

APPLICATION DU PROCEDE COMBINE PREOXYDATION- COAGULATION-POST-CHLORATION A L'EAU DE BARRAGE D'AÏN ZADA – SETIF -

F. AFOUFOU⁽¹⁾, S. ACHOUR⁽²⁾

⁽¹⁾ Chercheur au CRSTRA

⁽²⁾ Université de Biskra, B.P. 145, R.P, 07000 – Algérie

*Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
(LARHYSS)*

www.larhyss.org, info@larhyss.net

I. INTRODUCTION

Bien que le début du 21^{ème} siècle soit très probablement, dans le domaine du traitement des eaux de consommation, une période de développement des procédés à membranes, le traiteur d'eau devra encore utiliser pendant quelques décennies les filières traditionnelles existantes. Ces filières sont assemblées de manières diverses, en fonction de la qualité de l'eau brute et des exigences de potabilité qui tendent vers une plus grande sévérité en ce qui concerne les concentrations des matières organiques présentes dans les eaux.

L'optimisation de la coagulation-floculation peut conduire à une élimination appréciable de la charge organique d'une eau de surface.

Nombre de recherches portent encore sur les conditions optimales de floculation (Guesbaya, 1998; Lefebvre, 1990), mais plus particulièrement sur l'influence du pH et la dose de coagulant. Toutefois, peu d'études se sont intéressées à l'incidence des traitements en amont ou en aval de cette floculation et notamment les procédés utilisés dans un but oxydatif et désinfectant. De ce fait, le but de cette étude est d'observer les effets des traitements d'oxydation au chlore et/ou au $KMnO_4$ sur l'évolution de la matière organique après coagulation-floculation. Il s'agit donc d'observer l'incidence d'un couplage d'une préoxydation et une post-chloration à l'étape de coagulation - floculation sur l'élimination des substances humiques. L'application de ce procédé combiné est réalisée sur l'eau de barrage d'Aïn Zada (Sétif).

Pour cela, nous nous sommes fixés pour objectif de déterminer la dose optimale de coagulation – floculation, les potentiels de consommation en chlore et en permanganate de potassium, l'étude cinétique de la variation de la consommation en chlore en fonction du temps de contact ainsi que l'influence des traitements d'oxydation sur le procédé de coagulation - floculation.

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1. PREPARATION DES SOLUTIONS

II.1.1. Solution de coagulant

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Une solution mère de 10 g/l est préparée régulièrement.

II.1.2. Solutions d'oxydants

La solution mère de permanganate de potassium a été préparée à partir de l'eau distillée enrichie par 10 g/l de $KMnO_4$. Avant utilisation cette solution est soumise à une agitation magnétique, son titre exact en g/l est vérifié par la solution de thiosulfate de sodium (N/10). Pour la chloration, on a utilisé une solution concentrée d'eau de javel (hypochlorite de sodium) d'environ 49° chlorométriques qu'on dilue dans l'eau distillée. Avant utilisation, cette solution est ramenée à pH = 7.5 à 8 par addition d'acide chlorhydrique concentré. Son titre exact en g/l est régulièrement vérifié par la méthode iodométrique (Rodier, 1996). Les solutions d'oxydants ont été conservées dans des flacons teintés, afin d'éviter l'effet de la lumière.

II.2. METHODES DE DOSAGE

II.2.1. Spectrophotométrie

Le dosage des substances humiques s'effectue à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV visible de type "WPA Light Wave". Pour tracer les courbes d'étalonnage des substances humiques nous déterminons les valeurs de l'absorbance correspondant aux différentes concentrations des solutions étalons de substances humiques. La figure 1 présente la relation de corrélation entre les teneurs en substances humiques et l'absorbance en U.V à 254 nm. Elle permet de déduire la concentration des substances humiques dans l'eau de barrage d'Aïn Zada.

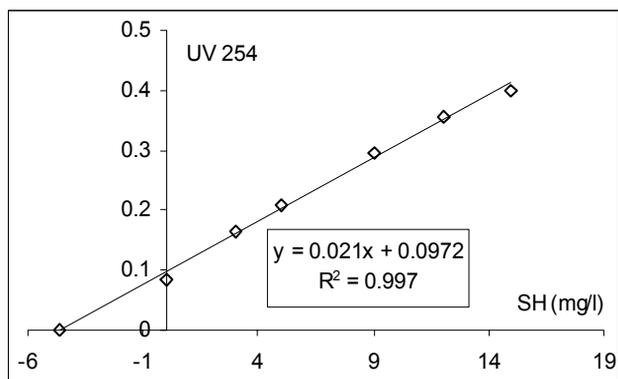


Figure 1 : Corrélation entre teneurs en substances humiques ajoutées et absorbance en U.V. à 254 nm.

II.2.2. Dosage des paramètres physico-chimiques des eaux

- Le pH est mesuré par un pH-mètre digital. L'étalonnage est effectué avant chaque essai avec des solutions tampons 4, 7, et 9.
- La turbidité est mesurée par la méthode néphélométrie à l'aide d'un turbidimètre " HACH " .
- Le titre hydrotimétrique TH et le titre alcalimétrique complet TAC, sont déterminés respectivement par complexométrie à L'EDTA et par acidimétrie (Rodier, 1996).
- La conductivité est mesurée en utilisant un conductimètre électrique de type LF90.
- L'oxydabilité au permanganate de potassium, réalisée en milieu acide et à chaud (Rodier, 1996).
- Le dosage de Mg^{+2} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , et NO_3^- a été effectué par un photomètre du type " Palintest photometer 5000 ".
- Le dosage des chlorures est effectué par la méthode de Mohr (Rodier, 1996).
- Le dosage de l'aluminium résiduel a été effectué par un photomètre du type " HANNA C100 Multiparameter ion specific meter ".

II.2.3. Dosage d'oxydant résiduel

Le chlore ou le $KMnO_4$ résiduel a été mesuré par la méthode iodométrique (Rodier, 1996). Cette méthode implique un pH acide (par ajout d'acide acétique pour la chloration, et l'acide sulfurique pour l'oxydation par le $KMnO_4$).

Le chlore résiduel est déterminé par :

$$\text{Cl}_2 \text{ résiduel (mg/l)} = 35,5 \times 10^3 \cdot (N_1 V_1 / V_2)$$

Le permanganate de potassium résiduel est donné par la relation suivante :

$$\text{KMnO}_4 \text{ résiduel (mg/l)} = (N_1 \cdot V_1) \cdot 158 \cdot 10^3 / (5V_2)$$

V_1 : volume de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) versé.

N_1 : normalité de thiosulfate de sodium.

V_2 : volume de la prise d'essai.

II.3. DESCRIPTION DES ESSAIS

II.3.1. Essais de coagulation - floculation

Le matériel d'essai est constitué par un floculateur à 6 agitateurs (floculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle variant entre 0 et 200 tr /min. Cet appareil permet d'agiter simultanément le liquide contenu dans une série de bechers remplis chacun de 500 ml d'eau. Les conditions d'agitation que nous avons adoptées sont :

- 2 minutes d'agitation rapide avec une vitesse égale à 200 tours /min.
- 30 minutes d'agitation lente avec une vitesse égale à 60 tours / min.
- 30 minutes de décantation.

Après décantation, les échantillons clarifiés prélevés permettent le calcul du rendement d'élimination des substances humiques par :

$$R \% = \left(1 - \frac{C_f}{C_0} \right) \times 100$$

C_0 : Concentration initiale des substances humiques (mg/l).

C_f : Concentration finale des substances humiques (mg/l).

II.3.2. Essais d'oxydation

L'oxydation des substances humiques par le chlore ou le permanganate de potassium a été réalisée, par ajout de micro volumes de la solution fille de l'un des deux oxydants dans des fioles de 150 ml. Après agitation, les fioles contenant les solutions sont maintenues à l'obscurité à température constante. Ce mode opératoire a été suivi afin de préciser les conditions optimales de l'oxydation par les deux oxydants et lors de la détermination de la demande en oxydant, de l'étude cinétique et de la consommation en chlore après une préoxydation.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. CARACTERISATION DE L'EAU DE BARRAGE D'AÏN ZADA

Cette application porte sur l'eau de barrage d'Aïn Zada implanté sur l'oued Sellam dans la Willaya de Bordj Bou Arriredj, à 25 Km à l'ouest de Sétif et à 40 Km à l'est de Bordj Bou Arriredj. Le barrage d'Aïn Zada permet d'assurer les besoins en eau potable et industrielle des villes de Sétif, Bordj Bou Arriredj et El Eulma.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau du barrage sont présentées dans le tableau 1. Les valeurs des paramètres mesurés indiquent une qualité moyenne de cette eau de surface avec des teneurs assez importantes en éléments minéraux et notamment la dureté. Les teneurs en azote ammoniacal sont faibles. Par contre, les chlorures et les sulfates sont à des concentrations moyennes (par rapport aux eaux de surface de la région de Biskra).

Compte tenu de la faible turbidité mesurée sur l'eau de barrage et la présence en quantité appréciable de la matière organique, nous pouvons déduire que la majeure partie de cette matière organique est sous forme dissoute.

La concentration des substances humiques en eau du barrage est déduite de la figure 1, elle est de 4.63 mg/l.

Tableau 1 : Caractéristiques physico – chimiques de l'eau de barrage d'Aïn Zada

pH	7,77	Fe ²⁺ (mg/l)	0,45
Conductivité (µs/cm)	1071	Mn ²⁺ (mg/l)	0,20
Minéralisation (mg/l)	812,40	Cl ⁻ (mg/l)	269,8
TH (°F)	56	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	145
TAC (°F)	10	NO ₃ ⁻ (mg/l)	0,00
Ca ²⁺ (mg/l)	162,33	PO ₄ ³⁻ (mg/l)	0,44
Mg ²⁺ (mg/l)	37	NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,02
Na ⁺ (mg/l)	7,26	Oxydabilité (mg O ₂ /l)	7,88
K ⁺ (mg/l)	4,10	Turbidité (NTU)	0,88

III.2. DETERMINATION DE LA DOSE OPTIMALE DE COAGULANT AU COURS DE LA COAGULATION - FLOCCULATION

Pour déterminer la dose optimale de coagulant, nous avons réalisé l'essai de "Jar Test" sur l'eau de barrage avec des doses croissantes de sulfate d'aluminium.

Au vu des résultats obtenus (figure 2), nous pouvons dire qu'il existe une dose optimale de coagulant (50 mg/l) au-delà de laquelle le rendement d'élimination de la matière organique commence à diminuer. Ceci supposerait que les mécanismes mis en jeu dans le cas de la coagulation d'une eau de surface diffèrent de ceux proposés dans le cas d'une eau distillée ou d'une eau minéralisée. En effet, nous avons pu observer que le rendement se stabilisait au-delà de l'optimum lors des essais en solutions synthétiques de substances humiques (Afoufou, 2002).

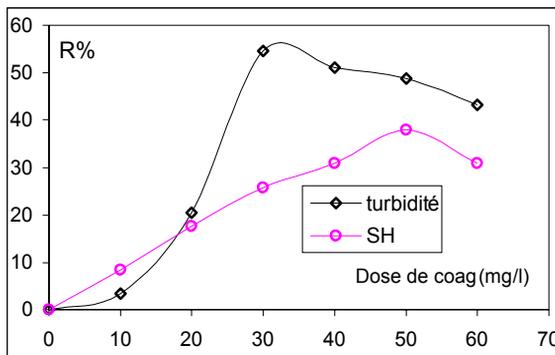


Figure 2 : Rendements d'élimination de la turbidité et de la matière organique de l'eau du barrage d'Aïn Zada.

Ces résultats montrent aussi que les doses de coagulant nécessaires à la réduction de la matière organique sont supérieures à celles relatives à l'élimination de La turbidité (30 mg/l), ce qui confirme que la majeure partie de la matière organique est sous forme dissoute. L'élimination de cette matière organique nécessite donc une forte dose de coagulant.

Le faible rendement d'élimination de la turbidité est dû à la faible concentration des matières en suspension et induit une floculation médiocre.

III.3. DETERMINATION DE LA CONSOMMATION EN OXYDANTS

La détermination des potentiels de consommation en chlore ou en $KMnO_4$ des eaux du barrage d'Aïn Zada est effectuée pour une dose de chlore ou de $KMnO_4$ introduit de 20 mg/l et un temps de contact allant jusqu'à 24 heures. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Potentiels de consommation en chlore et en $KMnO_4$
des eaux du barrage d'Aïn Zada

Temps (min)	Cl_2 Consommé (mg/l)	$KMnO_4$ Consommé (mg/l)
5	5,09	1,04
10	6,51	1,672
15	7,22	2,62
20	7,93	3,252
30	8,28	4,20
60 (1h)	8,64	4,30
120 (2h)	8,99	4,516
180 (3h)	9,35	4,832
360 (6h)	9,62	4,92
1440 (24h)	11,48	5,780

Ils indiquent que les potentiels de consommation en chlore sont très importants (11,48 mg/l après 24 heures). Ces potentiels dépassent beaucoup les potentiels obtenus lors de l'oxydation par le chlore des substances humiques en solutions synthétiques, qui ne dépassent pas 7 mg/l pour des teneurs en substances humiques de 5 mg/l, soit des teneurs voisines de celles présentes dans l'eau de barrage. Cette forte consommation en chlore peut être due à la présence d'autres composés organiques, très réactifs vis-à-vis du chlore et en quantité appréciable. Les teneurs moyennes en chlorures et en sulfates ne seraient pas suffisantes pour inhiber les réactions *chlore/matières organiques*.

Ce résultat est comparable à ceux obtenus par Achour et Moussaoui (1993) et Guergazi (1998) sur la chloration de quelques eaux de surface algériennes (Tableau 3).

Cependant, l'ensemble de ces résultats, nous permet d'affirmer que les potentiels de consommation en chlore pour les eaux de surface algériennes sont globalement importants.

Tableau 3 : Potentiels de consommation en chlore d'eaux de surface algériennes. $Cl_2 = 20$ mg/l, temps = 72 h (Achour et Moussaoui, 1993)

Paramètres	Eau retenue Souk-El Djemaa	Eau retenue Hammam Ghrouz	Eau Oued Sebaou
P.C. Cl_2 (mg/l)	9.30	14.50	18.20
PH	7.70	7.50	8.00
Oxy. $KMnO_4$ (mg O_2 /l)	5.7	10.30	7.60-8.40

Le potentiel de consommation en $KMnO_4$, après 24 heures (5,78 mg/l) est inférieur au potentiel de consommation en chlore. Toutefois, ce potentiel est à rapprocher de ceux obtenus lors de l'oxydation par le $KMnO_4$ des substances humiques (humate de sodium) en solutions synthétiques pour lesquelles les potentiels obtenus en $KMnO_4$ sont de l'ordre de 3,36 à 6,28 mg/l (Afoufou, 2002). Ceci impliquerait que la fraction non humique de la matière organique de cette eau serait peu réactive vis-à-vis du $KMnO_4$ alors qu'elle le serait d'une manière appréciable vis-à-vis du chlore.

Le suivi de la cinétique de la consommation en chlore ou en $KMnO_4$ en fonction de la variation du temps de contact pour les eaux du barrage d'Aïn Zada montre également qu'il existe deux phases de consommation :

- Une première phase de consommation très rapide (surtout dans le cas du chlore où la consommation après 5 minutes est de l'ordre de 5 mg/l). Cette consommation représente une grande partie de la demande totale en oxydant.
- Une seconde phase de consommation résulte des réactions parallèles à la première phase mais la consommation en oxydant est plus ou moins lente et peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'heures.

Cependant, nous pouvons dire que ce résultat est à rapprocher de ceux que nous avons obtenus en solutions synthétiques (Afoufou, 2002), et ceux obtenus par Achour et Guergazi (2002) dans leur étude sur la demande en chlore de quelques eaux de surface algériennes.

Jadas-Hecart et al. (1992) a aussi abouti au même résultat en étudiant les cinétiques de consommation en chlore par une eau de l'usine de traitement de Choisy-le Roi, en France. Il suggère qu'après un temps de 4 heures de réaction, toutes les espèces participant à la consommation rapide du chlore (l'azote ammoniacal, composés soufrés, amines,...) sont en concentration négligeable sous leur structure initiale alors que les sous-produits de réactions sont en forte concentration.

III.4. EFFET DE LA PREOXYDATION SUR LA COAGULATION SUR LES EAUX DE BARRAGE D'AÏN ZADA

Les résultats sont sur la figure 3 et mettent en évidence l'évolution des rendements d'élimination de la matière organique en fonction de la dose de coagulant dans les cas :

- Coagulation – floculation sans préoxydation.
- Préchloration et coagulation – floculation.
- Préoxydation au KMnO_4 et coagulation – floculation.

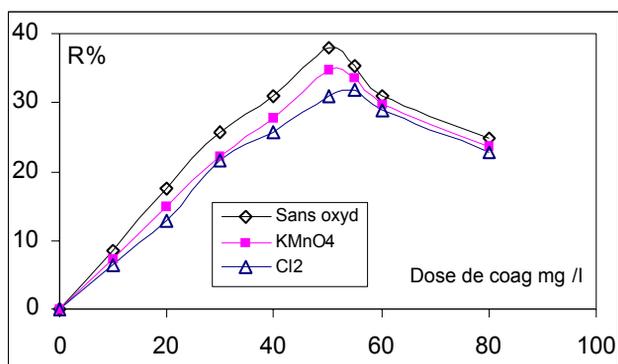


Figure 3 : Effet de la préoxydation sur la coagulation – floculation de l'eau de barrage d'Aïn Zada.

Dans le cas de la préchloration, la figure 3 montre à la fois une baisse dans les rendements d'élimination de la matière organique, et un déplacement de l'optimum vers une dose plus élevée en coagulant (par rapport à l'eau qui a subi seulement une coagulation-floculation). Ceci s'explique probablement par le fait que l'oxydation par le chlore des composés initialement existant dans l'eau aboutit en réalité à la formation des composés difficilement éliminés par le procédé de la coagulation-floculation. Ces composés peuvent être correspondre à des trihalométhanes (THM) ou d'autres composés organiques aliphatiques.

Nos résultats sont en accord les résultats obtenus par Guesbaya et Achour (2002), en étudiant l'influence d'une préchloration sur la coagulation des eaux de barrage de Foum-El-Gherza (Biskra) dopées en substances humiques.

Le remplacement du chlore par le KMnO_4 en préoxydation provoque une amélioration des rendements, par rapport aux rendements obtenus dans le cas d'utilisation du chlore en préoxydation. Ils restent cependant inférieurs aux rendements obtenus lors d'une simple coagulation-floculation.

Par contre, et contrairement au chlore, le KMnO_4 ne provoque pas un déplacement de l'optimum du coagulant vers des doses plus élevées. Rappelons que même en solutions synthétiques de substances humiques, le rendement de coagulation s'améliore lors du remplacement du chlore par le KMnO_4 en préoxydation (Afoufou, 2002).

III.5. ETUDE DE LA SEQUENCE PREOXYDATION – COAGULATION - POSTCHLORATION

Les résultats présentés dans le tableau 4 indiquent que la présence d'une étape de préoxydation au chlore ou au KMnO_4 , dans une filière de traitement, provoque une diminution des rendements de la coagulation - floculation par rapport au rendement obtenu lors d'une simple coagulation-floculation. Ces résultats sont tout à fait en accord d'une part, avec ceux obtenus dans le cas des solutions synthétiques de substances humiques, et d'autre part avec les résultats obtenus par Lefebvre et Legube (1991). Lors de la coagulation - floculation de l'eau de barrage de Moulin Papon préoxydée par le bioxyde de chlore, ils ont remarqué un déplacement de la région optimale d'élimination du COT vers des doses de coagulant plus élevées mais aussi un pourcentage d'élimination nettement moins bon.

Tableau 4 : Effet de la séquence préoxydation – coagulation - post-chloration sur les rendements d'élimination de la matière organique de l'eau barrage d'Aïn Zada.

Préoxydation	Temps de post-chloration (heure)	Dose optimale de coagulant (mg/l)	Aluminium résiduel (mg/l)	R% Matière organique
Sans	1	50	0.25	37.94
Cl_2	1	55	0.27	32.54
KMnO_4	1	50	0.26	34.94

Le plus intéressant dans cette étape est de signaler l'importante diminution en consommation en chlore finale lors du remplacement du chlore par le KMnO_4 dans l'étape de préoxydation (une diminution de l'ordre de 28% en $\text{mg Cl}_2/\text{l}$). Cela implique sûrement une diminution de la formation des composés organochlorés. Nous avons également constaté que le potentiel de consommation en chlore pour l'eau coagulée - post-chlorée est faible par rapport à celui de l'eau préchlorée – coagulée -post-chlorée (Tableau 5). A cet effet, nous pouvons raisonnablement penser qu'il est intéressant d'abandonner la préchloration ou de remplacer le chlore par un autre oxydant qui ne donne pas naissance aux organochlorés, tel que le KMnO_4 , surtout dans le cas où l'eau est très chargée en matière organique.

Tableau 5 : Potentiels de consommation finale en chlore de l'eau de barrage d'Aïn Zada.

Préoxydation	Temps de post-chloration (heures)	Cl_2 consommé (mg/l)
Sans	1	5.25
Cl_2	1	6.06
KMnO_4	1	4.40

IV. CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude était d'observer l'incidence de deux traitements oxydatifs utilisant le chlore ou le permanganate de potassium sur l'élimination de matières organiques par coagulation – floculation.

Cette étude nous a permis de faire une application des procédés choisis sur une eau de surface algérienne, l'eau de barrage d'Aïn Zada.

La détermination des caractéristiques physico – chimiques de cette eau nous a montré qu'elle était d'une qualité moyenne avec une minéralisation et une teneur en matières organiques de type humique assez élevées.

L'essai de Jar – Test nous a permis de déterminer la dose optimale de coagulant nécessaire à l'abattement de la matière organique. Cette dose de coagulant s'est avérée supérieure à celle relative à l'élimination de la turbidité; ce qui permet de supposer que la majeure partie de la matière organique est sous forme dissoute.

Au cours de l'oxydation de cette eau par le chlore ou le permanganate, nous avons pu établir que les potentiels de consommation en oxydants étaient importants, notamment dans le cas de la préchloration.

Le suivi de cette consommation en fonction du temps de contact a mis en évidence l'existence de deux étapes, une étape de consommation rapide ou la majeure partie de l'oxydant est consommé et une deuxième étape plus lente.

La préoxydation au chlore ou au KMnO_4 s'est avérée néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de coagulation – floculation. Elle induit une diminution des rendements d'élimination de la matière organique suite à la formation de divers composés organochlorés tels que les THM, difficilement éliminables par coagulation – floculation.

Nos résultats ont montré également que le remplacement du chlore par le KMnO_4 induit une dégradation moins importante de l'abattement de la matière organique.

L'utilisation du permanganate en préoxydation permet de baisser sensiblement la consommation finale en chlore de l'eau lors de la post-chloration.

Le remplacement du chlore par le permanganate peut donc représenter une des solutions limitant la formation des composés organohalogénés potentiellement toxiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ACHOUR S., GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.

ACHOUR S., MOUSSAOUI K. (1993). La chloration des eaux de surface Algériennes et son incidence sur la formation des composés organohalogénés, *Environ. Technol.*, 14, 885-890.

AFOUFOU F. (2002). Incidence de traitements d'oxydation sur l'élimination de la matière organique des eaux naturelles par coagulation – floculation, mémoire de Magister, Université de Biskra, Algérie.

GUERGAZI S. (1998). Chloration de la matière organique et incidence de la composante minérale des eaux de surface. Thèse de Magister, Université de Biskra, Algérie.

GUESBAYA N. (1998). Élimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en Hydraulique. Université de Biskra, Algérie.

GUESBAYA N., ACHOUR S. (2002). Effet de la combinaison floculation – adsorption sur la qualité d'eaux naturelles, *Actes du Colloque International sur l'eau dans le bassin Méditerranéen, Watmed2002*, Vol. 1, 380-384, Monastir, Tunisie.

JADAS-HECART A., EL MORER A., STITOU M., BOUILLOT P., LEGUBE B. (1992). Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée, Wat. Res., 26, 8, 1073-1084.

LEFEBVRE E. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Thèse de Docteur d'Université, Poitiers, France.

LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1991). Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique, Rev. Sci. Eau, 4, 499-520.

RODIER J. (1996). L'analyse de l'eau. 8^{ème} édition, Ed Dunod. Paris.