

EFFET DE LA PRECHLORATION SUR L'ELIMINATION DES SUBSTANCES HUMIQUES PAR FLOCCULATION

THE EFFECT OF PRECHLORINATION ON THE REMOVAL OF HUMIC SUBSTANCES BY FLOCCULATION

S. ACHOUR*, F. AFOUFOU**

(*) Laboratoire LARHYSS, Université de Biskra, B.P. 145, 07000, Biskra, Algérie
www.larhyss.org, info@larhyss.org

(**) Etudiant en Magister, Département d'Hydraulique

RESUME

Le but de cette étude est d'observer l'influence d'une préchloration sur l'élimination de la matière organique par coagulation – floculation au sulfate d'aluminium.

Sur des solutions synthétiques de substances humiques, la préoxydation pratiquée à fortes doses de chlore implique de mettre en œuvre une dose de coagulant plus élevée. De plus, le rendement d'élimination de la matière organique peut notablement diminuer.

L'effet promoteur d'éléments minéraux contenus dans les eaux n'améliore que légèrement les rendements d'élimination.

Une application du procédé combiné préchloration – floculation à une eau de surface algérienne, aboutit à des résultats similaires.

La suppression de l'étape de préchloration pourrait permettre d'éliminer efficacement les substances humiques et limiter la formation des THM après post –chloration.

ABSTRACT

The aim of this study is to observe the effect of prechlorination on the removal of organic matter with alum. On the reconstituted waters of dissolving humic substances, great prechlorination dosages give a shift of the optimal dosage of coagulant. This preoxydation induced also a decrease of the efficiency of humic matter removal. The occurrence of inorganic compounds in waters slightly improved the efficiency of alum flocculation. Similar results were obtained when we carried out experiments of combination prechlorination – flocculation on an algerian surface water. Best percent of removal of organic matter and reduced levels of THM were observed simply by eliminating prechlorination.

1. INTRODUCTION

Les eaux naturelles et en particulier les eaux superficielles contiennent à des concentrations variées des composés organiques de structures chimiques diverses. La catégorie la plus importante correspond aux substances humiques dont les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 90% du carbone organique total (C.O.T) d'une eau naturelle (Thurman, 1985).

En Algérie, le matériel humique représente souvent une part non négligeable de la charge organique totale des eaux de surface, notamment dans le cas des eaux de barrage, soit 60 à 90% du C.O.T des ces eaux (Achour et Moussaoui, 1993 ; Achour, 2001).

Ces substances exigent d'être éliminées car elles sont susceptibles de provoquer aussi bien des problèmes organoleptiques (couleur, goût,...) que des problèmes de santé publique par rétention ou formation de produits toxiques (pesticides, métaux, organohalogénés,...) (Meier, 1988; Achour, 1992).

Il est à présent admis que l'optimisation de la

coagulation – floculation au cours de la clarification d'une eau de surface peut contribuer d'une façon notable à éliminer la matière organique aussi bien sous forme colloïdale (turbidité) que dissoute.

Nombre de recherches portent encore sur les conditions optimales de floculation (Guesbaya et Achour, 1996 ; Lefebvre et Legube, 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 d'une préchloration sur l'évolution de la matière organique après floculation.

Dans un premier temps, l'expérimentation a eu pour objectif de cerner au mieux les conditions optimales de floculation et de chloration. Elle a donc porté sur des solutions synthétiques de substances humiques dissoutes dans des milieux de minéralisation variable et pour des

paramètres réactionnels contrôlés (doses de réactifs, pH, temps de contact,...).

Dans un second temps, une application du procédé combiné préchloration – floculation est réalisée sur l'eau de barrage d'Aïn Zada (Sétif).

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation des solutions

Les solutions synthétiques de substances humiques (SH) sont préparées par dissolution de 5 mg/l d'humate de sodium (Jansen Chimica) dans des milieux de dilution de minéralisation variable. Ce sont l'eau distillée et deux eaux de source exemptes initialement de matière organique (eaux Lalla Khedidja et Bouhmama). Les principales caractéristiques de ces eaux apparaissent dans le tableau 1.

Paramètre	Eau distillée	Lalla Khedidja	Bouhmama
pH	6,4 à 6,8	7,90	7,40
Conductivité (μS/cm)	5	316	1100
TAC (°F)	0	11	24
TH (°F)	0	27	97

Tableau 1: Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution

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

Le chlore est sous forme d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) dont nous dosons la teneur en chlore avant chaque série d'essais.

2.2 Méthodes et dosage

- Le dosage des SH s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 254 nm sur un spectrophotomètre UV/Visible WPA Light Wave. Les teneurs résiduelles en SH sont évaluées grâce à des courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction des concentrations en mg/l de SH pour chaque milieu de dilution.
- Les éléments minéraux sont déterminés par volumétrie ou par colorimétrie sur un photomètre Palintest.
- Le chlore résiduel est évalué par la méthode iodométrique (Rodier, 1984).
- La turbidité de l'eau de barrage est évaluée par néphélométrie (Turbidimètre Hach)
- Les trihalométhanes sont dosés en chromatographie en phase gazeuse, par la méthode du Head – Space (Achour, 2001).

2.3 Description des essais

Après introduction des doses de chlore pouvant satisfaire les demandes en chlore des solutions de SH ou d'eau de surface, les eaux sont floculées au sulfate d'aluminium puis décantées.

La chloration des substances aqueuses est réalisée à température ambiante, par ajout de microvolumes de chlore à 100 ml d'échantillon. Les fioles sont ensuite maintenues à l'obscurité durant un temps déterminé pouvant aller jusqu'à 72 heures.

Les essais de floculation sont réalisés sur un banc de Jar-Test (Floculateur Fisher 1198) avec une vitesse de rotation individuelle des agitateurs.

Des doses croissantes en coagulant sont introduites dans 500 ml d'échantillon. Les conditions d'agitation sont les suivantes :

- Agitation rapide : 200 tr/min. pendant 3 minutes.
- Agitation lente : 60 tr/min. pendant 30 minutes.

Après décantation, les échantillons clarifiés prélevés permettent l'évaluation du rendement d'élimination des SH par :

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

où :

C_o : Concentration initiale

C_f : Concentration finale des SH en mg/l.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Effet de la préchloration sur l'élimination des SH en eau distillée

L'objectif de cette première phase de l'étude est de comparer l'efficacité de la floculation en présence d'une étape préalable de chloration à celle en absence de toute chloration des eaux.

La figure 1 permet ainsi de constater qu'une préchloration tant d'une heure que de 24 heures induit une diminution des rendements d'élimination des SH floculées.

Une préchloration de 24 heures provoque par ailleurs un léger décalage de la valeur de la dose optimale en coagulant (12 mg/l de coagulant contre 10 mg/l en absence de préchloration).

L'efficacité de la floculation de se trouve donc amoindrie lorsqu'une chloration est pratiquée avant cette étape.

En fait, l'action du chlore conduit, comme celle du bioxyde de chlore ou de l'ozone, à une diminution des masses moléculaires de la matière organique aquatique (Hoyer et al, 1987 ; Lefebvre et Legube, 1991).

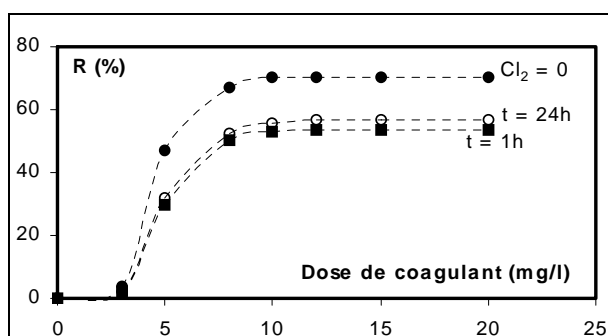


Figure.1 : Effet de la préchloration sur la floculation des SH (5mg/l) en eau distillée.

L'action oxydative du chlore sur les SH produit ainsi des dérivés chlorés ou non chlorés tels les trihalométhanes (THM), des acides aromatiques ou aliphatiques (Doré, 1989, Achour, 2001).

Les forts taux de chloration et les temps de réaction plus ou moins longs produisent en effet un clivage des polymères organiques en molécules plus petites. Les monomères formés peuvent être ensuite oxydés en acides mono ou dicarboxyliques.

La réduction de l'efficacité de la floculation des SH pourrait alors s'expliquer par la difficulté d'une partie des ions aluminium du coagulant à former des hydroxydes ou des humates d'aluminium insolubles.

Il y'aurait donc une augmentation de la formation de complexes organoaluminiques solubles. La polarité des produits de la chloration des SH pourrait également expliquer le fait que ces substances soient plus difficilement éliminables que les SH dont ils dérivent.

Par ailleurs, les dosages plus importants en coagulant après 24 heures de préchloration s'expliqueraient par une augmentation de la teneur en groupements carboxyliques.

Des travaux (Van Breemen, 1979 ; Lefebvre et Legube, 1990) avaient montré en effet le rôle des groupements COOH dans la stœchiométrie de la réaction de coagulation des SH par le fer ferrique ou l'aluminium.

Notons également que si la chloration des SH peut générer des quantités considérables de THM, la floculation n'a ensuite que peu d'effet sur leur élimination (Tableau 2).

Type de traitement	CHCl ₃ (µg/mgSH)	CHCl ₂ Br (µg/mgSH)
Eau préchlorée	10,2	0,54
Eau préchlorée + floculée	8,3	0,42
Eau préchlorée + floculée + post-chlorée	9,3	0,50
Eau floculée + post-chlorée	2,09	0,14

Tableau.2 : Teneurs en THM au cours de différents traitements de solutions de SH en eau distillée

3.2 Effet de la préchloration sur les eaux floculées et post-chlorées

Les résultats du tableau 2 montrent que les quantités d'organohalogénés et en particulier les THM sont susceptibles d'augmenter si l'on doit pratiquer une désinfection finale et donc une post-chloration.

Par contre, si nous supprimons la préchloration, nous constatons une réduction des THM formés après post-chloration. Cette suppression conduit également à des consommations en chlore plus faibles en fin de traitement. Le tableau 3 met ainsi en parallèle les rendements d'élimination des SH et les demandes en chlore finales après 1 heure ou 24 heures de temps de post-chloration.

	R % (SH)		PCCl ₂ (mgCl ₂ /l)	
	1 heure	24 heures	1heure	24 heures
Eaux floculées post-chlorées	70,55	71,57	0,90	1,43
Eaux préchlorées floculées post-chlorées	53,60	55,80	1,81	2,16

Tableau.3 : Effet de la préchloration sur les demandes en chlore finales d'eaux floculées [SH] = 5 mg/l

Tout ceci rejoint parfaitement les données bibliographiques qui indiquent que la coagulation à l'aluminium, pratiquée avant chloration pouvait réduire la demande en chlore finale et diminuer le taux de chloroforme formé jusqu'à 70% (Babcock et Singer, 1979) et ceci parallèlement à un abattement appréciable du carbone organique dissous (Dossier – Berne et al., 1996).

3.3 Influence de la minéralisation des solutions de SH au cours des procédés combinés préchloration – floculation

La figure 2 présente les résultats de floculation des solutions minéralisées de SH et préalablement chlorées pour des temps de contact d'une heure et 72 heures.

D'une façon générale, les rendements d'élimination des SH sont plus importants en milieu minéralisé qu'en eau distillée.

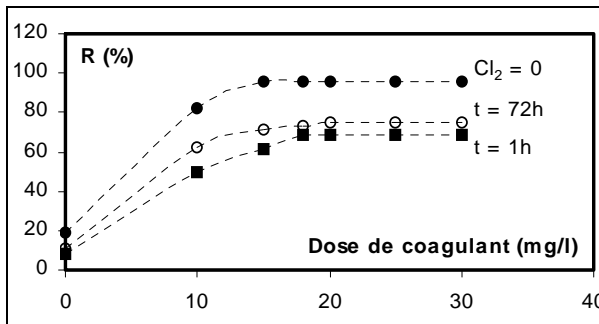
L'augmentation de la minéralisation du milieu et notamment celle d'éléments minéraux tels le calcium ou le magnésium améliore l'élimination des SH par des effets de pontage ou de complexation (Guesbaya et Achour, 1998).

Cependant, de même qu'en eau distillée, une préchloration s'avère néfaste pour l'abattement de la matière organique au cours de l'étape de floculation.

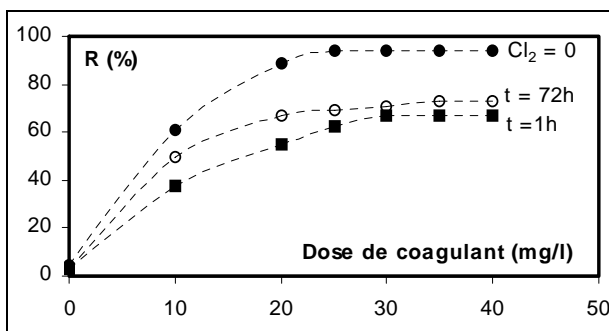
Le décalage de la dose optimale de coagulant est plus évident lorsque le temps de préchloration est de 72

heures. De plus, malgré le pH élevé des eaux testées, une augmentation de l'aluminium résiduel est notée, indiquant des teneurs plus grandes en formes solubles de l'aluminium.

Ainsi, à l'issue de la floculation des SH dissoutes dans l'eau " Lalla Khedidja ", l'aluminium en solution passe de 0,07 mg/l en absence de préchloration, à une teneur de 0,25 mg Al/l en cas de préchloration de 72 heures.



a) Eau Lalla Khedidja



b) Eau Bouhmama

Figure 2 : Effet de la préchloration au cours de la floculation de solutions minéralisées de SH

3.4 Application à l'eau de barrage d'Aïn Zada

3.4.1 Caractéristiques globales de l'eau de barrage

Cette application porte sur l'eau de barrage implanté sur l'Oued Sellam alimentant la station de traitement d'Aïn Zada, près de Sétif. Quelques caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont présentées dans le tableau 4.

Les valeurs des paramètres du tableau 4 indiquent une qualité moyenne de cette eau de surface avec des teneurs importantes en éléments minéraux et notamment la dureté.

Compte tenu des résultats obtenus en solutions synthétiques de SH, il est prévisible que ces éléments minéraux pourront avoir un rôle promoteur dans l'élimination de la matière organique par floculation.

Cette matière organique est par ailleurs présente en quantité appréciable qui expliquerait les valeurs élevées des consommations en chlore par l'eau brute.

pH	7,7
Turbidité (NTU)	0,88
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1071
TH ($^{\circ}\text{F}$)	56
TAC ($^{\circ}\text{F}$)	5
Oxydabilité KMnO_4 (mgO_2/l)	7,88
SH (mg/l)	4,22
Absorbance UV, $\lambda = 254 \text{ nm}$	0,102
PCCl_2 (mgCl_2/l), Eau brute, t = 1h	8,64

Tableau.4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'Aïn Zada

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

Ce dernier aspect est confirmé par les résultats de l'essai de Jar-Test qui montrent que les doses optimales de coagulant nécessaires à la réduction de la matière organique sont supérieures à celles relatives à l'élimination de la turbidité (figure 3).

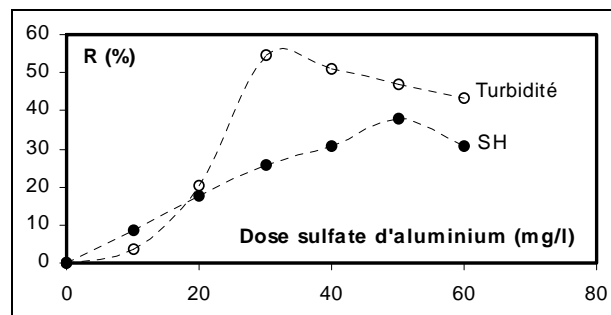


Figure.3 : Rendements d'élimination de la turbidité et de la matière organique (Eau Aïn Zada)

3.4.2 Incidence de la préchloration sur la floculation de l'eau d'Aïn Zada

L'eau de surface est préchlorée durant une heure puis floculée à des doses croissantes de coagulant (sulfate d'aluminium). Tout comme en solutions synthétiques de SH, la figure 4 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.

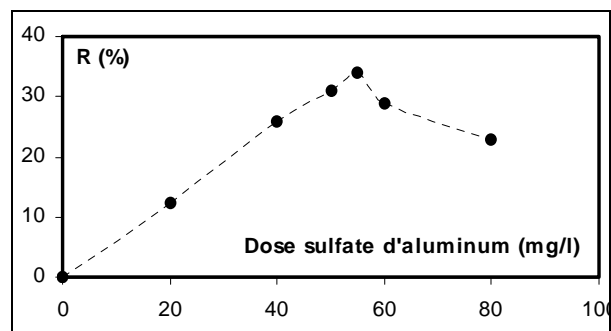


Figure.4 : Rendements d'élimination de la matière organique pour une eau préchlorée – floculée.

Concernant l'évolution de la turbidité, le même décalage de la dose optimale est observée avec toutefois une légère amélioration des rendements d'élimination de la turbidité. Ce dernier point serait expliqué par le fait qu'une fraction des colloïdes qui correspond aux bactéries est déstabilisée par leur inactivation au cours de la préchloration. Cet aspect avait déjà été mis en évidence sur d'autres eaux de surface algériennes le long de filières de potabilisation (Achour, 2001).

Le tableau 5 récapitule les résultats de l'effet de la préchloration sur la floculation de l'eau d'Aïn Zada.

R (%)	Eau floculée		Eau préchlorée floculée	
	Turbidité	SH	Turbidité	SH
	54,54	37,94	55,70	33,88
Dose de coagulant (mg/l)	30	50	40	55

Tableau 5 : Effet de la préchloration sur les paramètres optima de l'eau floculée d'Aïn Zada

Enfin, signalons que nos résultats rejoignent ceux concernant les travaux sur les effets d'une préoxydation, que ce soit à l'ozone ou au bioxyde de chlore au cours de la coagulation d'eaux riches en substances humiques (Rekhow et Singer, 1984; Lefebvre et Legube, 1991; Brener et Chevalier, 1983).

4. CONCLUSION

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'incidence de la phase de chloration en amont de la coagulation – floculation d'eaux chargées en matières organiques.

Quelle que soit la minéralisation des milieux de dilution des SH, cette préchloration induit une diminution du rendement d'élimination de la matière organique suite à la formation de produits de la chloration difficilement éliminables par floculation.

Ceci peut être lié à la formation de nombreux composés organohalogénés à fonctions carboxyliques mais aussi à la formation de THM.

Un déplacement des optima de l'élimination des matières humiques est observé vers des rapports massiques coagulant/SH plus élevés.

Les organohalogénés susceptibles de se former par chloration sont faiblement éliminés au cours de la floculation et peuvent augmenter au cours d'une post – chloration, en désinfection finale. Par contre, la suppression de l'étape de préchloration ou tout au moins le déplacement du point de préchloration permet non seulement d'éliminer efficacement les SH mais aussi limiter notablement la formation des THM après post – chloration. Ceci, à condition d'optimiser les étapes de

clarification par l'ajustement des doses de réactifs en fonction des caractéristiques physico – chimiques de l'eau à traiter.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR, S. (1992), La chloration des eaux de surface et ses effets sur la formation de composés organohalogénés toxiques, thèse de Magister, ENP, Alger.
- ACHOUR, S., (2001), Incidence des procédés de chloration, de floculation et d'adsorption sur l'évolution de composés organiques et minéraux des eaux naturelles, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tizi-Ouzou.
- ACHOUR, S., MOUSSAOUI, K. (1993), La chloration des eaux de surface algériennes et son incidence sur la formation de composés organohalogénés, Environ. Technol., 14, 885-890.
- BABCOCK, D.B., SINGER, P.C. (1979), Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, J.A.W.W.A, 71, 3, 149-152.
- BRENER, L., CHEVALIER, C. (1983), Effet de la préoxydation par le bioxyde de chlore sur la coagulation floculation, TSM, 1-2, 13-18.
- DORE, M. (1989), Chimie des oxydants. Traitement des eaux, Ed. Lavoisier, Paris.
- DOSSIER – BERNE, F., MERLET, N., LEGUBE, B. (1996), Evolution des acides aminés et de la matière organique dans une filière de production d'eau potable, Rev. Sci. Eau, 9, 1, 115-133.
- GUESBAYA, N., ACHOUR, S. (1996), Etude de l'optimisation de l'élimination des substances humiques par floculation au sulfate d'aluminium, 1^{er} Séminaire maghrébin sur l'Eau, Université de Tizi-Ouzou.
- GUESBAYA, N., ACHOUR, S. (1998), Influence de la minéralisation sur le pourcentage d'élimination des substances humiques, 3^{ème} Séminaire national sur l'Hydraulique, Université de Biskra.
- HOYER, O., BERNHARDT, H., BERNHARDT, L. (1987), The effect of ozonation on the impairment of flocculation by algogenic organic matter, Z. Wasser-Abwasser-Forsch, 20, 123-131.
- LEFEBVRE, E., LEGUBE, B. (1990), Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, Wat. Res., 24, 5, 591-606.
- 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.
- MEIER, J.R. (1988), Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, Mutat.Res., 118, 25-41.
- REKHOW, D.A., SINGER, P.C. (1984), removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation, J.A.W.W.A, 76, 4, 151-157.

RODIER, J. (1984), L'analyse de l'eau, Ed. Dunod, Paris.

THURMAN, E.M. (1985), Developments in biogeochemistry organic geochemistry of natural waters, by Nijhoff M., Dr. W. Junk Publishers,

Dordrecht.

VAN BREEMEN, A.N., NIEUWSTAD, T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN (1979), The fate of fulvic acids during water treatment, Wat. Res., 13,8, 771-780.