assimilation consiste en l'utilisation d'une partie de l'azote ammoniacal et éventuellement organique pour la synthèse bactérienne.

III.6.3.3. NITRIFICATION

La nitrification est l'oxydation de l'azote ammoniacal.

Cette oxydation a lieu sous l'influence de bactéries qui utilisent l'énergie produite par l'oxydation de NH_4^+ et de NO_2^- pour réduire le carbone minéral.

Ce carbone minéral provient :

- soit du gaz carbonique,
- soit des carbonates.

La nitrification se déroule en deux stades :

- nitritation ;
- nitratisation.

III.6.3.3.1. Nitritation

C'est le passage de l'azote ammoniacal à l'état de nitrites.

La réaction générale s'écrit : $\text{NH}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$.

Les bactéries à l'origine de cette oxydation sont essentiellement du type : Nitrosomonas, Nitrosocystis, Nitrospira, Nitrosoglae.

III.6.3.3.2. Nitratisation

C'est l'oxydation des nitrites en nitrates.

La réaction s'écrit : $\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$

Les bactéries qui interviennent sont du type : Nitrobacter, Nitrocystis, Bacteroides, Macroderma.

Il convient de noter que les bactéries à l'origine de ces transformations sont non seulement autotrophes mais aussi aérobies strictes, ce qui entraîne un appauvrissement de l'eau en oxygène.

III.6.3.4. DENITRIFICATION

La dénitrification est le processus par lequel certaines bactéries réduisent l'azote nitrique à un degré d'oxydation inférieur.

On peut avoir :

- $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$
- $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$

Ces bactéries peuvent être aussi bien autotrophes qu'hétérotrophes.

Certaines bactéries telles les Enterobacteriaceae conduisent les nitrates au stade nitrites seulement, alors que d'autres comme Pseudomonas et Thiobacillus Dénitrifiants vont jusqu'à la libération de l'azote gazeux.

III.6.4. ELIMINATION DE NH_4^+

L'élimination des composés ammoniacaux peut se faire par voie physico-chimique ou biologique.

III.6.4.1. PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES

Ils relèvent de processus d'oxydation ou d'échanges ioniques.

Seul le chlore s'avère efficace en tant qu'oxydant, les autres réactifs tels :

- l'ozone
- le bioxyde de chlore
- le permanganate ...

...sont inopérants.

Dans le domaine de l'échange ionique, des tentatives mettant en jeu certains zéolites sont à l'étude.

III.6.4.1.1. Oxydation par le chlore

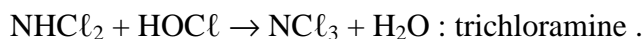
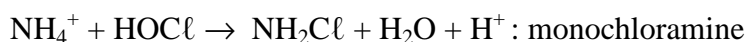
- **Principe**

Nous avons vu dans le chapitre consacré à la désinfection, que le chlore agit sur l'ammonium pour former des chloramines selon les réactions fondamentales suivantes :

- **Hydrolyse du chlore**



– **Formation des chloramines**



• **Mise en oeuvre**

Ce procédé est valable à la condition de pousser la chloration jusqu'au "break point".

Les doses de chlore à utiliser sont théoriquement de 7,6 mg pour 1 mg de NH_4^+ , le temps de contact est au minimum de 1 heure et on utilise celui qui est disponible en canalisation, sans avoir recours à une unité tampon particulière.

La très grande réactivité chimique du chlore limite son utilisation.

En effet, étant donné qu'il y a toujours risque de voir apparaître des composés dont la présence doit être évitée dans les eaux de consommation, organochlorés et haloformes, il convient de n'utiliser ce procédé que pour les eaux dont la teneur en MO est faible et qui ne contiennent pas de précurseurs.

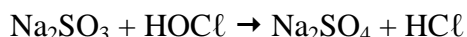
D'autre part, si la teneur en NH_4^+ est élevée, il sera souhaitable d'utiliser un autre procédé car la quantité de chlore à mettre en oeuvre nécessitera un traitement destiné à éliminer le Cl_2 en excès.

Le cas échéant, on utilise l'hyposulfite de sodium ou l'anhydride sulfureux selon les réactions ci-dessous :

– **Action du sulfite de sodium Na_2SO_3**

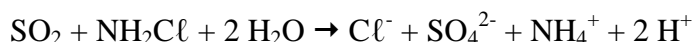
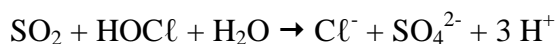
Cette méthode est intéressante dans le cas des petites usines de traitement où l'utilisation du SO_2 serait peu économique.

La réaction peut s'écrire:



Le sulfite de sodium est utilisé sous forme cristallisé.

– **Action de l'anhydride sulfureux SO_2**



Le dosage est en général régulé en station par asservissement au taux résiduel de chlore.

III.6.4.1.2. Utilisation des zéolites

Divers essais, dont certains ont connu un début d'applications pratiques, ont été effectués à partir de zéolites, échangeurs d'ions naturels.

Le matériau utilisé, la clinoptilolite, a donné des résultats prometteurs. Cependant, sa mise en oeuvre coûteuse ne lui a pas permis dans l'immédiat d'être exploités industriellement.

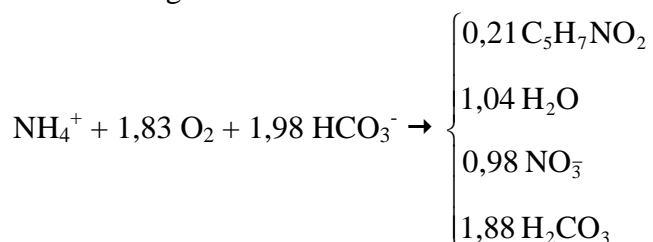
III.6.4.2. NITRIFICATION BIOLOGIQUE

III.6.4.2.1. Principe

La nitrification biologique implique, pour qu'elle conduise à de bons résultats, le respect des conditions suivantes :

- concentration suffisante en O₂ afin de permettre l'oxydation de NH₄⁺ et de NO₃⁻ ;
- apport ou présence de phosphore nécessaire à la croissance des bactéries ;
- concentration suffisante en hydrogénocarbonates, source de carbone pour les bactéries autotrophes ;
- pH bien adapté, > 7,5 ;
- température suffisamment élevée (pas de problème à ce sujet en Afrique) ;
- matériau support convenable ;
- absence de tout désinfectant ...

La réaction générale s'écrit :



Au cours de cette réaction l'azote ammoniacal se trouve transformé pour la plus grande partie en nitrates, pour une faible fraction en biomasse.

Si la concentration en nitrates de toutes origines, nitrates formés par la nitrification ou nitrates préexistants, n'excède pas la valeur de 50 mg/L, la nécessité de leur élimination ne s'impose pas, mais si tel n'est pas le cas, un traitement complémentaire devra être envisagé.

III.6.4.2.2. Mise en oeuvre

Les techniques de mise en oeuvre diffèrent essentiellement par le matériau support utilisé pour les bactéries et le sens de percolation de l'eau à travers ce matériau.

- **Filtres à sable**

Si NH₄⁺ < 1,5 mg/L, la filtration sur sable classique convient parfaitement.

On adopte alors les conditions suivantes :

- bonne aération
- vitesse de l'ordre de 6 m/h.

- **Filtres à pouzzolanes**

Pour des teneurs en NH_4^+ > 1,5 mg/L, on fait appel à la pouzzolane, matériau poreux de nature siliceuse et à forte surface spécifique.

On adopte les conditions opératoires suivantes :

- granulométrie de 2 à 8 mm
- vitesse de 5 à 10 m/h.

La filtration sur pouzzolanes est un procédé bon marché mais qui nécessite des lavages particulièrement soignés, en raison des risques de formation de concrétions calcaires.

En effet deux phénomènes affectant le pH se manifestent au cours de la nitrification :

- Diminution du pH. La nitrification, si on s'en réfère à la réaction chimique, conduit à la libération de H^+ donc à un abaissement du pH, ce qui contribue à maintenir les carbonates en solution,
- Augmentation du pH. L'aération nécessaire à la réaction biologique entraîne elle, une élimination du CO_2 , ce qui peut conférer à l'eau une tendance entartrante.

Ces deux phénomènes étant antagonistes, c'est le plus fort qui l'emportera.

En tout état de cause, il conviendra de veiller attentivement à leur manifestation.

En général, les risques d'entartrage sont beaucoup plus grands que ceux d'agressivité ; ce qui implique une maintenance régulière des filtres et entraîne la nécessité d'une forte main d'œuvre.

Il convient de préciser que l'utilisation de désinfectants est totalement exclue en amont de l'installation, par conséquent l'eau brute ne doit évidemment subir aucune préchloration.

Un lavage par macération en eau chlorée doit cependant être effectué périodiquement pour limiter le développement de la biomasse et l'accumulation des boues.

Cette macération est suivie d'un rinçage à l'eau douce et l'eau traitée est envoyée à l'égout jusqu'à ce que la biomasse ait été reconstituée.

La période d'ensemencement peut durer de 3 à 5 semaines.

- **Filtre à BIOLITE™**

La BIOLITE™ est un matériau couvert par un brevet et qui se caractérise par

- une aptitude remarquable à la fixation des bactéries ;
- une très faible friabilité, ce qui limite fortement la formation de fines susceptibles de colmater trop rapidement le filtre.

Il existe divers types de BIOLITE™, chacun répondant à des besoins relativement spécifiques :

- BIOLITE™ N pour nitrification ;
- BIOLITE™ DN pour dénitrification.

Divers modèles de filtres sont présentés ci-dessous :

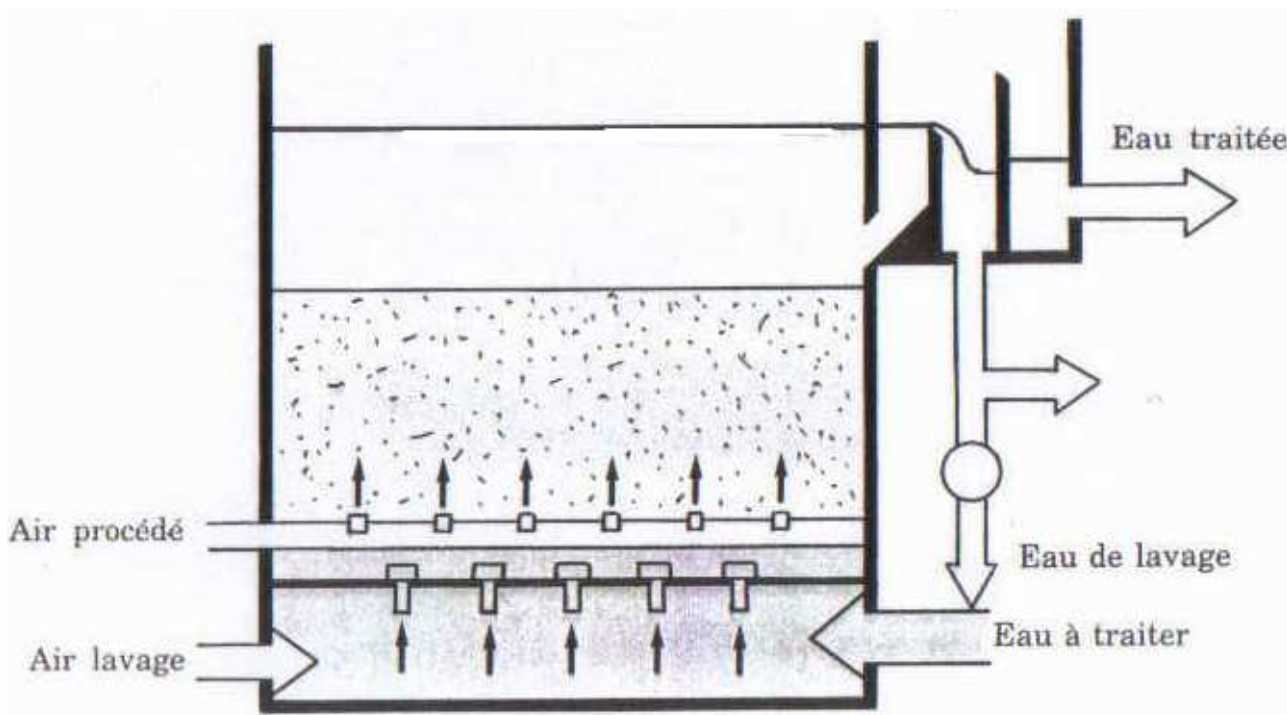


Fig. 149. Filtre à BIOLITE™, type BIOFOR.

Le graphe de la Fig. 150 présente les performances à attendre d'un tel filtre.

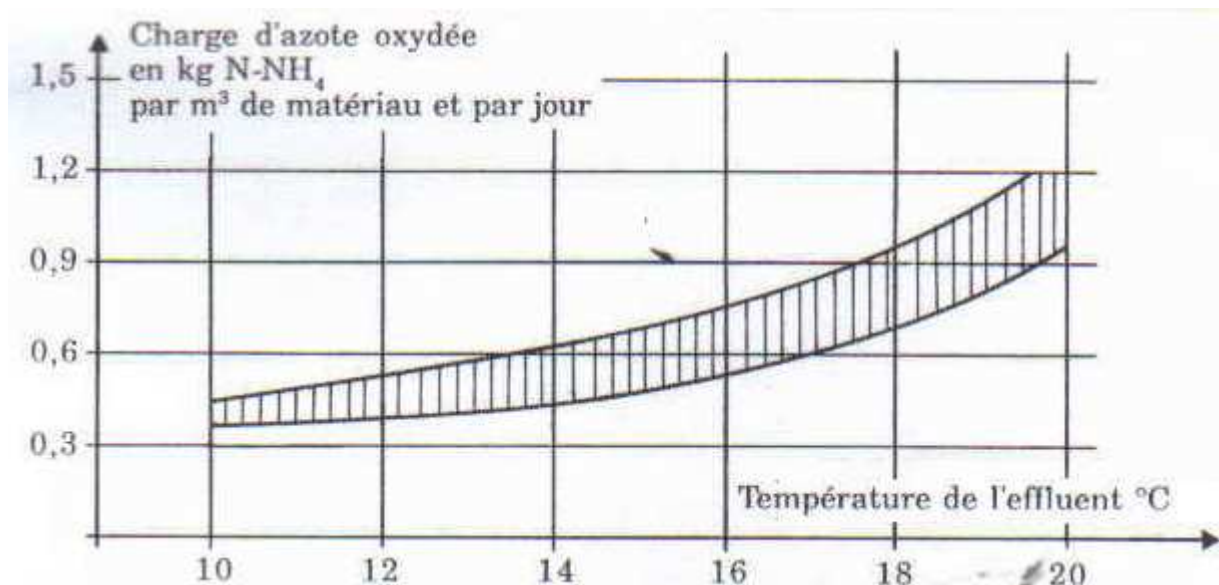


Fig. 150. Oxydation de l'ammoniaque sur BIOLITE™.

Cette unité est prévue pour traiter des eaux contenant jusqu'à 5 mg/L d'ammonium. En fait, elle fonctionne de telle façon qu'elle puisse éliminer 0,5 mg/L d'ammonium en 3 minutes.

Elle comporte les éléments suivants :

- une préozonation qui provoque l'aération de l'eau et l'oxydation du fer et du manganèse ;
- une série de filtres biologiques nitrificateurs du type NITRAZUR N (Fig. 151) garni de BIOLITE™ N sur une hauteur de 2 m et dans lesquels sont injectés :
 - de l'acide phosphorique nécessaire à la réaction de nitrification ;
 - de l'air puisque l'on doit être en conditions aérobies ;

- une acidification
- une post ozonation, en vue d'améliorer les qualités organoleptiques de l'eau ;
- une batterie de filtres ;
- une désinfection au dioxyde de chlore.

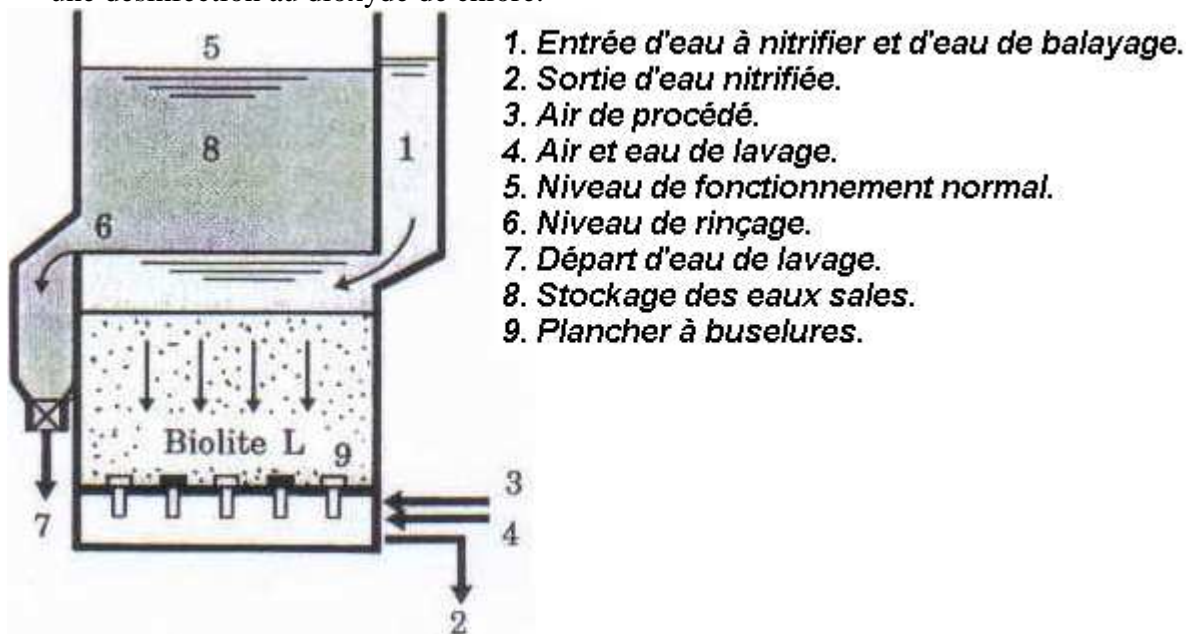


Fig. 151. Filtre du type NITRAZUR N.

III.6.4.2.3. Cas des eaux contenant NH_4^+ , Fe ou Mn

De nombreuses eaux profondes répondent à ces caractéristiques. En outre, elles peuvent contenir une quantité importante de matières organiques.

Pour ce type d'eau, il convient d'effectuer tout au long du cycle de traitement les contrôles suivants :

- quantité d'oxygène dissous disponible
- potentiel redox.

Les valeurs relevées doivent bien correspondre aux conditions exigées par chacun des éléments.

Plusieurs cas peuvent se présenter :

- fer et ammonium sont présents simultanément. L'ammonium ne pourra être oxydé qu'après élimination du fer
- manganèse et ammonium sont présents simultanément. Le manganèse ne pourra être oxydé qu'après élimination de l'ammonium et du fer.

III.6.5. ELIMINATION DES NITRITES ET NITRATES

Les nitrites sont aisément oxydés en nitrates, et l'élimination de ces deux composés peut se faire par voie physico-chimique ou biologique.

Pour ce qui est des procédés physico-chimiques, seul l'échange ionique a connu à ce jour un développement industriel.

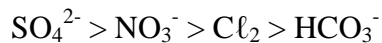
III.6.5.1. UTILISATION DES RESINES

III.6.5.1.1. Généralités

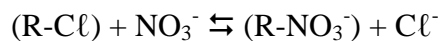
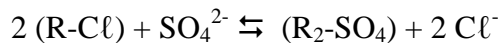
Il convient de rappeler que l'utilisation des résines en traitement des eaux de consommation est soumise à la législation de chaque pays.

En FRANCE, ce n'est que depuis 1985, date à laquelle on a arrêté la définition des résines "agrées" que leur utilisation est autorisée.

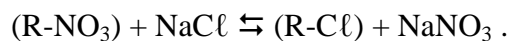
Il s'agit en général de résines anioniques fortes, dont l'ordre d'affinité pour les anions est le suivant :



Les résines échangeront donc les Cl^- ou des HCO_3^- de leur structure contre les SO_4^{2-} et NO_3^- de l'eau à traiter.



La régénération de la résine fait appel à une simple saumure. La réaction de régénération s'écrit :



III.6.5.1.2. Conditions d'emploi

Plusieurs facteurs sont à considérer, en ce qui concerne l'utilisation des résines en dénitrification :

- **MES**

La teneur de l'eau à traiter en MES doit être inférieure à 1 mg/L. Faute de quoi, les pertes de charges augmentent considérablement dans le lit de résines, nécessitant de fréquents lavages de celle-ci et conduisant prématurément à son attrition.

- **Libération des ions chlorures**

La résine étant en général régénérée par une saumure, elle échange des ions Cl^- avec tous les anions présents car elle n'est pas spécifique des nitrates que l'on cherche à éliminer.

Les sulfates pouvant être en concentration non négligeable, il va en résulter une libération d'ions chlorures qui peut être excessive et néfaste à la qualité de l'eau.

En vue de limiter les chlorures à ceux échangés contre les nitrates, on a créé certaines résines qui retiennent préférentiellement les nitrates, mais leur capacité d'échange est plus faible.

- **Température**

L'échange d'ions présente l'avantage de ne pas être influencé par la température ; cela bien évidemment dans des limites raisonnables !

III.6.5.1.3. Mise en œuvre

Compte tenu de la non spécificité des résines, celles-ci retiennent indifféremment tous les ions indésirables, tels les nitrates, et ceux qui ne provoquent pas d'inconvénients en générale, les sulfates.

Une eau qui percole à travers une résine anionique forte se trouve pratiquement débarrassée de tous ses anions. Or il n'est pas souhaitable de consommer des eaux ainsi "deminéralisées". Aussi convient t'il de les mélanger après passage sur résines à des eaux non traitées pour redonner à l'eau une minéralisation convenable.

L'installation ci-dessous fait appel à un tel procédé.

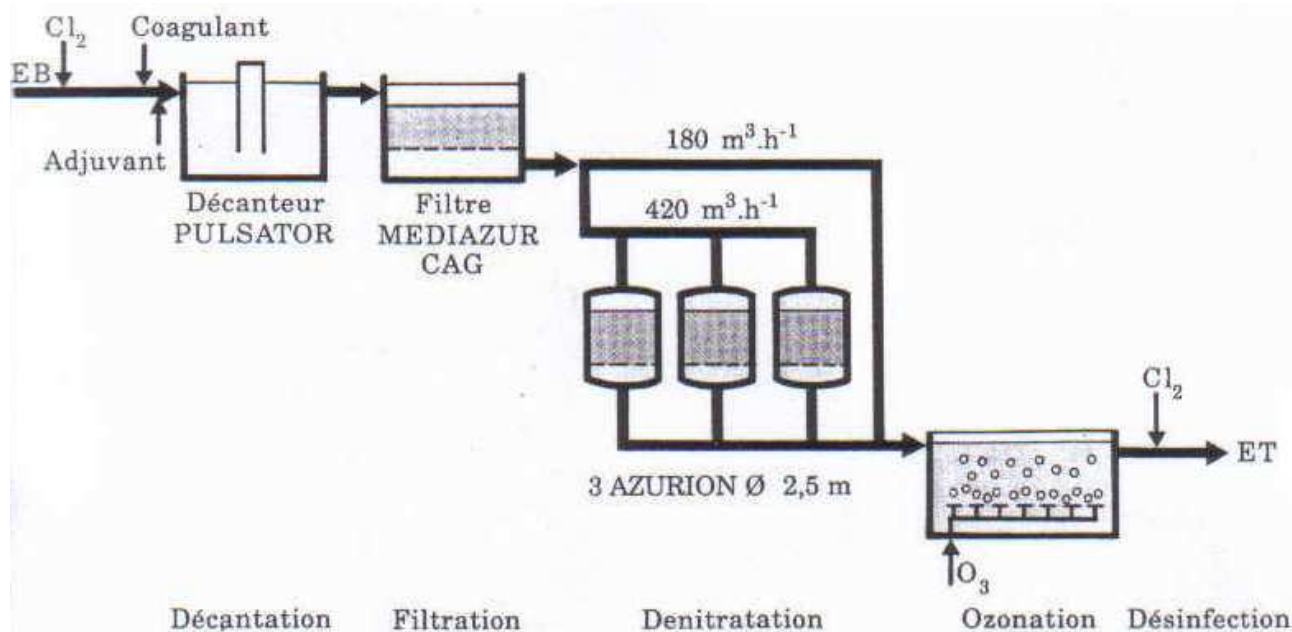


Fig. 152. Installation de PLOUENAN, France. 600 m³/h.

III.6.5.2. DENITRIFICATION BIOLOGIQUE

III.6.5.2.1. Principe

Certaines bactéries placées en milieu anorexique utilisent l'oxygène des nitrates pour dégrader la matière organique et transformer les nitrates en azote gazeux.

Alors que les processus de nitrification utilisent des bactéries autotrophes et bien spécifiques, la dénitrification fait appel à un large éventail de micro-organismes hétérotrophes qui exigent donc un apport en carbone assimilable.

Ce carbone peut avoir pour origine, soit l'éthanol, soit l'acide acétique.

Les réactions correspondantes s'écrivent :

- avec l'éthanol : $12 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 6 \text{ N}_2 + 10 \text{ CO}_2 + 9 \text{ H}_2\text{O} + 12 \text{ OH}^-$
- avec l'acide acétique : $8 \text{ NO}_3^- + 5 \text{ CH}_3\text{COOH} \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 10 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ OH}^-$.

A l'issue d'une dénitrification, il est nécessaire de procéder à une aération et d'éliminer le carbone en excès, souvent par passage sur du charbon actif.

III.6.5.2.2. Mise en œuvre

Les bactéries sont fixées sur un support minéral, argiles, pouzzolanes, BIOLITE™, d'une hauteur de 1,5 à 3 m.

Le passage de l'eau peut se faire verticalement dans les deux sens.

Les filtres peuvent être du type ouvert ou fermé.

Un complément de phosphore est nécessaire.

Le pH optimum est de 7 à 8,2.

Des exemples d'unité de dénitrification sont donnés ci-dessous.

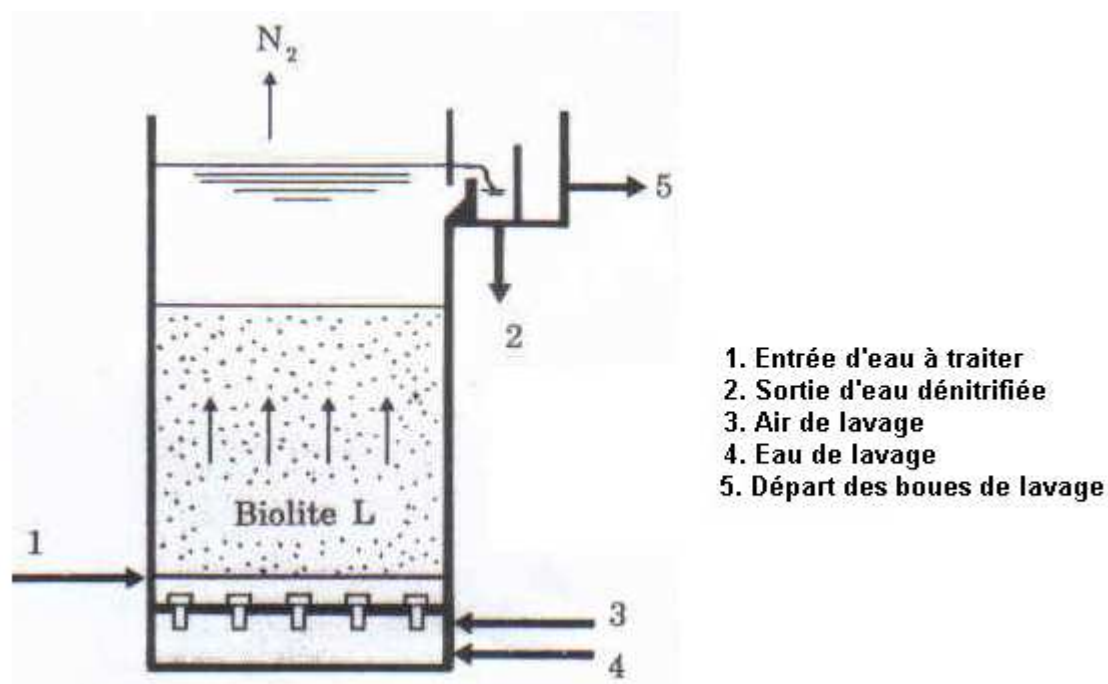
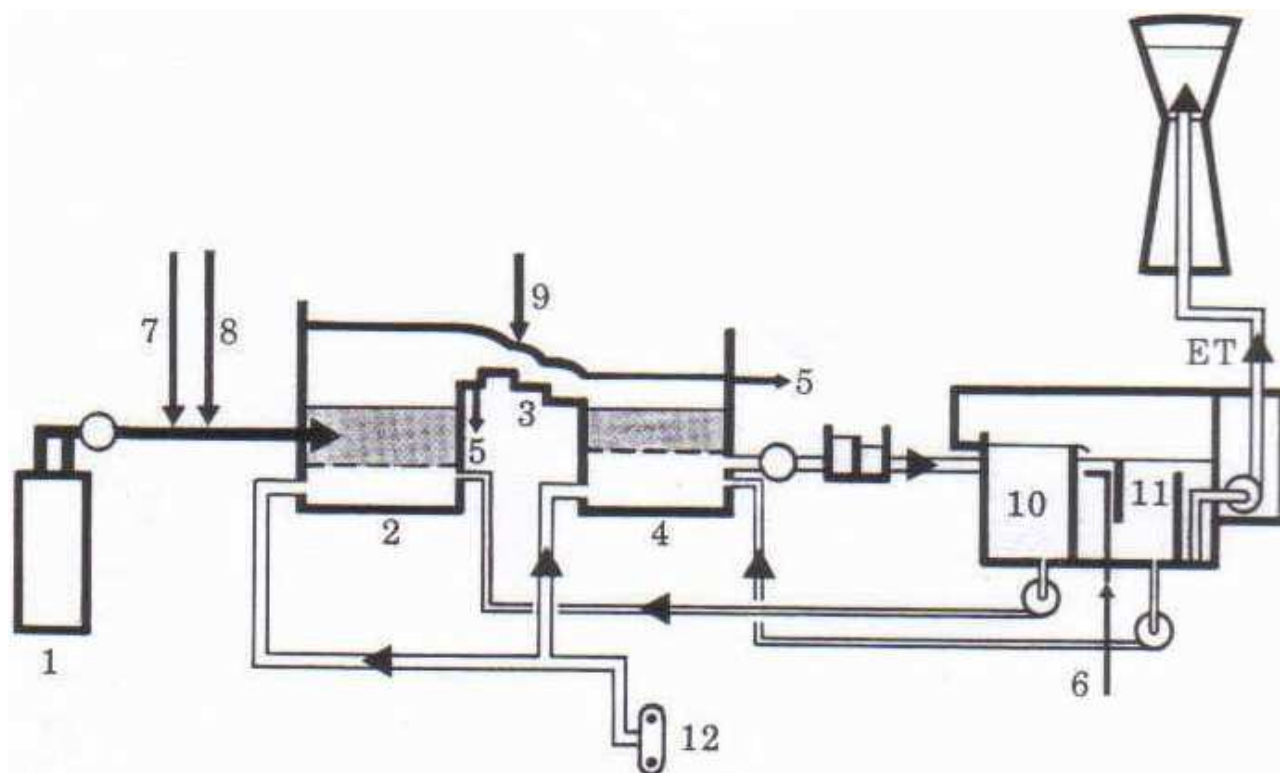


Fig. 153. Procédé NITRAZUR™ DN.

Dans ce procédé, les bactéries ne sont pas aérobies strictes et la circulation est ascendante ; ce qui facilite le départ de l'azote.

En effet, une circulation en sens inverse conduit à l'accumulation de l'azote au sein du réacteur et accroît les pertes de charges.



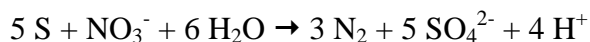
- | | |
|---|--|
| 1. Eau brute (NO ₃ ⁻). | 7. Réactif phosphoré (PO ₄ ³⁻). |
| 2. Réacteur biologique NITRAZUR D. | 8. Réactif carboné. |
| 3. Aération. | 9. Coagulant (FeCl ₃). |
| 4. Filtre MEDIAZUR à CAG. | 10. Réservoir d'eau traitée non chlorée. |
| 5. Sortie d'eau de lavage. | 11. Réservoir d'eau traitée chlorée. |
| 6. Chlore. | 12. Air de lavage. |

Fig. 154. Procédé NITRAZUR™ D.

III.6.5.2.3. Recours aux bactéries autotrophes

Des essais ont été effectués pour utiliser des bactéries autotrophes du type Thiobacillus dénitrifiants.

Ces bactéries fixées sur un support soufré, dans un milieu où le TAC est élevé, ont la propriété de réduire les nitrates en azote atmosphérique, selon la réaction suivante en azote



Le carbone nécessaire aux bactéries est fourni par du maërl, algue marine fossile au squelette calcaire, couramment appel, "NEUTRALITE".

Cette technique n'a pu être appliquée qu'à de petites installations car les temps de contact sont importants et la vitesse de percolation utilisable faible.

III.7. TRAITEMENTS DIVERS

- **Objectifs**

A l'issue de ce chapitre l'étudiant devra avoir une vue d'ensemble suffisamment précise sur les traitements présentés, afin de pouvoir juger de l'opportunité de leur mise en oeuvre dans des situations particulières.

- **Mots-clé**

- Fluoruration
- Défluoruration
- Métaux lourds

III.7.1. FLUORURATION ET DEFLUORURATION

III.7.1.1. VUE D'ENSEMBLE

Les termes de fluoruration et défluoruration doivent être préférés à ceux de fluoration et défluoration car c'est sous la forme fluorure, F^- , et non pas de fluor, F_2 , que cet élément intervient dans l'eau.

Le fluor est le 13^{ème} élément le plus abondant de l'écorce terrestre, on le rencontre essentiellement sous les formes suivantes:

- Fluorine, CaF_2
- Cryolithe, Na_2AlF_6
- Apatite, $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$

Ces minéraux sont pratiquement insolubles dans l'eau. Aussi la concentration en F^- est-elle très faible dans les eaux naturelles, sauf en période de grande sécheresse où l'évaporation est importante.

Cependant, il arrive de plus en plus que ces eaux soient polluées:

- Soit par des effluents d'usines. C'est notamment le cas de celles qui participent à la production:
 - de l'acier et de l'aluminium,
 - des composés électroniques,
 - ou qui interviennent dans les processus de galvanoplastie.
- Soit par des effluents agricoles (fertilisants). Tous ces rejets conduisent à accroître la concentration en ions fluorures dans les eaux naturelles au delà de ce qui peut être toléré et nécessite la mise en place d'un traitement adapté. On considère en général qu'une faible teneur en fluorure (0,4 à 1 mg/L) de l'eau de consommation, est favorable à la formation de l'émail des dents et à leur protection contre la carie. Par contre un excès de cet halogénure entraîne la destruction de l'émail et provoque un ensemble de troubles à caractère endémique que l'on désigne sous le terme de "fluoroses".

La fluorose se traduit par:

- l'altération des dents,
- la décalcification du squelette, la minéralisation des tendons,
- des désordres digestifs et nerveux.

On s'accorde à considérer qu'au delà de 1 à 1,5 mg/L, les fluorures présentent des dangers.

Compte tenu de ce qui précède, on sera donc amené à procéder à des opérations de fluoruration ou défluoruration.

III.7.1.2. FLUORURATION

III.7.1.2.1. Généralités

Ce traitement fait l'objet de nombreuses controverses et il n'est pas sans risque.

En effet, la marge qui existe entre la concentration souhaitable en fluorures et celle qui rend l'eau impropre à la consommation est étroite. Le dosage des produits exige donc beaucoup de précautions.

III.7.1.2.2. Procédés

Les produits chimiques les plus utilisés pour fournir des ions fluorures sont:

- l'hexafluorosilicate de sodium, Na_2SiF_2 ,
- le fluorure de sodium, NaF
- l'acide hexafluorosilicique, H_2SiF_6 .

Les caractéristiques de ces produits sont regroupées dans le Tableau 17.

Tableau 17. Caractéristiques des produits utilisés en fluoruration

	Hexafluorosilicate de sodium	Fluorure de sodium	Acide hexafluorosilicique
Formule chimique	Na_2SiF_2	NaF	H_2SiF_6
Masse moléculaire (g/mol)	188	42	144
Pureté (%)	98	97	30
Ions F^- (%)	59.4	44	23.7
Quantité nécessaire (mg/L) pour obtenir 1 mg/L d'ions F^-	1.67	2.24	4.2 (ou 3.3 mL/m ³)
Forme commerciale	Poudre fine ou fins granules blancs ou bleus	Poudre bleue ou blanche inodore: granules blancs inodores	Liquide incolore à jaunâtre

Précisons que l'acide hexafluorosilicique, s'il présente l'avantage d'être sous forme liquide, appelle beaucoup de précautions dans sa manipulation et son transport car il s'agit d'un acide très corrosif.

Par ailleurs, le traitement doit être accompagné de toutes les précautions utiles concernant la protection du personnel de l'installation et l'éventualité d'un surdosage accidentel.

III.7.1.3. DEFLUORURATION

III.7.1.3.1. Généralités

La concentration maximale permise d'ions F^- étant de 1,5 mg/L, lorsque celle-ci se trouve dépassée, il est nécessaire de mettre en oeuvre un traitement de défluoruration.

Signalons toutefois qu'il existe assez peu d'installations de défluoruration de par le monde.

III.7.1.3.2. Procédés

Il existe divers procédés pour ramener le fluor à des valeurs acceptables.

Nous citerons ceux faisant l'objet d'applications pratiques.

- **Dilution**

La dilution est bien évidemment le traitement le plus simple à envisager . Il implique d'avoir à sa disposition une eau peu fluorée qui sera mélangée en certaines proportions avec l'eau devant être traitée.

Un calcul arithmétique facile permet de régler chaque débit pour aboutir au résultat escompté.

- **Utilisation du phosphate tricalcique**

On connaît depuis longtemps l'affinité du fluor pour ce composé.

On a remarqué, en effet, que le fluor était toujours en concentration notable dans les phosphates naturels tels les apatites et les phosphorites. Il en existe également dans les os dont la fraction minérale est particulièrement riche en phosphates.

La défluoruration fait appel,

- soit à l'apatite,
- soit à la poudre d'os calcinée que l'on appelle "noir animal".

Il existe aussi une technique qui utilise de l'apatite de synthèse obtenue à partir d'un dosage judicieux de chaux et d'acide phosphorique.

On pense que la réaction est la suivante: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaCO}_3 + 2 \text{F}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{PO}_4)_2, \text{CaF}_2 + \text{CO}_3^{2-}$

- **Utilisation de la chaux**

Dans le cas des eaux riches en Mg, la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durant la décarbonatation permet l'élimination du fluor suite à un phénomène d'adsorption.

On peut, si nécessaire, charger artificiellement l'eau en Mg afin de faciliter l'opération.

Précisons par ailleurs que la silice qui peut se trouver également dans les eaux naturelles est éliminée selon le même principe.

- **Utilisation de l'alumine activée**

La filtration sur alumine activée a déjà été pratiquée avec succès, la régénération du produit se faisant avec du sulfate d'alumine.

Il ne s'agit pas là d'un échange ionique mais d'un phénomène d'adsorption décrit par les isothermes classiques.

On a constaté que la dureté et la présence de silice ou de bore réduisait l'efficacité du procédé.

III.7.2. ELIMINATION DES SULFURES

III.7.2.1. GENERALITES

Les sulfures susceptibles d'être rencontrés dans les eaux peuvent provenir de diverses pollutions domestiques ou industrielles.

Dans les eaux convenablement oxygénées ils se transforment rapidement en sulfates et n'entraînent donc pas d'inconvénients majeurs.

Cependant, il peut arriver que suite à l'activité bactérienne, les sulfates soient réduits à l'état de sulfures.

C'est ce que l'on peut observer par exemple dans le cas des eaux de puits, de lacs, de réservoirs.

L'eau prend alors une odeur caractéristique qui n'engage guère à la consommer!

III.7.2.2. PROCEDES

III.7.2.2.1. Pulvérisation/aération

C'est la méthode utilisée dans le cas des fortes teneurs en S^{2-} .

III.7.2.2.2. Oxydation

Cette méthode est appliquée pour les faibles teneurs en S^{2-} .

On peut avoir recours à divers oxydants traditionnels:

Permanganate de potassium : $4 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + 3 \text{MnO} + \text{MnO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Chlore : $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

III.7.3. ELIMINATION DES METAUX LOURDS

En règle générale les métaux lourds n'apparaissent dans les eaux que lorsqu'ils accompagnent d'autres pollutions ayant nécessité un traitement de clarification.

Aussi, seuls les métaux lourds qui ont échappé aux traitements généraux préalables seront-ils à éliminer par des procédés plus spécifiques.

Nous allons donc reprendre la chaîne de traitements au cours desquels ces métaux lourds sont retenus.

III.7.3.1.1. Coagulation, floculation, décantation

La coagulation floculation par les sels d'aluminium et de fer élimine les métaux suivants, plus ou moins complètement:

- Elimination très convenable : argent, plomb, fer ;
- Elimination à 50% : vanadium, mercure, cuivre ;
- Elimination à des degrés variables : zinc, nickel ;
- Elimination favorisée par le présence de chlore. Les teneurs en cobalt et en chrome ne sont pas affectées par ces procédés.

III.7.3.1.2. Filtration sur sable

Lorsque l'étape précédente a sensiblement réduit les concentrations en métaux lourds, une filtration sur sable conduit à des teneurs pratiquement nulle en:

argent, mercure, cuivre, plomb, chrome III ;

par contre, le chrome VI et le cadmium ne subissent aucun abattement.

III.7.3.1.3. Filtration sur CAG

La filtration sur CAG réduit considérablement les teneurs en métaux lourds.

III.7.3.1.4. Préchloration

Associée à la clarification, la filtration se faisant sur sable ou mieux sur CAG, la chloration améliore nettement l'élimination des métaux lourds, surtout lorsque la dose de chlore utilisée est légèrement supérieure à celle qui correspond au point critique.

III.7.4. ELIMINATION DES MATIERES ORGANIQUES

Une très grande diversité de composés recouvre cette appellation et chaque étape de la chaîne de traitement contribue à leur élimination.

Nous rappellerons les opérations au cours desquelles les MO subissent un certain abattement et présenterons quelques procédés de traitement particuliers et complémentaires.

III.7.4.1.1. Abattement des MO

- ***Aération et entraînement à l'air***

Dans le cas de composés volatils, une aération réalisée en tête de traitement par des cascades, pulvérisation, insufflation d'air, permet d'éliminer préférentiellement ces composés.

L'entraînement à l'air ou stripage est utilisé avec succès pour certaines eaux souterraines.

- ***Coagulation, floculation, décantation***

De nombreux composés, en particulier les acides humiques ou fulviques, peuvent co-précipiter avec le floc ou bien s'adsorber avec lui.

Le taux d'élimination peut atteindre 40%.

L'utilisation conjointe de CAP permet de porter l'abattement à 70%.

- ***Filtration***

Une unité de filtration placée à la suite de la décantation ne permet guère d'éliminer plus de 5 à 10% des MO initialement présentes dans l'eau brute.

III.7.4.2. TRAITEMENTS COMPLEMENTAIRES

Si la concentration de l'eau en MO est très importante et que les traitements généraux s'avèrent insuffisants pour atteindre l'abattement souhaité, on a recours à divers traitements complémentaires.

III.7.4.2.1. Ozonation

L'ozone améliore considérablement les qualités organoleptiques de l'eau.

L'ozone est un oxydant puissant qui, s'il ne permet toutefois pas d'atteindre le terme ultime de l'oxydation des MO, CO₂ et H₂O, est cependant capable de transformer les MO en molécules de petites tailles et plus facilement biodégradables.

L'ozone est particulièrement efficace à l'encontre des phénols, des détergents, des précurseurs d'haloformes, des hydrocarbures polycycliques.

Son action vis à vis des aromatiques simples est plus discrète et dépend de la nature des radicaux greffés sur le cycle.

Certains pesticides, du type aldrine, sont bien éliminés par l'ozone, par contre le lindane n'est pas sensible à son action.

III.7.4.2.2. Adsorption

Nous avons vu l'intérêt du charbon actif dans le traitement des eaux de consommation. Rappelons simplement que son efficacité à l'encontre des MO est d'autant plus forte que la masse molaire des composés est élevée et leur polarité faible.

III.7.5. ELIMINATION DES ALGUES ET DU PLANCTON

Le traiteur d'eau doit faire face à deux types de problèmes concernant les algues et le plancton:

- d'une part, il doit les éliminer dans l'eau brute
- d'autre part, il doit éviter leur développement dans les diverses unités de l'installation.

Les procédés utilisés pour parvenir à cette fin sont les suivants:

III.7.5.1. MICROTAMISAGE

Pour des eaux qui ne sont pas destinées à recevoir un traitement complet de clarification, on peut avoir recours à des microtamis dont les mailles sont $< 40 \mu\text{m}$.

Cette méthode permet d'éliminer certaines espèces d'algues vertes, de cyanophycées, de diatomées.

Le taux d'abattement global ne dépasse cependant pas 50%.

III.7.5.2. OXYDATION

Tous les oxydants utilisés en désinfection, chlore et dérivés, ozone, détruisent le plancton.

Il est nécessaire toutefois que le résiduel de réactif soit assez important et le temps de contact suffisant pour agir à l'encontre de l'espèce considérée.

Ce procédé implique ensuite un moyen d'élimination des organismes morts, en général décantation ou filtration.

III.7.5.3. TRAITEMENT COMPLET

L'élimination aussi complète que possible du plancton exige une préoxydation associée à une coagulation.

III.7.5.4. LIMITATION DU DEVELOPPEMENT DES ALGUES DANS L'INSTALLATION

Les algues prolifèrent sous l'influence de la lumière solaire dans les bassins ouverts, les décanteurs et les réservoirs.

La couverture de ces ouvrages limite donc le développement des algues.

Les algues ont besoin de gaz carbonique pour leur métabolisme, l'élimination de celui-ci peut être obtenu par utilisation de la chaux.

Le sulfate de cuivre associé ou non au chlore détruit les algues, malheureusement il est nuisible pour les poissons.