AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de METZ **U E R D'ECOLOGIE**

THESE

présentée à l'Université de Metz en vue de l'obtention

du grade de DOCTEUR-INGENIEUR

EXCLU DU PRET

par

Jaime Duarte CORREIA DA COSTA

Ingénieur en Génie Chimique de l'Université de PORTO

ETUDE EXPERIMENTALE ET RECHERCHE DES POSSIBILITES D'UTILISATION DU SULFATE FERREUX EN TRAITEMENT DES EAUX USEES URBAINES

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ
N° inv 1979013 S
Cote S/Mz 79/7
Loc

Soutenue le 26 octobre 1979 devant la Commission d'examen :

PRESIDENT

M. J.M. JOUANY
Professeur de Toxicologie à l'Université de Rouen

EXAMINATEURS

Mlle P. VASSEUR
Maître de Conférences de Toxicologie à l'Université de Metz

M. J.C. BLOCK
Professeur agrégé d'Hydrologie à l'Université de Metz

M. J.C. BOEGLIN
Directeur Technique de l'Institut de Recherches Hydrologiques de Nancy

M. F. COLIN
Directeur Scientifique de l'Institut de Recherches Hydrologiques de Nancy

M. GERMAIN
Professeur de Chimie Appliquée à l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Nancy

A la mémoire de

mon Père

et de

P. Luis RODRIGUES

A ma Mère.

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont pu être effectuées grâce à une bourse du Centre International des Etudiants et Stagiaires (Ministère des Affaires Etrangères du Gouvernement français), et grâce à l'accueil qui nous a été réservé à l'Institut de Recherches Hydrologiques (I.R.H.) à Nancy. Que ces deux organismes trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions bien sincèrement Monsieur le Professeur J.M. JOUANY d'avoir bien voulu diriger ce travail en nous faisant bénéficier de ses conseils et de nous avoir fait l'honneur de présider ce Jury de Thèse.

Qu'il nous soit également permis de remercier Mademoiselle P. VASSEUR, Maître de Conférences de Toxicologie à l'Université de Metz, Monsieur J.C. BLOCK, Professeur Agrégé d'Hydrologie à l'Université de Metz, et Monsieur GERMAIN, Professeur de Chimie Appliquée à l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Nancy, d'avoir bien voulu examiner avec bienveillance ce travail et de participer au Jury.

Nous voudrions remercier tout particulièrement Messieurs J.C. BOEGLIN et F. COLIN pour l'attention toute spéciale et l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation et à l'aboutissement de nos travaux. Nous avons constamment bénéficié de leur expérience, leurs conseils et leurs critiques constructives.

A des titres divers, de nombreuses personnes ont matériellement facilité l'exécution de nos travaux, nous aidant de leurs moyens et leurs conseils. Nous citerons tout spécialement :

- Monsieur G. KISFALUDI, le Gérant, et tout le Personnel de l'I.R.H. de Nancy (en particulier Monsieur J.L. JOURDAIN), dont nous avons en toute occasion éprouvé l'amitié ;

- Le Directeur, les Enseignants, les Etudiants et le Personnel de l'U.E.R. d'Ecologie de l'Université de Metz et celui de l'Institut Européen d'Ecologie ;

- L'Institut de Recherches de la Sidérurgie (I.R.S.I.D.), en la personne de Messieurs RAGUIN, JECKO et PAZDEJ ;

- L'Agence Financière de Bassin "Rhône-Méditerranée-Corse", et tout particulièrement Monsieur JANODY.

Que tous ceux que nous ne pouvons citer ici et qui, directement ou indirectement, dans leurs Sociétés ou Organismes (Sociétés SOLLAC-SACILOR, THANN et MULHOUSE, SIVOM de METZ, Syndicat Intercommunal de THONON et EVIAN-les-BAINS, etc...), ont contribué à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de nos remerciements.

= TABLE DES MATIERES =

Page

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DOCUMENTAIRE 7

CHAPITRE I - Etude Thermodynamique des équilibres et de l'état du fer ferreux en fonction des conditions de milieu 9

I.1. Etude du système Fer-Eau-Oxygène... 11

I.1.1. Espèces ferreuses et ferriques en solution - Diagrammes d'équilibre 11

I.1.2. Etude de la vitesse d'oxydation du fer 22

I.2. Etude du système Fer-Phosphore..... 25

I.2.1. Etude fondamentale des équilibres du phosphore en fonction des conditions de milieu 25

I.2.2. Etude du système mixte Fer-Phosphore 28

I.3. Etude du système Fer-Carbonates.... 31

I.3.1. Etude fondamentale des équilibres de l'acide carbonique en solution 31

I.3.2. Interactions Fer-Carbonates. 33

CHAPITRE II - Etude bibliographique et documentaire des applications du sulfate ferreux en épuration d'eaux résiduaires urbaines.. 39

II.1. Généralités sur les techniques d'épuration des eaux usées 41

II.1.1. Principales techniques d'épuration 41

II.1.1.1. Les traitements par voie biologique 41

II.1.1.2. Les traitements par voie physico-chimique 43

II.1.1.3. Les techniques de séparation de phases... 45

II.2. Utilisation du sulfate ferreux dans les traitements par voie physico-chimique. Schémas de principe et performances 48

Page

II.2.1. Utilisation du sulfate ferreux dans le traitement d'élimination des matières en suspension décantables et colloïdales 48
II.2.2. Utilisation du sulfate ferreux dans les traitements de déphosphatation 51
II.2.2.1. Les sources de phosphore et ses formes habituelles dans les eaux usées 52
II.2.2.2. Utilisation du sulfate ferreux dans la déphosphatation par préprécipitation 54
II.2.2.3. Utilisation du sulfate ferreux dans la déphosphatation simultanée 57
II.2.2.4. Utilisation du sulfate ferreux pour la déphosphatation par post-précipitation ... 62
II.3. Conclusions 64

DEUXIEME PARTIE - ETUDE EXPERIMENTALE 67

CHAPITRE III - Utilisation du sulfate ferreux dans le traitement physico-chimique des eaux résiduaires urbaines 69

III.1. Objet de l'étude - Programme des travaux 70
III.2. Essais d'orientation à l'échelle du laboratoire 71
III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées domestiques soumises au traitement 71
III.2.2. Recherche des conditions optimales de floculation - Evaluation des dosages à appliquer 71
III.2.2.1. Réactifs mis en oeuvre 71
III.2.2.2. Méthodologie des essais - Conditions expérimentales 72
III.2.2.3. Résultats expérimentaux 72
III.2.2.4. Interprétation des résultats 79

Page

III.2.3. Incidence sur les rendements d'épuration de la charge hydraulique superficielle appliquée en décantation 80

III.2.3.1. Conditions expérimentales des essais de laboratoire 80

III.2.3.2. Résultats expérimentaux et interprétation 81

III.3. Essais de traitement sur le site en stations pilotes semi-industrielles 83

III.3.1. Objet des essais - Programme d'intervention 83

III.3.2. Traitement physico-chimique des eaux usées domestiques de la Ville de Metz 83

III.3.2.1. Description du matériel d'essais utilisé 83

III.3.2.2. Conduite des essais 84

III.3.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées domestiques de l'agglomération messine 88

III.3.2.4. Résultats expérimentaux et interprétation 89

III.3.3. Traitement physico-chimique des eaux usées domestiques de la Ville de Nice 96

III.3.3.1. Description du matériel d'essais installé 96

III.3.3.2. Conduite des essais 100

III.3.3.3. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de la Ville de Nice 101

III.3.3.4. Résultats expérimentaux - Interprétation 102

III.4. Conclusion générale 106

CHAPITRE IV - Recherches sur la déphosphatation par précipitation simultanée 109

IV.1. Méthodologie des essais à l'échelle du laboratoire 111

IV.1.1. Conduite des essais - Description du matériel 111

IV.1.2. Suivi des essais 114

IV.2. Essais en pilote de laboratoire sur des eaux usées urbaines 115

IV.2.1. Programme des essais 115

IV.2.2. Résultats obtenus 116

Page

IV.2.2.1. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur les rendements d'épuration 116
IV.2.2.2. Action du sulfate ferreux sur la décantabilité des boues activées 121
IV.2.2.3. Influence de l'addition de sulfate de fer sur la microfaune des boues activées 122
IV.2.2.4. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la qualité des boues activées 124
IV.2.2.5. Production de boues en excès.. 126

IV.3. Essais en pilote de laboratoire sur des effluents d'industrie laitière 127

IV.3.1. Programme des essais 127
IV.3.2. Résultats obtenus 128

IV.3.2.1. Influence de l'apport en fer sur les rendements d'épuration 128
IV.3.2.2. Influence sur la décantabilité des boues activées 133
IV.3.2.3. Influence sur la microfaune des boues activées 134
IV.3.2.4. Influence sur la qualité des boues activées 135
IV.3.2.5. Production de boues en excès.. 136

IV.4. Conclusions sur les essais pilotes..... 137

IV.5. Essais en grandeur réelle sur la station de Thonon-les-Bains 137

IV.5.1. Définition du problème posé 137
IV.5.2. Programme des essais entrepris sur la station 139

IV.5.2.1. Programme d'essais 139
IV.5.2.2. Méthodologie d'essais 140

IV.5.3. Résultats obtenus sur la station.... 141

IV.5.3.1. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur l'élimination des matières oxydables... 142
IV.5.3.2. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur les rendements de déphosphatation 143
IV.5.3.3. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la décantabilité des boues activées... 146
IV.5.3.4. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la microfaune des boues activées 147
IV.5.3.5. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la production de boues de la station... 148

Page

IV.5.3.6. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la qualité des boues et leur traitabilité 149

IV.5.4. Synthèse des résultats et conclusions 152

IV.6. Conclusions générales relatives à l'utilisation du sulfate ferreux en précipitation simultanée des phosphates 153

CHAPITRE V - Utilisation du sulfate ferreux pour l'élimination du phosphore par un traitement tertiaire de post-précipitation 155

V.1. Objet de l'étude - Programme des travaux.... 157

V.2. Essais d'orientation à l'échelle du laboratoire 157

V.2.1. Caractérisation physico-chimique des eaux traitées des deux stations d'épuration biologique considérées..... 157

V.2.2. Recherche des conditions optimales de précipitation du phosphore 158

V.2.2.1. Réactifs mis en oeuvre 158

V.2.2.2. Méthodologie - Conditions expérimentales 158

V.2.2.3. Résultats expérimentaux 158

V.2.2.4. Interprétation des résultats... 166

V.2.3. Détermination de l'incidence, sur les rendements de déphosphatation, de la charge hydraulique superficielle appliquée en décantation 167

V.2.3.1. Conditions expérimentales des essais de laboratoire 167

V.2.3.2. Résultats expérimentaux et interprétation 167

V.3. Expérimentation semi-industrielle en station pilote 168

V.3.1. Description du matériel d'essais mis en oeuvre - Conduite des essais 168

V.3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau soumise au traitement tertiaire de post-précipitation en vue de l'élimination du phosphore 172

V.3.3. Résultats expérimentaux 173

V.3.3.1. Recherche des conditions optimales de précipitation du phosphore 173

V.3.3.2. Incidence, sur le rendement de déphosphatation, de la charge hydraulique appliquée au décanteur 174

Page

V.3.3.3. Incidence, sur les rendements de déphosphatation, de la durée de contact des réactifs avec l'effluent à traiter..... 175
V.3.3.4. Bilans volumique et massique des boues issues du traitement tertiaire de déphosphatation... 177
V.4. Conclusion générale 178
CONCLUSION 181
BIBLIOGRAPHIE 185

= INTRODUCTION =

Le sulfate ferreux cristallisé $FeSO_4$, 7 H_2O, constitue un déchet issu de deux branches industrielles :

- la sidérurgie, où il représente un sous-produit du décapage sulfurique de l'acier ordinaire et où il est obtenu par refroidissement des bains usés de décapage. Le décapage d'une tonne d'acier produit environ 22 kg de sulfate ferreux pur. En 1974, la production de sulfate ferreux sidérurgique fut de 83 627 tonnes, dont 28 % furent mis au crassier et le reste cédé à un prix qui ne dépasse guère le coût du transport ;

- la fabrication du dioxyde de titane à partir de minerai (ilménite) pouvant contenir jusqu'à 50 % de fer. La fabrication d'une tonne de dioxyde de titane conduit au rejet d'environ 4 tonnes de sulfate ferreux cristallisé (850 kg de fer) et environ 82 kg de métaux divers (1). La production de sulfate ferreux à l'échelle nationale serait de 300 000 tonnes par an, mais cette source de production est en régression du fait de l'utilisation de minerai enrichi en oxyde de titane et ne contenant plus de fer (slag).

Il résulte donc que, dans un délai de quelques années, la sidérurgie constituera la principale source de sulfate ferreux.

Nous donnons, dans le tableau ci-après, la composition chimique du sulfate de fer sidérurgique et de celui issu de la fabrication du dioxyde de titane.

TABLEAU 1 - Composition chimique du sulfate ferreux résiduaire.

Elément (%)	Sulfate de fer sidérurgique (2)	Sulfate de fer issu de la fabrication du dioxyde de titane (3)
Fer (Fe)	19,01	19,75
Sulfates (SO_4)	34,09	35,35
Aluminium (Al)	0,005	$\leqslant$ 0,0010
Antimoine (Sb)	-	$\leqslant$ 0,0010
Arsenic (As)	$<$ 0,001	traces
Cadmium (Cd)	-	traces
Chrome (Cr)	0,003	$<$ 0,0005
Cuivre (Cu)	$<$ 0,001	traces
Cobalt (Co)	-	0,0025
Etain (Sn)	-	$<$ 0,0010
Manganèse (Mn)	0,060	0,2000
Mercure (Hg)	-	traces
Molybdène (Mo)	$<$ 0,001	$<$ 0,0005
Nickel (Ni)	0,003	0,0020
Plomb (Pb)	0,0025	$<$ 0,0001
Titane (Ti)	$<$ 0,001	0,2000
Vanadium (V)	$<$ 0,001	$<$ 0,0005
Zinc (Zn)	0,001	0,0200
Calcium (Ca)	0,004	0,0005
Magnésium (Mg)	$<$ 0,001	0,0400
Potassium (K)	-	traces
Sodium (Na)	-	0,0015
Silice (SiO_2)	traces	0,0050

En dehors du traitement des eaux, les utilisations du sulfate ferreux sont peu nombreuses et sont surtout relatives au domaine de l'agriculture : désinfection des sols, lutte contre la chlorose de la vigne et des végétaux, destruction des mousses dans les prairies et les pelouses, additif d'oligo-éléments dans l'alimentation du bétail. Considérées sur le plan quantitatif, ces utilisations correspondent à des consommations qui ne peuvent en aucun cas régler le problème de l'élimination de la majeure partie du sulfate ferreux résiduaire.

Par contre, la généralisation de l'utilisation de ce produit en traitement des eaux lui assurerait un très large débouché et permettrait simultanément une double action favorable à l'environnement : l'élimination d'un déchet et l'épuration des eaux usées. Encore faut-il que le produit en question conduise à des performances acceptables et à une mise en oeuvre intéressante sur le plan économique.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, différentes applications sont possibles, dont le principe est basé sur les propriétés suivantes :

- le sulfate ferreux est un réactif coagulant susceptible d'agglomérer les particules solides polluantes de très petite taille (colloïdes) contenues dans les eaux usées. Le mécanisme d'action est double : neutralisation de la charge électrique négative des colloïdes par les ions Fe^{2+}, et formation, en milieu basique, d'un précipité d'hydroxyde $Fe(OH)_2$ susceptible d'adsorber les colloïdes.

  Par contre, les sels ferriques contenant l'ion Fe^{3+} seront plus efficaces, du fait d'une charge ionique plus importante et d'un pH de précipitation de l'hydroxyde beaucoup plus bas (pH = 4).

  On aura donc souvent intérêt soit à travailler avec le sulfate ferreux en milieu basique, soit à oxyder les ions ferreux Fe^{2+} en ions ferriques Fe^{3+} préalablement au traitement ou simultanément.

- le sulfate ferreux, éventuellement oxydé in situ, est capable de précipiter les ions phosphates en solution sous la forme de phosphate de fer insoluble qui peut ensuite être séparé de l'eau. Cette précipitation des phosphates peut prévenir les phénomènes d'eutrophisation (prolifération d'algues et pollution qui en résulte) dans les cours d'eau et surtout les lacs.

Les domaines d'application possibles du sulfate ferreux en épuration résultent des propriétés suivantes :

- utilisation en traitement d'élimination des matières en suspension décantables et colloïdales, également appelé "traitement physico-chimique",

- utilisation en traitement de déphosphatation.

Plusieurs possibilités d'utilisation existent :

. la précipitation lors du traitement physico-chimique direct tel qu'il est envisagé ci-dessus : on l'appelle également procédé de pré-précipitation,

. la précipitation dans le bassin de boues activées d'une station d'épuration biologique ; le procédé est appelé procédé de précipitation simultanée,

. la précipitation des phosphates dans l'eau issue d'une station d'épuration biologique conventionnelle. On est alors face au procédé de post-précipitation,

- utilisation pour la fabrication de réactifs ferriques.

Le sulfate ferreux peut être facilement oxydé en sels ferriques par la mise en oeuvre d'oxydants puissants. L'utilisation de chlore gazeux, par exemple, conduit à la formation de chlorosulfate ferrique ($FeSO_4Cl$), qui est commercialisé et se compare favorablement aux autres réactifs à cations métalliques trivalents, tels que $FeCl_3$, 6 H_2O et $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O.

L'avantage évident du sulfate ferreux sur les autres réactifs les plus souvent utilisés est son faible coût. En effet, les rapports de prix, départ usine, s'établissent approximativement comme suit :

Sulfate ferreux	1
Chaux	8
Chlorosulfate ferrique	15
Chlorure ferrique	28
Sulfate d'alumine	20

Bien entendu, la comparaison économique doit tenir compte d'autres facteurs, en particulier les doses à mettre en oeuvre, l'incidence sur le dimensionnement nécessaire des ouvrages de décantation et ceux de traitement des boues, et l'incidence sur le coût de l'élimination finale des boues. Les premiers éléments dont nous disposons laissent penser que, globalement, le sulfate ferreux demeurera le plus intéressant, surtout en déphosphatation.

Dans ce contexte, nos travaux ont comporté deux parties :

La première partie, essentiellement bibliographique et documentaire, constitue un préalable indispensable à la réalisation de nos travaux expérimentaux. Elle a consisté à recueillir les données disponibles sur :

- l'étude thermodynamique des équilibres et de l'état du fer ferreux en fonction des conditions du milieu,

- les applications déjà existantes du sulfate ferreux dans chacune des filières de traitement possibles et comparaison avec d'autres réactifs.

C'est à la dernière partie, de nature expérimentale, que nous avons consacré l'essentiel de nos travaux. Dans ce cadre, nous avons systématiquement exploré, au moyen d'essais de laboratoire et à l'échelle pilote, les divers schémas de traitement indiqués précédemment, où il apparaissait a priori intéressant de valoriser le sulfate ferreux résiduaire.

Nous avons exclu l'étude de l'utilisation du dérivé oxydé (chlorosulfate ferrique), dont l'application en traitement d'eaux usées fait l'objet de recherches d'autres auteurs.

Nous avons systématiquement travaillé avec du sulfate ferreux d'origine sidérurgique, qui nous a été obligeamment fourni par la Société SOLLAC-SACILOR, à l'exception des essais réalisés sur les effluents de THONON-les-BAINS et de NICE, pour lesquels le sulfate ferreux provenait de l'industrie du dioxyde de titane (Usine de THANN de la Société THANN et MULHOUSE).

PREMIERE PARTIE.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DOCUMENTAIRE.

- CHAPITRE I -

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES ET DE L'ETAT DU FER FERREUX EN FONCTION DES CONDITIONS DE MILIEU.

Les principales recherches menées jusqu'à présent dans ce domaine traitent surtout de l'équilibre du fer avec les carbonates et bicarbonates, car elles ont été réalisées sur des eaux souterraines en vue de leur déferrisation.

Ces eaux se trouvent pour la plupart autour de pH = 7 et dans cette zone de pH, la quantité de fer en solution est essentiellement contrôlée par la teneur en carbonates et bicarbonates de l'eau, qui constituent son alcalinité.

Les données sur ces équilibres sont très nombreuses et dans cette étude, nous nous limiterons à citer les travaux les plus importants. Nous essaierons ensuite d'intégrer ces données avec celles qui caractérisent le système des phosphates en solution.

I.1. Etude du système Fer-Eau-Oxygène.

I.1.1. Espèces ferreuses et ferriques en solution - Diagrammes d'équilibres.

Le fer peut se présenter sous deux degrés d'oxydation : la forme divalente ou ferreuse, et la forme trivalente ou ferrique. En solution aqueuse, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont hydrolysables. Les hydroxydes de fer ainsi formés ont une solubilité très faible, en particulier l'hydroxyde ferrique. La rétention du fer en solution est par conséquent affectée par le pH de la solution. Dans la plupart des eaux naturelles, le pH n'est pas suffisamment bas pour empêcher la formation des hydroxydes et, en milieu oxydant, pratiquement tout le fer se trouve précipité sous forme de $Fe(OH)_3$ (HEM, 4).

L'hydroxyde ferrique est une base faible et il a une bonne capacité de formation de complexes, notamment avec les ions Cl^-, F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{--} et CO_3^{--}. Des complexes organiques peuvent également être formés.

Mais la décomposition de la matière organique par des bactéries du sol crée souvent des conditions de faible pH et d'anoxie dans les eaux souterraines. Ceci peut provoquer la dissolution et la réduction chimique du fer ferrique en fer ferreux

soluble (5). C'est ainsi que dans les eaux souterraines, le fer existe essentiellement sous forme d'ion ferreux.

La forme ferreuse a une capacité de complexation inférieure à celle de la forme ferrique, et l'hydroxyde ferreux est une base plus forte que l'hydroxyde ferrique.

Nous donnons ci-dessous les diagrammes de solubilité du fer ferreux et ferrique en fonction du pH, tels que présentés par SCOTT (6), GHOSH (7) et SINGER (8).

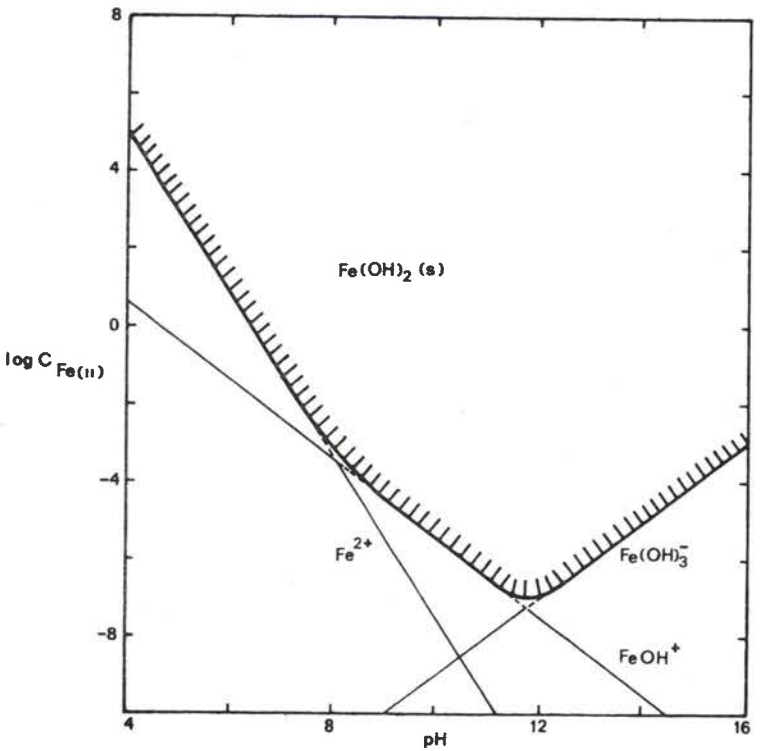


FIGURE I.1 : SOLUBILITE DU FER FERREUX DANS DES EAUX NON CARBONATEES ET NON SULFUREES.

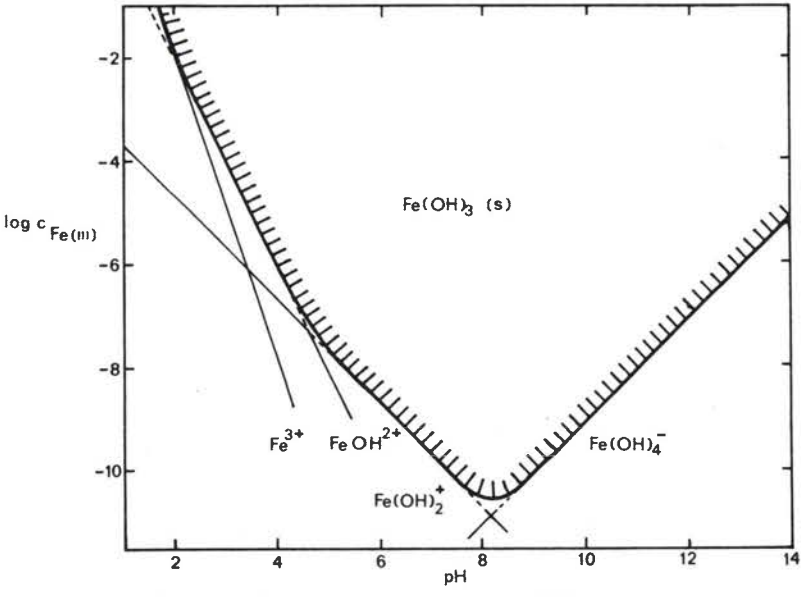


FIGURE I.2: SOLUBILITE DU FER FERRIQUE.

Les solubilités comparées des hydroxydes ferreux et ferrique sont indiquées à la figure I.3 ci-dessous.

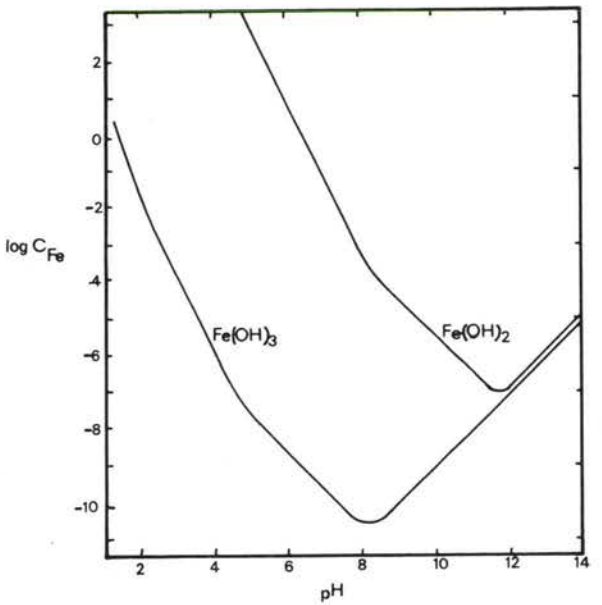


FIGURE I.3: SOLUBILITES COMPAREES DES HYDROXYDES FERREUX ET FERRIQUE.

L'intensité des conditions oxydantes ou réductrices dans une solution est quantifiée par son potentiel rédox (potentiel d'oxydo-réduction) ou E_h. Nous adopterons la convention européenne relative au signe du potentiel E_h, exprimé en volts (valeurs positives de E_h augmentant avec le caractère oxydant de la solution).

Les données thermodynamiques permettent, selon la représentation de POURBAIX (16), d'établir un diagramme d'équilibre suivant le système de coordonnées E_h, pH, qui définit le domaine de stabilité des diverses espèces chimiques.

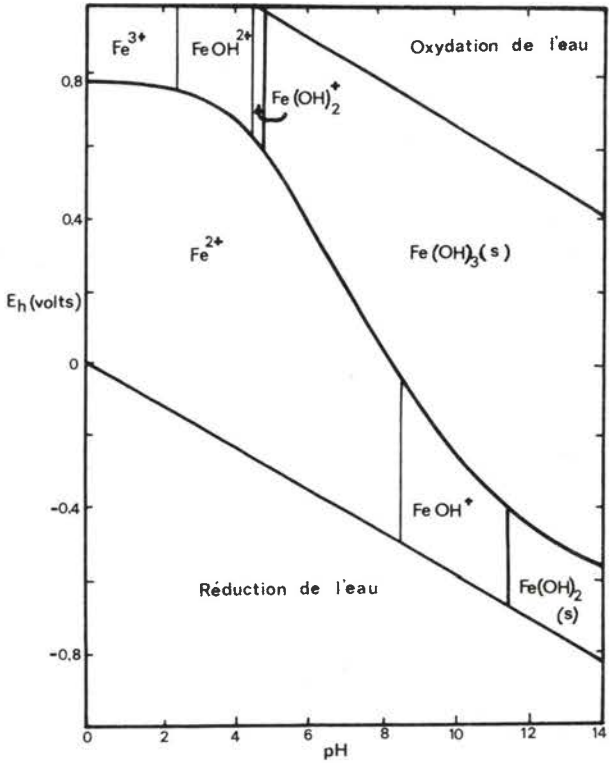


FIGURE I.4 : DIAGRAMME D'EQUILIBRES TENSION-pH DU SYSTEME FER FERREUX-FER FERRIQUE.

En fait, la position des frontières verticales dans ce diagramme change appréciablement avec l'activité totale du fer en solution. Le même auteur, dans un autre article, propose le diagramme suivant, plus complet.

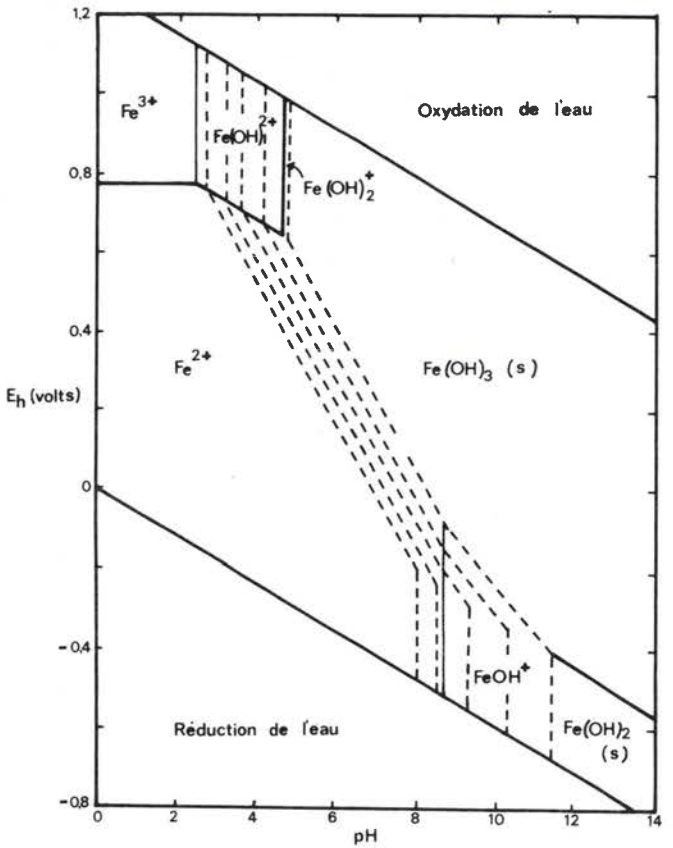


FIGURE I.5: DIAGRAMME D'EQUILIBRES TENSION-pH DU SYSTEME FER FERREUX-FER FERRIQUE POUR DES ACTIVITES EN FER DISSOUS DE 0,01 A 100 mg/l.

Pour l'établissement de ce diagramme, il faut connaître les constantes d'équilibre des réactions et les énergies libres des produits. La position de la ligne séparant les domaines de stabilité des espèces oxydées et des espèces réduites est définie par l'équation de NERNST :

$$Eh = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{ox}}{A_{réd}}$$

où

Eh = potentiel rédox,
E_o = potentiel standard d'oxydation du système $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (+ 0,77 v)
R = constante universelle des gaz (1,987 cal/°K.mole)
T = température absolue (°K)
n = nombre d'électrons en jeu dans la réaction chimique
F = constante de FARADAY (96 484 coulombs)
A_{ox} = activité de la forme ionique oxydée
$A_{réd}$ = activité de la forme ionique réduite

et

$$E_o = \frac{\Delta F_o}{23,06\ n}$$

où

ΔF_o = énergie libre standard de la réaction concernée.

Les données fondamentales pour la construction du diagramme se trouvent dans les deux tableaux ci-dessous.

TABLEAU I.1 - Constantes d'équilibre dans les conditions standard (température 25°C, force ionique nulle).

Equilibre	Constante d'équilibre		Source bibliographique
	K	pK	
$FeOH^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + OH^-$	$4,47 \times 10^{-6}$	5,35	LEUSSING & KOLTHOFF (10)
$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons FeOH^+ + OH^-$	4×10^{-10}	9,40	- d° -
$Fe(OH)_2\ (aq) \rightleftharpoons Fe(OH)^+ + OH^-$	2×10^{-5}	4,70	HEM (4)
$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\ OH^-$	8×10^{-16}	15,1	LEUSSING & KOLTHOFF (10)
	1×10^{-15}	15,00	PAULING (11)
	$1,50 \times 10^{-15}$	14,82	SINGER (8) et STUMM (12)
	$1,80 \times 10^{-15}$	14,74	LATIMER (13)
$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$	$1,58 \times 10^{-9}$	8,80	LATIMER (13)
$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3^-$	$8,3 \times 10^{-6}$	5,08	GAYER (14)
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + 1\ e^-$	$1,1 \times 10^{-13}$	12,96	PAULING (11)
$FeOH^{2+} = Fe^{3+} + OH^-$	$1,58 \times 10^{-12}$	11,80	STUMM & MORGAN (12)
	$2,7 \times 10^{-12}$	11,57	LATIMER (13)
$Fe(OH)_2^+ = FeOH^{3+} + OH^-$	$4,5 \times 10^{-10}$	9,35	LATIMER (13)
	5×10^{-10}	9,30	STUMM & MORGAN (12)
$Fe(OH)_3\ (s) = Fe(OH)_2^+ + OH^-$	$5,3 \times 10^{-17}$	16,28	LATIMER (13)
	$5,13 \times 10^{-17}$	16,29	GHOSH (5)
	$1,7 \times 10^{-17}$	14,77	MILBURN (15)
$Fe(OH)_3\ (aq) = Fe(OH)_2^+ + OH^-$	$2,5 \times 10^{-8}$	6,60	HEM (4)
$Fe(OH)_3\ (s) = Fe^{3+} + 3\ OH^-$	$1,0 \times 10^{-39}$	39,0	PAULING (11)
	$1,0 \times 10^{-41}$	41,0	POURBAIX (16)
	$6,0 \times 10^{-38}$	37,2	ELDER (17) et LATIMER (13)
	$1,0 \times 10^{-38}$	38	JELLINEK & GORDON (18)

TABLEAU I.1 (suite).

Equilibre	Constante d'équilibre		Source bibliographique
	K	pK	
$Fe(OH)_3$ (s) = $Fe^{3+} + 3\ OH^-$	$3,2 \times 10^{-34}$	33,5	EVANS & PRYOR (19)
	$1,0 \times 10^{-36}$	36,0	FEIKNECHT (20)
	$1,4 \times 10^{-37}$	36,85	MIRONOV (21)
$Fe(OH)_3$ (aq) = $Fe^{3+} + 3\ OH^-$	$4,0 \times 10^{-29}$	28,4	LATIMER (13)
$Fe^{3+} + H_2O$ = $Fe(OH)^{2+} + H^+$	$6,31 \times 10^{-3}$	2,2	Rapport de commission (22)
$FeOH^{2+} + H_2O$ = $Fe(OH)_2^+ + H^+$	2×10^{-5}	4,7	- d° -
$Fe(OH)_2^+ + H_2O$ = $Fe(OH)_3 + H^+$	$1,0 \times 10^{-6}$	6,0	- d° -
$Fe(OH)_3 + OH^-$ = $Fe(OH)_4^-$	$\simeq 1,0 \times 10^{-5}$	5,0	STUMM & LEE (23)
$Fe(OH)_3$(s) = $Fe(OH)^{2+}$	$6,8 \times 10^{-25}$	24,17	MILBURN (15)
	$2,57 \times 10^{-26}$	25,59	GHOSH (24)

TABLEAU I.2.

Energies libres de formation (Kcal/mole)

Espèces	Energie libre de formation F_o	Source bibliographique
Fe (s)	0	PERRY (25), Handbook (26), DETOURNAY (27)
Fe^{2+} (aq.)	- 20,30	Handbook (26), POURBAIX (16)
	- 18,85	DETOURNAY (27)
$Fe(OH)^+$	- 66,3	"
	- 65,2	LEUSSING & KOLTHOFF (10)
$Fe(OH)_2$ (s)	- 115,57	Handbook (26)
	- 115,7	PERRY (25)
	- 115,6	LATIMER (13)
$Fe(OH)_2$ (aq.)	- 109,6	HEM (4)
Fe^{3+} (aq.)	- 1,100	DETOURNAY (27)
	- 2,52	Handbook (26)
	- 2,53	LATIMER (13)
$FeOH^{2+}$	- 54,83	DETOURNAY (27)
	- 55,91	LATIMER (13)
$Fe(OH)_2^+$	- 104,700	DETOURNAY (27)
	- 106,2	LATIMER (13)
$Fe(OH)_3$ (aq.)	- 157,600	DETOURNAY (27)
	- 154,2	HEM (4)
$Fe(OH)_3$ (s)	- 166,3	PERRY (25)
	- 166,0	LATIMER (13)
	- 172,7	POURBAIX (16)

D'autre part, nous représentons à la figure I.6 la relation entre l'activité totale du fer dans l'eau, le pH et le potentiel rédox E_h d'après HEM (4).

La combinaison des figures I.1, I.2 et I.5 permet de déterminer la quantité de fer présent en solution à l'état ferreux ou ferrique.

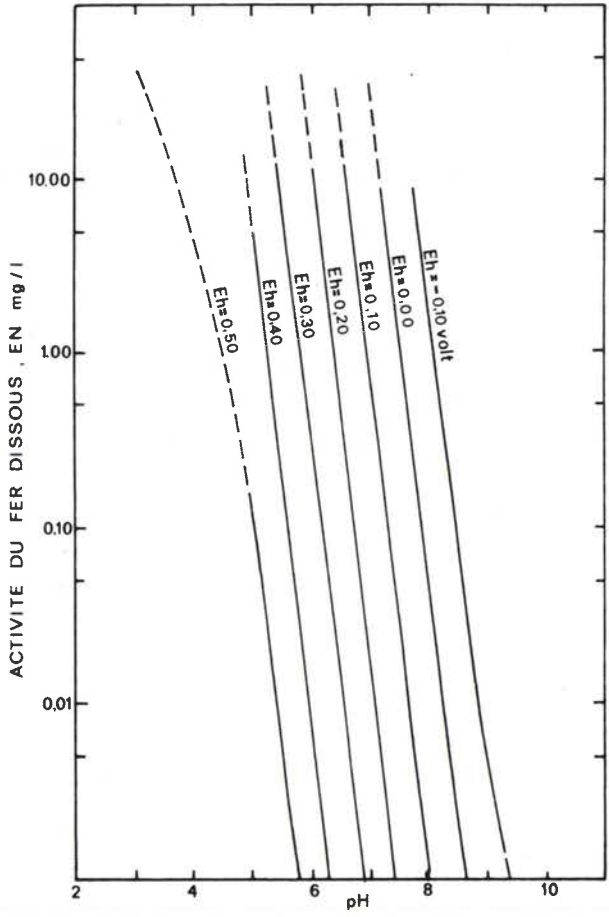


FIGURE I.6: RELATION ENTRE L'ACTIVITE TOTALE DU FER DISSOUS, LE pH ET LE E_h.

I.1.2. Etude de la vitesse d'oxydation du fer.

Dans les eaux concentrées en fer, celui-ci est en général présent sous forme de fer ferreux. Cependant, le fer ferreux dissous devrait être oxydé à l'état ferrique par l'oxygène atmosphérique, dans les conditions habituelles de pH et E_h des eaux naturelles proches de la surface du sol.

Des études de la cinétique d'oxydation du fer ferreux dans diverses conditions de milieu ont été réalisées par nombre d'auteurs. Ils en ont tous conclu que l'oxydation du fer ferreux est une réaction du premier ordre par rapport à la concentration en fer ferreux et la pression partielle en oxygène, comme le montre le tableau I.3. En outre, la vitesse d'oxydation s'est révélée très dépendante du pH.

Les travaux de STUMM et LEE (23) sont fondamentaux dans ce domaine. La cinétique qu'ils ont décrite a été largement vérifiée et adoptée par beaucoup d'autres chercheurs.

TABLEAU I.3.

Cinétiques de l'oxydation du fer ferreux (7)

Source bibliographique	Equation
G. JUST (1908) (28)	$-\frac{d\,(Fe^{2+})}{dt} = K\,\frac{(Fe^{2+})}{(H^+)}\,pO_2$
J. HOLLUTA (1957) (29)	$\frac{d\,(Fe^{3+})}{dt} = K\,(Fe^{2+})\,(O_2)$
H. BOORSMA (1954) (30)	$\frac{d\,(Fe(HCO_3)_2)}{dt} = \frac{(Fe(HCO_3)_2)/pO_2}{(CO_2)^2}$
W. STUMM & G. LEE (1961) (23)	$-\frac{d\,(Fe^{2+})}{dt} = K\,(Fe^{2+})(OH^-)^2\,pO_2$

Mais la vitesse d'oxydation du fer ferreux semble aussi dépendre de l'alcalinité titrable de la solution, et non seulement de son pH. De nombreuses études ont été faites dans ce domaine (31, 32, 33, 5, 7, 22), mais nous ne citerons que les résultats de RUBIN et GHOSH (5), qui ont conclu qu'il faudrait ajouter un terme à l'équation de vitesse proposée par STUMM, ce terme prenant en compte la capacité tampon de la solution aqueuse. En outre, ce terme n'interviendrait qu'à partir d'une capacité tampon supérieure à 4×10^{-3} éq/pH, soit environ 340 mg $CaCO_3$/litre à pH = 6,8, comme le montre la figure I.7.

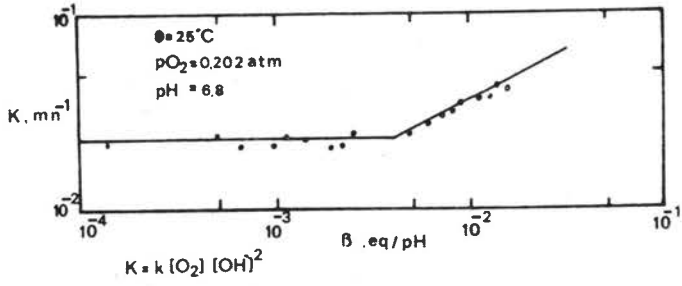


FIGURE I.7: RELATION ENTRE K ET β.

La nouvelle loi de vitesse pour des solutions bicarbonatées fortement tamponnées serait donc :

$$\frac{d\,(Fe(II))}{dt} = K\,(Fe^{2+})\,(OH^-)^2\,(pO_2)\,(\beta)^{\frac{1}{2}}$$

où K est exprimé en $l^2\ atm^{-1}\ mol^{-2}\ mn^{-1}\ éq^{-1}$ pH

et β est la capacité tampon (éq/pH).

L'auteur a déterminé la valeur suivante :

$$K = 1{,}3 \times 10^{15}\ l^2\ mn^{-1}\ atm^{-1}\ mol^{-2}\ éq^{-1}\ pH$$

pour des solutions ayant des capacités tampons comprises entre $4{,}0 \times 10^{-3}$ et $1{,}5 \times 10^{-2}$ éq/pH et à 25° C, soit approximativement des alcalinités comprises entre 10^{-2} et 4×10^{-2} éq/litre.

Si on néglige la capacité tampon, on trouvera les valeurs suivantes pour K à 25° C (5) :

TABLEAU I.4.

Valeurs de la constante K

Alcalinité (éq/l)	K à 25° C ($l^2\ mol^{-2}\ atm^{-1}\ mn^{-1}$)	Auteur
$3,0 \times 10^{-4} - 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{13}$	GHOSH (5)
$2,8 \times 10^{-2} - 4,07 \times 10^{-2}$	$5,0 \pm 0,4 \times 10^{13}$	"
$9 \times 10^{-3} - 3,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \pm 0,5 \times 10^{13}$ à 20,5° C.	STUMM (23)
$1,8 \times 10^{-2} - 3,2 \times 10^{-2}$	$(2,5 \text{ à } 8,8) \times 10^{13}$	MORGAN (31)

La stoechiométrie de la réaction d'oxygénation serait selon STUMM (23) :

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + 2\ OH^- + \tfrac{1}{2}\ H_2O = Fe(OH)_3 \downarrow$$

I.2. Etude du système Fer - Phosphore.

I.2.1. Etude fondamentale des équilibres du phosphore en fonction des conditions de milieu.

La répartition du phosphore entre les diverses formes d'orthophosphates et de phosphates condensés (pyro- et tripolyphosphates) en solution est déterminée par le pH du milieu, car ces anions se protolysent rapidement et se comportent comme des polyacides.

A partir des constantes d'équilibre reportées au tableau I.6 et des concentrations typiques en phosphore d'eaux résiduaires domestiques (JENKINS, 34), on peut tracer les courbes de distribution des ortho-, pyro- et tripolyphosphates en fonction du pH (figures I.8 et I.9).

TABLEAU I.5.

Concentrations approximatives des formes de phosphates dans une eau résiduaire urbaine.

Forme de phosphates	Concentration	
	mg P/l	Molarité (gmol/l)
Ortho	5	$1,6 \times 10^{-4}$
Tripoly	3	$3,2 \times 10^{-5}$
Pyro	1	$1,6 \times 10^{-5}$
Organique...	$\leqslant 1$	$\leqslant 3,2 \times 10^{-5}$
TOTAL	10	$3,2 \times 10^{-4}$

TABLEAU I.6. Constantes d'équilibre des réactions de dissociation des phosphates dans les conditions standard.

Réaction	Constante d'équilibre		Source bibliographique
	K	pK	
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	$6,3 \times 10^{-3}$	2,2	Anonyme (22) et KAVANAUGH (35)
	$7,9 \times 10^{-3}$	2,1	SILLEN & MARTELL (36)
	$5,9 \times 10^{-3}$	2,23	HAM (37)
	$7,6 \times 10^{-3}$	2,12	SINGER (38)
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{--} + H^+$	10^{-7}	7,0	Anonyme (22)
	$6,3 \times 10^{-8}$	7,20	(12)(35)(38)(39)
	$6,2 \times 10^{-8}$	7,21	HEM (9)
$HPO_4^{--} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	10^{-12}	12,0	Anonyme (22)
	$5,0 \times 10^{-13}$	12,3	JENKINS (34), KAVANAUGH (35)
	$4,8 \times 10^{-13}$	12,32	HEM (9) et LINDSAY & MORENO (39)
	$4,5 \times 10^{-13}$	12,35	SINGER (38)
$H_3P_2O_7^- \rightleftharpoons H_2P_2O_7^{--} + H^+$	4×10^{-3}	2,4	Anonyme (22)
	$3,2 \times 10^{-3}$	2,5	SILLEN & MARTELL (36)
$H_2P_2O_7^{--} \rightleftharpoons HP_2O_7^{3-} + H^+$	$2,5 \times 10^{-7}$	6,6	Anonyme (22)
	2×10^{-7}	6,7	SILLEN & MARTELL (36)
$HP_2O_7^{3-} \rightleftharpoons P_2O_7^{4-} + H^+$	$5,0 \times 10^{-10}$	9,3	Anonyme (22)
	4×10^{-10}	9,4	JENKINS (34)
$H_3P_3O_{10}^{--} \rightleftharpoons H_2P_3O_{10}^{3-} + H^+$	$5,0 \times 10^{-3}$	2,3	Anonyme (22), JENKINS (34)
	$3,2 \times 10^{-7}$	6,5	- d° -
	$6,3 \times 10^{-10}$	9,2	- d° -
$HP_3O_9^{--} \rightleftharpoons P_3O_9^{3-} + H^+$	$7,9 \times 10^{-3}$	2,1	Anonyme (22)

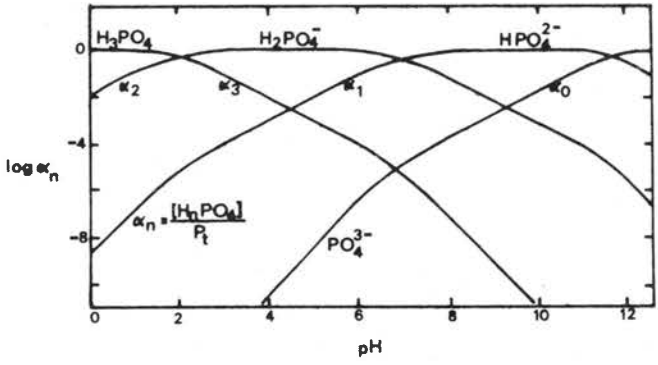


FIGURE I.8: REPARTITION DES FORMES DE PHOSPHATES EN FONCTION DU pH (22).

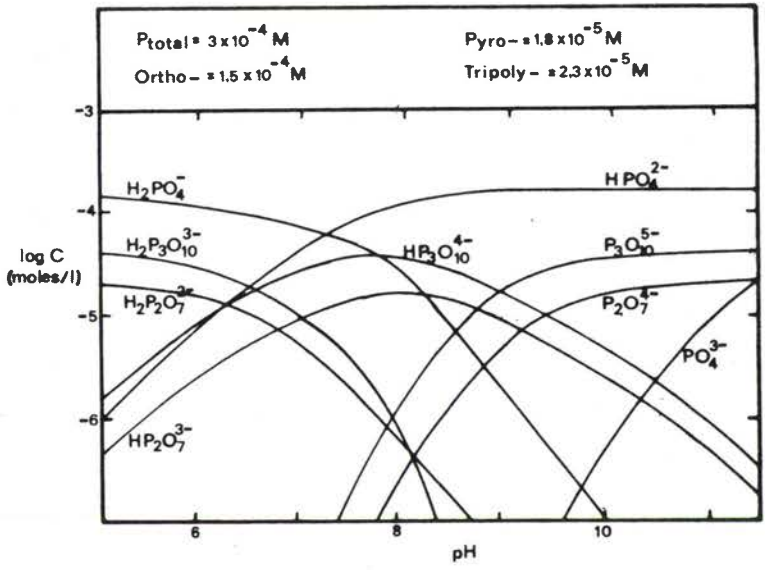


FIGURE I.9: CONCENTRATION DES DIVERSES FORMES DE PHOSPHATES DANS UNE EAU RESIDUAIRE URBAINE TYPIQUE CONTENANT 3.10^{-4} M DE PHOSPHORE TOTAL (34).

A un pH proche de la neutralité, les espèces prédominantes sont donc $H_2PO_4^-$, HPO_4^-, $H_2P_3O_{10}^{3-}$, $HP_3O_{10}^{4-}$ et $HP_2O_7^{3-}$. Toutefois, les orthophosphates sont toujours en large excès par rapport aux autres composés, et c'est pour cette raison, à laquelle se joint une simplicité de calculs, qu'on considère en général que les PO_4^{3-} sont les seules espèces ioniques présentes.

I.2.2. Etude du système mixte Fer-Phosphore.

La précipitation des phosphates par le fer est compliquée par l'existence des deux états d'oxydation du fer, car on peut aboutir à des précipités des deux états du fer thermodynamiquement stables dans les conditions d'un traitement. Pour la précipitation des phosphates par le fer(III), la solubilité minimale est prévue pour un pH voisin de 5 (STUMM (12), SCOTT (6)).

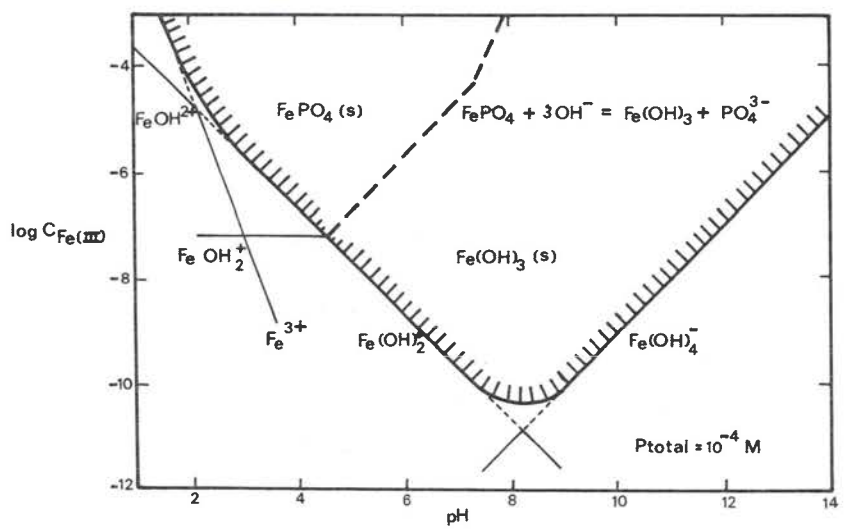


FIGURE I.10: SOLUBILITE DU FER FERRIQUE EN PRESENCE DE 10^{-4} M DE PHOSPHORE IONIQUE.

Les données thermodynamiques relatives au fer(III) et au fer(II) se trouvent reportées dans les tableaux I.7 et I.8 ci-dessous.

TABLEAU I.7 - Constantes d'équilibre des réactions de dissociation des phosphates de fer.

Equilibre	Constante à 25° C	Source bibliographique
$Fe^{3+} + HPO_4^{=} = FeHPO_4^{+}$	$2 \times 10^{+8}$	Anonyme (22)
$Fe^{3+} + 2\ HP_2O_7^{3-} = Fe(HP_2O_7)_2^{3-}$	$1,0 \times 10^{+22}$	- d° -
$FePO_4$ (s) = $Fe^{3+} + PO_4^{3-}$	$1,0 \times 10^{-23}$	STUMM & MORGAN (12), SILLEN & MARTELL (36), Anonyme (22)
$Fe_3(PO_4)_2 = 3\ Fe^{2+} + 2\ PO_4^{3-}$	$1,3 \times 10^{-30}$ pour I = 0,1	SINGER (38)

TABLEAU I.8 - Enthalpie de formation des produits (Kcal/mol).

Composé	$\Delta H°_f$	Source bibliographique
$FePO_4$ (c)	- 299,6	Handbook of Chemistry and Physics (26)
$FePO_4$, 2 H_2O (c)	- 440,8	- d° -
$FePO_4$, 4 H_2O (c)	- 578,8	- d° -

Sur la figure précédente, on constate que la solubilité du fer est contrôlée par le produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique à pH supérieur à 4.5, mais à pH inférieur à 4.5, elle est contrôlée plutôt par le produit de solubilité du phosphate ferrique. La solubilité du phosphate ferrique est suffisamment basse pour que le phosphore ionique dissous soit réduit dans bien des cas au niveau du microgramme/litre lorsque l'équilibre est atteint.

L'expérience acquise dans le domaine de la précipitation du phosphore par le fer ferreux (JOHNSON (40)), et les études sur le produit de solubilité du phosphate ferreux montrent que le phosphate ferreux est un sel relativement insoluble (pK_s = 29,9) et que le minimum de solubilité est atteint vers pH = 8,0.

Le phosphate ferreux serait donc a priori plus stable et moins soluble que le phosphate ferrique. Ceci est en contradiction avec les résultats de DAHLQUIST (41). Nous n'avons pas eu la possibilité de confirmer les données ci-dessus.

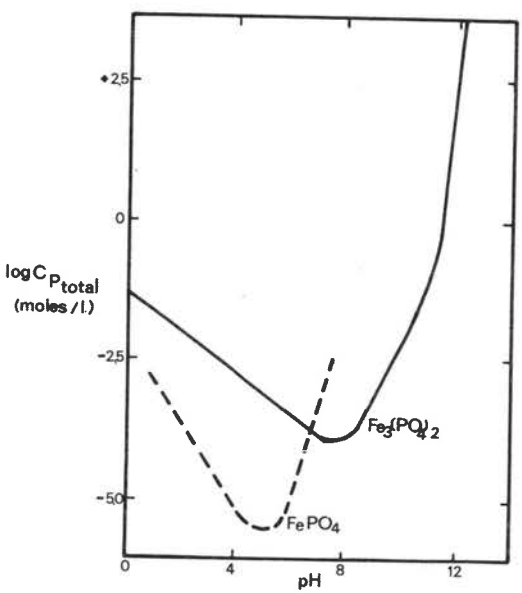


FIGURE I.11 : SOLUBILITE DU PHOSPHATE FERREUX ET DU PHOSPHATE FERRIQUE EN FONCTION DU pH.

Par rapport au sulfate d'aluminium et à la chaux, la solubilité du $FePO_4$ se situe comme l'indique la figure I.12.

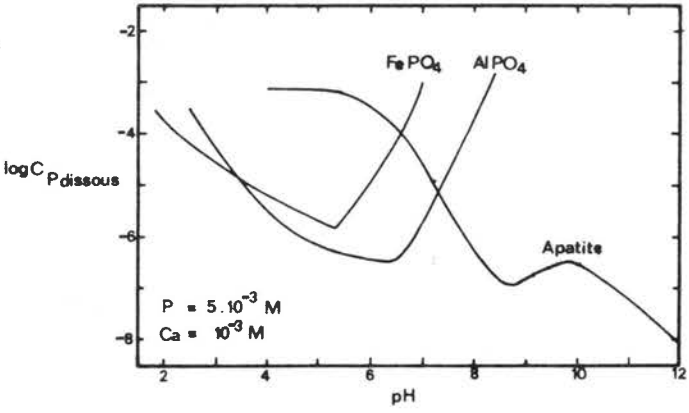


FIGURE I.12 : SOLUBILITE DES PHOSPHATES DE FER(III), D'ALUMINIUM ET DE CALCIUM EN FONCTION DU pH.

I.3. Etude du système Fer-Carbonates.

I.3.1. Etude fondamentale des équilibres de l'acide carbonique en solution.

Le système met en jeu plusieurs réactions dont les constantes d'équilibre sont données dans le tableau ci-dessous.

Ce sujet a été très étudié du fait de son importance pratique, puisque les équilibres calco-carboniques conditionnent les phénomènes d'agressivité et d'entartrage par les eaux. Nous citerons à ce propos les noms de TILLMANS, FRANQUIN et MARECAUX, LANGELIER, HOOVER, HALLOPEAU et DUBIN, GIRARD, LEGRAND et POIRIER, qui ont développé des systèmes de représentation graphique des équilibres chimiques simultanés qui interviennent.

TABLEAU I.9.

Constantes d'équilibre du système des carbonates.

Réaction	Constante d'équilibre à 25° C		Source bibliographique
	K	pK	
$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4,45 \times 10^{-7}$	6,35	HAM (37), HARNED & DAVIES
	$4,34 \times 10^{-7}$	6,362	LANGMUIR (43)
	$4,17 \times 10^{-7}$	6,38	BARDY (44)
	$3,81 \times 10^{-6,419}$	5,84	SINGER (8), MORGAN & STUMM (12)
	$4,2 \times 10^{-7}$	6,40	LATIMER (13)
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^=$	$4,69 \times 10^{-11}$	10,33	HARNED & SCHOLES (42)
	$4,17 \times 10^{-11}$	10,38	(3), BARDY (44)
	$3,715 \times 10^{-10,43}$	9,86	SINGER (8), MORGAN & STUMM (12)
	$4,8 \times 10^{-11}$	10,32	LATIMER (13)
	$5,6 \times 10^{-11}$	10,25	HAM (37)
	$4,7 \times 10^{-11}$	10,328	LANGMUIR (43)
$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$	$3,38 \times 10^{-2}$	1,47	ELLIS (45)
	$2,6 \times 10^{-3}$	2,58	HAM (37)
	$3,39 \times 10^{-2}$	1,470	LANGMUIR (43)

Le diagramme log C - pH pour l'acide carbonique (figure I.13) d'après HAM (37) indique, pour une concentration totale de 0,00264 M/l, les régions de pH dans lesquelles chaque espèce prédomine, ainsi que l'importance relative des diverses espèces en fonction du pH.

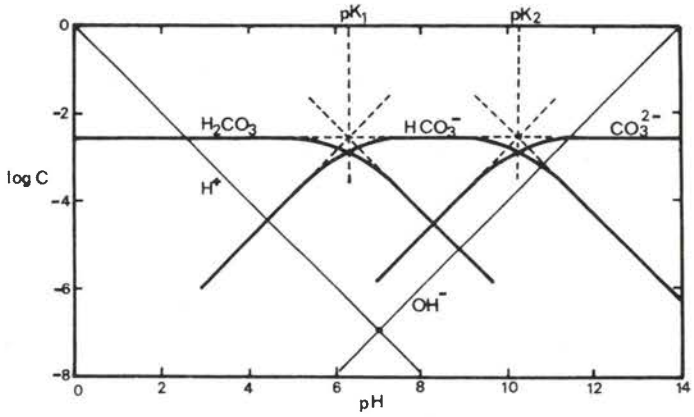


FIGURE I.13: DIAGRAMME Log C - pH POUR UN SYSTEME DE CARBONATES. C_T = 0,00264 M/L

I.3.2. Interactions Fer - Carbonates.

Les principales études ont été faites dans le but de l'élimination du fer des eaux naturelles pour la production d'eau potable.

La formation de carbonate ferreux (sidérite) joue ici un rôle fondamental en vue de l'élimination du fer. En général, on cherche à oxyder le fer ferreux en solution à l'état ferrique, ce qui provoque, à pH neutre, la formation d'hydroxyde ferrique décantable et facilement filtrable. La formation de $FeCO_3$ se filtrant beaucoup moins bien, et qui maintient le fer à l'état ferreux, est un problème souvent rencontré.

BARDY et PERE (44) ont déterminé expérimentalement le coefficient de solubilité de $FeCO_3$ en milieu aqueux, et ils ont trouvé la valeur $pK_S = 10,40 \pm 0,05$ à 20° C, valeur qui diffère peu de celles indiquées par KELLY et ANDERSON (46), SINGER et STUMM (8), et qui montre que le carbonate ferreux est plus soluble que l'hydroxyde ferrique ou l'hydroxyde ferreux, bien que celui-ci se forme à très haut pH.

SINGER (8), RUBIN et GHOSH (7) et (5), présentent un diagramme de solubilité du fer ferreux dans des eaux carbonatées (figure I.14).

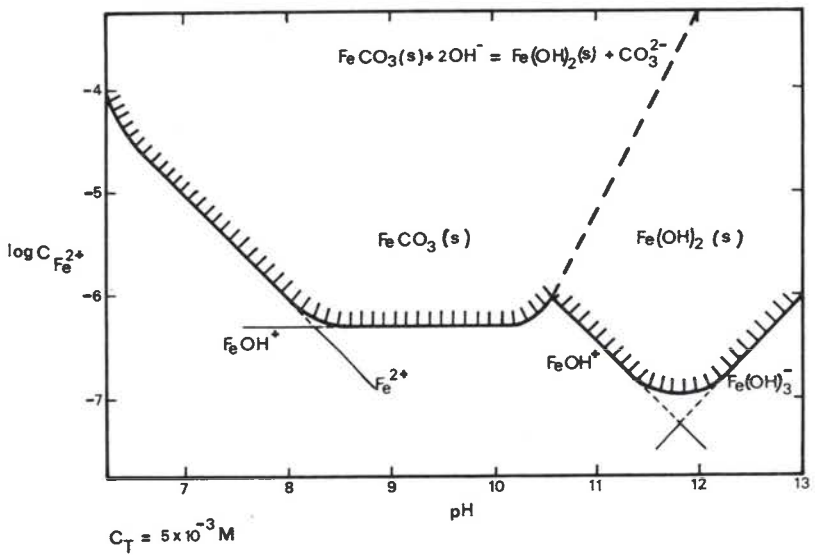


FIGURE I.14: SOLUBILITE DU FER FERREUX DANS DES EAUX CARBONATEES.

La solubilité du fer ferreux à pH inférieur à 10,5 est donc gouvernée essentiellement par la solubilité du carbonate solide $FeCO_3$, ce qui est le cas dans la plupart des eaux naturelles.

Les figures suivantes montrent la solubilité du fer ferreux et ferrique en fonction du pH et du Eh de la solution, d'après HEM (9).

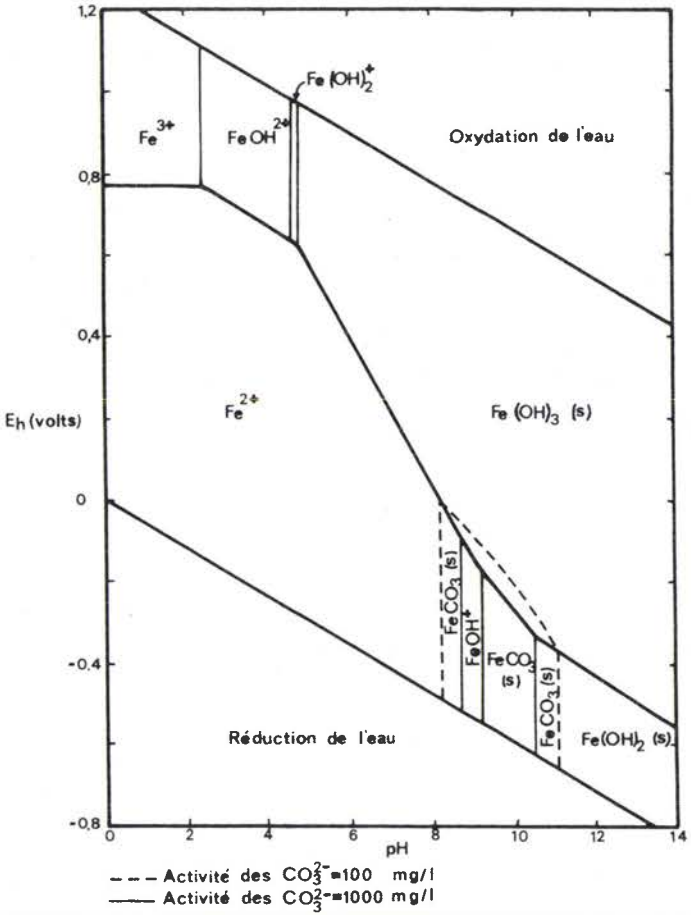
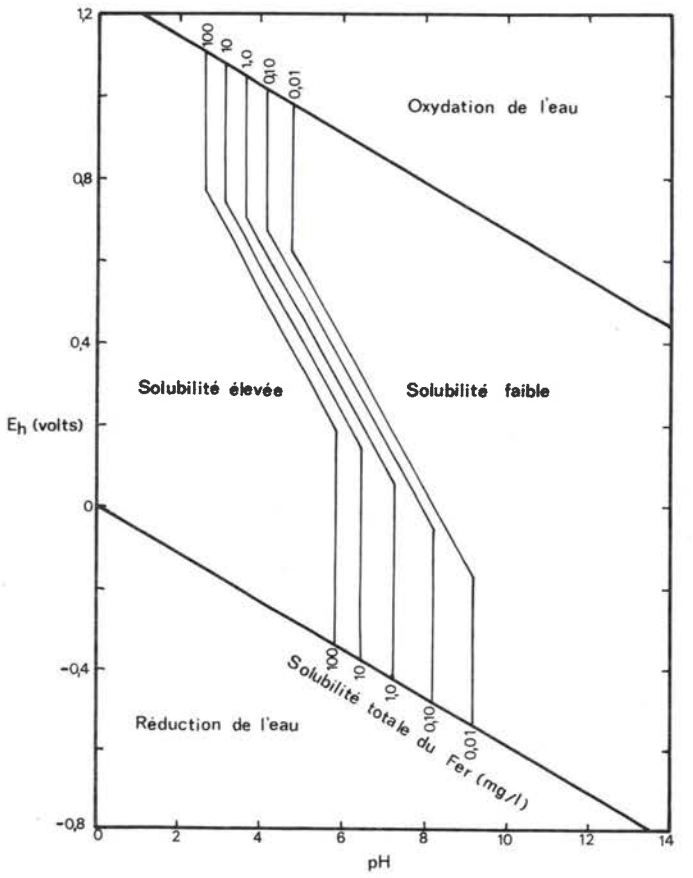


FIGURE I.15: DIAGRAMME D'EQUILIBRES TENSION - pH DU SYSTEME FER FERREUX - FER FERRIQUE POUR UNE ACTIVITE EN FER DISSOUS DE 0,01 mg/l.



Activité des Carbonates = 100 mg/l

FIGURE I.16: SOLUBILITE DU FER EN FONCTION DU pH ET E_h.

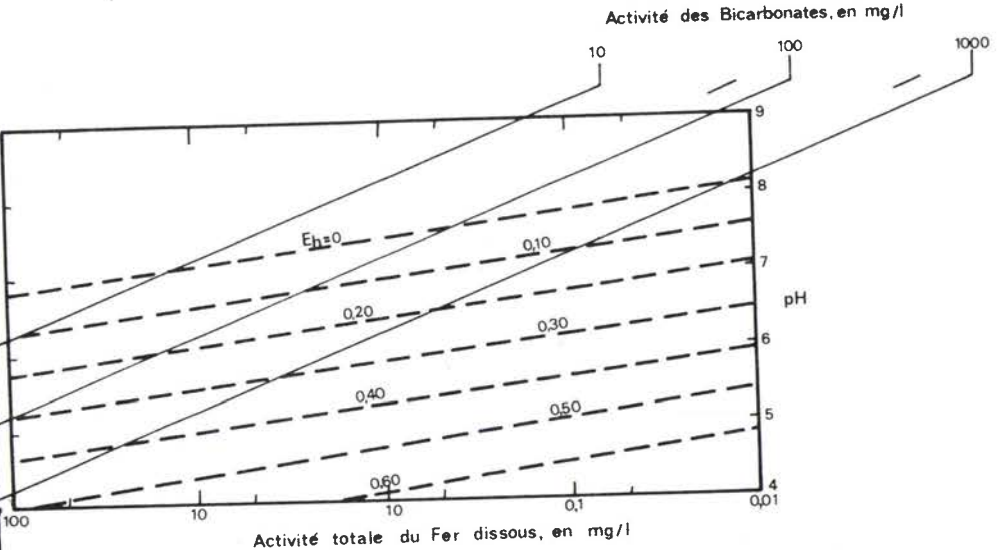


FIGURE I.17: RELATION ENTRE LES ACTIVITES DU FER DISSOUS ET DES BICARBONATES. ET L' E_h ET pH.

= CHAPITRE II =

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET DOCUMENTAIRE des APPLICATIONS du SULFATE FERREUX en EPURATION d'EAUX RESIDUAIRES URBAINES.

II.1. Généralités sur les techniques d'épuration des eaux usées.

Les eaux résiduaires renferment, en solution et en suspension, des matières organiques et minérales dont la nature et les caractéristiques sont très diverses.

L'objectif de tout traitement est donc d'éliminer au maximum cette pollution, que l'on apprécie généralement à l'aide de paramètres tels que

- les matières en suspension totales (MeST),
- la demande chimique en oxygène (DCO), qui est une mesure des matières organiques et minérales chimiquement oxydables, et s'exprime en mg O_2/l,
- la demande biochimique en oxygène en cinq jours (DBO_5), qui est une mesure de la pollution organique biodégradable et s'exprime en mg O_2/l,
- l'azote total,
- le phosphore total et les orthophosphates dissous.

Les impératifs économiques conditionnent largement le choix des traitements.

II.1.1. Principales techniques d'épuration.

Les techniques d'épuration le plus souvent utilisées sont :

- l'épuration par voie biologique,
- l'épuration par voie physico-chimique,

qui intègrent en outre des opérations de séparation de phases (séparation solide-liquide).

II.1.1.1. Les traitements par voie biologique.

Les traitements par voie biologique sont fondés sur l'adsorption et la métabolisation, par les microorganismes vivants, de la pollution dissoute et en suspension dans l'eau.

Ils présentent comme principaux avantages :

- une épuration en général très poussée,
- un coût d'exploitation relativement faible,
- une production de boues modérée.

Comme principaux inconvénients, on pourra citer :

- un investissement initial très élevé,
- de grands besoins en surface,
- une sensibilité aux variations de charges polluantes, de débit, de température, et aux toxiques éventuellement présents.

Les performances moyennes d'épuration varient selon les paramètres de fonctionnement des installations. Dans des conditions classiques (traitement à moyenne charge), les performances atteintes correspondent à des réductions de :

- 80 à 90 % pour la DCO,
- 85 à 95 % pour la DBO_5,
- 75 à 90 % pour les matières en suspension totales,
- 25 à 40 % pour le phosphore total,
- 30 % pour l'azote total.

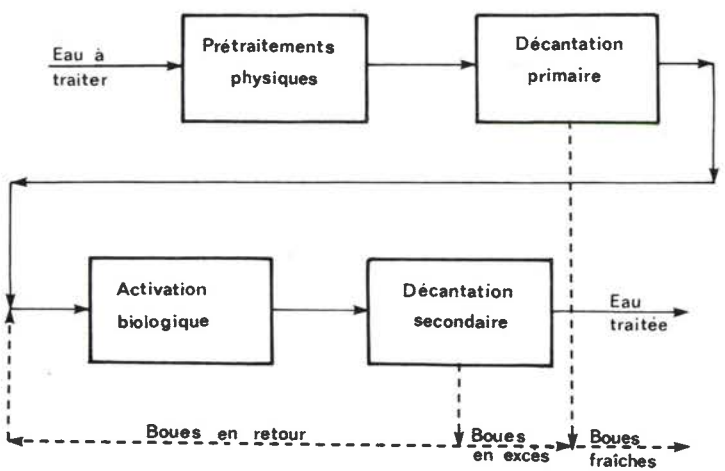


FIGURE II.1: SCHEMA DE PRINCIPE D'UN TRAITEMENT BIOLOGIQUE.

II.1.1.2. Les traitements par voie physico-chimique.

Ces procédés assurent, avec une grande efficacité, l'élimination des matières en suspension, y compris les très fines et des colloïdes, qui représentent environ les deux tiers de la charge polluante des eaux usées domestiques. Dans certaines conditions, l'élimination d'une fraction de la pollution dissoute peut également être obtenue.

De nombreux et importants travaux existent dans ce domaine (47, 48 et 49 entre autres), et, en ce qui concerne les principes généraux, nous nous bornerons à récapituler les points principaux.

Une fraction importante de la pollution contenue dans les eaux usées urbaines se trouve à l'état de matières solides en suspension, finement dispersées. Ces systèmes colloïdaux sont caractérisés par une surface spécifique importante de la phase solide, et on conçoit donc que les phénomènes superficiels jouent un rôle prépondérant dans la stabilité de ces dispersions.

Les paramètres responsables de la stabilité colloïdale d'une suspension sont :

- les interactions de nature électrostatique entre colloïdes contigus, dues à l'existence d'une charge électrique, le plus souvent négative, à la surface des particules.

  Elles interviennent surtout dans le cas des colloïdes hydrophobes, constitués de particules minérales, et elles sont mesurées par le potentiel électrocinétique ou potentiel Zêta, qui caractérise la charge électrique des particules ;

- l'hydratation de la surface des particules, importante dans le cas des colloïdes hydrophiles, et qui contribue à former un obstacle stérique aux forces de cohésion de Van der WAALS.

Pour assurer la déstabilisation physico-chimique des colloïdes, on utilise de nombreux produits chimiques que l'on peut classer en deux types fondamentaux :

- ceux qui réduisent les forces de répulsion électrostatiques responsables de la stabilité des colloïdes hydrophobes (coagulants minéraux à cations polyvalents),

- ceux qui provoquent l'agglomération des colloïdes aussi bien hydrophobes qu'hydrophiles, en agissant par adsorption et piégeage suivant un mécanisme de réticulation (floculants organiques de synthèse, en particulier polyélectrolytes). L'agglomération des colloïdes par ce type de produits fait intervenir, pour sa part, deux phases distinctes et successives :

  . une phase "péricinétique" caractérisée par la prépondérance de la diffusion brownienne comme mode de transport. La vitesse d'agglomération est indépendante du gradient de vitesse, et donc de l'agitation. Au fur et à mesure de cette agglomération, le nombre de particules diminue et leur taille augmente ; la diffusion brownienne perd alors son influence prépondérante ;

  . une phase "orthocinétique" où prédomine le transport par gradient de vitesse. Le nombre des collisions qui interviennent est proportionnel au gradient de vitesse. C'est dans cette phase que se forment les flocons de taille suffisamment importante pour améliorer les possibilités de séparation des phases solide et liquide par des procédés physiques.

Il est courant de combiner une coagulation par réactifs minéraux et une floculation par polymères organiques pour atteindre une épuration maximale. Dans ce cas, il est absolument nécessaire de prévoir les points d'injection des réactifs chimiques de façon à obtenir un décalage optimum entre l'introduction du coagulant et celle du floculant, introduit toujours après. Ce décalage peut varier entre 1 et 3 minutes selon les réactifs utilisés et le débit de l'installation.

Par ailleurs, la chambre de floculation doit permettre un temps de contact de 10 à 30 minutes par l'intermédiaire d'une agitation modérée, de façon à ne pas briser le floc en cours de grossissement.

Les traitements de coagulation et floculation sont suivis d'une séparation de la phase solide.

II.1.1.3. Les techniques de séparation de phases.

Pour assurer la séparation des phases solide et liquide, on fait appel aux procédés de décantation et de flottation.

- Séparation de phases par décantation.

La décantation ou sédimentation est un procédé permettant de réaliser une séparation des phases solide-liquide en utilisant principalement l'action de la pesanteur sur les particules en suspension dans l'eau.

Dans le cas de particules floculées (cas le plus fréquent), deux possibilités peuvent se présenter :

. Si la floculation est terminée, le phénomène est identique à la décantation de particules discrètes bien individualisées ;

. si la floculation n'est pas terminée, elle se poursuit encore dans le décanteur. Les particules continuent à s'agglomérer et décantent ainsi avec une vitesse croissante. Le temps de séjour dans l'ouvrage est alors un paramètre très important du dimensionnement.

- La décantation statique.

Les décanteurs statiques, avec ou sans raclage de boues, sont des ouvrages de forme rectangulaire ou circulaire.

Le paramètre-clé du dimensionnement d'un décanteur de ce type est la surface de décantation, qui est déterminée par la charge hydraulique superficielle appliquée, ou vitesse ascensionnelle. Celle-ci se définit comme le rapport entre le débit horaire Q (en m^3/h) et la surface horizontale S (en m^2) de l'ouvrage. La charge hydraulique s'exprime en $m^3/m^2.h$ ou en m/h et elle a donc les dimensions d'une vitesse. Elle est indépendante de la hauteur du bassin.

Les vitesses ascensionnelles généralement admises pour le dimensionnement des installations sont de 1,25 à 1,5 m/h par rapport au débit moyen de l'installation.

- La décantation lamellaire.

Elle s'opère dans des ouvrages cloisonnés intérieurement par des plaques ou des tubes inclinés, dont l'effet est de réduire le trajet accompli par les particules solides pour être captées par une paroi solide et ainsi séparées de la phase liquide.

Pour les décanteurs lamellaires, la charge hydraulique superficielle est le rapport entre le débit Q (en m^3/h) passant dans l'installation et la somme des surfaces horizontales projetées des "n" décanteurs élémentaires constitutifs.

L'inclinaison des plaques varie entre 30 et 60° selon les constructeurs, ce qui permet d'obtenir de 10 à 15 m^2 de surface de décantation utile par m^2 d'encombrement au sol, contre 1 m^2 pour un décanteur classique.

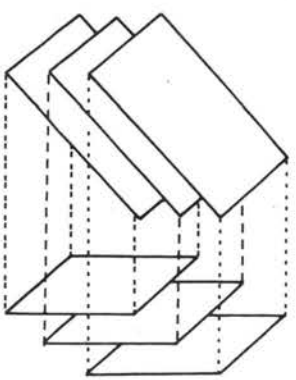


FIGURE II.2: SURFACE EFFECTIVE DE DECANTATION D'UN DECANTEUR LAMELLAIRE.

Selon le sens de circulation de l'eau et des boues dans l'ouvrage, les décanteurs lamellaires peuvent se classer en :

- décanteurs à contre-courant,
- décanteurs à co-courant,
- décanteurs à courants croisés.

- Séparation de phases par flottation.

La flottation est un procédé de séparation des matières en suspension dans un liquide, mettant à profit la faible densité d'agglomérats formés entre les particules solides à séparer et les bulles d'une phase gazeuse finement divisée, et conduisant à leur rassemblement et à leur collecte à la surface libre.

Les flottateurs peuvent être de deux types différents selon le mode de production des bulles gazeuses :

. les aéroflottateurs, où l'on produit les microbulles au sein même du liquide par la technique de pressurisation-détente,

. les électroflottateurs, où les bulles gazeuses sont produites par l'électrolyse de l'eau à basse tension.

Les techniques de décantation et de flottation doivent bien souvent être considérées davantage comme complémentaires que concurrentes.

Les traitements physico-chimiques présentent comme avantages :

- des réalisations à caractère compact (temps de séjour global des effluents de 30 minutes à 2 heures),

- des installations pouvant fonctionner de façon intermittente et pouvant atteindre leur pleine efficacité dès la mise en route,

- une bonne adaptation aux variations de charge polluante et, dans une moindre mesure, aux fluctuations de débit,

- une insensibilité totale aux toxiques,

- une bonne élimination du phosphore,

- un investissement inférieur à celui d'une installation biologique pour un même flux de pollution éliminée.

Comme inconvénients majeurs, nous pouvons citer :

- une consommation importante de réactifs,

- un coût de fonctionnement supérieur à celui des procédés biologiques,

- une production de boues supérieure à celle des procédés biologiques,

- un rendement faible d'élimination de la pollution dissoute.

Les rendements d'épuration dépendent des conditions opérationnelles, des réactifs mis en oeuvre et du schéma de traitement. Nous examinerons ce point ultérieurement.

II.2. Utilisation du sulfate ferreux dans les traitements par voie physico-chimique. Schémas de principe et performances.

Nous distinguerons dans ce chapitre deux utilisations différentes, à savoir :

- l'utilisation dans les procédés visant essentiellement l'élimination des matières organiques et minérales en solution et en suspension,

- l'utilisation dans des installations cherchant à éliminer essentiellement le phosphore présent dans les eaux.

Dans ce domaine, plusieurs schémas de traitement sont possibles.

II.2.1. Utilisation du sulfate ferreux dans le traitement d'élimination des matières en suspension décantables et colloïdales.

Pour ce type de traitement, appelé également traitement physico-chimique direct des eaux brutes, le sulfate de fer en solution est ajouté à l'eau à traiter, seul ou conjointement avec de la chaux.

L'eau à traiter peut éventuellement subir une série de traitements mécaniques avant l'injection du sulfate de fer.

La figure II.3 donne les schémas de principe d'un traitement physico-chimique direct.

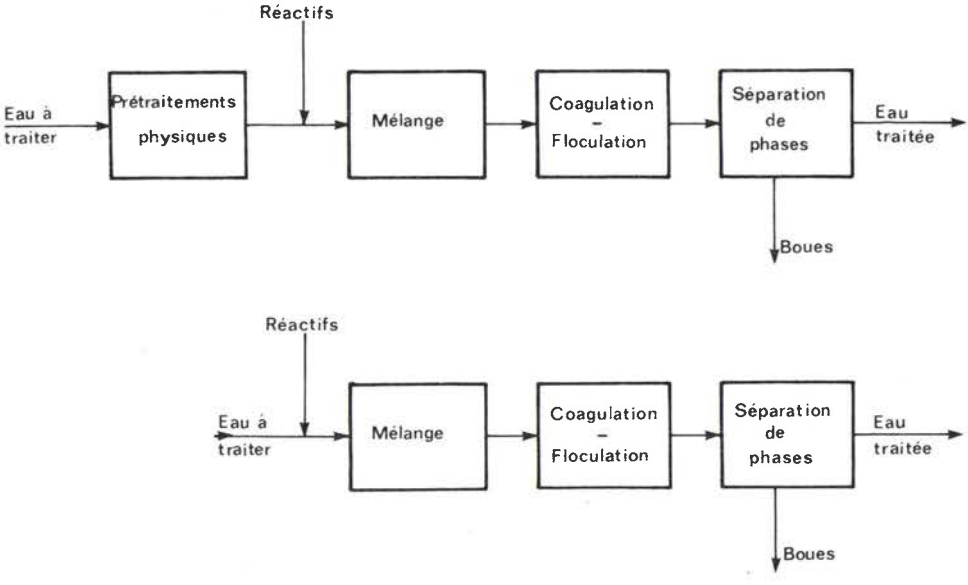


FIGURE II.3: SCHEMA DE PRINCIPE D'UN TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DIRECT

Les fonctions décrites ci-dessus peuvent être assurées par des ouvrages de nature et de conception différentes. Divers auteurs citent les performances obtenues lors d'essais réalisés avec du sulfate de fer (50, 51, 52, 53, 54 et 55). Les rendements d'élimination sont de :

- 50 à 75 % pour la DCO et la DBO_5,
- 70 à 90 % pour les MeST,
- 20 à 50 % pour l'azote total,
- 75 à 90 % pour le phosphore total.

Le volume des boues obtenues serait supérieur entre 5 et 20 % (d'après les mêmes auteurs) par rapport au volume de boues d'un procédé biologique classique, mais celles-ci semblent être plus facilement concentrées dans le décanteur.

Les essais réalisés en France sont assez récents et ont été menés essentiellement dans le cadre d'interventions ponctuelles de l'Agence de Bassin "Rhône-Méditerranée-Corse".

Des essais de longue durée en 1976 (56) ont permis d'obtenir, au moyen de sulfate de fer, les résultats consignés dans le tableau II-1.

TABLEAU II-1. Résultats obtenus lors des essais à NICE-FERBER. (Entre parenthèses les valeurs moyennes).

		DECANTATION	FLOTTATION
REACTIFS (mg/l)	$FeSO_4$	100 - 450 (250)	100 - 230 (160)
	Chaux	50 - 300 (140)	100 - 260 (180)
	Polymères	0,4 - 1,5 (1)	0,5 - 2,5 (1,5)
Conditions de fonctionnement	Charge hydraulique réelle	12 - 20 m/h (16 m/h)	6 - 8 m/h
	Durée de la coagulation-floculation	10 - 20 mn	8 - 20 mn (une valeur exceptionnelle 60 sec.)
	Durée de la séparation	7 - 11 mn	10 - 19 mn
	TOTAL	21 - 27 mn	24 - 30 mn
Rendements (%)	M.e.S.T.	60 - 85 (76)	30 - 70 (50)
	D.C.O. nd	65 - 80 (70)	40 - 75 (60)
	DBO_5 nd	55 - 70 (67)	50 - 75 (60)
Boues	Concentration d'extraction	10 - 12	45 - 60
	Volume en l/m^3 d'eau traitée	25	5 à 8
	Poids de matières sèches en g/m^3 d'eau traitée	250 - 300	280 - 300

Ces résultats montrent qu'il est plus difficile de faire flotter le floc formé que de le décanter.

Les rendements d'épuration sont nettement plus élevés en décantation qu'en flottation (15 à 20 %) et pour une décantation des effluents, les résultats regroupent ceux indiqués par les autres auteurs.

BERNARD (57), CHAMBON (58) et GETTRUST (59) indiquent eux aussi des rendements du même ordre de grandeur. La production de boues était de 250 à 300 g de matières sèches par m^3 d'eau traitée, ce qui représente 20 à 40 % de plus que pour un procédé biologique.

Comparativement aux autres réactifs le plus souvent utilisés (chlorure ferrique, sulfate d'alumine, chaux et chlorosulfate ferrique), les rendements obtenus avec le sulfate ferreux se situent dans le même ordre de grandeur (54 à 61). La production de boues, lorsqu'on utilise le mélange sulfate de fer + chaux, est supérieure à celle des autres réactifs, sauf pour le cas d'utilisation de chaux seule, mais leur conditionnement est plus facile, et donc moins coûteux.

Enfin, nous signalerons que de tous ces travaux, seuls les essais entrepris à NICE (56) constituent une étude systématique d'ensemble. Tous les autres auteurs indiquent des résultats obtenus dans le cadre d'études ponctuelles pour résoudre des problèmes concrets. Leurs résultats, obtenus dans des conditions différentes, ne sont donc pas directement comparables.

II.2.2. Utilisation du sulfate ferreux dans les traitements de déphosphatation.

Tous les pays industrialisés, et surtout ceux possédant des lacs, se trouvent confrontés au problème de l'élimination du phosphore, responsable du phénomène d'eutrophisation des eaux superficielles.

En France, les problèmes du Lac Léman, du Lac d'Annecy et du Lac du Bourget sont bien connus (62).

DRYNEN et STERN (63) considèrent que les teneurs en phosphore au-dessous de 0,5 mg/l en P permettent de contrôler la croissance des algues, et que des teneurs inférieures à 0,05 mg/l correspondent à un quasi-arrêt de la croissance.

Les objectifs à atteindre au plan européen (Rapport OCDE 1974 (51)) sont de réduire la concentration des rejets en phosphore, - quelle que soit la concentration de l'eau brute à traiter et la forme chimique du phosphore, - à des teneurs de 0,5 à 1 mg/l au maximum selon les pays. La Suède (50) préconise des rendements de l'ordre de 90 % d'élimination pour obtenir des résultats au niveau de 0,5 mg/l de P total.

II.2.2.1. Les sources de phosphore et ses formes habituelles dans les eaux usées.

Les deux sources reconnues de phosphore sont l'activité humaine et certaines activités industrielles produisant des rejets phosphatés. On considère habituellement (61) que le phosphore d'origine "humaine" représente 30 à 50 % du phosphore total, alors que les rejets de détergents représentent 70 à 50 % (dans une eau résiduaire domestique). Le taux moyen de phosphore émis, par litre d'eau usée domestique, est situé aux U.S.A. autour de 10 mg/l.

D'après ELSTER (64), les eaux usées domestiques contiennent environ 3 g de phosphore par personne et par jour, dont 1,5 g en provenance des produits de nettoyage. Cette quantité est jugée suffisante pour produire 10 kg d'algues planctoniques.

Les principales activités industrielles génératrices de phosphore sont (61, 64, 65, 66, 67) :

- Industries agro-alimentaires :
  - Pomme de terre,
  - Laiteries,
  - Elevages industriels,
- Laveries industrielles,
- Gros utilisateurs d'eau industrielle vaccinée par les phosphates,
- Traiteurs de surface,
- Fabriques d'engrais.

LEE (68) donne une liste des formes chimiques de phosphore susceptibles de polluer des eaux domestiques :

- Phosphore insoluble organique :

  . Matériel cellulaire,

  . Débris de plantes.

- Phosphates organiques dissous :

  . Sucres phosphorylés,

  . Phospholipides,

  . Phosphoamines.

- Orthophosphates $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--}, PO_4^{---}.

- Phosphates inorganiques condensés :

  . Pyrophosphates, $HP_2O_7^{3-}$, $P_2O_7^{4-}$

  . Tripolyphosphate, $HP_3O_{10}^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$,

  . Trimétaphosphate, $HP_3O_4^{2-}$, $P_3O_4^{3-}$.

BOSSET (66) indique une répartition des formes chimiques du phosphore : environ la moitié se trouve à l'état d'orthophosphate PO_4^{3-}, directement dosable, et de phosphate organique, qui donne de l'orthophosphate par hydrolyse. Dans les eaux brutes, FERGUSSON (69) identifie essentiellement des orthophosphates et plusieurs phosphates condensés, parmi lesquels les pyrophosphates et les tripolyphosphates.

Pour sa part, JENKINS (34) présente la distribution indiquée au tableau II-2 pour les différentes espèces de phosphore dans les eaux usées domestiques.

TABLEAU II-2. Concentrations approximatives des espèces phosphatées dans une eau résiduaire urbaine typique.

Forme phosphatée	Concentration	
	mg P/l	Molarité g mol P/l
Ortho	5	$1,6 \times 10^{-4}$
Tripoly	3	$3,2 \times 10^{-5}$
Pyro	1	$1,6 \times 10^{-5}$
Organiques	$\leqslant 1$	$3,2 \times 10^{-5}$
TOTAL	10	$3,2 \times 10^{-4}$

La forme soluble PO_4^{3-} constitue un intermédiaire éminemment réactif, disponible pour une réutilisation biologique. Pendant un traitement biologique, la plupart des phosphates inorganiques et environ la moitié des complexes phosphatés (70) sont transformés en PO_4^{3-}.

LOHMEYER (65) remarque avec justesse que les phosphates - à la différence de certains composés azotés - sont non seulement inoffensifs du point de vue de l'hygiène (toxicologiquement parlant), mais encore absolument indispensables au bon déroulement de l'épuration biologique. C'est pourquoi l'ajout de phosphate est nécessaire pour l'épuration de certaines eaux usées industrielles déséquilibrées en nutrients (dominante carbonée).

II.2.2.2. Utilisation du sulfate ferreux dans la déphosphatation par pré-précipitation.

Ce procédé consiste à continuer un traitement physico-chimique avec une épuration biologique. Dans ce cas, une élimination des composés phosphorés et des matières en suspension (pré-précipitation) est réalisée en amont du traitement biologique. L'élimination du phosphore ne peut être que partielle, compte tenu des besoins de la biomasse épuratrice en cet élément

nutritif. Le procédé, dont nous donnons ci-dessous le schéma de principe, présente comme principaux avantages (BISCHOFSBERGER, (71)) :

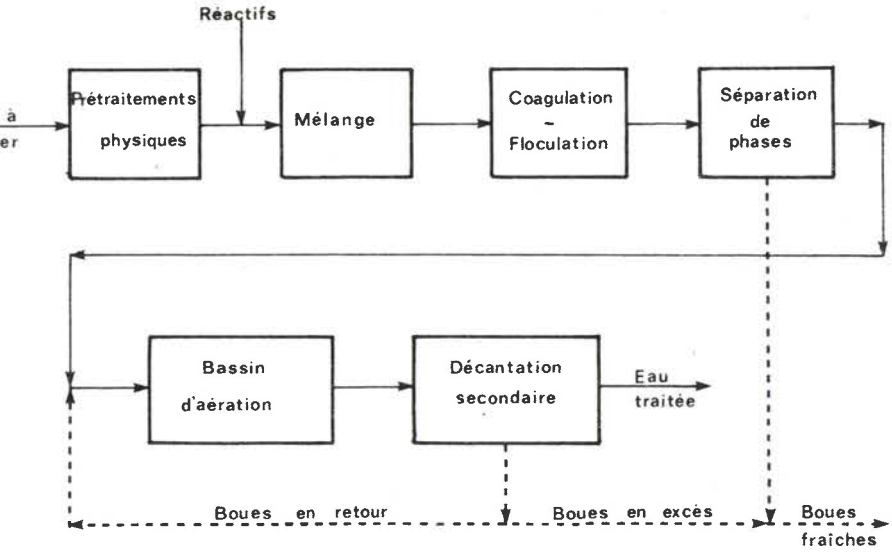


FIGURE II.4: SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE FILIERE D'EPURATION COMPORTANT UNE PRE-PRECIPITATION.

- mise en oeuvre nécessitant peu de transformations de l'installation primaire existante,
- "soulagement" considérable de l'étage biologique pour peu que le décanteur soit encore opérationnel,
- bonne élimination globale du phosphore.

Comme inconvénients :

- nécessité d'ajuster correctement l'élimination du phosphore à cause des besoins du traitement biologique,
- les rendements molaires sont moins bons par suite de la compétition des colloïdes des eaux brutes,
- il faut tenir compte de l'augmentation du volume des boues.

Souvent le traitement doit être combiné avec l'adjonction d'un polymère anionique après neutralisation. Le système sel métallique + chaux présente aussi des avantages certains.

On peut s'attendre à des rendements de 70 à 90 % d'élimination de phosphore si le clarificateur est bien dimensionné (50 à 55).

Les rendements moyens du traitement primaire seront d'environ 50 - 75 % pour la DBO_5 et 70 - 90 % pour les MeST, contre 30 - 40 % pour la DBO_5 et 60 - 70 % pour les MeST dans une décantation primaire normale selon les mêmes auteurs. MINTON (72) donne un tableau des performances obtenues en précipitation primaire à l'aide des différents réactifs, dont voici un extrait :

TABLEAU II-3. Résultats obtenus par MINTON (72) en pré-précipitation.

Réactif	Dose cation. (mg/l)	P total entrée (mg/l)	P total sortie (mg/l)	Rendement élimination (%)	Remarques
$Ca(OH)_2$	300	8,4	0,17	98	+ traitement secondaire
Fe^{3+}	20	6,4	1,6	75	Pas de secondaire
Fe^{2+}	15/25	10/20	3/6	60/80	" " "
Al^{3+}	13,6	6,5	1,7	74	" " "

HYNNINEN (73), en Finlande, a conduit des essais pilotes en utilisant divers réactifs à base de sulfate ferreux, de chlorure ferrique et de sulfate d'alumine. Il a obtenu les résultats suivants :

$FeSO_4$ à 20 mg/l ..... 89 % d'élimination de P
$FeCl_3$ à 20 mg/l ..... 91,1 % "
Réactif Al 7 % + Fe 3 % :
à 20 mg/l ..... 96,3 % "
à 10 mg/l ..... 91,6 % "

En France, on peut citer les essais de pré-précipitation effectués pour les études de la déphosphatation des eaux usées des régions de THONON et EVIAN (MOREL et MARECHAL (74)).

Les essais ont été menés sur des solutions synthétiques, en laboratoire sur des eaux brutes et sur le site.

Les conclusions sont les suivantes pour une station recevant des eaux ménagères et industrielles :

- les sels de fer sont très efficaces sur les eaux domestiques ; le fer ferreux demande seulement d'être oxydé à l'air (2 minutes à pH 7 - 8). Les rapports pondéraux optima sont : $Fe^{3+}/P = 3,5$; $Fe^{2+}/P = 4,5$.

- l'introduction d'eaux industrielles de fabrique de pâte à papier perturbe la déphosphatation par les sels de fer.

Enfin, la pré-précipitation est tout de même peu utilisée et aucun auteur n'indique de conditions expérimentales de fonctionnement et les incidences possibles sur le traitement biologique et sur la qualité et la production de boues.

II.2.2.3. Utilisation du sulfate ferreux dans la déphosphatation simultanée.

Ce procédé consiste à ajouter les réactifs en solution dans le bassin de boues activées d'une station d'épuration biologique conventionnelle pour y précipiter in situ les phosphates présents. Dans le cas du sulfate ferreux, on bénéficie par la même occasion d'une oxydation du fer par l'air injecté dans les boues activées.

En principe, la précipitation simultanée n'est concevable qu'en utilisant des sels de Fe^{2+}, Fe^{3+} ou Al^{3+}, car la chaux même ajoutée à une dose de 800 mg/l, ne conduit qu'à des pH inférieurs à 8.5, insuffisants pour une déphosphatation (précipitation préférentielle du carbonate de calcium) (SCHUSTER (75)).

Le point préférentiel d'injection du réactif précipitant semble être dépendant (SHINDALA (54) et O.C.D.E. (51), non seulement du type d'eau à traiter, mais surtout de la conception de la station elle-même.

Le schéma de principe du procédé est représenté ci-dessous :

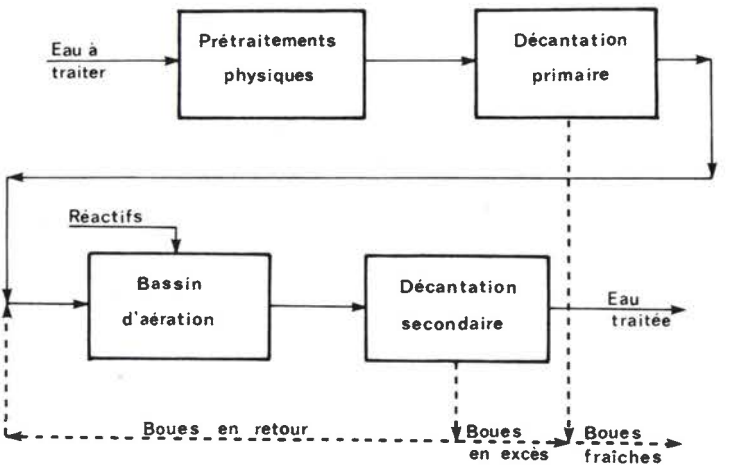


FIGURE II.5: SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE FILIERE D'EPURATION COMPORTANT UNE PRECIPITATION SIMULTANEE.

Les avantages attendus en sont les suivants (54 et 51) :

- investissement minimal dû à l'utilisation maximale des ouvrages déjà existants,

- besoins réduits en réactifs, attribués à la synergie des actions biologiques et chimiques et au rôle absorbant des flocons de boue activée. En outre, l'hydrolyse biologique des phosphates complexes conduit à des orthophosphates solubles éliminables par la précipitation,

- les agents précipitants jouent le rôle de coagulants vis-à-vis des boues biologiques et augmentent ainsi leur décantabilité, ce qui permet de maintenir dans les bassins d'aération des teneurs plus élevées en matières volatiles, d'où une réduction de la charge massique des boues activées et une amélioration de leur rendement. L'application est donc intéressante pour les stations légèrement sous-dimensionnées, où le problème serait toutefois mieux résolu par la coagulation préalable,

- ne nécessite pas d'oxydation préalable du sulfate ferreux,

- faible augmentation du volume de boues supplémentaires du fait des faibles doses de réactifs utilisées,

- le recyclage éventuel des boues secondaires en tête de décanteur offre des possibilités supplémentaires intéressantes.

Deux inconvénients sont à redouter :

- les problèmes de corrosion, en particulier avec le chlorure ferrique,
- les risques de bouchages, lorsqu'on utilise du sulfate ferreux, par des résidus siliceux et autres.

MINTON (72) se préoccupe de la turbidité accrue des effluents, qui peut être supprimée en choisissant le point d'injection du réactif minéral (à la sortie du bassin d'aération). Les rapports molaires adéquats sont de 2 (cation/P) pour obtenir des teneurs résiduelles de l'ordre de 1 à 2 mg/l.

Selon CONNELL (76), le fer ferreux serait plus efficace que le fer ferrique ou l'aluminium lorsque le pH est supérieur à 7.

SCHÜSTER (75) a également essayé la précipitation simultanée dans le but d'obtenir une teneur résiduelle inférieure à 2 mg/l. Il a utilisé la chaux, Fe^{2+} et Fe^{3+}, ainsi que Al^{3+}. Aluminium et fer ont permis d'atteindre les objectifs fixés en assurant des rendements d'élimination de P de 92 à 94 %. De même que ROHLIG (77), SCHÜSTER conclut à une bonne efficacité lorsque le procédé est appliqué à l'épuration biologique aérobie à haute charge. L'ajustement du taux de recyclage est fondamental pour mener correctement le procédé. Ni Al ni Fe, malgré l'acidité engendrée par Fe^{3+}, n'ont montré d'effet néfaste sur la microflore et la microfaune des boues activées. Les coliformes et les entérobactéries ont été réduits de 90 %.

$Al_2(SO_4)_3$ était moins cher que $FeCl_3$; $FeSO_4$ semblait convenir particulièrement bien en milieu bien aéré.

Les résultats suivants ont été obtenus :

TABLEAU II-4. Résultats obtenus par SCHÜSTER dans ses recherches.

Réactif	Elimination de P (%)	Elimination de N (%)
$Ca(OH)_2$	92,8	19,5
Fe^{2+}	93,9	13,8
Fe^{3+}	91,9	25,7

Doses pour abaisser PO_4^{3-} de 10-30 mg/l à moins de 2 mg/l :

Al^{3+} ..... 8,4 g/m^3
Fe^{2+} ..... 20 "
Fe^{3+} ..... 9 "

Production de boues :

Al^{3+} ..... 18 l/m^3
Fe^{2+} ..... 15,5 "
Fe^{3+} ..... 16 "

Le fer ferreux a fait l'objet d'essais dans divers pays : LEARY (78) rapporte des essais de précipitation de longue durée à Jones Island, Milwaukee, à l'aide de liqueurs de décapage. Il n'a pas observé de répercussion fâcheuse sur la biomasse, ni sur le conditionnement des boues. Il justifie l'utilisation du fer par le fait qu'il n'y a pas de "problème boues" supplémentaire, ni en volume produit, ni pour leur devenir.

D'autre part, le réactif est un sous-produit disponible en grande quantité et peu onéreux. L'objectif, qui était de respecter une concentration inférieure ou égale à 0,5 mg/l, a été atteint moyennant un dosage de 8,8 mg/l de fer.

En Suède, la précipitation simultanée est également pratiquée. On donne trois exemples de réduction des concentrations de P total grâce à l'application du simultané (50) :

	P total		P total	
$Al_2(SO_4)_3$ ...	5,1	⟶	1,1 mg/l	
Fe^{2+}	8,5	⟶	0,7 "	
Fe^{3+}	2,5	⟶	0,3 "	(en aération extensive).

Depuis longtemps en Suède, le sulfate ferreux a fait l'objet d'une étude d'application très complète et de longue durée sur la station d'épuration de Käppala (41). De cette recherche, il ressort des besoins en fer de 16 à 28 g/m^3 d'eau traitée et l'atteinte de teneurs totales en phosphates de 0,3 à 0,5 mg P/l. Le fer contenu dans la boue activée ne semble pas avoir d'effet négatif sur les boues activées. Le volume de boues diminue et la teneur en matière sèche de la boue déshydratée augmente. Le sulfate ferreux n'a pas posé de problèmes particuliers d'incrustations.

On n'a pas constaté de problèmes non plus au niveau de la digestion anaérobie des boues, et la teneur en phosphates des surnageants des digesteurs était inférieure à 1 mg P/l. On a constaté, sans l'expliquer, une diminution du volume de boues digérées de 27 % par rapport à l'utilisation de sulfate d'alumine. La teneur en fer total de l'effluent de la station se situait entre 0,6 et 1,5 mg Fe/l. On n'a pas observé d'augmentation des besoins en oxygène des boues activées.

En France, des essais ont été menés par la Chambre Syndicale Nationale du Phosphore (79), mais en utilisant du sulfate d'aluminium. Il faudrait un rapport molaire Al/P de 1,4.

En France, pour le sulfate ferreux, il n'existe (à notre connaissance) que des essais réalisés à l'échelle du laboratoire, en particulier l'étude de TOUZEL (80), et elle a conduit à des rejets de 0,8 à 1 mg P/l pour une dose de 30 à 40 g Fe/m^3 d'eau, ce qui nous semble assez élevé. Cependant, cette étude n'est pas extrapolable à d'autres cas, en raison de la nature de l'effluent et des conditions opératoires. Il serait donc souhaitable d'effectuer des recherches de mise en oeuvre de ce procédé, car il est d'application très souple et peut permettre à court terme, et sans de grands investissements, une élimination satisfaisante du phosphore.

II.2.2.4. Utilisation du sulfate ferreux pour la déphosphatation par post-précipitation.

Ce type de traitement s'adresse aux effluents traités par une station d'épuration biologique tels qu'ils sont rejetés à la surverse du décanteur secondaire.

Le procédé consiste à ajouter, à l'eau traitée biologiquement, du sulfate ferreux, à réaliser les opérations de précipitation-coagulation-floculation, puis à effectuer, par décantation, la séparation de la phase solide suivant le schéma de principe ci-dessous :

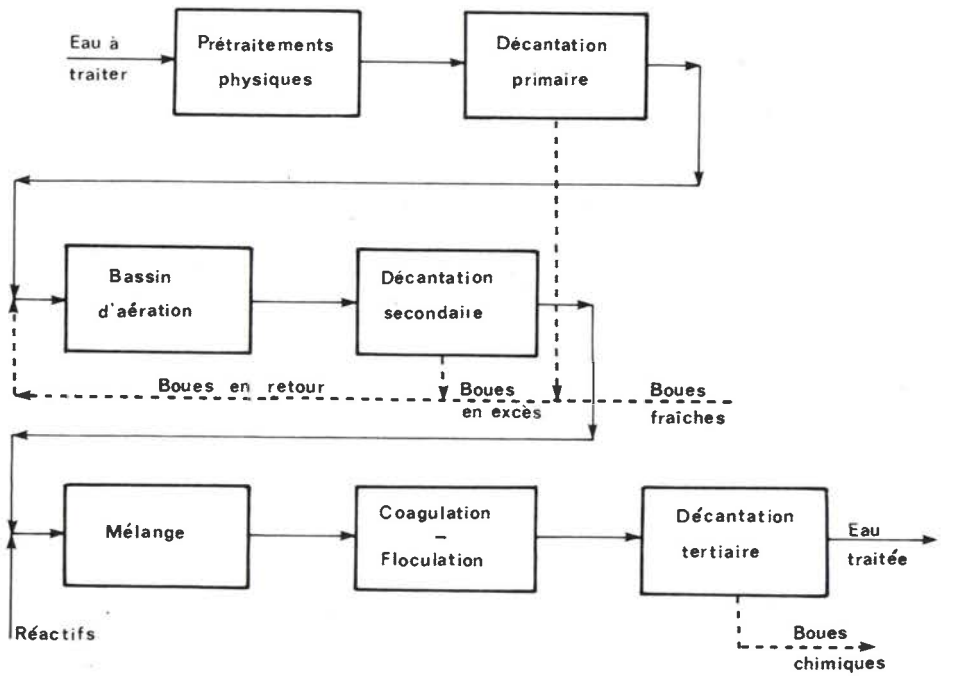


FIGURE I.6: SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE FILIERE D'EPURATION COMPORTANT UNE POST-PRECIPITATION.

D'une manière générale, on peut citer comme principaux avantages du procédé (51, 52, 54) :

- De tous les procédés, c'est celui dont le contrôle est le plus simple et le plus flexible ; il conduit à la meilleure qualité d'effluent, en particulier du point de vue sanitaire ;

- Il atteint de très hautes performances d'épuration en aboutissant facilement à des rejets contenant moins de 0,5 mg de phosphore par litre. Cela vient sans doute du fait que le traitement biologique a déjà accompli l'oxydation des poly- et organophosphates en orthophosphates. Il faut aussi ne pas oublier que le traitement biologique lui-même permet déjà un rendement d'élimination du phosphore de l'ordre de 20 à 40 % selon les cas (60), par suite de la métabolisation de cet élément.

  La DBO_5 résiduelle est en général inférieure à 10 mg/l.

- Il permet le rejet d'un effluent peu variable, car l'élimination du phosphore est indépendante de l'efficacité du traitement biologique, et la coagulation agglomère et permet de retenir toutes les fines particules qui échappent au traitement biologique précédent.

- Outre la déphosphatation, le procédé permet donc une plus forte charge soit du traitement primaire, soit du traitement biologique, d'où des stations plus compactes.

Comme inconvénients majeurs, le procédé présente (51, 54):

- Un investissement maximal parmi tous les procédés, par suite des ouvrages supplémentaires qui sont nécessaires ;

- Les boues tertiaires étant de nature essentiellement minérale, n'ont pas à être traitées par digestion anaérobie. Il faut donc modifier éventuellement la conception de tout le système de traitement de boues déjà existant ou à installer.

La post-précipitation est une technique très utilisée, notamment en Suède, où 80 à 85 % des installations l'utilisent, aux Etats-Unis et en Suisse. En France, nous n'en connaissons pas d'exemples.

Les réactifs les plus utilisés sont le sulfate d'alumine (en Suède et aux U.S.A.) et le chlorure ferrique (en Suisse), avec une éventuelle addition de chaux.

Le sulfate ferreux n'est jamais utilisé pour le moment, à cause de :

- l'efficacité plus réduite du fer divalent,
- la nécessité qui en résulte d'une oxydation parfois difficile,
- des conditions de pH jugées peu convenables pour un rejet postérieur sans neutralisation,
- une turbidité résiduelle de l'eau traitée parfois plus élevée qu'avec d'autres réactifs.

Enfin, tous les auteurs sont unanimes à considérer que des études approfondies d'utilisation de ce réactif sont nécessaires et souhaitables, en raison essentiellement de son faible prix de revient.

II.3. Conclusions.

De nombreux auteurs, comme nous venons de le voir, se sont préoccupés du problème de l'utilisation du sulfate ferreux en traitement des eaux usées urbaines, et notamment pour l'élimination du phosphore qu'elles contiennent.

Toutefois, malgré le volume des études et des publications existantes, les résultats ne sont pas directement exploitables, car ces études ont été réalisées dans des conditions non comparables et sur des eaux de caractéristiques différentes.

Ces caractéristiques ne sont d'ailleurs pas mises en évidence par la plupart des auteurs. Les lacunes sont les plus apparentes dans le domaine de la déphosphatation par post-précipitation au sulfate ferreux, technique qui ne semble pas avoir été explorée sérieusement si l'on en juge par la littérature technique disponible.

Il nous paraît donc nécessaire et essentiel d'effectuer une étude comparative de tous ces procédés, et ceci dans des conditions rigoureusement identiques et sur des eaux de composition chimique et de caractéristiques de pollution semblables.

C'est dans ce contexte que nous avons réalisé l'ensemble des travaux décrits dans la deuxième partie de ce document, où nous établissons une comparaison des performances pouvant être

atteintes avec chacun des procédés de traitement des eaux résiduaires utilisant le sulfate ferreux.

Dans le souci d'obtenir des résultats exploitables et extrapolables au cas des installations industrielles, nous avons systématiquement recouru à des essais à l'échelle pilote de laboratoire, pilote semi-industriel et industriel et même, dans un cas particulier, en vraie grandeur.

DEUXIEME PARTIE.

ETUDE EXPERIMENTALE.

CHAPITRE III.

UTILISATION du SULFATE FERREUX dans le TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE des EAUX RESIDUAIRES URBAINES.

III.1. OBJET de l'ETUDE - Programme des travaux.

Le succès de tout traitement physico-chimique est lié à la séparation quasi-totale des insolubles finement dispersés ou à l'état colloïdal dans les eaux usées domestiques.

Cette séparation ne peut être assurée de façon satisfaisante qu'après une bonne déstabilisation chimique ou floculation des effluents, obtenue par introduction de réactifs chimiques dans le milieu réactionnel, provoquant l'agglomération mutuelle des particules solides extra-fines.

Les travaux entrepris avaient pour objet l'évaluation comparative, par rapport aux coagulants traditionnellement utilisés (chlorure ferrique), des performances épuratoires pouvant être atteintes par la combinaison ternaire de réactifs : sulfate ferreux + chaux + polymère, en fonction :

- des caractéristiques physico-chimiques des effluents domestiques traités,

- et des conditions de fonctionnement du système (coagulation-floculation-décantation) mis en oeuvre (charge hydraulique superficielle de décantation - cinétique de la coagulation-floculation).

Les essais ont été menés sur les effluents domestiques de la Ville de METZ et de la Ville de NICE (*).

(*) Il s'agit d'une campagne d'essais effectués par l'I.R.H. (Institut de Recherches Hydrologiques de NANCY) dans le cadre d'une étude générale financée et dirigée par l'Agence Financière de Bassin RHONE-MEDITERRANEE-CORSE.

J'indiquerai dans ce mémoire uniquement les résultats de la campagne d'essais se rapportant au sulfate ferreux, et à laquelle j'ai eu l'occasion de participer, en remerciant l'Agence de Bassin de me permettre cette publication.

III.2. Essais d'orientation à l'échelle du laboratoire.

III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées domestiques soumises au traitement.

TABLEAU III-1.

	Eaux usées Ville de METZ	Eaux usées Ville de NICE
pH	7,67	7,4
T.H. (degrés français)	35	-
T.A.C. (" ")	26	-
DCO (mg O_2/1)	412	404
DBO_5 (mg ")	150	132
Matières en suspension totales MeST (mg/1)	210	216
Phosphore total (mg/1)	5,67	8,6
Orthophosphates PO_4^{3-} (mg/1)..	2,73	-

III.2.2. Recherche des conditions optimales de floculation - Evaluation des dosages à appliquer.

III.2.2.1. Réactifs mis en oeuvre :

Combinaison binaire :

Chlorure ferrique $FeCl_3$ + Polymère anionique

Combinaison ternaire :

Sulfate ferreux $FeSO_4$, 7 H_2O + Chaux + Polymère anionique.

III.2.2.2. Méthodologie des Essais - Conditions expérimentales :

Nous avons eu recours aux essais traditionnels type "Jar-test", consistant à utiliser un floculateur de laboratoire HYDROCURE à six postes dans les conditions suivantes :

- adjonction des réactifs coagulants et floculants à des dosages croissants dans le milieu réactionnel (effluents résiduaires contenus dans des bechers de 1 ou 2 litres),
- agitation rapide pendant 2 minutes à 120 tr/mn, afin d'assurer un bon mélange des réactifs,
- agitation lente pendant 10 minutes à 40 tr/mn, afin de favoriser la floculation,
- transvasement des eaux résiduaires floculées dans des cônes COIN.

On procédera à l'évaluation du degré de floculation et de l'efficacité du traitement par :

- l'observation visuelle de la floculation, c'est-à-dire de la taille des "flocs" formés,
- l'évaluation de la qualité de l'eau traitée (surnageant séparé après une décantation d'une demi-heure) sur la base de la réduction
  - de la pollution organique exprimée en DCO et DBO_5,
  - des insolubles (MeST),
  - du phosphore total,
- la détermination de la production de boue (bilan volumique et massique).

III.2.2.3. Résultats expérimentaux.

III.2.2.3.1. Essais réalisés sur les eaux usées domestiques de la Ville de METZ.

- Action de la combinaison binaire de réactifs : Chlorure ferrique + Polymère anionique.

Le tableau ci-dessous et le graphique (figure III.1) indiquent les performances épuratoires pouvant être obtenues par

l'adjonction de dosages croissants de chlorure ferrique. Le dosage du floculant (produit commercial Prosédim AS 21) a été maintenu dans tous les essais à 1 mg/l.

TABLEAU III.2.

Action du chlorure ferrique.

Dosage $FeCl_3$ (mg/l)..	50	75	100	125	150	200
Rapport Fe/P	1,62	2,44	3,25	4,06	4,87	6,50
Rendement (%) /DCO...	65,8	67,8	74,8	75	76,2	76,3
Rendement (%) /MeST..	81,5	88,3	90	92,2	93	95
Rendement (%) /P total	82,5	90	92,4	94	95	95,2

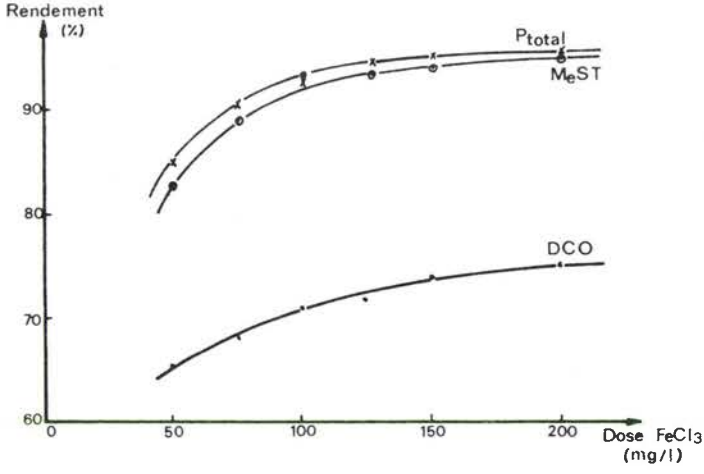
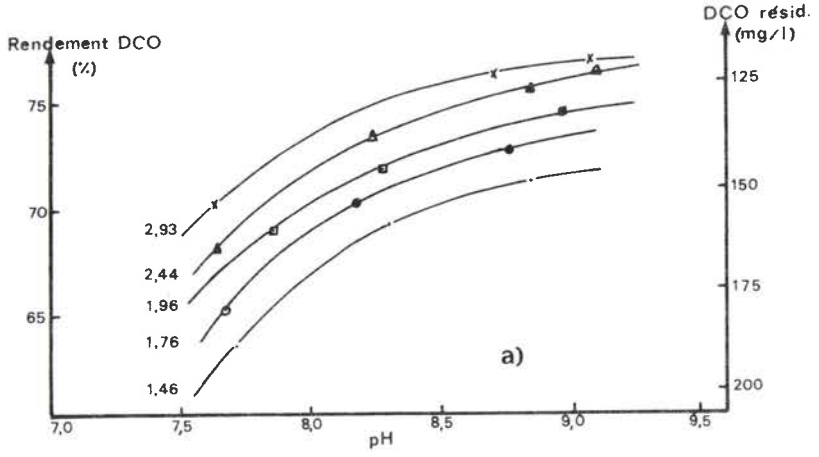


FIGURE III.1 : ACTION DU CHLORURE FERRIQUE.

- Action de la combinaison ternaire de réactifs : $FeSO_4$, 7 H_2O + Chaux + Polymère.

Les principaux résultats relatifs aux rendements épuratoires obtenus après adjonction, à des dosages croissants, de sulfate ferreux et de chaux sont consignés dans le tableau III.3 ci-dessous (page 76).

Les graphiques ci-après (figure III.2 a et b) indiquent les rendements d'élimination de la pollution organique (exprimée en DCO) et du phosphore total, en fonction du pH du milieu réactionnel, à différents rapports molaires Fe/P.



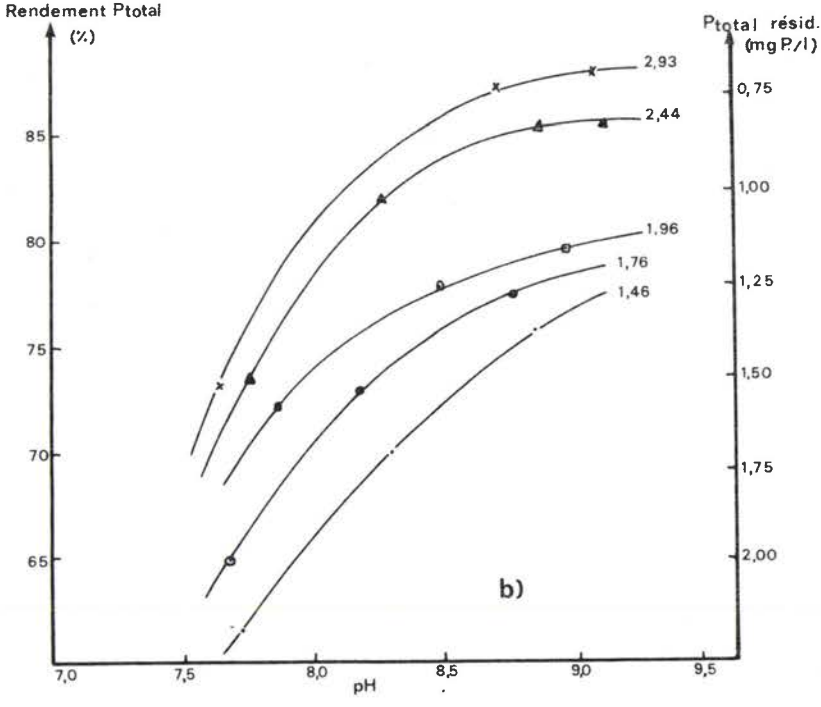


FIGURE III.2: RENDEMENT D'ELIMINATION DE LA POLLUTION ORGANIQUE ET DU PHOSPHORE TOTAL EN FONCTION DU pH ET DU RAPPORT MOLAIRE Fe/P.

TABLEAU III.3 - Action du système Sulfate ferreux + Chaux.

Dose de $FeSO_4$, 7 H_2O (mg/l)	75			90			100			125				150		
Rapport Fe/P	1,46			1,76			1,96			2,44				2,93		
Dose $Ca(OH_2)$ (mg/l)	25	50	75	25	50	75	50	75	100	50	75	100	125	50	100	150
pH	7,72	8,30	8,84	7,68	8,18	8,76	7,86	8,48	8,96	7,76	8,25	8,85	9,10	7,64	8,70	9,07
Rendement(%) /DCO ...	63,2	69,1	71,1	65,3	70,3	72,6	68,7	71,7	74,3	68,1	73,4	75,5	76,2	70,2	76,2	76,7
Rendement(%) /MeST...	78,0	82,9	91,9	76,4	79,3	92,5	72,1	77,7	79,4	73,4	81,8	85,3	85,2	73,1	87,1	87,7
Rendement(%) /P total..	61,6	70,0	75,8	64,8	73,1	77,2	77,4	89,3	90,9	79,0	88,1	91,9	93,5	81,9	91,6	94,2

Dosage en floculant anionique (Prosédim AS 21) = 1 mg/l lors de tous les essais.

III.2.2.3.2. Essais de laboratoire réalisés sur les eaux usées domestiques de la Ville de NICE.

- Action de la combinaison binaire de réactifs : Chlorure ferrique + Polymère anionique (Flocogyl AD 37).

Le tableau ci-dessous indique les rendements obtenus pour l'application de dosages croissants de chlorure ferrique.

TABLEAU III.4.

Action du chlorure ferrique.

Dosage en $FeCl_3$ (mg/l)	25	50	75	100	125	150
pH	7,25	6,7	6,4	6,2	6,1	5,9
Rendement(%) /DCO	61,8	69	78,6	80	82	83,4
Rendement(%) /MeST....	67	77	84,8	88,6	88,8	90,2

- Action de la combinaison ternaire de réactifs : $FeSO_4$, 7 H_2O + Chaux + Polymère (Flocogyl AD 37).

Les principaux résultats relatifs aux rendements épuratoires obtenus figurent dans le tableau III.5 ci-dessous.

TABLEAU III.5 - Action du système Sulfate ferreux + Chaux.

Dosages (mg/l) :										
en $FeSO_4$, 7 H_2O	100	150	200	100	150	200	50	100	150	200
en $Ca(OH)_2$	50	50	50	100	100	100	150	150	150	150
pH	8,7	8,3	8,1	9,2	9	8,8	9,6	9,3	9,2	9,15
Rendement (%) /DCO	44	51,5	59,4	65,3	73,7	75,2	60,3	78	80,6	82
Rendement (%) /MeST	53	59,2	66,6	65	80,8	85	53	79	85	90

III.2.2.4. Interprétation des résultats.

Les résultats des essais de laboratoire réalisés sur les effluents urbains des Villes de METZ et NICE montrent que l'on peut atteindre, par un traitement physico-chimique utilisant la combinaison de réactifs sulfate ferreux + chaux, des performances assez proches de celles obtenues après mise en oeuvre de coagulants classiques tels que le chlorure ferrique.

Sur ces eaux usées de grandes agglomérations présentant des caractéristiques physico-chimiques similaires, on peut tabler sur des rendements épuratoires

- de 70 à 75 % par rapport à la DCO,
- de 85 à 90 % par rapport aux matières en suspension (MeST),

l'élimination du phosphore étant assurée à plus de 90 %.

Ces performances ont été obtenues, sur les deux types d'effluents, pour l'application de dosages en réactifs de :

- 100 à 150 g/m^3 de $FeSO_4$, 7 H_2O
- 100 g/m^3 de $Ca(OH)_2$,
- 1 g/m^3 de floculant polymérique,

dans des conditions opératoires, en ce qui concerne le pH du milieu réactionnel, se situant entre 8,8 et 9,2.

III.2.3. Incidence sur les rendements d'épuration de la charge hydraulique superficielle appliquée en décantation.

La fonction d'un ouvrage de décantation est d'assurer la séparation satisfaisante des insolubles, le taux de clarification obtenu étant directement lié à la vitesse ascensionnelle de l'eau, qui devra être inférieure à la vitesse de chute des particules pour que celles-ci puissent être retenues par le décanteur.

Pour les eaux usées domestiques faiblement chargées en matières en suspension, le traitement de coagulation préalable engendre une sédimentation diffuse, qui se traduit par une coalescence des particules au cours de leur chute à l'origine d'une clarification graduelle des effluents.

III.2.3.1. Conditions expérimentales des essais de laboratoire.

La méthodologie d'étude utilisée pour connaître la vitesse ascensionnelle, ou charge hydraulique superficielle, à adopter pour procéder au calcul dimensionnel de l'ouvrage de décantation, est la suivante :

Pour connaître la qualité de l'eau décantée, si l'eau floculée est envoyée directement dans un décanteur à une vitesse ascensionnelle donnée, on peut assimiler le décanteur continu à un décanteur discontinu dans lequel, au bout d'un temps T, on soutirerait une certaine tranche d'eau à la partie supérieure.

Si la hauteur de cette tranche H (en mètre) est soutirée au bout de T (minutes) de repos, tout se passe comme si l'appareil était soumis à une vitesse ascensionnelle

$$v = \frac{H}{T} \times 60 \quad (m/h)$$

Dans nos essais de laboratoire, on procède ainsi, en remplissant une série de bechers (capacité 1 à 2 litres) avec l'eau résiduaire préalablement floculée avec les réactifs aux dosages préalablement définis par les essais "Jar-test".

Dans l'eau prélevée au bout de temps de repos T différents, on procédera à l'analyse des matières en suspension, de la DCO et du phosphore, ce qui permettra de fixer la vitesse ascensionnelle qui correspond aux performances épuratoires recherchées.

III.2.3.2. Résultats expérimentaux et interprétation.

Les résultats sont regroupés dans les deux tableaux ci-dessous.

- Eaux usées de l'agglomération messine.

. Conditionnement chimique appliqué (sur la base des résultats des essais "Jar-test") :

($FeSO_4$, 7 H_2O ..... 100 mg/l
) + $Ca(OH)_2$ ..... 100 "
(+ Polymère anionique (Prosédim AS 21) ..... 1 "

TABLEAU III.6.

Effet de la charge hydraulique superficielle sur les rendements d'épuration (Ville de METZ)

Charge hydraulique superficielle (en m/h)	Concentration résiduelle (mg/l)			Rendements d'élimination (%)		
	DCO	MeST	P total	DCO	MeST	P total
1	112	46	0,68	73	78,3	88
1,5	120	53	0,76	70,8	75	86,5
2	140	59	0,9	66	68	84

TABLEAU III.7.

Effet de la charge hydraulique superficielle sur les rendements d'épuration (Ville de NICE).

Charge hydraulique superficielle (en m/h)	Concentration résiduelle (en mg/l)		Rendement d'élimination (%)	
	DCO	MeST	DCO	MeST
1	101	39	75	82
1,5	116	43	71,5	80
2	138	54	66	70

L'analyse des résultats des tableaux ci-dessus met en relief la dégradation progressive des performances épuratoires en fonction de la charge hydraulique appliquée.

Pour les effluents résiduaires, aussi bien de la Ville de METZ que de NICE, les conditions optimales de fonctionnement du décanteur devraient se situer, a priori, autour de $1,5\ m^3/m^2.h$.

III.3. Essais de traitement sur le site en stations pilotes semi-industrielles.

III.3.1. Objet des essais - Programme d'intervention.

L'expérimentation semi-industrielle avait trois objectifs :

- vérifier les performances obtenues au stade du laboratoire, en vue d'une extrapolation sûre des résultats obtenus à l'échelle industrielle,
- dégager l'ensemble des paramètres de base nécessaires au calcul dimensionnel des ouvrages d'une installation industrielle,
- définir les conditions optimales d'exploitation compte tenu de la fluctuation de composition des eaux usées domestiques.

La campagne d'essais a été réalisée

- sur le site de la Station d'épuration du SIVOM de METZ, du 8 mai au 2 juin 1979,
- et sur celui de la Station de prétraitement de NICE-FERBER du 16 au 30 novembre 1978.

III.3.2. Traitement physico-chimique des eaux usées domestiques de la Ville de METZ.

III.3.2.1. Description du matériel d'essais utilisé.

- Système mis en oeuvre :

Coagulation - floculation en deux cuves accolées, suivie d'une séparation par décantation.

- Caractéristiques techniques principales :

Le pilote pouvant être alimenté à un débit maximal de 5 m^3/h comprend :

- une cuve de coagulation (capacité réglable entre 60 et 100 l) équipée d'un agitateur pour brassage rapide,

- une cuve de floculation (volume réglable entre 0,9 et 1,4 m^3) équipée d'un agitateur à palette permettant un brassage lent (vitesse réglable entre 10 et 40 tr/mn),

- un décanteur lamellaire à courants croisés, de 12 plaques dont la surface totale projetée est de 3 m^2, l'inclinaison des plaques étant de 50°,

- une fosse (capacité 60 litres) permettant de récupérer les boues décantées, équipée d'une vanne d'extraction.

III.3.2.2. Conduite des essais.

- L'installation pilote a été implantée sur le site de la Station d'épuration biologique du SIVOM de METZ, au niveau du prétraitement.

- L'alimentation du pilote a été réalisée avec une pompe MOINEAU à débit réglable, par de l'eau usée prélevée à l'amont du dégrillage, avant les retours en tête des boues activées recirculées.

- L'injection, par pompes doseuses, des réactifs coagulants : sulfate ferreux - chaux (solution à 10 %) est réalisée dans la canalisation d'amenée au pilote des effluents domestiques, tout de suite en amont de la pompe d'alimentation.

  On assure ainsi une bonne diffusion de ces réactifs, tout en permettant un décalage de l'ordre de 1 à 3 minutes, suivant le débit traité, entre leur introduction dans les eaux résiduaires et celle de l'adjuvant polymérique (solution de Prosédim AS 21 à 0,2 %), que l'on injecte par une pompe doseuse dans une cuve de mélange où l'on engendre la floculation par un brassage lent.

- Deux dispositifs de prélèvement permettent de réaliser un échantillonnage continu des eaux brutes et traitées. On collectera chaque jour, sur un laps de temps de 6 heures, 4 échantillons d'effluent brut et d'eau traitée, soumis à l'analyse.

- Les déterminations analytiques effectuées sur chaque échantillon sont :

  . pH,
  . Concentration en MeST,
  . " en DCO,
  . " en DBO_5,
  . " en phosphore total,
  . " en orthophosphates,
  . " en fer.

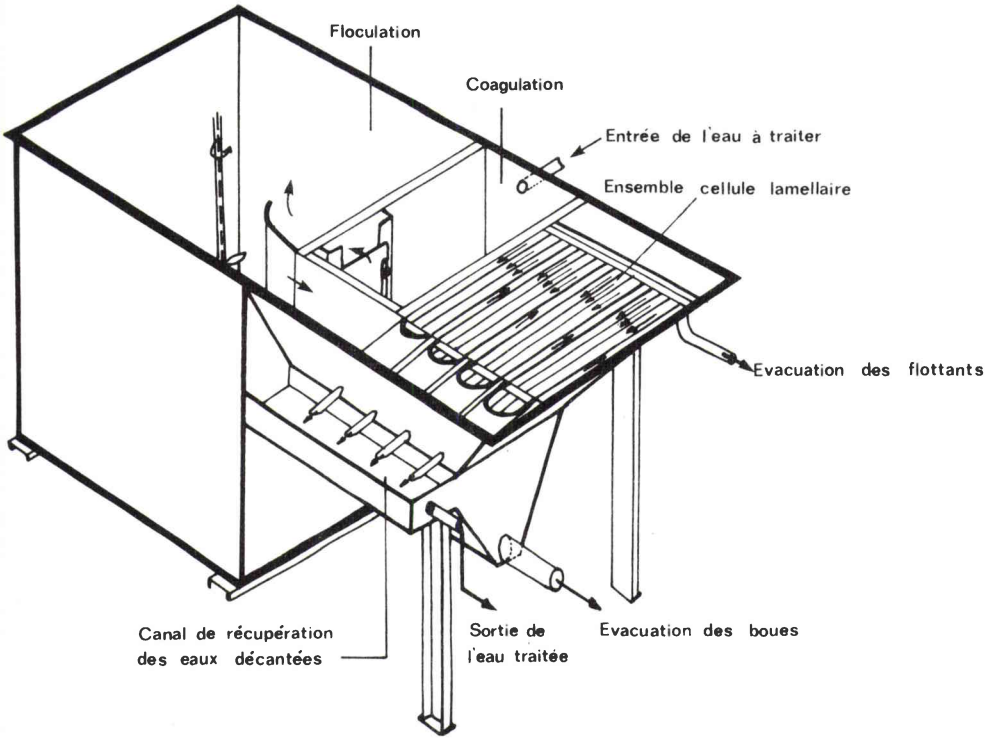
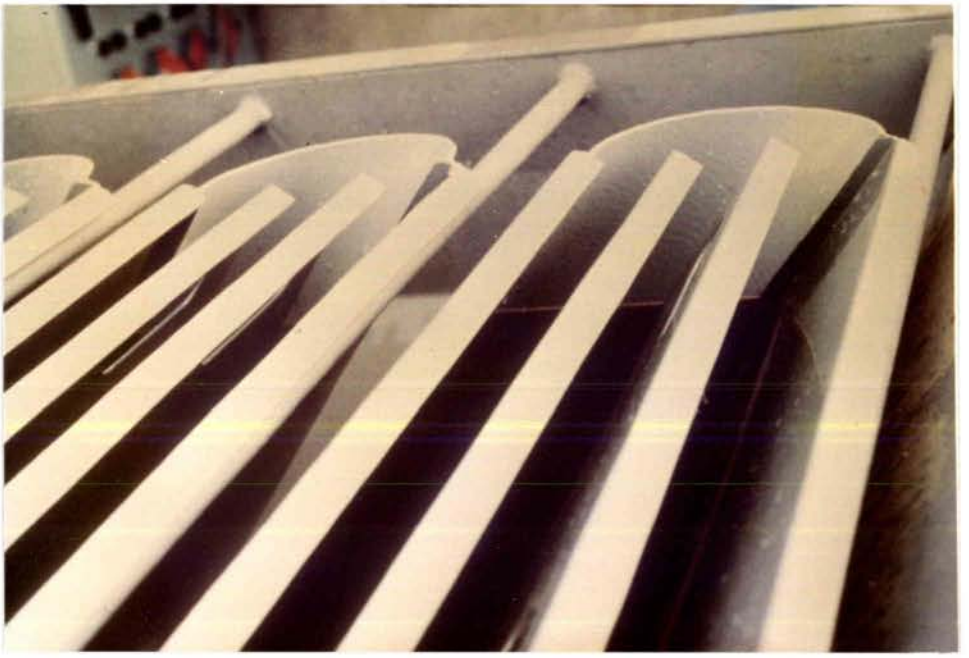


FIGURE II.3: SCHEMA HYDRAULIQUE DE L'INSTALLATION PILOTE SEMI-INDUSTRIELLE UTILISEE



- Sur les boues produites, il sera procédé au bilan volumique et massique et à la détermination de leurs caractéristiques physico-chimiques principales.

III.3.2.3. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées domestiques de l'agglomération messine.

Les essais ayant été réalisés sur une période prolongée, du 8 mai au 2 juin 1979, les caractéristiques des effluents ont varié dans de larges proportions.

Nous faisons figurer dans le tableau ci-dessous les caractéristiques moyennes journalières des effluents pendant la période d'essais considérée, ainsi que les fluctuations de composition journalière enregistrées.

TABLEAU III.8.

Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de la Ville de METZ.

Déterminations	Composition journalière moyenne	Fluctuations de composition
pH	7,6	7,2 à 7,8
DCO (mg O_2/l)	342	190 à 556
DBO_5 (mg O_2/l)	162	92 à 256
MeST (mg/l)	138	95 à 284
Orthophosphates (mg/l)	3,88	2,86 à 4,8
Phosphore total (mg/l)	7,06	4 à 11,6
Fer (mg/l)	0,6	0,3 à 2,1

III.3.2.4. Résultats expérimentaux et interprétation.

Nous ne présenterons ici qu'une synthèse de l'ensemble des résultats des essais.

III.3.2.4.1. Recherche des conditions optimales de floculation - Evaluation des dosages en réactifs à appliquer.

Le faisceau de courbes du graphique (figure III-4 ci-dessous traduit l'incidence sur les rendements d'élimination du phosphore, des matières en suspension et de la pollution organique (DCO, DBO_5), d'une adjonction croissante de réactifs coagulants : sulfate ferreux + chaux.

Les conditions de fonctionnement du pilote étaient les suivantes :

Charge hydraulique superficielle : 1 $m^3/m^2.h$
Durée de séjour des effluents en floculation : 29 mn
Dosage en adjuvant polymérique : 1 mg/l

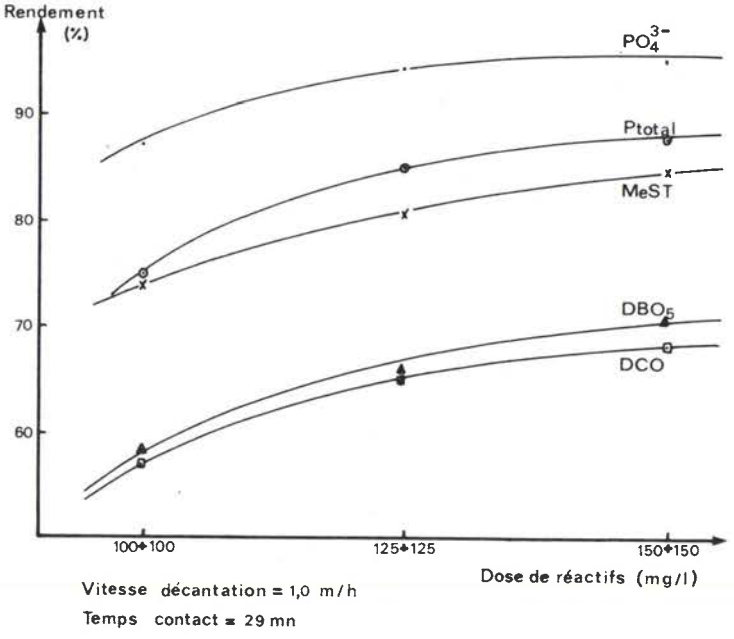


FIGURE III.4 : INFLUENCE DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX ET DE CHAUX SUR LES RENDEMENTS D'EPURATION.

Le conditionnement ternaire de réactifs, à appliquer à des dosages de :

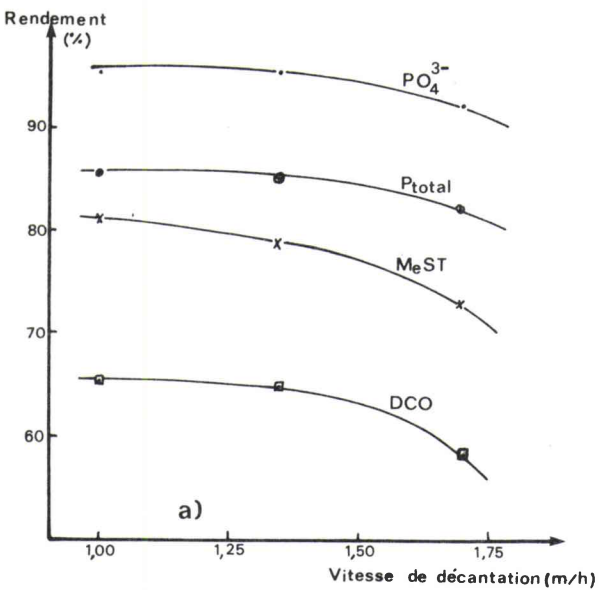
100 à 125 mg/l $FeSO_4$, 7 H_2O
100 à 125 mg/l $Ca(OH)_2$,
et 1 mg/l d'adjuvant polymérique,

permet d'obtenir des rendements d'élimination qui se situent :

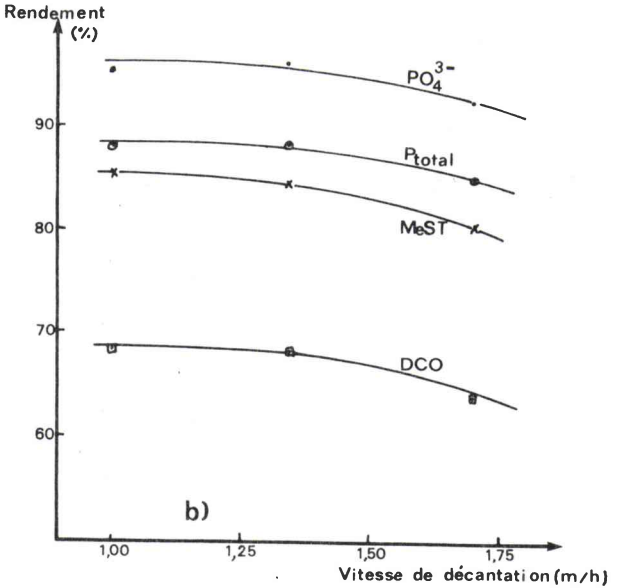
pour la DCO et la DBO_5 : entre 65 et 70 %
pour les MeST ..... : entre 80 et 85 %
pour le phosphore..... : entre 85 et 88 %

III.3.2.4.2. Incidence sur les performances épuratoires de la charge hydraulique superficielle appliquée au décanteur.

Les résultats obtenus pour deux conditionnements différents des effluents sont traduits par la série de courbes figurant sur les graphiques ci-après (figure III-5).



Dose de réactifs: $Fe\,SO_4.7H_2O$ - 125 mg/l
$Ca(OH)_2$ - 125 "
Polymère - 1 "



Dose de réactifs: $Fe\,SO_4.7H_2O$ - 150 mg/l
$Ca(OH)_2$ - 150 "
Polymère - 1 "

FIGURE III.5: INFLUENCE DE LA VITESSE DE DECANTATION SUR LES RENDEMENTS D'EPURATION.

Ces courbes permettent de déterminer une tendance générale, en l'occurrence une dégradation des rendements d'élimination de la pollution organique (DCO, DBO_5), des insolubles et du phosphore, pour des charges hydrauliques superficielles supérieures à 1,5 m/h.

III.3.2.4.3. Influence de la cinétique de floculation sur les performances épuratoires.

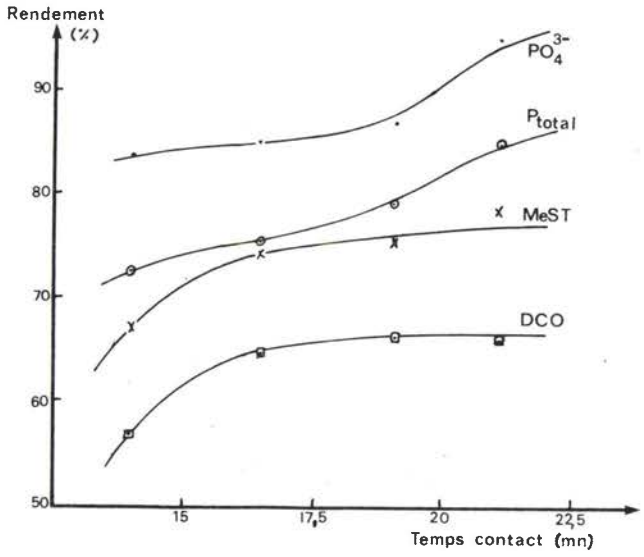
Les essais ont été réalisés en faisant varier la capacité de la cuve de floculation du pilote, de manière à obtenir des temps de passage des effluents compris entre 12 et 21 minutes, pour les conditions de fonctionnement ci-après :

. Charge hydraulique superficielle : 1,35 m/h

. Doses : de coagulants : $FeSO_4$, 7 H_2O : 125 mg/l
$Ca(OH)_2$ .... : 125 "

de polymère.. : 1 mg/l

De l'examen des résultats obtenus, traduits par la série de courbes du graphique ci-dessous (figure III-6), il ressort que les performances épuratoires optimales, pour la réduction de la pollution organique (DBO_5, DCO) et des insolubles, sont obtenues pour une durée de contact d'environ 15 minutes. L'élimination optimale du phosphore, - avec des rendements égaux ou supérieurs à 85 %, - implique obligatoirement un temps de contact égal ou supérieur à 20 minutes.



Vitesse de décantation - 1,35 m/h
Dosage en réactifs: $FeSO_4.7H_2O$ - 125 mg/l
$Ca(OH)_2$ - 125 "
Polymère - 1 "

FIGURE III.6: INFLUENCE SUR LES PERFOMANCES EPURATOIRES DE LA CINETIQUE DE LA FLOCULATION.

III.3.2.4.4. Bilan volumique et massique - Caractérisation physico-chimique des boues.

Les bilans des boues produites par le traitement physico-chimique et leur caractérisation ont été effectués sur les boues extraites de l'installation pilote fonctionnant dans les conditions suivantes :

- Doses de réactifs chimiques :

  . Coagulants : $FeSO_4$, 7 H_2O : 125 mg/l
  $Ca(OH)_2$ .... : 125 "

  . Polymère organique ..... : 1 mg/l

- Charge hydraulique superficielle : 1,35 $m^3/m^2.h$.
- Temps de contact des réactifs en floculation : 20 minutes.

Nous récapitulons ci-dessous les principaux résultats.

- Evaluation de la production de boues :

  . Concentration en MS des purges d'extraction du décanteur .... 26 g/l
  . Fraction organique des boues.... 41 %
  . Volume de boues extraites ..... $\sim$1 m^3
  . Production de boues :
  en poids : 280 g MS/m^3 d'eau traitée
  en volume : 10,8 l/m^3 " "

- Caractérisation de la phase solide de la boue :

Matières sèches	2,6 %
Matières minérales...	59 %
Matières organiques..	41 %
Azote	6,8 %
Phosphore	3,1 %
Carbone	24,5 %
Silice	5,2 %
Calcium	10,2 %
Fer	8,82 %

Concentration en éléments toxiques mg/kg		Limite fixée (mg/kg) par la norme U 44-041
Argent	96	-
Cadmium	9	15
Chrome	314	200
Cuivre	195	1500
Manganèse	465	500
Nickel	76	100
Zinc	1300	3000
Plomb	220	300

Il convient de noter que dans l'optique d'une valorisation agricole des boues, les concentrations en métaux lourds sont inférieures aux limites fixées par la norme AFNOR, sauf en ce qui concerne le chrome.

La concentration en métaux lourds des boues résiduaires ne peut cependant pas être imputée uniquement aux impuretés du sulfate ferreux, mais il faut aussi tenir compte de la teneur en métaux lourds des effluents traités par l'installation. C'est peut-être cette présence qui est le principal responsable de la teneur en métaux lourds des boues résiduaires.

*
* *

III.3.3. Traitement physico-chimique des eaux usées domestiques de la Ville de NICE.

L'expérimentation industrielle a été réalisée sur le site de la station de prétraitement de NICE-FERBER, dans le cadre d'une étude générale exécutée par l'Institut de Recherches Hydrologiques (I.R.H.) pour le compte de l'Agence de Bassin RHONE-MEDITERRANEE-CORSE.

Pour avoir connaissance de l'ensemble des résultats obtenus et de leur exploitation, il conviendra de se référer au Rapport de synthèse qui sera publié par l'Agence de Bassin.

J'indiquerai ci-après uniquement les résultats relatifs à la campagne d'essais se rapportant à l'emploi du sulfate ferreux, à laquelle j'ai eu l'occasion de participer.

III.3.3.1. Description du matériel d'essais installé.

Nous fournissons ci-dessous les principales caractéristiques d'un des matériels d'essais (celui de JEUMONT-SCHNEIDER), car c'est celui sur lequel le suivi a été fait dans le cadre de la présente Thèse.

Le système mis en oeuvre comportait les ouvrages suivants :

- Coagulateur :

Une cuve de 0,6 m^3 attenante au décanteur équipé d'un départ des eaux coagulées vers le floculateur par déversoir et tuyauterie, d'une vidange et d'un agitateur rapide (facultatif).

- Floculateur :

Une cuve cylindrique de 6 m^3 (Ø 1,9 m, hauteur 2 m, avec une arrivée à la base de l'effluent préalablement coagulé, une vidange et un départ à la partie supérieure des eaux floculées par un canal de liaison floculateur ⟶ décanteur de section circulaire de 0,2 m^2 utile.

Ce floculateur est équipé d'un brasseur lent à vitesse variable de 1 à 20 tr/mn et d'une herse de brassage.

- Echantillonnage et analyse :

Les prélèvements sont assurés en continu en vue de la collecte, sur les effluents bruts et traités, de 4 échantillons portant sur un laps de temps de 6 heures, à partir desquels on constitue deux échantillons moyens journaliers sur l'eau brute et l'eau traitée, soumis à l'analyse.

Les déterminations analytiques portent sur les critères suivants :

. pH
. DCO
. DBO_5
. MeST

III.3.3.3. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de la Ville de NICE.

Nous faisons figurer dans le tableau ci-dessous les caractéristiques moyennes journalières des eaux usées pendant la campagne d'essais du 16 au 30 novembre 1978, se rapportant à l'utilisation du sulfate ferreux.

Nous indiquons par ailleurs les fluctuations de composition enregistrées en cours de journée.

TABLEAU III.9.

Composition chimique moyenne des eaux usées de la Ville de NICE.

	Composition journalière moyenne	Fluctuations de composition
pH	7,3	7,05 - 7,6
DCO (mg O_2/l)	268	98 - 426
DBO_5 (mg O_2/l) ...	106	25 - 160
MeST (mg/l)	136	58 - 232
Phosphore total (mg/l)...	6,5	5 - 10
Fer (mg/l)	0,68	0,26 - 1,4

E. N. METZ

III.3.3.4. Résultats expérimentaux - Interprétation.

III.3.3.4.1. Recherche des conditions optimales de floculation - Optimisation des dosages en réactifs.

Les courbes des graphiques (figures III-7, a et b) traduisent l'incidence, sur les rendements d'élimination des matières en suspension et de la DCO, d'une application, à des doses croissantes, de sulfate ferreux, pour des conditions de fonctionnement du pilote, en ce qui concerne la charge hydraulique superficielle, de 1,25 et 1,5 $m^3/m^2.h$.

Nous indiquons, dans le tableau III.10 ci-après, les performances épuratoires optimales sur lesquelles on peut tabler, pour des conditions opératoires définies préalablement.

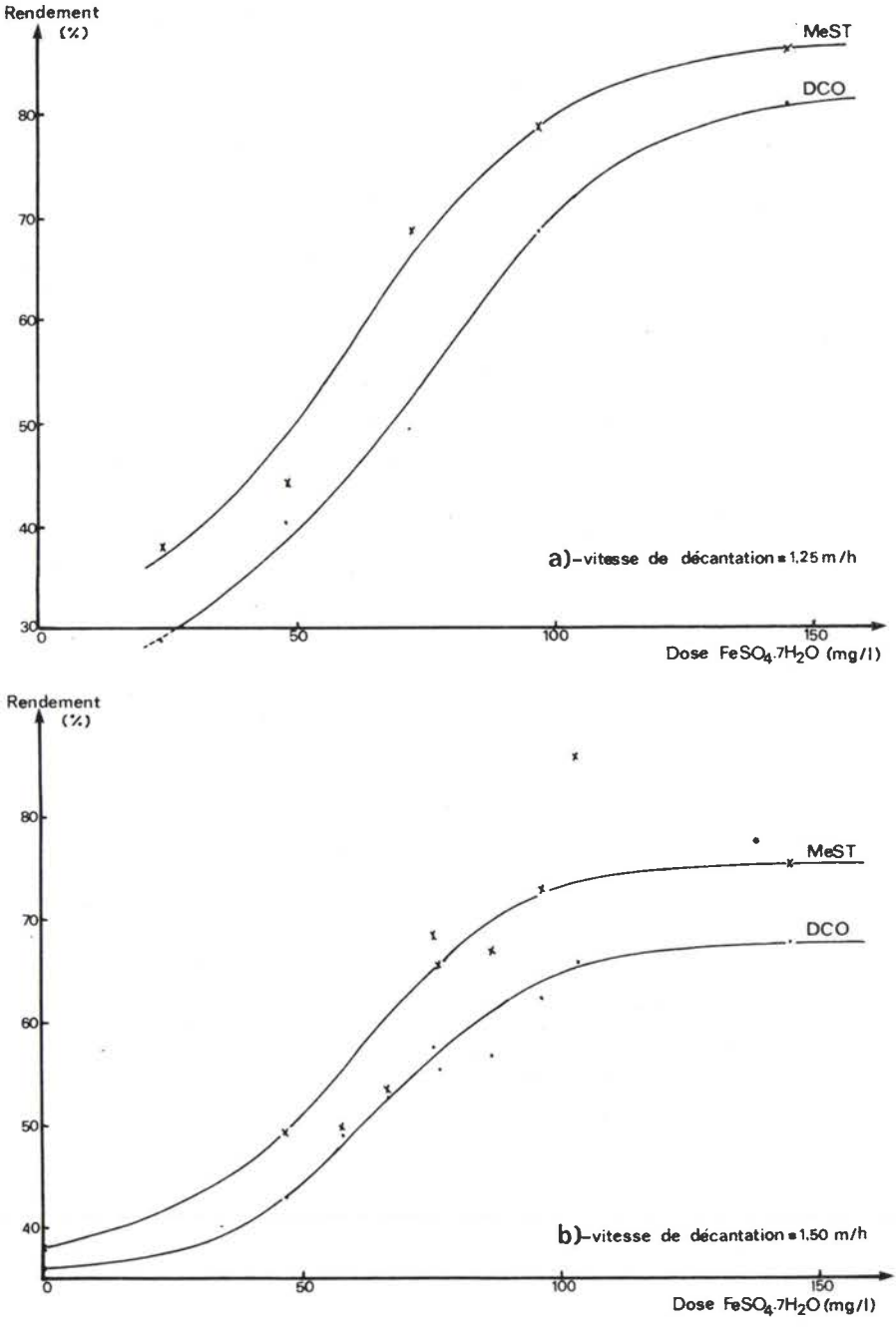


FIGURE III.7: EFFET DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX SUR LES RENDEMENTS D'EPURATION. DOSE DE CHAUX - 100 mg/l.

TABLEAU III.10.

Incidence de la vitesse de décantation sur les rendements d'épuration.

Dosage en réactifs (mg/l)		Charge hydraulique	Rendement d'élimination (%)	
$Ca(OH)_2$	$FeSO_4$, 7 H_2O	($m^3/m^2.h$)	/DCO	/MeST
100	125	1,25	75 - 78	85
100	125	1,5	65 - 68	75

Elimination du phosphore.

Des mesures analytiques ponctuelles effectuées sur les effluents bruts et traités ont montré que le traitement physico-chimique permettait une réduction de l'ordre de 90 % du phosphore présent dans les eaux usées domestiques.

III.3.3.4.2. Incidence sur les performances épuratoires de la charge hydraulique superficielle appliquée en décantation.

Les résultats obtenus, pour le conditionnement chimique des effluents défini préalablement, sont traduits par les courbes du graphique ci-après (figure III-8).

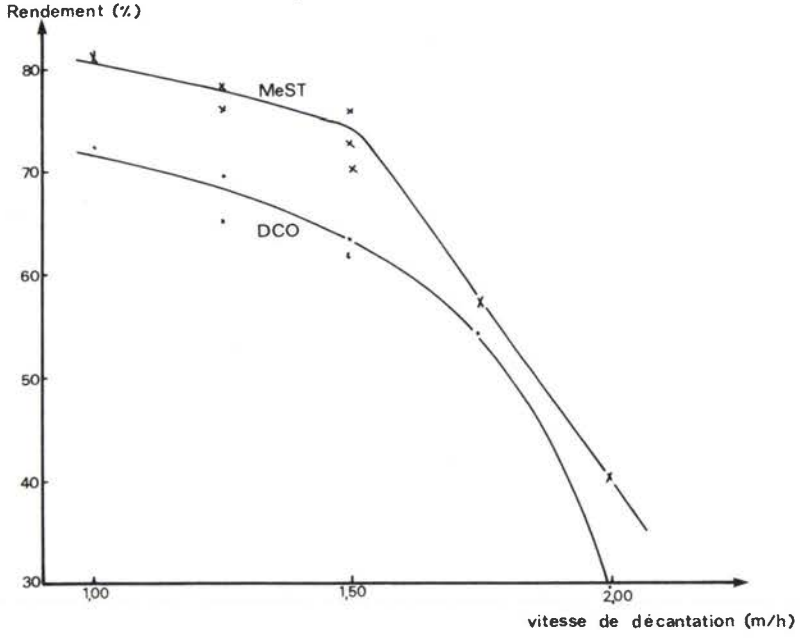
L'allure générale des courbes indique une dégradation progressive des performances épuratoires, qui reste relativement faible de 1 à 1,5 m/h, puis s'accentue brutalement au-delà de cette valeur, pour l'installation pilote utilisée.

Production de boues issues du traitement physico-chimique.

Pour la période d'essais considérée (16 au 30.11.78), le bilan volumique et massique s'établit ainsi :

- Concentration moyenne en MS des purges d'extraction du décanteur ..... 20 à 30 g/l
- Production de boues :
  - . en poids ..... 288 g MS/m^3 d'eau traitée
  - . en volume ..... 12 l/m^3 d'eau traitée

Un épaississement gravitaire des boues permettra, en l'espace de 24 heures, d'obtenir des concentrations des boues au soutirage qui varieront entre 4 et 5 % de matières sèches.



Dose de réactifs: $FeSO_4 7H_2O$ - 125 mg/l
$Ca(OH)_2$ - 100 "
Polymère - 1 "

FIGURE III.8: INCIDENCE SUR LES PERFOMANCES EPURATOIRES DE LA CHARGE HYDRAULIQUE SUPERFICIELLE APPLIQUEE EN DECANTATION.

III.4. CONCLUSION GENERALE.

A l'analyse des résultats expérimentaux obtenus au cours des campagnes d'essais réalisées sur les eaux usées domestiques d'agglomérations importantes (METZ, NICE), on peut émettre les conclusions suivantes :

III.4.1. Le traitement physico-chimique des effluents urbains, par l'intermédiaire d'une combinaison ternaire de réactifs : sulfate ferreux + chaux + polymère, permet d'assurer une dépollution satisfaisante, très proche de celle pouvant être obtenue en utilisant des coagulants traditionnels (chlorure ferrique ou sulfate d'alumine) associés à un produit polymérique.

Les performances épuratoires moyennes pouvant être atteintes en fonction de la charge hydraulique superficielle appliquée au système de décantation, sont résumées dans le tableau ci-après.

TABLEAU III.11.

Rendements d'épuration pouvant être atteints en fonction de la charge hydraulique appliquée.

Dosage en réactifs	Charge hydraulique ($m^3/m^2.h$)	Rendements d'élimination (%)		
		/DCO	/MeS	/P total
$FeSO_4$, 7 H_2O (100 à 125 g/m^3)	1	68 - 75	85	85 - 90
+ $Ca(OH)_2$ (100 à 125 g/m^3)	1,5	65 - 70	75 - 85	80 - 90
+ Floculant (1 g/m^3)	2	$\leqslant$ 60	$\leqslant$ 70	$\leqslant$ 80

Il existe une assez bonne concordance entre les résultats des essais de laboratoire et ceux obtenus à l'échelle d'un pilote semi-industriel, mais d'une façon générale, les performances obtenues au laboratoire s'avèrent souvent optimistes ; on peut tabler sur un écart d'au moins 5 %.

L'étude de laboratoire doit être considérée comme une étape préliminaire, très utile pour définir les orientations et alléger le programme expérimental devant être mené à plus grande échelle.

Une expérimentation semi-industrielle nous paraît absolument indispensable pour permettre une extrapolation sûre des résultats au niveau des performances et la définition des paramètres opérationnels et dimensionnels d'une installation industrielle.

Sur le plan purement économique, l'intérêt d'un traitement physico-chimique des eaux usées domestiques au sulfate ferreux est traduit par le bilan comparatif - à performances épuratoires égales - des frais de réactifs que nous résumons dans le tableau ci-dessous, pour la filière eau.

TABLEAU III.12.

Coûts en réactifs pour deux systèmes de conditionnement chimique.

Combinaisons de réactifs	Eaux usées de la Ville de METZ		Eaux usées de la Ville de NICE	
	Dosage (mg/l)	Coût (F/m^3)	Dosage (mg/l)	Coût (F/m^3)
$FeCl_3$ + Polymère	75 + 1	0,09	70 à 75 + 1	0,085 à 0,09
$FeSO_4$, 7 H_2O + $Ca(OH)_2$ + Polymère	100-125 100-125 1	0,06 à 0,065	125 100 1	0,062

Bases de calcul : $FeCl_3$ ..... 1000 F/tonne
$Ca(OH)_2$.... 350 "
$FeSO_4$ ..... 100 "
Floculant.. 15 F/kg

Si on tient compte de la filière boues, la différence de prix sera encore plus accentuée, dans la généralité des cas.

III.4.2. **L'obtention des performances indiquées ci-dessus présuppose un fonctionnement de l'installation d'épuration dans les conditions suivantes :**

- **La déstabilisation chimique des effluents devra être assurée à un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 9,2 ;**

- Sur le plan de la cinétique des réactions de coagulation-floculation, une durée de contact des réactifs avec les effluents à traiter d'environ 15 minutes est indispensable.

L'injection des réactifs coagulants devra être réalisée dans un mélangeur rapide ou dans la conduite d'amenée des effluents à traiter, de façon à permettre une bonne diffusion par brassage des réactifs dans le flux liquide.

Il est indispensable d'avoir un décalage de 1 à 3 minutes entre leur introduction dans les eaux résiduaires et celle du produit polymérique, que l'on injecte dans une cuve de mélange où l'on engendre la floculation par un brassage lent.

Une séparation satisfaisante des phases solide-liquide, en vue de l'obtention d'une bonne clarification des effluents, implique en décantation l'application d'une charge hydraulique superficielle n'excédant pas 1,5 $m^3/m^2.h$. (valeur sécuritive), ce qui permet de prévoir un fonctionnement à une charge hydraulique réelle de l'ordre de 15 à 20 m/h avec des décanteurs à lames minces assurant une bonne répartition des flux. Ceci est appréciable par rapport aux décanteurs statiques.

III.4.3. Les bilans volumique et massique réalisés sur les boues issues de l'épuration physico-chimique des eaux usées des Villes de METZ et NICE nous permettent de tabler sur une production de boues de 280 à 300 g de matières sèches par m^3 d'eau traitée, ce qui correspond, en volume, en décantation lamellaire, à environ 12 l/m^3 d'eau traitée.

En réalisant un épaississement gravitaire, on pourra atteindre des concentrations, pour les purges d'extraction, qui se situeront entre 4 et 5 % de matières sèches.

Les boues ont une composition à prédominance de matières minérales (60 % des MS). Elles renferment cependant, dans l'optique d'une valorisation agricole, de l'azote et du phosphore à des teneurs intéressantes. Les concentrations en métaux lourds à caractère toxique sont inférieures aux limites fixées par les normes, sauf en ce qui concerne le chrome (trivalent).

*
* *

= CHAPITRE IV =

RECHERCHES SUR LA DEPHOSPHATATION PAR PRECIPITATION SIMULTANEE

Des essais ont été entrepris, à l'échelle du pilote de laboratoire, sur des eaux résiduaires provenant de l'un des émissaires de l'agglomération nancéienne et sur des eaux usées de l'industrie laitière.

Finalement, nous avons eu l'occasion de vérifier les rendements épuratoires sur une station d'épuration traitant un mélange de rejets urbains et industriels.

IV.1. Méthodologie des essais à l'échelle du laboratoire.

IV.1.1. Conduite des essais - Description du matériel.

Nos recherches ont été effectuées avec des installations pilotes fonctionnant à des charges massiques et des concentrations en fer bien déterminées. Comme témoin d'essais, nous avons pris une installation pilote avec les mêmes caractéristiques, fonctionnant suivant le procédé classique d'épuration biologique par boues activées (figure IV.1).

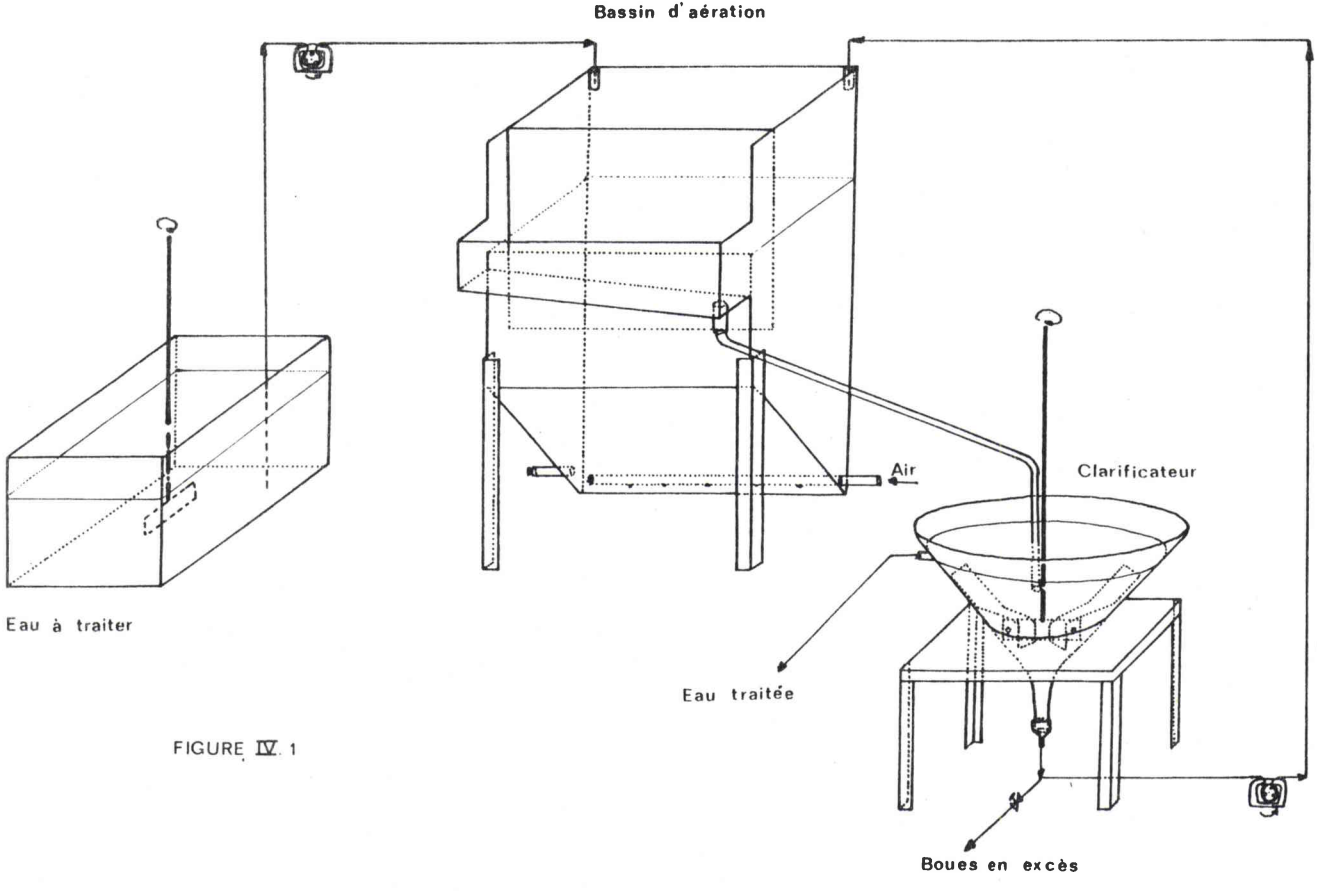
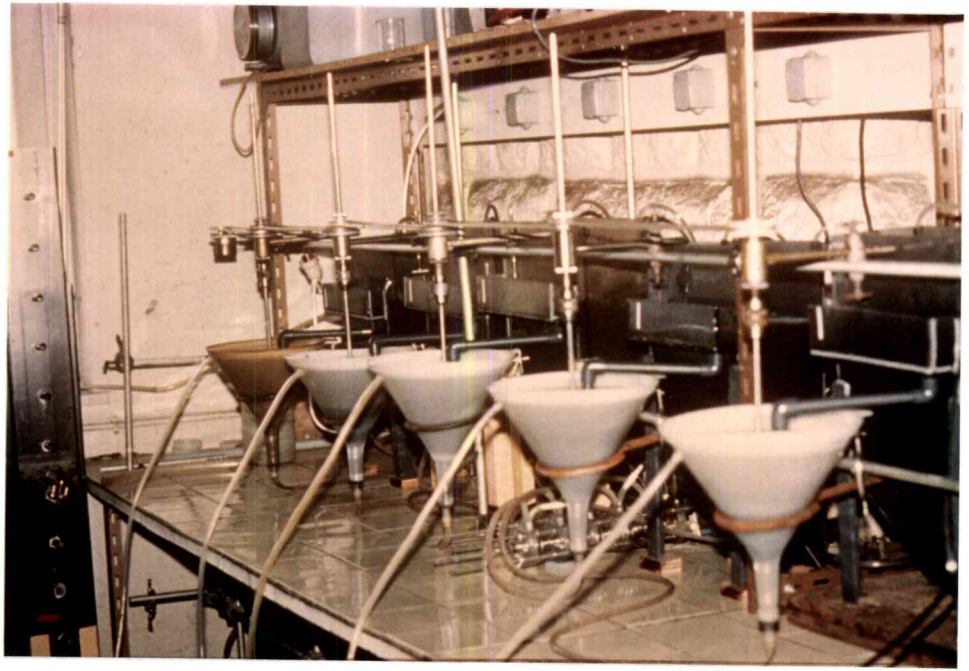
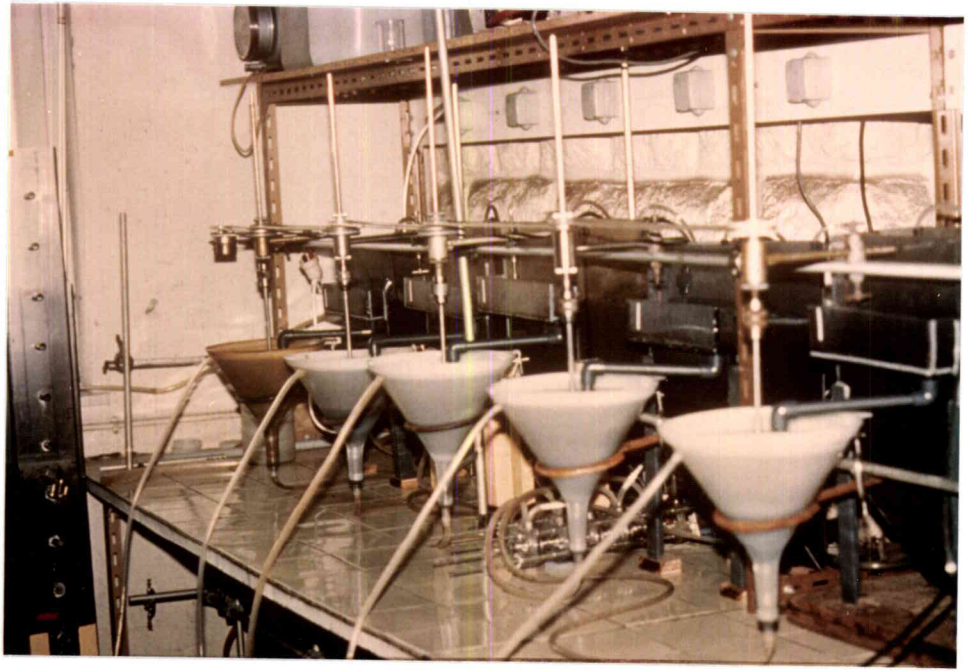

Bassin d'aération
Air
Clarificateur
Eau à traiter
Eau traitée
Boues en retour
Boues en excès

FIGURE IV. 1





Chacune des installations comportait :

- un bassin d'aération par grosses bulles, de volume égal à 10 litres ou 20 litres selon les essais,

- un décanteur statique, à fond conique, de volume utile réglable, de façon à permettre un temps de séjour dans le décanteur de l'ordre de 2 à 3 heures,

- une pompe péristaltique à débit réglable, permettant d'obtenir la charge massique désirée pour le traitement biologique,

- une pompe péristaltique pour le recyclage des boues activées à un débit double de celui de l'alimentation,

- une pompe péristaltique d'alimentation en sulfate de fer au débit désiré,

- une pompe d'extraction des boues activées en excès, à fonctionnement discontinu, permettant de maintenir, dans le bassin d'aération, une concentration en boue la plus proche possible de 3 g de matières volatiles par litre.

Ces installations étaient alimentées par de l'eau d'égout (urbaine ou industrielle selon le cas), non décantée mais prétraitée physiquement.

La qualité de l'eau à l'entrée était constante pendant deux ou trois jours, par stockage de l'eau d'égout dans une cuve réfrigérée à 4° C munie d'une agitation interne.

Le sulfate ferreux était introduit sous forme de solution à 1 g/l, maintenue à pH = 2,5 pour éviter toute oxydation du fer.

IV.1.2. Suivi des essais.

Au cours de chaque période de deux ou trois jours, et à l'exception des périodes d'acclimatation des installations, nous avons effectué les déterminations suivantes :

- analyse de l'eau brute entrant dans le pilote, avec mesure de pH, MeST, DCO, DBO_5, fer et phosphore totaux, ions orthophosphates en solution et bilan complet de l'azote,

- analyse de l'eau sortante, avec les mêmes déterminations que ci-dessus. Tous les échantillons analysés étaient des échantillons ponctuels,

- calcul du rendement d'élimination de la DCO, de la DBO_5, du phosphore total et de l'azote total,

- caractérisation des boues activées des bassins d'aération, par mesure de la teneur en MeST, matières volatiles, du volume après décantation d'une demi-heure, et de l'indice de Mohlman,

- calcul de la production de boues en excès.

IV.2. Essais en pilote de laboratoire sur des eaux usées urbaines.

IV.2.1. Programme des essais.

Pour cette partie des recherches, nous avons installé deux pilotes : l'un fonctionnant comme témoin, sans injection de fer ferreux, et l'autre fonctionnant en parallèle avec le premier et à la même charge massique, mais avec une injection de fer à un taux de 10 mg Fe/l, soit 50 mg $FeSO_4$, 7 H_2O/litre.

Le volume des bassins d'aération était, dans ce cas, de 10 litres.

Nous distinguerons trois phases successives selon les charges massiques impliquées :

- première phase : charge massique de 0,10 kg DBO_5/kg MV . jour, correspondant à un traitement biologique fonctionnant à faible charge,

- deuxième phase : passage à une moyenne charge massique de 0,20 kg DBO_5/kg MV . jour,

- troisième phase : fonctionnement à 0,50 kg DBO_5/kg MV . jour.

Le point d'injection du sulfate ferreux a été maintenu constant, à savoir, à l'entrée du bassin d'aération.

IV.2.2. Résultats obtenus.

IV.2.2.1. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur les rendements d'épuration.

Les valeurs moyennes des résultats obtenus au cours des différentes phases des essais sont reportées dans les tableau et figures ci-dessous :

TABLEAU V.1 - Teneurs moyennes d'entrée et sortie des pilotes, estimées par les mesures de DCO, DBO_5, P et N totaux.

Charge massique	DCO (mg O_2/l)			DBO_5 (mg O_2/l)			P total (mg P/l)			N total (mg N		
	Entrée	Sortie		Entrée	Sortie		Entrée	Sortie		Entrée	Sortie	
		Sans sulfate ferreux	Avec sulfate ferreux		Sans sulfate ferreux	Avec sulfate ferreux		Sans sulfate ferreux	Avec sulfate ferreux		Sans sulfate ferreux	A sul fer
0,10	477	75	63	174	14	9	11,85	8,87	2,21	30,39	24,76	22
0,20	557	77	68	202	18	14	11,26	6,30	2,06	42,10	30,43	25
0,50	448	121	114	154	21	20	8,79	6,71	2,62	31,22	24,96	17

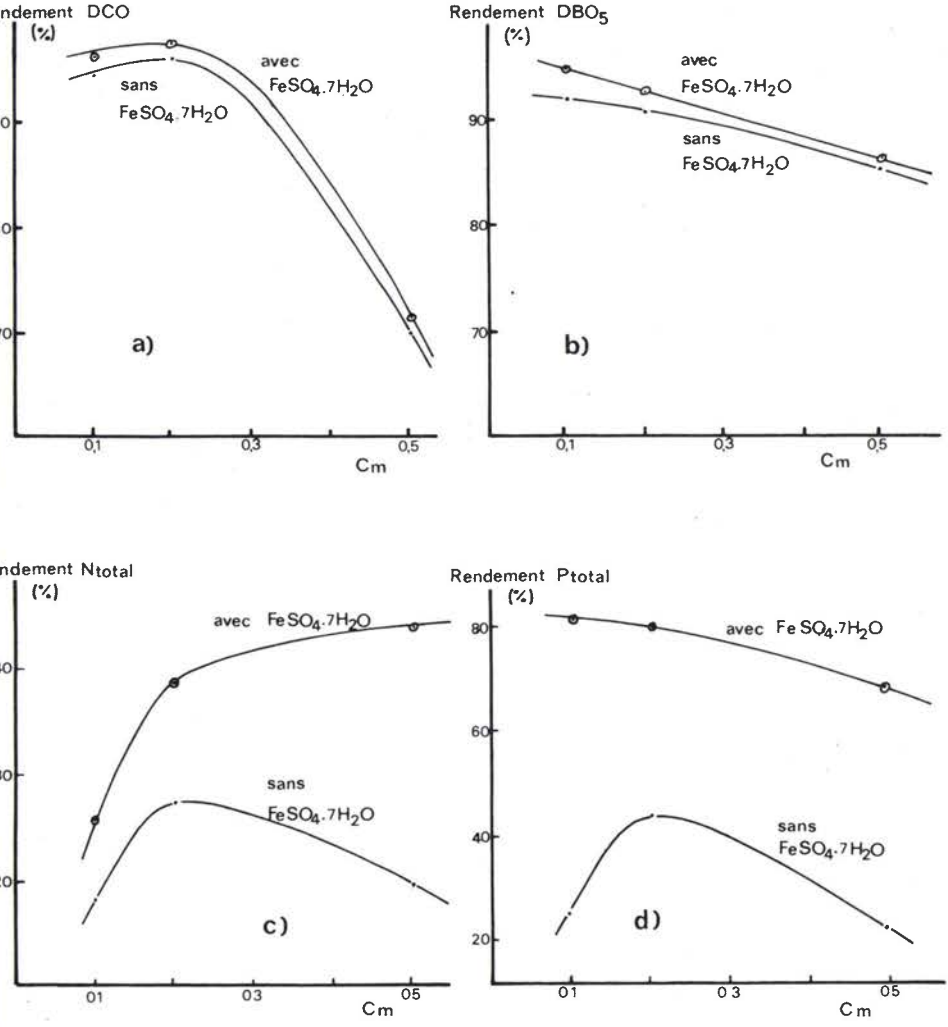
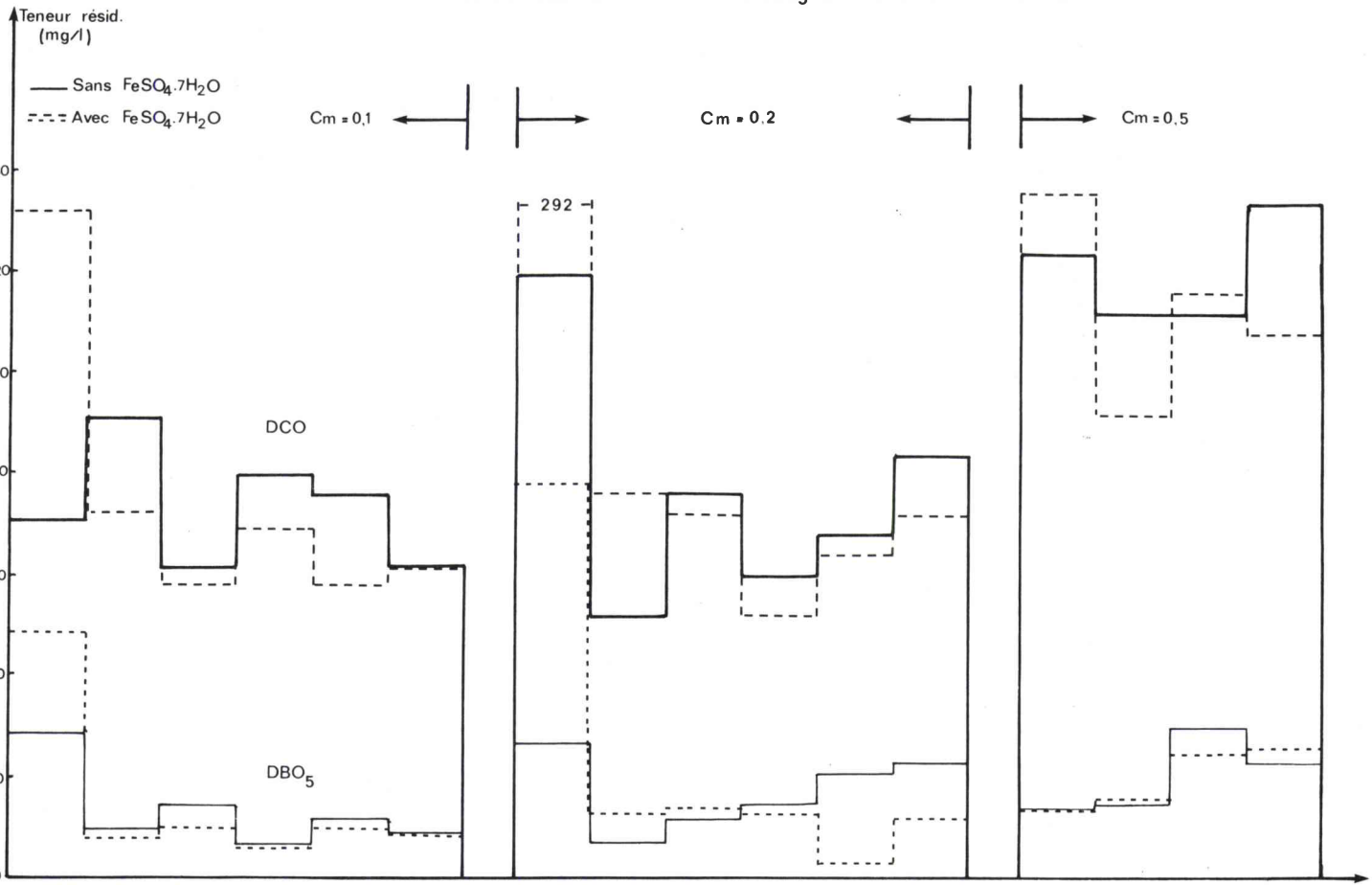
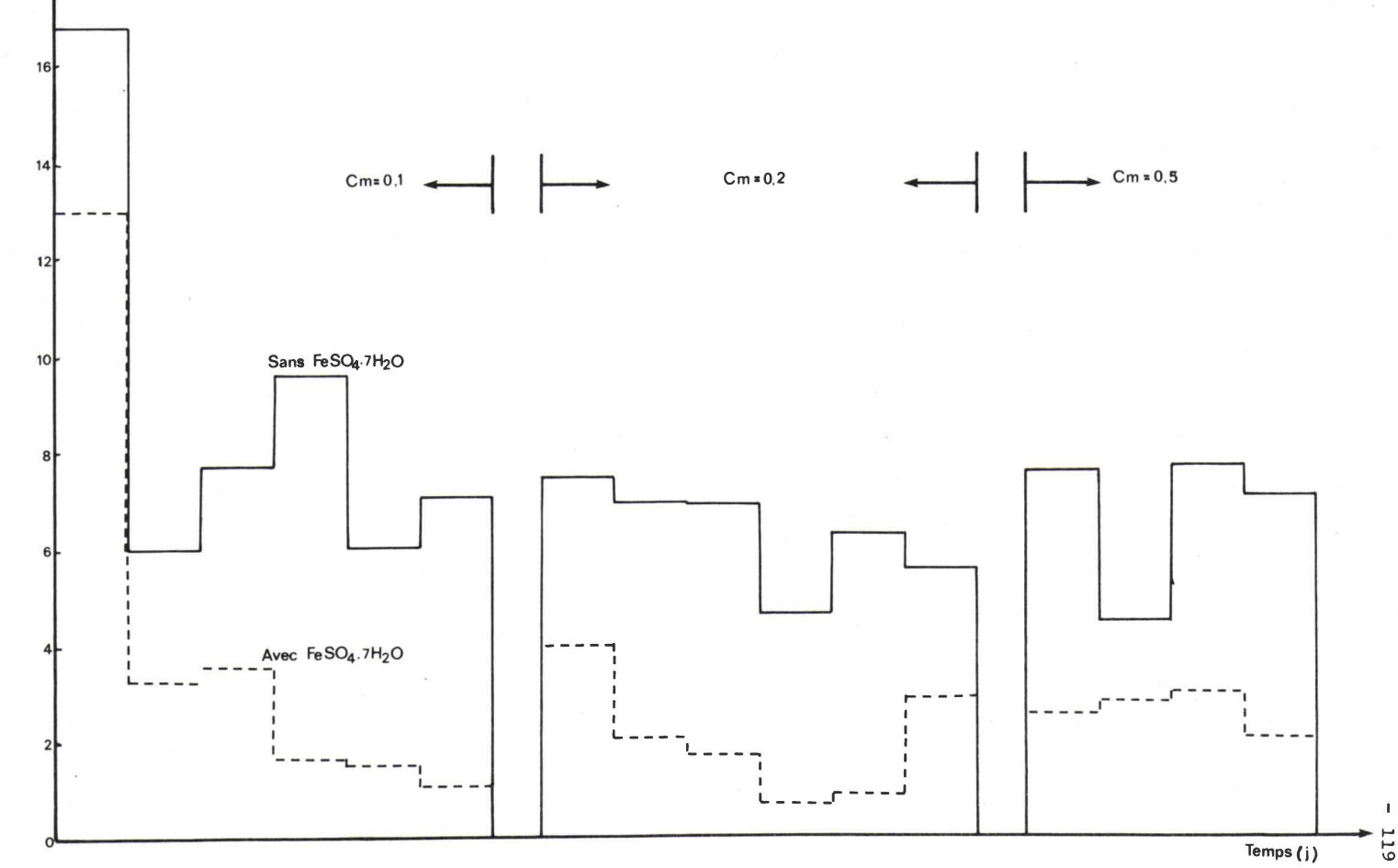


FIGURE III. 2 : EFFET DE LA CHARGE MASSIQUE SUR LES RENDEMENTS D'ELIMINATION

a -- DE LA DCO
b -- DE LA DBO_5
c -- DE L'AZOTE TOTAL
d -- DU PHOSPHORE TOTAL

FIGURE IV. 3 : TENEURS RESIDUAIRES EN DCO ET EN DBO_5 EN FONCTION DU TEMPS.




16
14
12
10
8
6
4
2
0
Cm = 0,1
Cm = 0,2
Cm = 0,5
Sans $FeSO_4.7H_2O$
Avec $FeSO_4.7H_2O$
Temps (j)

L'ensemble de nos résultats nous permet de conclure sur les points suivants :

- Dans la gamme de charges massiques explorée, l'addition de sulfate ferreux ne modifie pas sensiblement les rendements d'élimination de la DBO_5 et de la DCO qui, conformément à la théorie, décroissent lorsque la charge massique augmente.

- L'addition de sulfate ferreux exerce un effet favorable significatif sur l'élimination de l'azote total, et surtout dans le domaine des fortes charges massiques. Cet effet est difficile à expliquer, compte tenu de la multiplicité des paramètres qui peuvent intervenir (entraînement de l'azote sous forme de biomasse en excès, dénitrification). En général, les concentrations en nitrites et nitrates sont plus élevées dans le cas de l'épuration biologique avec addition de sulfate ferreux, ce qui signifierait que l'addition de ce réactif favorise la nitrification.

- L'effet le plus important constaté porte sur les rendements de déphosphatation, nettement plus élevés dans le cas de l'utilisation de sulfate ferreux en précipitation simultanée. On peut ainsi atteindre des rendements de déphosphatation de l'ordre de 80 % à faible et moyenne charge, et 70 % à haute charge. Compte tenu de la concentration en phosphore total dans l'eau à traiter (12 mg P/l), les concentrations résiduelles après traitement se situent encore au niveau de 2 mg P/l, dont la répartition entre orthophosphates et autres composés phosphorés semble liée à la charge massique appliquée (88 % d'orthophosphate à faible charge, 40 % à moyenne charge, 29 % à haute charge).

La concentration résiduelle en fer de l'eau traitée s'est située, dans tous les cas, au voisinage de 1 mg Fe/l. La teneur résiduelle en métaux lourds est restée inchangée (tableau IV-2).

TABLEAU IV-2. Analyse de la phase liquide des boues activées.

Elément (mg/l)	Pilote témoin C_m = 0,10	Pilote avec $FeSO_4$, 7 H_2O C_m = 0,10
Aluminium	-	-
Manganèse	0,10	0,12
Chrome	< 0,01	< 0,01
Cuivre	< 0,01	< 0,01
Cadmium	0,06	0,06
Fer	0,25	0,28
Nickel	0,28	0,26
Zinc	0,07	0,22
Argent	< 0,05	< 0,05
Arsenic	-	-
Plomb	0,20	0,20
Cobalt	0,18	0,16

IV.2.2.2. Action du sulfate ferreux sur la décantabilité des boues activées.

Du point de vue de la décantabilité des boues activées, en comparaison avec le témoin, nous constatons une amélioration de l'indice de MOHLMAN, conséquence d'un alourdissement du floc bactérien dont le pourcentage en matières minérales, plus denses que la matière organique, s'accroît.

L'indice de MOHLMAN est la mesure traditionnellement prise comme déterminant la décantabilité des boues. Il est obtenu en divisant le volume de boue obtenu après une décantation de ½ heure (en ml/l) par la concentration initiale de la boue (en g MeST/l). Pour que la séparation eau traitée/boue activée puisse s'effectuer efficacement dans le décanteur secondaire, on considère que l'indice de MOHLMAN (I_M) doit se situer entre 50 et 150.

Nous pouvons donc vérifier qu'à toutes les charges, les boues recevant du sulfate de fer décantent très bien, tandis que l'indice de MOHLMAN des boues de l'installation pilote témoin se trouve à la limite des exigences d'une bonne séparation.

TABLEAU IV-3. Valeurs moyennes du taux de matières volatiles des boues activées et de l'indice de MOHLMAN.

Charge massique	M.V. (% des MS)		I_M	
	Sans sulfate ferreux	Avec sulfate ferreux	Sans sulfate ferreux	Avec sulfate ferreux
0,10	71,9	63,5	132	96
0,20	66,8	61,9	170	118
0,50	75,9	69,9	147	71

IV.2.2.3. Influence de l'addition de sulfate de fer sur la microfaune des boues activées.

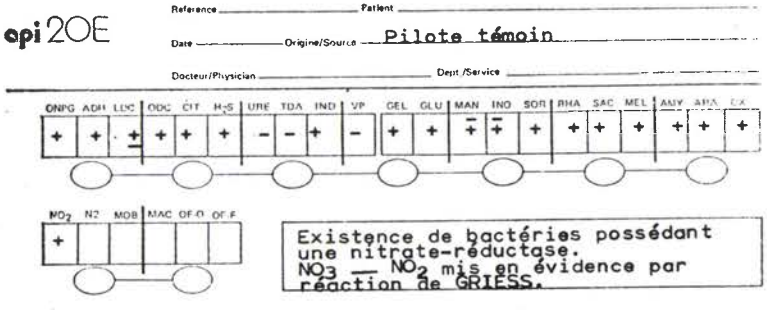
Les observations microscopiques effectuées sur les boues activées sont condensées dans le tableau IV-4 et nous montrent une plus grande diversité d'espèces présentes dans les boues.

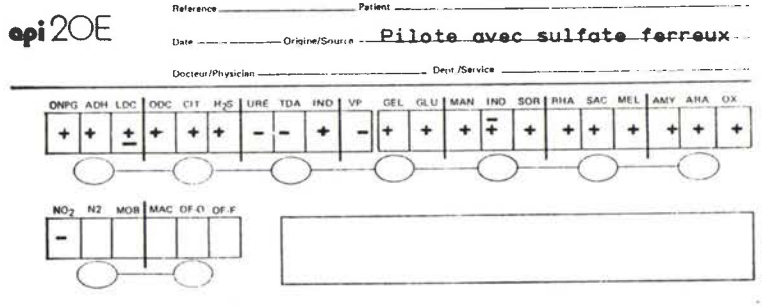
D'autre part, une identification biochimique des bactéries au moyen du système API, nous a révélé la présence, dans le pilote témoin, de bactéries possédant une nitrate-réductase, celle-ci étant absente dans l'installation où l'on ajoutait du sulfate ferreux.

Ceci peut expliquer et en quelque sorte justifier les plus fortes teneurs en NO_2^- et NO_3^- trouvées dans l'eau issue du traitement avec apport de sulfate ferreux.

TABLEAU IV-4. Comparaison des espèces microscopiques présentes dans les boues activées.

Espèces présentes	Pilote avec $FeSO_4$	Pilote témoin
Aspidisca costata	très nombreuses	très nombreuses
Vorticelles	très nombreuses	très nombreuses
Epistylis	très nombreuses	moins nombreuses
Euphitrides (euphatas)	dispersés	-
Rotifères	dispersés	-
Ciliés tentaculifères (Tokophrya)	dispersés	-
Amibes	peu nombreuses	-
Lionotus	dispersés	dispersés
Filamenteuses	très peu nombreuses	dispersées





Nous avons constaté également une augmentation de 10 à 15 % de la consommation en oxygène, que nous avons pu mettre en évidence par un essai respirométrique.

IV.2.2.4. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la qualité des boues activées.

Les résultats de l'analyse complète des boues activées, effectuée à la fin de nos essais (tableau IV-5), mettent en évidence une plus forte minéralisation des boues, avec une augmentation importante de la quantité de zinc, plomb et chrome, en plus, évidemment, de celle de fer.

A signaler aussi que la concentration en phosphore de la boue augmente nettement, tandis que les concentrations en azote et carbone diminuent sensiblement.

Par ailleurs, les mesures de l'A.T.P. (Adénosine - Tri-Phosphate) des boues activées révèlent que la boue sans apport de sulfate ferreux possède une biomasse vivante plus importante, ce qui se traduit également, en général, par des activités enzymatiques plus grandes (voir Tableau IV-6).

TABLEAU IV-5. Analyse des boues activées.

Paramètres	Pilote témoin	Pilote avec $FeSO_4$, 7 H_2O
Matières en suspension totales (g/l)	5,53	6,28
Matières volatiles (g/l)	3,78	3,34
Matières volatiles (% des MS).	68,3	53,1
I_M	117	59
pH de la boue	7,67	7,19
Carbone (mg C/kg MS)	394 000	336 000
Phosphore (mg P/kg MS)	60 740	96 670
Azote (mg N/kg MS)	49 700	39 060
Fer (mg Fe/kg MS)	22 500	85 000
Zinc (mg Zn/kg MS)	4 000	8 500
Aluminium (mg Al/kg MS)	2 210	2 530
Cuivre (mg Cu/kg MS)	780	810
Plomb (mg Pb/kg MS)	350	625
Manganèse (mg Mn/kg MS)	330	370
Chrome (mg Cr/kg MS)	130	320
Cadmium (mg Cd/kg MS)	15	25
Nickel (mg Ni/kg MS)	80	110
Argent (mg Ag/kg MS)	80	120
Cobalt (mg Co/kg MS)	20	30

TABLEAU IV-6. Activités enzymatiques mesurées sur les boues activées.

Paramètres	Pilote témoin	Pilote avec $FeSO_4$, 7 H_2O
A.T.P. µg/g MeST	577	368
µg/g MV	844	692
Activité protéolytique (mg caséine hydrolysée /g MV.jour)	3 063	2 658
Activité cellobiasique (10^{-7} molécules glucose formées/g MV.jour)	125	126
Activité amylolytique (10^{-4} groupes réducteurs formés/g MV.jour)	123,3	70,88

IV.2.2.5. Production de boues en excès.

Nous avons constaté une augmentation d'environ 30 % de la masse de boues produites, comme le montre le tableau ci-dessous relatif aux essais avec une dose de 50 mg $FeSO_4$, 7 H_2O/l, soit 10 mg Fe/l.

TABLEAU IV-7. Production journalière de boues en excès en fonction de la charge massique.

Charge massique (kg DBO_5/kg MV.jour)	Production journalière de boues en excès (g MS/m^3 bassin.j)	
	sans sulfate ferreux	avec sulfate ferreux
0,10	104,5	133,9
0,20	117,8	140,0
0,50	105,1	140,4

IV.3. Essais en pilote de laboratoire sur des effluents d'industrie laitière.

IV.3.1. Programme des essais.

Pour notre étude sur des effluents de laiterie, nous avons étudié l'influence de différentes doses de fer ferreux (10 et 20 mg Fe/l), à différentes charges massiques, en parallèle avec une installation pilote témoin dans laquelle on n'introduisait pas de fer.

Les installations, toujours à l'échelle pilote de laboratoire, étaient de construction semblable à celles des essais précédents, mais avec un bassin d'aération de 20 litres.

Nous avons maintenu les charges de 0,10 ; 0,20 et 0,50 kg DBO_5/kg MV.jour comme représentatives des domaines à faible, moyenne et haute charge respectivement, et nous avons installé 4 pilotes, dont 3 avec une adjonction de fer, fonctionnant chacun à une charge différente, le quatrième sans addition de fer, à une charge massique de 0,20.

Nous distinguerons deux phases successives :

- première phase : introduction de sulfate de fer à une dose de 10 mg Fe/l, soit 50 mg $FeSO_4$, 7 H_2O/l. Pendant cette période, l'installation, fonctionnant à haute charge, nous a posé au bout de quelques jours de graves problèmes de bulking et relargage de boues. Ces problèmes nous ont obligé à arrêter le pilote. L'origine de ceux-ci résulte d'une forte charge massique appliquée et d'un rapport défavorable entre l'azote et le phosphore dans l'eau (1,5 à 2 au lieu de 5).

- deuxième phase : adjonction de 20 mg Fe/l, soit 100 mg $FeSO_4$, 7 H_2O/l.

Le point d'injection, comme dans les essais précédents, a été maintenu fixe à l'entrée des bassins d'aération.

L'eau d'alimentation, vu sa trop forte pollution organique, était systématiquement diluée de moitié.

IV.3.2. Résultats obtenus.

Comme dans les essais pilotes sur des eaux urbaines, nous diviserons les résultats en cinq sous-chapitres.

IV.3.2.1. Influence de l'apport en fer sur les rendements d'épuration.

Les résultats obtenus semblent confirmer toutes nos remarques faites dans le chapitre du traitement des eaux usées urbaines, à savoir :

- légère augmentation du rendement d'élimination de la DCO et de la DBO_5,
- nette amélioration du rendement en phosphore,
- action bénéfique sur l'élimination de l'azote, augmentant avec la charge massique et favorisant la nitrification,
- difficulté de descendre au-dessous de 1,5 mg P/l à la sortie du traitement.

TABLEAU IV-8. Valeurs moyennes d'entrée et sortie des pilotes.

Charge massique (kg DBO_5/kg MV. jour)	Dose de sulfate ferreux (mg/l)	DCO (mg O_2/l)		DBO_5 (mg O_2/l)		N total (mg N/l)		P total (mg P/l)	
		Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
Témoin 0,20	50	1050	69	499	18	27,82	9,32	19,26	9,80
0,10		1050	65	499	13	27,82	10,85	19,26	7,54
0,20		1050	66	499	16	27,82	8,93	19,26	4,92
0,50		1042	102	489	22	26,30	5,17	19,46	5,90
Témoin 0,20	100	1272	44	767	7	54,67	29,76	26,03	16,10
0,10		1272	39	767	8	54,67	20,70	26,03	3,13
0,20		1272	39	767	10	54,67	18,65	26,03	2,01

TABLEAU IV-9 - Rendements moyens obtenus sur les pilotes.

Dose de fer (mg Fe/l)	Charge	Rendement DCO (%)	Rendement DBO_5 (%)	Rendement Ptotal (%)	Rendement Ntotal (%)
10	Témoin (0,20)	92,9	96,3	49,1	64,1
	0,10	93,8	97,3	60,9	61,0
	0,20	93,7	96,8	74,4	67,9
	0,50	90,2	95,5	69,7	80,3
20	Témoin (0,20)	96,5	99,1	38,1	45,5
	0,10	96,9	98,9	88,0	62,1
	0,20	96,9	98,7	83,8	65,9

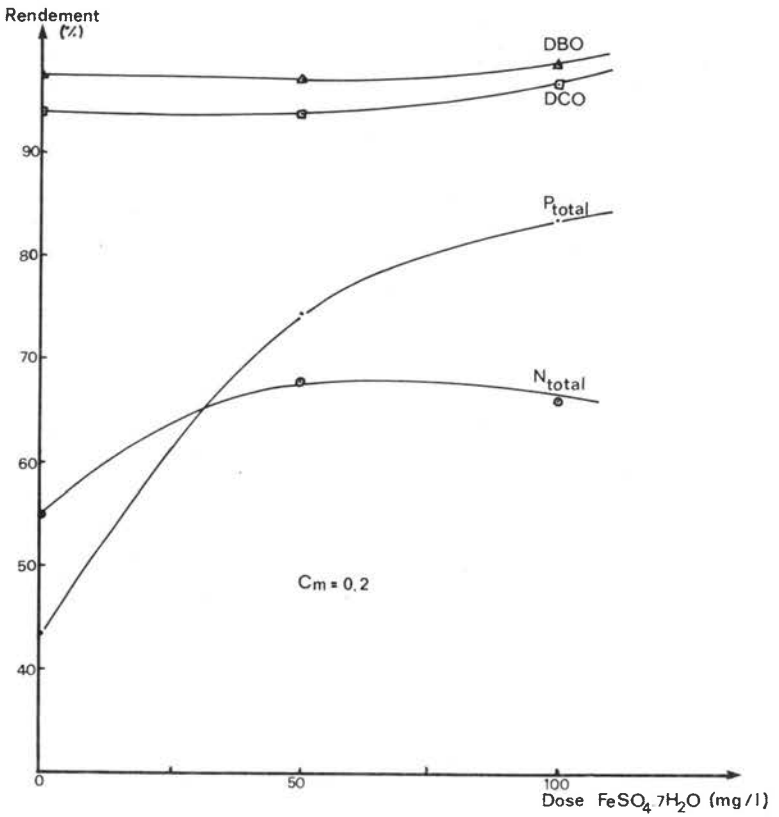


FIGURE IV. 5 : INFLUENCE DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX SUR LES RENDEMENTS D'EPURATION A MOYENNE CHARGE MASSIQUE.

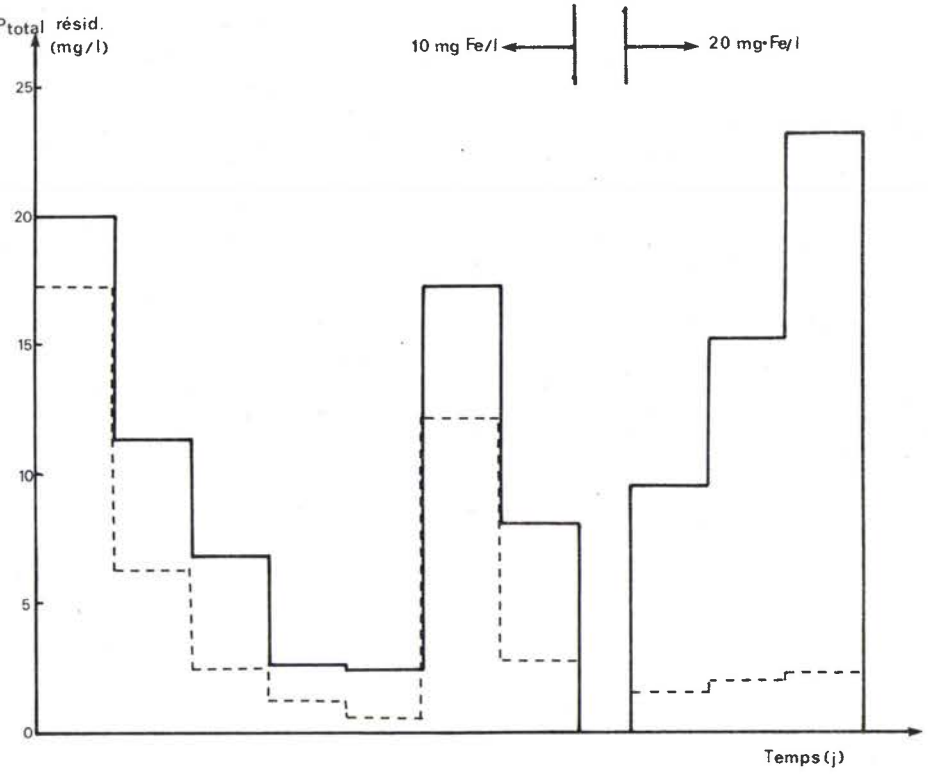


FIGURE IV.6 : VARIATION DE LA TENEUR EN PHOSPHORE TOTAL DE L'EAU TRAITEE EN FONCTION DU TEMPS.

TABLEAU IV-10. Analyse des métaux lourds dans la phase liquide des boues activées. Valeurs moyennes.

Elément (mg/l)	Pilote témoin	Pilote avec 20 mg Fe/l C_m = 0,10	Pilote avec 20 mg Fe/l C_m = 0,20
Aluminium	0,20	0,29	0,08
Manganèse	0,02	0,02	0,10
Chrome	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cuivre	0,02	< 0,01	< 0,01
Cadmium	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fer	0,10	0,10	0,55
Nickel	0,05	< 0,05	< 0,05
Zinc	0,06	0,14	5,00
Argent	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Arsenic	-	-	-
Plomb	0,01	0,20	< 0,01
Cobalt	-	-	-
Titane	-	-	-

IV.3.2.2. Influence sur la décantabilité des boues activées.

Les boues activées de l'industrie laitière sont des boues qui, traditionnellement, décantent mal. Il était donc important de constater l'effet de l'apport de fer sur ces boues.

Nos mesures montrent qu'il y a effectivement une diminution de la valeur de l'indice de MOHLMAN, ceci étant d'autant plus net que la minéralisation des boues est importante.

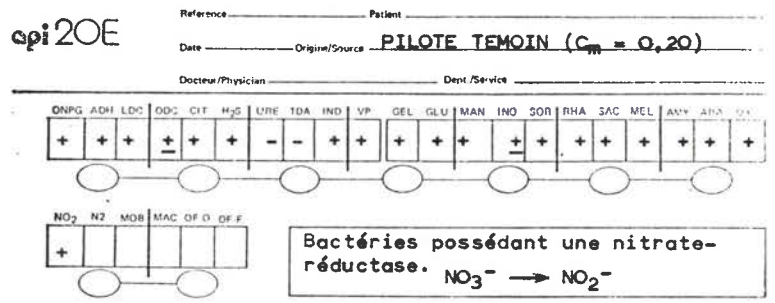
C'est donc un effet secondaire très important dans ce cas, car il permettrait de résoudre l'un des grands problèmes des stations d'épuration d'eaux usées de laiteries.

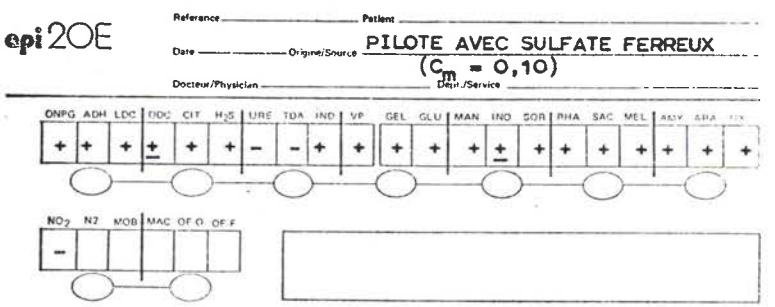
TABLEAU IV-11. Valeurs moyennes du pourcentage de matières volatiles des boues activées et de l'indice de MOHLMAN.

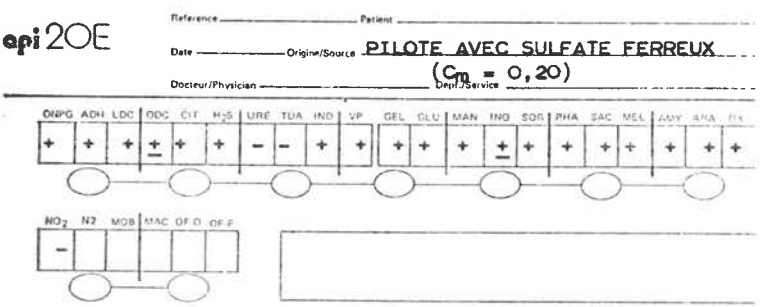
Dose en fer (mg Fe/l)	Charge massique	M.V. (% MS)	I_M
10	Témoin	82,9	243
	0,10	71,0	210
	0,20	76,5	229
	0,50	79,1	209
20	Témoin	83,2	287
	0,10	67,8	147
	0,20	60,8	55

IV.3.2.3. Influence sur la microfaune des boues activées.

Les observations réalisées montrent une diversité d'espèces présentes un peu supérieure lorsqu'on ajoute du sulfate ferreux. Nous avons pu mettre aussi en évidence une plus forte présence de bactéries oxydatrices de l'azote (Nitrosomonas et Nitrobacter) dans les pilotes en précipitation simultanée. Cette plus forte présence de bactéries spécifiques confirme nos observations antérieures.







IV.3.2.4. Influence sur la qualité des boues activées.

Les résultats observés (tableaux IV-12 et IV-13) viennent confirmer les constatations faites dans le cas des eaux urbaines, et qui étaient :

- augmentation de la concentration en phosphore des boues, consécutive à l'adjonction de sulfate ferreux,
- diminution de la concentration en azote et carbone dans les mêmes cas,
- augmentation des concentrations en métaux lourds, et plus particulièrement en zinc et chrome.

Nous avons par ailleurs observé, à la fin des essais, une forte minéralisation des boues activées, particulièrement dans le cas des boues à moyenne charge, avec une diminution de l'activité de la biomasse vivante.

TABLEAU IV-12. Analyse sur les boues activées.

Paramètres		Pilote témoin C_m = 0,20 ; Fe = 0.	Pilotes avec Fe	
			C_m = 0,10	C_m = 0,20
MeST	(g/l)	3,15	3,15	3,46
M.V.	(g/l)	2,33	1,87	1,75
M.M.	(g/l)	0,82	1,28	1,71
% M.V.		74,0	59,4	50,1
I_M		235	95	55
Carbone total	(mg/kg MS)	391 000	302 000	252 000
Phosphore	(mg/kg MS)	41 250	57 669	64 813
Azote	(mg/kg MS)	80 192	62 350	49 875
A.T.P.	(µg/g MS)	619	386	211
	(µg/g MV)	836	649	421

TABLEAU IV-13. Présence de métaux sur les boues activées.

Eléments (mg/kg MS)	Pilote témoin	Pilotes avec Fe	
		C_m = 0,10	C_m = 0,20
Fer	3 510	64 310	128 050
Zinc	690	11 956	19 445
Aluminium	5 600	5 300	5 500
Cuivre	147	290	406
Plomb	36	23	42
Manganèse	76	253	163
Chrome	29	181	247
Cadmium	5	9	13
Nickel	36	68	42
Argent	< 10	< 10	< 10
Cobalt	-	-	-

IV.3.2.5. Production de boues en excès.

Nos observations ont indiqué une augmentation du poids de boues produites de l'ordre de 20 à 25 %, selon les charges massiques et les doses de fer ferreux, par rapport au pilote témoin.

Ceci vient donc confirmer les résultats obtenus sur les eaux urbaines.

IV.4. Conclusions sur les essais pilotes.

Il apparaît, au terme de nos essais, que :

- la déphosphatation par le procédé de précipitation simultanée au sulfate ferreux peut être facilement réalisée, avec un rendement d'environ 80 %,

- l'élimination de l'azote est améliorée et s'accompagne d'une nitrification plus poussée,

- il y a toutefois une certaine difficulté à descendre au-dessous de 1 ou même 1,5 mg/l de phosphore en sortie,

- l'augmentation du poids de boues en excès produites peut se chiffrer à environ 20 à 30 %.

Ces résultats, nous les avons confirmés en essais vraie grandeur, sur la station d'épuration de THONON-les-BAINS, station qui présente un effluent assez particulier et de traitement délicat.

IV.5. Essais en grandeur réelle sur la station de THONON-les-BAINS.

IV.5.1. Définition du problème posé.

La station d'épuration des eaux usées des régions de THONON et EVIAN dessert non seulement la population de ces agglomérations, mais également un certain nombre de petits ateliers de traitement de surface et une papeterie avec fabrication de pâte à papier, dont les rejets bruts sont très chargés. Il s'agit donc de traiter des effluents de nature très particulière et de traitement difficile.

La station, de conception classique (figure IV-7), ne pouvait satisfaire aux contraintes qui limitent le rejet en phosphore, afin de prévenir l'eutrophisation du Lac Léman. Il était donc nécessaire de prévoir un traitement de déphosphatation en complément de l'épuration primaire et biologique.

Compte tenu de la nature particulière des effluents reçus, aucune extrapolation n'était possible à partir des essais effectués dans d'autres stations d'épuration urbaines.

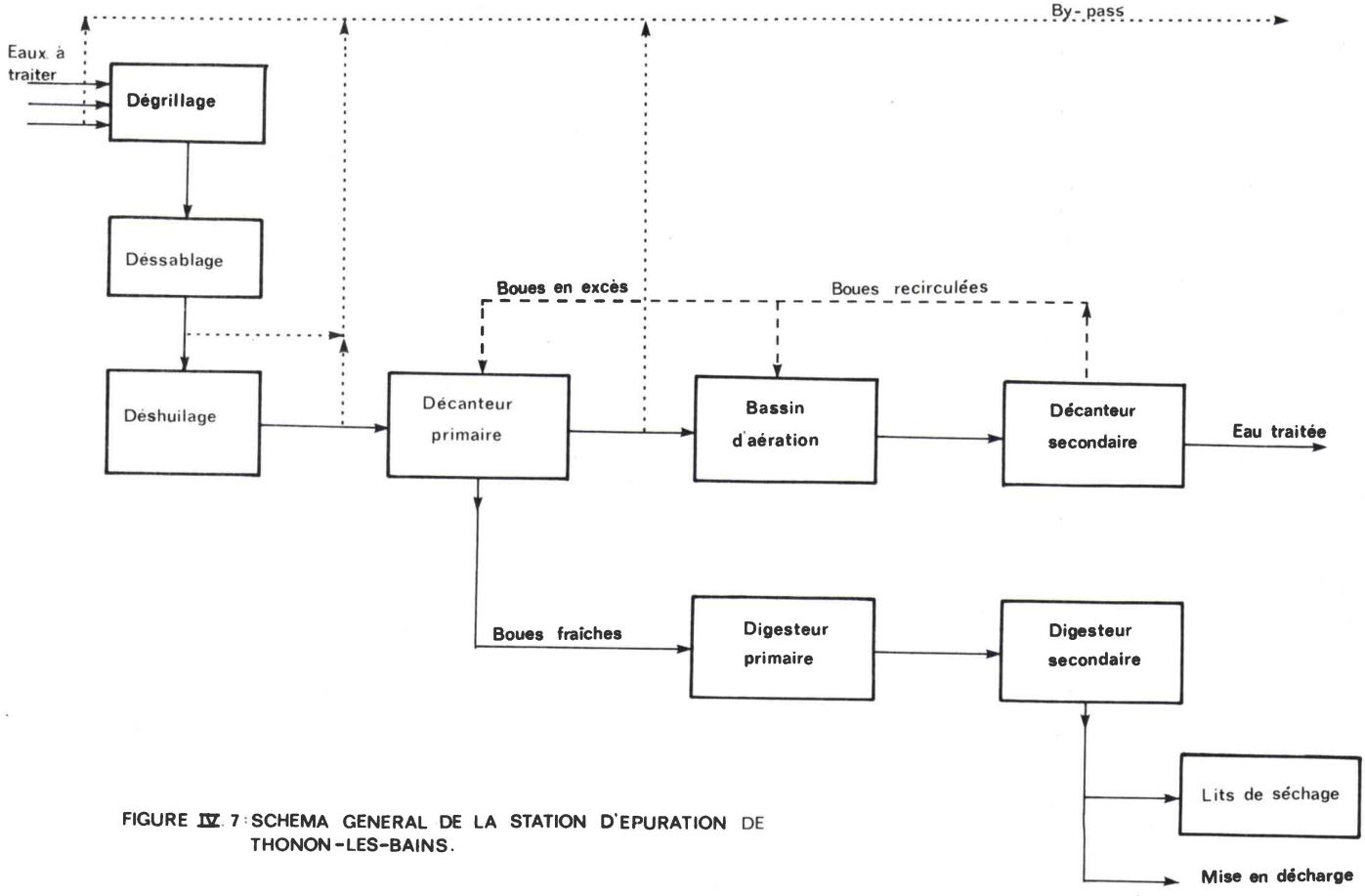


FIGURE IV. 7 : SCHEMA GENERAL DE LA STATION D'EPURATION DE THONON-LES-BAINS.

Préalablement à notre étude, divers essais avaient été effectués à l'échelle pilote (80, 81, 82, 83). Les travaux avaient porté essentiellement sur la post-précipitation et, tout à fait accessoirement, la précipitation simultanée par le sulfate ferreux.

Face aux incertitudes tenant à l'extrapolation de l'échelle pilote à l'échelle grandeur réelle et au coût très élevé des solutions préconisées, nous avons pu participer à une étude, entreprise par l'I.R.H. sous l'égide de l'Agence Financière de Bassin RHONE-MEDITERRANEE-CORSE, consistant à évaluer, en grandeur réelle, les effets de la précipitation simultanée par le sulfate ferreux en fonction de divers paramètres opératoires, et ceci dans des conditions de variation réelle des débits et des charges polluantes au cours du temps.

IV.5.2. Programme des essais entrepris sur la station.

Le programme n'avait pas été fixé de façon rigide, et il a donc été adapté en fonction des résultats obtenus.

IV.5.2.1. Programme d'essais.

Nous distinguerons les phases successives suivantes :

- Etude du fonctionnement de la station en l'absence d'addition de sulfate ferreux, du 26 mai au 8 juin (exploitation des résultats de l'I.N.R.A. de Thonon, qui contrôle régulièrement la station),

- Période transitoire du 8 au 22 juin. Un premier essai, tenté à une dose de fer trop élevée (50 mg/l), s'est soldé par des entraînements massifs de boue au niveau du décanteur secondaire, qui ont perturbé le fonctionnement de la station pendant deux semaines. Des analyses complémentaires ont montré que ces perturbations devaient être, au moins en grande partie, imputées à des déversements de toxiques minéraux dans la station. Les résultats obtenus pendant cette période ne peuvent être considérés comme exploitables,

- Période du 22 au 29 juin : injection, en sortie du décanteur primaire, d'une dose de sulfate ferreux de 25 mg de $FeSO_4$, 7 H_2O/litre, ce qui correspond à 5 mg Fe^{++} par litre,

- Période du 2 au 13 juillet : injection, au même point que précédemment, d'une dose de 50 mg de $FeSO_4$, 7 H_2O/litre, soit 10 mg de Fe^{++} par litre,

- Période du 14 au 27 juillet : injection de la même dose de sulfate ferreux qu'au cours de la période précédente, mais l'injection est effectuée au niveau des boues recirculées. Le

27 juillet, arrêt de la papeterie pour congés du personnel.

- Période du 13 au 16 septembre : point effectué sur la station, l'alimentation en sulfate ferreux, à raison de 10 mg Fe^{++}/l, ayant toujours été maintenue et s'effectuant en sortie du décanteur primaire.

- Période du 16 au 23 septembre : injection de sulfate ferreux en sortie du décanteur primaire, à raison de 75 mg $FeSO_4$, 7 H_2O par litre, soit 15 mg Fe^{++}/l.

- Période du 23 au 29 septembre : injection, en sortie du décanteur primaire, de 100 mg $FeSO_4$, 7 H_2O/litre, soit 20 mg Fe^{++}/l.

IV.5.2.2. Méthodologie d'essais.

IV.5.2.2.1. Conduite des essais.

Le sulfate ferreux, transporté par camions de 20 tonnes, était stocké à l'état solide sur une aire aménagée spécialement (goudronnée). Il était ensuite introduit manuellement dans une cuve de 10 m^3 pourvue d'une agitation mécanique, destinée à préparer une solution à une concentration légèrement inférieure à la saturation. Cette solution primaire était transférée dans une seconde cuve de 20 m^3, où sa concentration était ajustée à 20 % grâce à un contrôle densimétrique (utilisation des courbes densité/concentration). Cette cuve était brassée par insufflation d'air comprimé. Le pH acide du milieu (2,9) était tel que l'oxydation du sulfate ferreux, à ce niveau, ne pouvait se produire en pratique.

Cette solution était enfin injectée dans la station grâce à une pompe à débit réglable, contrôlée par un rotamètre.

IV.5.2.2.2. Suivi des essais et évaluation des performances.

Au cours de chaque période, les déterminations suivantes étaient exécutées journellement, sauf dans les quelques jours de transition suivant les modifications des doses de sulfate ferreux ou des points d'injection :

- Analyse de l'eau entrant dans la station (prélèvements au niveau de la sortie du déshuileur), mesures de pH, MeST, DCO et DBO_5 sur eau brute et eau décantée 2 heures, teneurs en fer et phosphore total sur eau brute et eau décantée 2 heures, teneurs en ions orthophosphates en solution ;

- Analyse de l'eau traitée par la station (prélèvements à la sortie du décanteur secondaire) : mêmes déterminations que ci-dessus, avec en outre dosage du fer et du phosphore totaux sur l'eau filtrée, pour évaluer la concentration de ces éléments à l'état dissous. Tous les échantillons soumis à l'analyse étaient des échantillons moyens sur 12 heures.

- Calcul des rendements d'épuration en DCO, DBO_5 et P total. Afin de ne pas tenir compte des entraînements exagérés de boue résultant de la mauvaise conception du déversoir du décanteur secondaire, les rendements d'élimination globaux de la DCO et de la DBO_5 ont été calculés à partir des valeurs trouvées sur l'eau brute entrant dans la station et sur l'eau traitée décantée pendant 2 heures. L'élimination du phosphore total a été calculée en considérant successivement les concentrations sur :

  . eau brute entrée / eau brute sortie,

  . eau brute entrée / eau de sortie décantée 2 heures,

  . eau brute entrée / eau de sortie filtrée,

  . eau d'entrée décantée 2 heures / eau de sortie décantée 2 heures.

- Caractérisation élémentaire de la boue activée prélevée dans le bassin d'aération, par mesure de la teneur en matières en suspension totales, du volume décantable en une demi-heure, de l'indice de MOHLMAN et du pH.

- Calcul de la production de boues fraîches à partir du relevé de volume journalier extrait et de la concentration moyenne de ces boues.

- Suivi de la minéralisation des boues activées, fraîches et digérées.

IV.5.3. Résultats obtenus sur la station.

Les résultats obtenus au cours des différentes périodes d'essais citées précédemment ont été utilisés pour calculer des valeurs moyennes, qui ont elles-mêmes été reportées graphiquement en fonction de la dose de fer. L'examen de ces graphiques permet une interprétation aisée.

IV.5.3.1. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur l'élimination des matières oxydables.

L'examen de la figure IV-8 montre que l'addition de sulfate ferreux semble se traduire par un effet bénéfique au niveau de l'élimination de la DCO, tandis que l'élimination de la DBO_5 semble peu affectée par l'addition de sulfate ferreux,

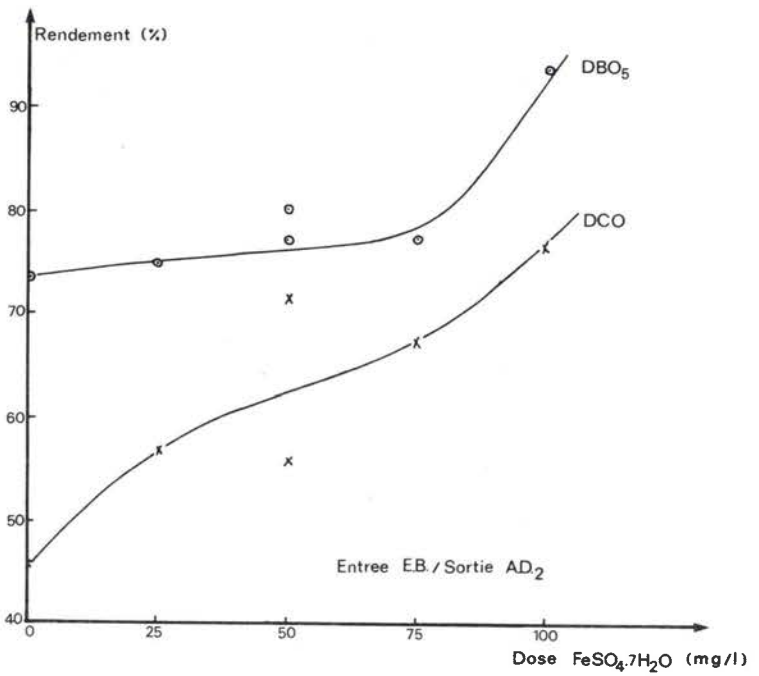


FIGURE IV. 8: INFLUENCE DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX SUR LE RENDEMENT D'ELIMINATION DES MATIERES OXYDABLES.

sauf pour la dose la plus élevée (20 mg Fe^{++}/l), où le rendement d'épuration est meilleur, mais n'a été contrôlé que sur une courte durée. Nous pensons que la précipitation d'hydroxyde de fer, dans le bassin d'activation, conduit à une eau traitée contenant moins de particules colloïdales (micro-organismes dispersés) dont la DBO_5 est faible devant la DCO.

IV.5.3.2. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur les rendements de déphosphatation.

Nous avons reporté à la figure IV-9 les courbes d'évolution de la teneur en phosphore total dans l'eau d'entrée de la station, brute et après décantation de 2 heures, ainsi que dans l'eau traitée décantée 2 heures.

L'examen de ces courbes montre une grande variabilité de la teneur en phosphore total dans l'eau brute à traiter, puisque la concentration en cet élément varie entre 2 et 9 mg/l. L'écart entre les courbes de phosphore total, sur l'eau à traiter brute et décantée 2 heures, est en général faible, ce qui signifie que les variations de concentration sont le fait de matières dissoutes ou colloïdales.

La teneur en phosphore total de l'eau traitée suit les mêmes variations, d'une façon très amortie.

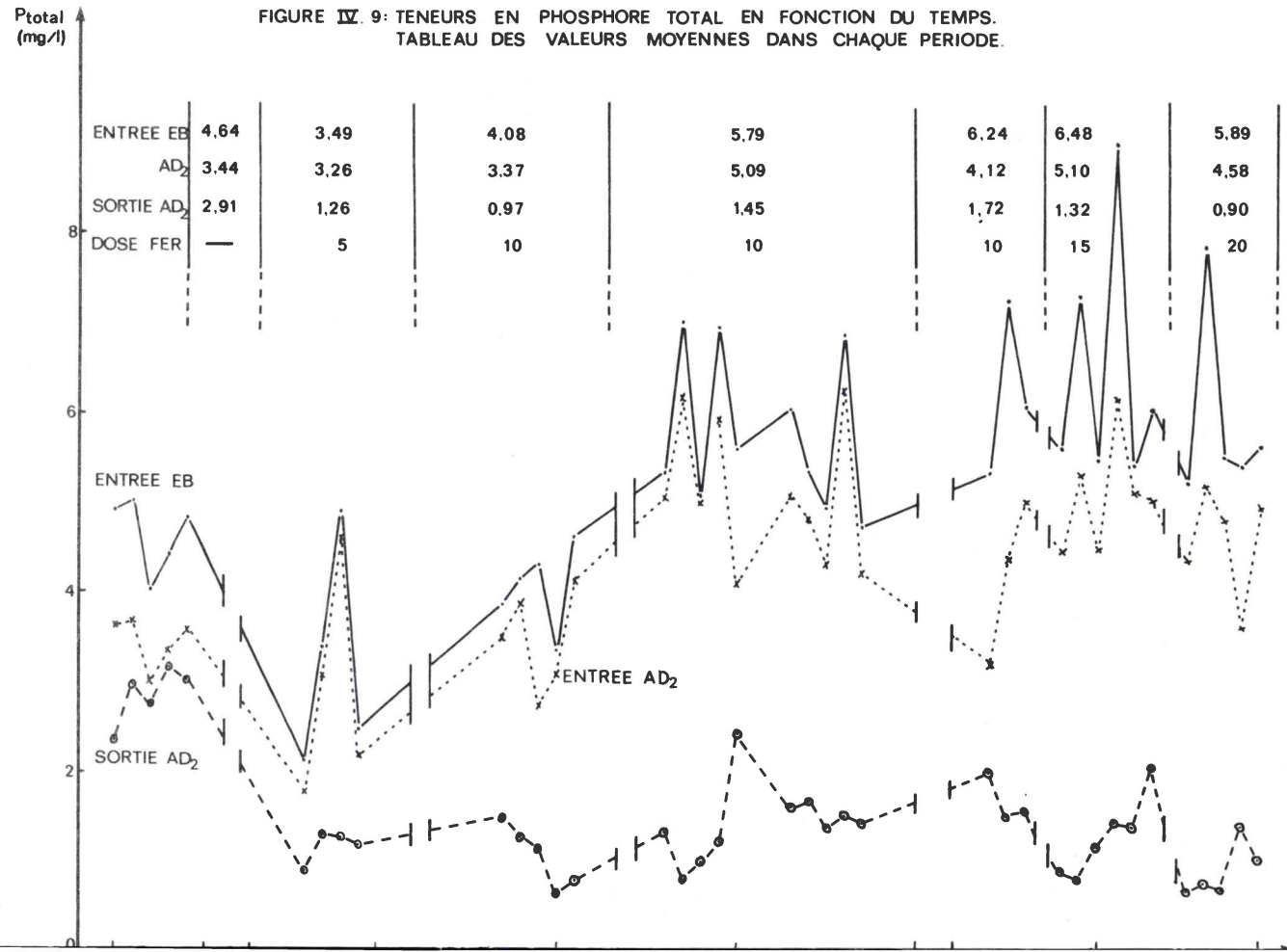
Les diverses courbes exprimant les rendements de déphosphatation (figure IV-10) montrent l'effet bénéfique de l'addition de sulfate ferreux dans les boues activées. D'une façon générale, le rendement de déphosphatation est d'autant plus élevé que la dose de fer ajoutée est élevée. Cependant, les courbes présentent une pente d'autant plus grande que la dose de réactif ajoutée est faible.

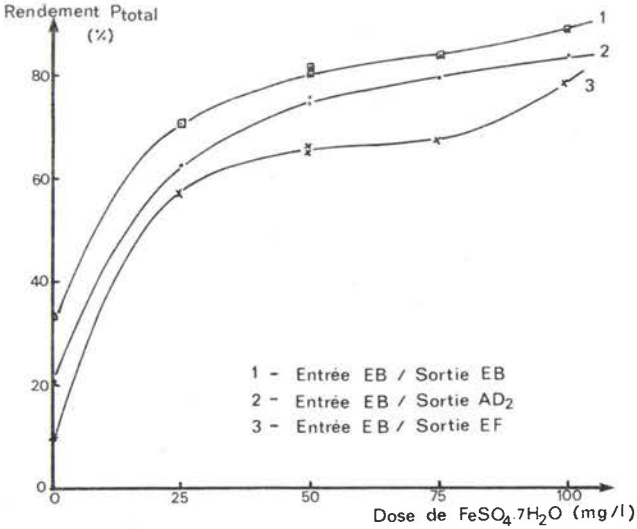
Les rendements calculés à partir de la concentration en phosphore de l'eau brute sont d'autant meilleurs que l'élimination des matières en suspension dans l'eau traitée est poussée (eau traitée brute, décantée 2 heures, filtrée), ce qui se conçoit bien, car les matières en suspension présentes dans l'eau traitée sont constituées par de la biomasse épuratrice, dont les cellules contiennent nécessairement du phosphore.

La courbe N° 1 révèle les performances qui peuvent être atteintes par précipitation simultanée au sulfate ferreux dans la station, sans aucune modification de celle-ci. Le choix de la dose de réactif devra tenir compte non seulement du coût de ce dernier, mais également des contraintes qui existent au niveau du traitement et de l'élimination des boues. Pour des doses de 10 à 15 mg de fer sous la forme de sulfate ferreux, on peut espérer des rendements de déphosphatation de 65 à 70 %.

La courbe N° 2 montre les performances qui pourraient être atteintes si le déversoir du décanteur secondaire de la station était modifié pour éviter les entraînements de boues dans l'effluent traité. Pour les mêmes doses de réactifs que précédemment, les rendements moyens de déphosphatation s'établiraient entre 75 et 80 %.

FIGURE IV. 9: TENEURS EN PHOSPHORE TOTAL EN FONCTION DU TEMPS.
TABLEAU DES VALEURS MOYENNES DANS CHAQUE PERIODE.





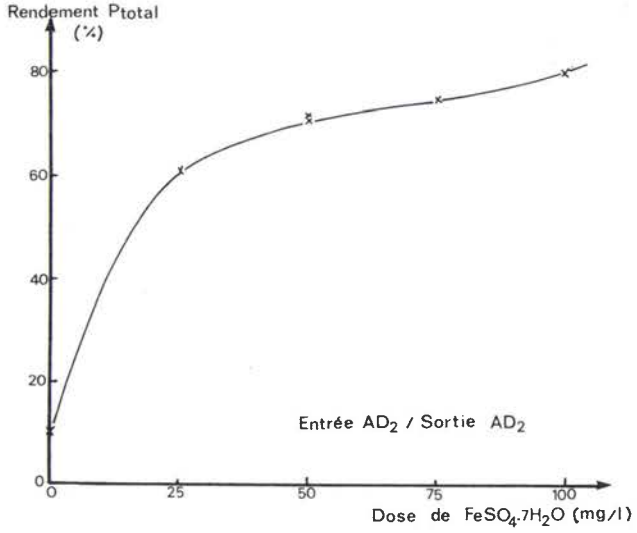


FIGURE IV.10: RENDEMENT D'ELIMINATION DU PHOSPHORE TOTAL EN FONCTION DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX.

Enfin, dans le cas d'une élimination parfaite des matières en suspension dans l'eau traitée, à l'aide d'un traitement complémentaire (filtration sur matériau granulaire par exemple), les rendements seraient légèrement supérieurs à 80 % (courbe N° 3).

Si l'on s'intéresse uniquement à la fraction du phosphore dissoute dans l'eau à traiter et dans l'eau issue de la station, les rendements s'établissent, pour les mêmes doses de réactif que précédemment, entre 70 et 75 %.

IV.5.3.3. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la décantabilité de la boue activée.

Nous avons reporté, sur la figure IV-11, la valeur moyenne de l'indice de MOHLMAN en fonction de la dose de fer ajoutée sous forme de sulfate ferreux. La valeur initiale de I_M était très élevée (comprise entre 250 et 300), ce qui constituait une valeur habituelle, ainsi qu'en témoigne la lecture des rapports annuels

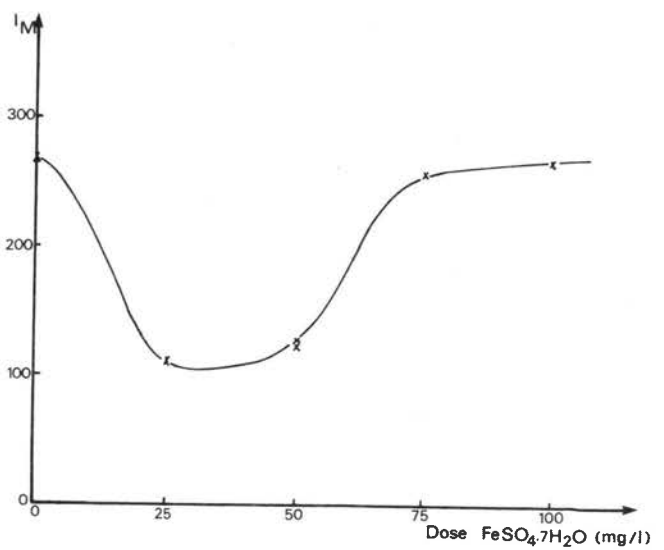


FIGURE IV.11: INCIDENCE DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX SUR L'INDICE DE MOHLMAN.

de fonctionnement de la station, établis par les Services Départementaux de Conseil et d'Assistance Technique pour l'Epuration des Eaux usées. En effet, les valeurs moyennes de I_M reportées pour les années 1974 et 1975 étaient respectivement de 275 et 261. Il est hors de doute que cette faible décantabilité soit la conséquence de la nature particulière des effluents (liqueurs noires de papeterie + eaux urbaines).

L'addition de faibles doses de sulfate ferreux (5 à 10 mg de fer/litre) s'est traduite par une amélioration importante de la décantabilité, avec des indices de MOHLMAN compris entre 110 et 130. Par contre, on retrouve des indices trop élevés lorsque la dose de fer passe à 15 ou 20 mg/l. Ce phénomène semble lié à la précipitation d'hydroxyde de fer floconneux et peu décantable au-delà d'une certaine dose de réactif. On ne peut toutefois conclure définitivement sur ce point sans tenir compte des perturbations éventuelles qui ont pu résulter de la fermeture de la papeterie pendant les congés.

IV.5.3.4. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la micro-faune des boues activées.

Les observations faites par le Service d'Assistance Technique au cours des dernières années avaient montré :

- la présence irrégulière de bactéries filamenteuses,
- la présence dominante de protozoaires ciliés du type Vorticelles,
- la présence, en moindre abondance, de ciliés attachés : Epistylis, Opercularia,

tandis qu'en période de fermeture de la papeterie, la micro-faune se diversifiait avec présence de protozoaires : Lionotus, Aspidisca, et de rotifères et nématodes.

Nos propres observations microscopiques, pendant la période des essais, ont confirmé ces points en révélant :

- la présence quasi permanente de formes filamenteuses en petit nombre,
- la présence de Vorticelles, dominante,
- la présence d'Aspidisca et de Paramécies surtout en septembre.

IV.5.3.5. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la production de boues de la station.

L'addition de sulfate ferreux aux boues activées conduit normalement à un accroissement de la production de boues en excès par précipitation d'hydroxydes de fer. Au cours des essais, la production de boues fraîches a été estimée à partir du relevé des volumes de boue envoyées en digestion et de la mesure de leurs concentrations moyennes.

Le volume moyen de boues fraîches produites était en 1975 de 88 m^3 par jour. L'addition de 5 mg de fer par litre ne s'est pas traduite par une augmentation de volume des boues, mais par un accroissement de leur concentration en matière solide. Pour une dose de 10 mg Fe/l, le volume moyen de boues fraîches est d'environ 100 m^3/jour. Pour 15 mg Fe/l, il serait de 113 m^3/jour, et enfin, de 116 m^3/jour pour 20 mg Fe/l.

Dans l'hypothèse du choix d'une dose de 15 mg/l, le volume de boues fraîches augmenterait de 28 %.

Si l'on exprime la production de boues en termes de matières solides en suspension, nos estimations sont les suivantes :

- sans introduction de sulfate ferreux : environ 3000 kg/j (réf.: bilan du 4/5 mai 1977).
- pour une dose de 5 mg de fer/l : environ 3700 kg/j,
- pour une dose de 10 mg de fer/l : environ 4000 kg/j,
- pour une dose de 15 mg de fer/l : environ 4500 kg/j,
- la durée des essais à 20 mg/l a été trop courte pour que la valeur trouvée (4300 kg/j) soit fiable.

Si la déphosphatation est réalisée par précipitation au sulfate ferreux, on peut donc craindre, avant digestion anaérobie, un accroissement de 50 % de la quantité de matière solide. La durée de rétention dans le digesteur étant trop longue par rapport à la durée de chacun de nos essais (il faudrait que chaque essai ait duré 3 ou 4 fois la durée de rétention dans le digesteur anaérobie), il ne nous a pas été possible d'estimer directement l'accroissement de production de boues digérées. Il est toutefois logique de penser que l'excès de boues est constitué par de la matière minérale, qui ne sera pas affectée par la digestion. La quantité supplémentaire de boue digérée produite correspondrait alors à 1000 kg de matière solide/jour dans l'hypothèse d'une dose de 10 mg de fer/litre.

IV.5.3.6. Influence de l'addition de sulfate ferreux sur la qualité des boues et leur traitabilité.

IV.5.3.6.1. Influence sur l'aptitude des boues à la digestion anaérobie.

Cette influence n'a pu être déterminée directement pour chaque dose de fer, pour les raisons suivantes déjà évoquées :

- durée de chaque essai courte devant la durée de rétention dans le digesteur,
- influence de la période de fermeture de la papeterie sur la charge polluante et perturbations dues aux variations soudaines de celle-ci à l'arrêt et au redémarrage de l'usine.

Les effets qui peuvent être prévus sont les suivants :

- diminution de la durée de rétention des boues dans le digesteur, consécutivement à l'augmentation du volume journalier introduit : le volume du digesteur primaire étant de 2300 m^3, la rétention moyenne passe de 26 à 20 jours lorsque le volume journalier introduit passe de 88 à 113 m^3/j.

  Heureusement, la réduction de la durée de rétention est moindre que l'augmentation de la production de boue fraîche exprimée en termes de matières solides, car les boues fraîches produites sont plus concentrées (40 à 50 g/l au lieu de 30). La durée de rétention en digestion correspondant à une dose de 15 mg de fer/litre peut être encore jugée suffisante ;

- augmentation de la minéralisation des boues due à l'apport de fer ;

- augmentation de la concentration de la boue digérée :

  . en sulfures provenant de la réduction biologique d'une partie des ions sulfate introduits sous forme de sels ferreux. Il peut en résulter une augmentation de la teneur des gaz de digestion en acide sulfhydrique et l'apparition de phénomènes de corrosion au contact de condensats. Ce phénomène sera d'autant plus accentué que le pH des boues en cours de digestion sera bas,

. en métaux lourds présents à l'état d'impuretés dans le sulfate ferreux utilisé. Une concentration excessive en certains éléments serait de nature à inhiber la digestion anaérobie et à compromettre certains modes de destination finale des boues (usage agricole) ;

- le maintien de la concentration en acides volatils a été mis en évidence, tandis que l'alcalinité totale augmentait légèrement, ce qui est un facteur favorable.

IV.5.3.6.2. Influence sur les caractéristiques générales des boues.

Le tableau IV-14 montre les caractéristiques générales des boues prélevées à différents niveaux :

- boue activée telle qu'elle est recyclée dans le bassin d'aération,
- boue fraîche,
- boue digérée anaérobie,

le 30 septembre au terme de nos essais.

Il apparaît que les boues digérées sont nettement plus minéralisées que les boues fraîches, ce qui est la preuve du fonctionnement correct de la digestion anaérobie. Les boues activées sont fortement minéralisées, ce qui s'explique par leur teneur très élevée en fer (70 à 80 g/kg de matière sèche, soit 7 à 8 % de la phase solide).

Nous notons également des teneurs en métaux lourds, dont certains sont toxiques, à des concentrations très élevées. Il faut remarquer qu'une partie de ces métaux provient certainement d'impuretés du sulfate ferreux technique utilisé ; une autre partie provient des eaux usées urbaines, auxquelles se trouvent probablement mélangés des effluents d'industries de surface incomplètement traités. En effet, lors de perturbations rencontrées tout au début de nos essais, une analyse effectuée sur les boues activées de recirculation a montré des teneurs excessives des éléments suivants, par rapport à celles que l'on rencontre dans des boues urbaines normales :

TABLEAU IV-14. Analyse des boues prélevées le 30 septembre.

Eléments ou Caractéristiques	Type de boue		
	Activée (niveau recirculation)	Fraîche	Digérée anaérobie (digesteur primaire)
MeST (g/l)	6,34	23,1	19,8
Matières volatiles (% des MeST)	56,8	71,9	55,1
Matières minérales (% des MeST)	43,2	28,1	44,9
Fer (mg/kg MeST)	80 000	32 500	39 500
Zinc "	900	830	1 860
Argent "	40	30	40
Chrome total "	1 740	1 250	3 000
Cuivre "	200	180	400
Nickel "	1 000	375	750
Cadmium "	40	20	40
Manganèse "	400	190	300
Plomb "	550	100	350

. Chrome (1740 mg/kg MS),
. Nickel (452 mg/kg MS),
. Manganèse (161 mg/kg MS)
. Argent (84 mg/kg MS)

Cette concentration en métaux lourds serait de nature à compromettre une éventuelle utilisation agricole des boues digérées.

IV.5.4. Synthèse des résultats et conclusions.

Il apparaît, au terme de ces essais sur le site de la station d'épuration de Thonon-les-Bains, que :

- malgré la nature très particulière des effluents, la déphosphatation au sulfate ferreux, par le procédé de précipitation simultanée, présente une efficacité certaine ;

- un rendement de déphosphatation de 70 à 80 % peut, dans ces conditions, être espéré, mais la concentration en phosphore, dans les effluents à traiter, est telle qu'il ne paraît pas possible de garantir en permanence une teneur en phosphore total inférieure à 1 mg/l dans l'effluent traité. Si cette concentration peut être atteinte pendant certaines périodes, pendant d'autres la teneur moyenne en P total variera entre 1 et 1,5 mg/l ;

- pour optimiser le fonctionnement de la déphosphatation par précipitation simultanée au sulfate ferreux, il sera nécessaire de réaliser des efforts en vue de régulariser au maximum l'apport des liqueurs noires de papeterie, en particulier pour éviter de brusques variations de charge au début et en fin de week-end ;

- la dose optimale de sulfate ferreux nous paraît se situer aux environs de 10 à 15 mg/l pour obtenir un rendement de déphosphatation acceptable, tout en limitant la quantité de boues produites et la concentration en fer de l'effluent traité. Cette dose correspond à l'adjonction de 50 à 75 mg/l de sulfate ferreux sous sa forme commerciale, $FeSO_4$, 7 H_2O. Dans l'hypothèse d'un débit de la station de 800 m^3/h, la consommation journalière de réactif serait de 960 à 1440 kg/jour. La dépense à envisager pour l'achat de ce réactif serait au maximum de 150 F/jour, compte tenu du transport, valeur à comparer au coût du chlorure ferrique qui, en post-précipitation, serait nécessaire à une dose de 25 mg de Fe^{3+}/litre, soit 480 kg de Fe^{3+}/jour, ou 1400 kg de $FeCl_3$ pur valant 1260 F.;

- la précipitation simultanée au sulfate ferreux conduira à une quantité de boue supplémentaire pouvant être estimée à 1500 kg de matière solide par jour, soit au total environ 4500 kg/jour ;

La teneur élevée de ces boues en métaux lourds, provenant aussi bien des effluents reçus par la station que des impuretés du sulfate ferreux technique utilisé, compromet les possibilités d'élimination des boues par utilisation agricole ;

- la précipitation simultanée au sulfate ferreux présente des avantages secondaires, en améliorant la décantabilité des boues activées, ainsi que, dans une moindre mesure, le rendement d'élimination en DCO.

IV.6. Conclusions générales relatives à l'utilisation du sulfate ferreux en précipitation simultanée des phosphates.

Au cours de nos essais, nous avons montré que :

- la déphosphatation par précipitation simultanée au sulfate ferreux peut être facilement mise en place, ne présentant pas de danger pour le traitement biologique par boues activées ;

- les rendements d'élimination du phosphore au moyen de sulfate ferreux se situent, selon les eaux, entre 70 et 80 %, ce qui permet d'obtenir, dans des conditions normales, des teneurs résiduelles en phosphore comprises entre 1,5 et 2 mg/l ;

- le procédé présente un certain nombre d'avantages secondaires, tels que :

  . l'amélioration du rendement d'élimination de l'azote total et, dans une moindre mesure, de la DCO et de la DBO_5,

  . l'amélioration de la décantabilité des boues activées, grâce à une plus grande minéralisation de ces boues. Cet avantage est appréciable dans le cas de certaines eaux industrielles, en particulier d'industries agro-alimentaires, où des difficultés de décantation sont souvent rencontrées;

  . faible augmentation du volume et du poids des boues à traiter ;

- la concentration en métaux lourds des boues résiduaires semble dépendre essentiellement de la teneur en métaux des effluents traités, à l'exception du fer et du zinc provenant du réactif utilisé ;

- le traitement ne présente pas d'inconvénients vis-à-vis de la digestion anaérobie des boues résiduaires, qui ne se trouve pas inhibée ;

- qu'en définitive, une très faible dose de sulfate ferreux est suffisante pour atteindre une relativement bonne efficacité, ce qui réduit considérablement les frais d'exploitation de l'installation, et donc le coût de la déphosphatation.

= CHAPITRE V =

UTILISATION DU SULFATE FERREUX POUR L'ELIMINATION DU PHOSPHORE PAR UN TRAITEMENT TERTIAIRE DE POST-PRECIPITATION

V.1. Objet de l'étude - Programme des travaux.

L'étude entreprise avait essentiellement pour objet l'évaluation comparative, par rapport aux coagulants utilisés généralement (chlorure ferrique, chaux), des rendements relatifs à l'élimination du phosphore pouvant être obtenus lors d'un traitement tertiaire de post-précipitation, moyennant la mise en oeuvre d'un conditionnement chimique par une combinaison ternaire de réactifs : sulfate ferreux + chaux + polymère.

Les essais ont été effectués sur les eaux traitées des stations d'épuration biologique (boues activées à moyenne charge) du District Urbain de NANCY et du SIVOM de la Ville de METZ. Notre programme de travaux a comporté successivement :

- une étude à l'échelle du laboratoire, qui doit être considérée comme une étape préliminaire indispensable pour définir les orientations,

- puis une expérimentation semi-industrielle (utilisation d'un matériel pilote d'échelle suffisante) pour permettre une extrapolation sûre des résultats au niveau des performances et la définition des paramètres opérationnels et dimensionnels des installations industrielles.

V.2. Essais d'orientation à l'échelle du laboratoire.

V.2.1. Caractérisation physico-chimique des eaux traitées des deux stations d'épuration biologique considérées

TABLEAU V-1.

Paramètres	Station d'épuration de NANCY	Station d'épuration de METZ
pH	7,35	7,75
T.H. (°français)	21	34
T.A.C. (°français)	13	25
Calcium (mg/l)	72	119
DCO (mg O_2/l)	48	40
DBO_5 "	10	12
MeST (mg/l)	13	12
Phosphore total (mg/l)	1,78	2,93

V.2.2. Recherche des conditions optimales de précipitation du phosphore.

V.2.2.1. Réactifs mis en oeuvre :

Combinaisons binaires :

Chlorure ferrique + Polymère anionique (*)
Chaux + Polymère anionique.

Combinaisons ternaires :

Sulfate ferreux + Chaux + Polymère anionique
Sulfate ferreux + Soude + Polymère anionique.

V.2.2.2. Méthodologie - Conditions expérimentales:

Nous avons eu recours aux essais traditionnels type "Jar-test" : utilisation d'un floculateur de laboratoire HYDROCURE à six postes, selon le mode opératoire décrit au chapitre III, paragraphe 2.2.2.

L'efficacité du traitement de précipitation est déterminée par l'évaluation de la qualité de l'eau traitée en ce qui concerne la réduction du phosphore total.

V.2.2.3. Résultats expérimentaux :

- Essais effectués sur l'eau traitée de la Station biologique du District urbain de NANCY.

Les différents tableaux ci-après indiquent les rendements relatifs à l'élimination du phosphore, pouvant être obtenus en fonction du pH du milieu réactionnel par l'adjonction, à des dosages croissants :

(*) Il s'agit d'un produit commercialisé par la Société DEGREMONT sous le nom de "Prosédim AS 23".

- des systèmes ternaires de réactifs
  - . Sulfate ferreux + Chaux + Polymère (tableau V-2),
  - . Sulfate ferreux + Soude + Polymère (tableau V-3),
- des combinaisons binaires de réactifs
  - . Chaux + Polymère (tableau V-4),
  - . Chlorure ferrique + Polymère (tableau V-5).

Le graphique figure V-1 permet de comparer l'efficacité des différents systèmes de réactifs chimiques.

TABLEAU V-2.

Efficacité du système de réactifs $FeSO_4$, 7 H_2O + $Ca(OH)_2$ + Polymère (*)

Dose $FeSO_4$, 7 H_2O (mg/l)	50			75		
Dose $Ca(OH)_2$ (mg/l)	50	60	75	50	60	75
Rapport molaire Fe/P		3,11			4,67	
pH	7,65	8,30	9,00	7,60	8,05	9,00
P total (mg P/l)	0,60	0,43	0,38	0,59	0,48	0,30
Rendement P total (%)	66,2	75,6	78,7	66,9	73,0	83,1

(*) Dose de floculant = 1 mg/l lors de tous les essais.

TABLEAU V-3 - Efficacité du système de réactifs $FeSO_4$, 7 H_2O + NaOH + Polymère (*)

Dose $FeSO_4$. 7 H_2O (mg/l)	25			40			50			75		
Rapport molaire (Fe/P)	1,56			2,49			3,12			4,68		
Dose NaOH (mg/l)	20	30	40	20	40	60	40	60	80	40	60	80
pH	7,45	7,75	8,45	7,25	7,90	9,00	7,60	8,20	9,30	7,50	7,85	9,00
P total (mg P/l)	0,61	0,54	0,50	0,49	0,38	0,34	0,48	0,31	0,25	0,37	0,25	0,22
Rendement P total (%)	65,7	69,7	71,9	72,7	78,5	80,9	72,5	82,6	85,9	79,2	85,9	87,6

(*) Dose de floculant = 1 mg/l lors de tous les essais.

TABLEAU V-4. Efficacité du système binaire de réactifs : Chaux + Polymère (*)

Dose de $Ca(OH)_2$ (mg/l)	40	50	60	70	80	100	125	150	200	250
pH	8,30	8,45	8,62	8,75	8,95	9,54	9,75	10,0	10,9	11,2
P total résiduel (mg/l)	1,08	0,98	0,74	0,68	0,55	0,33	0,29	0,27	0,20	0,19
Rendement P total (%)	42,5	47,8	60,8	63,7	70,8	81,4	83,7	84,8	88,7	89,2

(*) Dose de floculant = 1 mg/l lors de tous les essais.

TABLEAU V-5. Efficacité du système binaire de réactifs : Chlorure ferrique + Polymère (*)

Dose $FeCl_3$ (mg/l)	20	30	40	50	60	70
Rapport molaire Fe/P	2,12	3,18	4,24	5,30	6,36	7,95
P total (mg P/l)	0,42	0,38	0,36	0,32	0,27	0,25
Rendement P total (%)	76,4	78,6	79,8	82,0	84,8	86,0

(*) Dose de floculant = 1 mg/l lors de tous les essais.

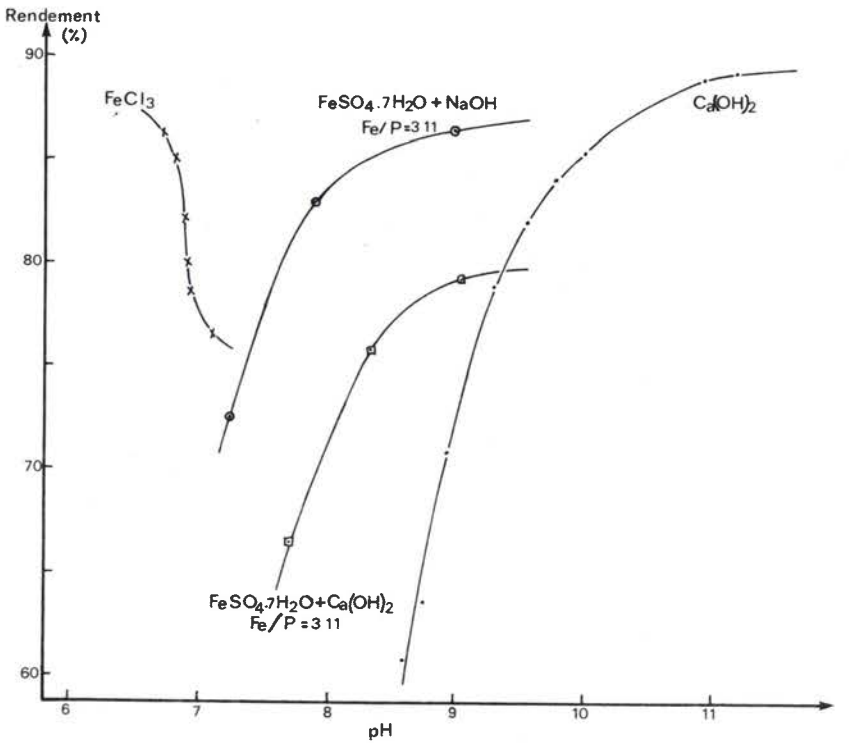


FIGURE V.1: COMPARAISON DE L'EFFICACITE DES DIFFERENTS SYSTEMES DE REACTIFS CHIMIQUES.

- Essais effectués sur l'eau traitée de la Station d'épuration biologique du SIVOM de la Ville de METZ.

Les faisceaux de courbes des graphiques ci-après indiquent les rendements d'élimination du phosphore en fonction du pH du milieu réactionnel à différents rapports molaires Fe/P, pour, respectivement, un conditionnement chimique selon une combinaison ternaire de réactifs :

- Sulfate ferreux + Chaux + Polymère (figures V-2 et V-3),
- et Sulfate ferreux + Soude + Polymère (figure V-4).

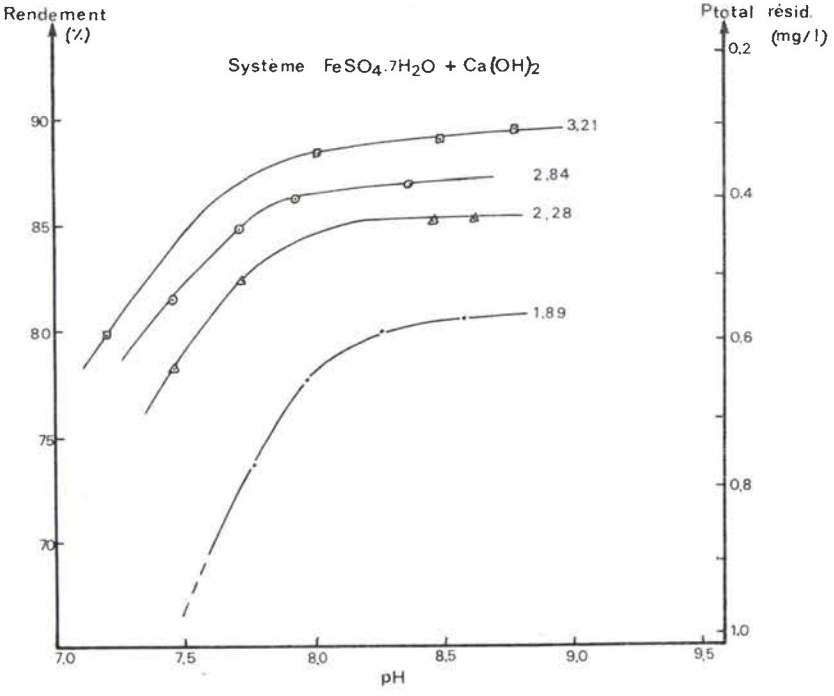


FIGURE V.2. INFLUENCE DE LA DOSE DE FER ET DE CHAUX SUR LE RENDEMENT DE DEPHOSPHATATION.

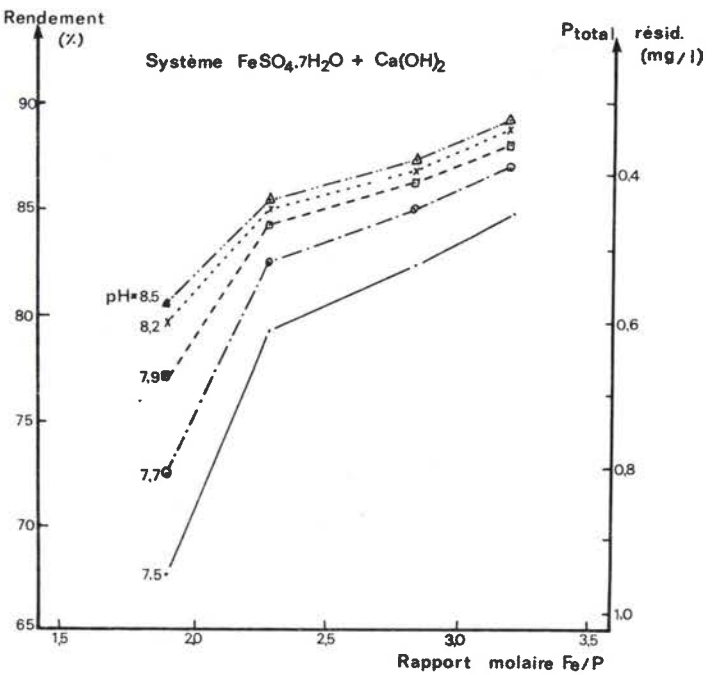


FIGURE V.3 : INCIDENCE SUR LE RENDEMENT D'ELIMINATION DU PHOSPHORE DU pH DU MILIEU ET DU RAPPORT MOLAIRE Fe/P.

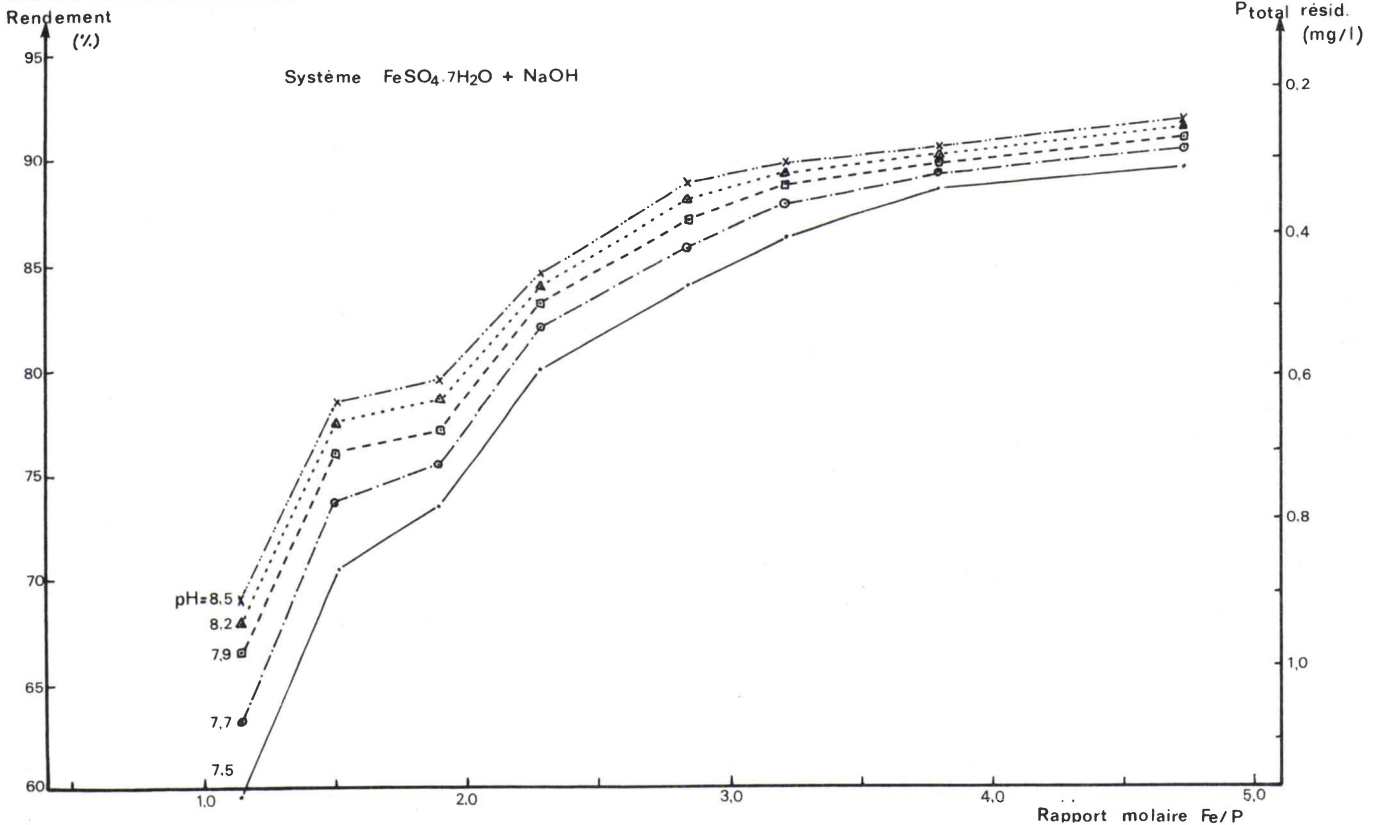


FIGURE V. 4 : INCIDENCE DU pH DU MILIEU SUR LE RENDEMENT DE DEPHOSPHATATION POUR DIFFERENTS RAPPORTS MOLAIRES Fe/P.

V.2.2.4. Interprétation des résultats.

Les résultats des essais de laboratoire réalisés sur les eaux traitées des Stations d'épuration de METZ et NANCY montrent que l'on peut assurer, de façon très satisfaisante, l'élimination du phosphore total, moyennant l'utilisation de sulfate ferreux associé à la chaux ou à la soude.

Les performances atteintes sont comparables à celles obtenues en utilisant les réactifs coagulants traditionnels : chlorure ferrique ou chaux.

On peut tabler, en fonction de la teneur initiale en phosphore des eaux à traiter, sur des rendements d'élimination du phosphore compris entre 85 et 90 %, les teneurs résiduelles s'avérant inférieures à 0,6 mg/l.

Il convient de noter que sur l'eau traitée évacuée par la Station d'épuration de NANCY, l'emploi de soude, associée au sulfate ferreux, permet d'obtenir des performances légèrement supérieures à celles résultant de l'utilisation de chaux.
Les performances obtenues avec la soude ou la chaux, associée au sulfate ferreux, sont par contre similaires sur les eaux traitées de la Ville de METZ.

L'incidence, sur le rendement d'élimination du phosphore, de la valeur du pH du milieu réactionnel s'avère très importante. L'obtention de bonnes performances implique obligatoirement que la valeur du pH soit supérieure à 8, mais au-dessus d'un pH de 8.5, le gain obtenu sur le rendement s'avère négligeable.

Sur le plan technico-économique, les conditions optimales de précipitation du phosphore sont obtenues pour :

- un pH compris entre 8,2 et 8,5
- et un rapport molaire Fe^{++}/P de 3 à 3,2.

V.2.3. Détermination de l'incidence, sur les rendements de déphosphatation, de la charge hydraulique superficielle appliquée en décantation.

V.2.3.1. Conditions expérimentales des essais de laboratoire.

La méthodologie utilisée et les conditions opératoires des essais sont similaires à celles décrites au paragraphe 2.3 du Chapitre III.

V.2.3.2. Résultats expérimentaux et interprétation.

Ils sont regroupés dans les tableaux ci-dessous.

TABLEAU V-6. Résultats obtenus dans les essais effectués sur l'eau traitée de la Station d'épuration du District Urbain de NANCY.

Conditionnement appliqué Doses de réactifs	Charge hydraulique superficielle (m/h)	Teneur résiduelle en phosphore (mg/l)	Rendement d'élimination du phosphore (%)
Sulfate ferreux, 50 mg/l + Soude, 60 mg/l + Polymère anionique 1 mg/l	0,75	0,32	82
	1	0,34	~ 81
	1,5	0,4	77,5
	2	0,64	64

TABLEAU V-7. Résultats obtenus dans les essais effectués sur l'eau traitée de la Station d'épuration biologique du SIVOM de la Ville de METZ.

Conditionnement appliqué Doses de réactifs	Charge hydraulique superficielle (m/h)	Teneur résiduelle en phosphore (mg/l)	Rendement d'élimination du phosphore (%)
Sulfate ferreux, 60 mg/l + Chaux, 60 mg/l + Polymère anionique, 1 mg/l	1	0,45	84,6
	1,5	0,60	79,5
	2	0,85	71
Sulfate ferreux, 60 mg/l + Soude, 60 mg/l + Polymère anionique, 1 mg/l	1	0,48	83,6
	1,5	0,55	81,2
	2	1	65,9

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire, il s'avère que pour atteindre des rendements d'élimination satisfaisants du phosphore, il est absolument indispensable d'assurer le fonctionnement du décanteur à une charge hydraulique superficielle n'excédant pas 1,5 $m^3/m^2.h$. Les conditions optimales de marche devraient se situer à une vitesse de 1,25 $m^3/m^2.h$.

V.3. Expérimentation semi-industrielle en station pilote.

Les essais dynamiques en station pilote ont été réalisés pour permettre une extrapolation sûre, à l'échelle industrielle, des performances épuratoires obtenues au stade du laboratoire, et pour définir l'ensemble des paramètres opérationnels et dimensionnels des installations industrielles.

V.3.1. Description du matériel d'essais mis en oeuvre - Conduite des essais.

Nous avons utilisé, pour les essais, la même installation pilote que celle employée pour le traitement physico-chimique des eaux usées domestiques.

Il s'agit d'un système de coagulation-floculation avec séparation des phases solide-liquide par décantation lamellaire, dont nous avons fourni une description détaillée au Chapitre III.

La station pilote a été implantée au niveau des clarificateurs de la Station d'épuration biologique du SIVOM de METZ, fonctionnant selon un procédé à boues activées à moyenne charge classique.

L'alimentation du pilote a été réalisée avec une pompe MOINEAU à débit réglable par l'eau traitée issue du traitement biologique (surverse des clarificateurs).

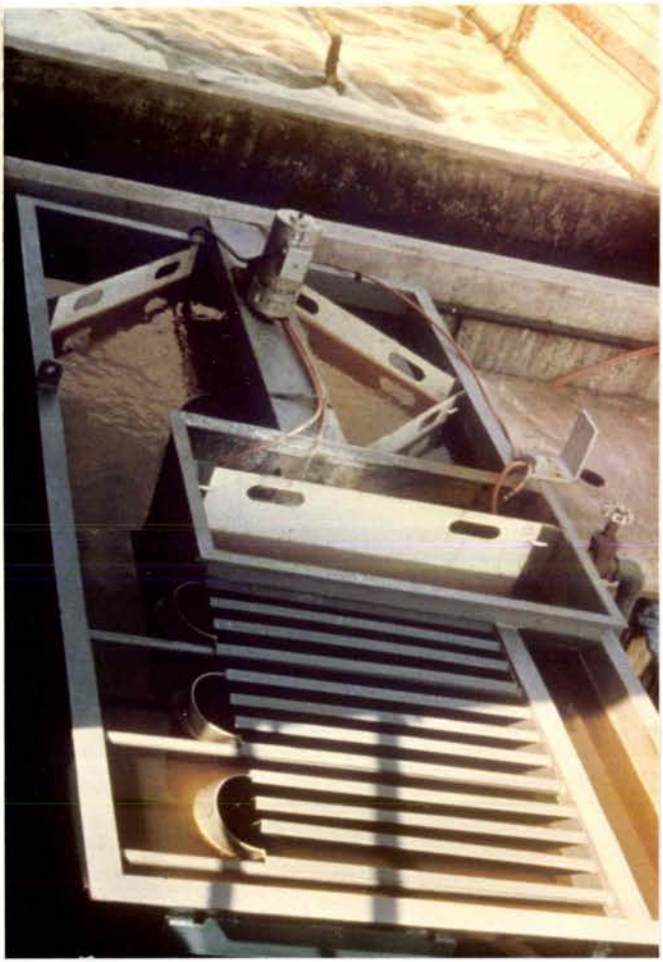
L'injection par pompes doseuses des réactifs coagulants (sulfate ferreux, chaux) est effectuée dans la conduite d'amenée au pilote de l'eau traitée. L'introduction du floculant est assurée par pompe doseuse au niveau de la cuve de mélange, où l'on engendre une bonne floculation par un brassage lent. Un décalage de l'ordre de deux à trois minutes, en fonction du débit traité, a été maintenu entre l'introduction des réactifs minéraux et du floculant, injecté le dernier.

Pendant toute la période d'expérimentation (du 20 mars au 12 avril 1979), le fonctionnement de l'installation pilote était assuré jour et nuit avec des consignes de marche bien définies.

Pour évaluer les performances de déphosphatation, des prélèvements en continu ont été effectués sur les effluents (entrée et sortie du pilote), avec la collecte d'échantillons portant sur un laps de temps de six heures.

Les analyses effectuées sur chaque échantillons portent sur les déterminations suivantes :

- pH,
- Concentrations en matières en suspension,
  en orthophosphates,
  en phosphore total,
  en fer.



V.3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau soumise au traitement tertiaire de post-précipitation en vue de l'élimination du phosphore.

La qualité de l'eau traitée évacuée par la Station d'épuration dépend fortement du plus ou moins bon fonctionnement du système épuratoire biologique, et plus particulièrement de la clarification finale.

Les essais de traitement tertiaire ayant été réalisés sur une période prolongée, nous faisons figurer dans le tableau ci-dessous les caractéristiques moyennes journalières de l'eau traitée, ainsi que les fluctuations de composition journalières enregistrées.

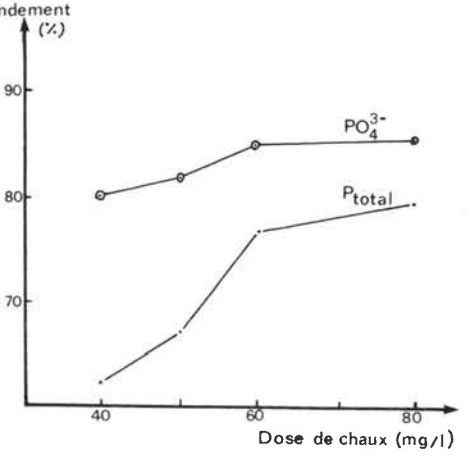
TABLEAU V-8. Composition chimique de l'eau à la sortie de la Station d'épuration de METZ.

Paramètres	Composition moyenne journalière de l'eau traitée (sortie Station d'épuration)	Fluctuations de composition enregistrées
pH	7,8	7,65 à 8,3
Matières en suspension (MeST)	24 mg/l	10 à 45 mg/l
Orthophosphates (PO_4^{3-})	2,62 mg/l	2,4 à 5,1 "
Phosphore total	4,2 "	3,75 à 6,65 "
Fer	0,37 "	0,15 à 1,2 "

V.3.3. Résultats expérimentaux.

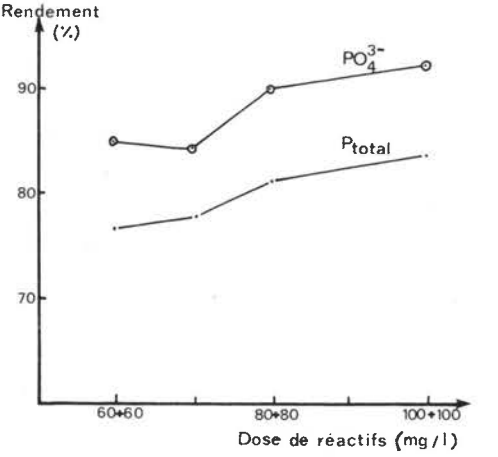
V.3.3.1. Recherche des conditions optimales de précipitation du phosphore.

L'incidence, sur le rendement d'élimination du phosphore, de l'application du système de réactifs : $FeSO_4$, 7 H_2O + $Ca(OH)_2$ à des doses croissantes, est mise en relief par les courbes des deux graphiques ci-dessous (figures V-5 et V-6).



Vitesse de décantation - 1,2 m/h
Dose de $Fe SO_4.7H_2O$ - 60 mg/l

FIGURE V.5: INFLUENCE DE LA DOSE DE CHAUX SUR LE RENDEMENT DE DEPHOSPHATATION.



Vitesse de décantation - 1,2 m/h

FIGURE V.6: INFLUENCE DE LA DOSE DE SULFATE FERREUX ET DE CHAUX SUR LE RENDEMENT D'ELIMINATION DU PHOSPHORE.

Les conditions optimales de précipitation sont obtenues pour l'application de la combinaison de réactifs (sulfate ferreux + chaux) à des doses respectives de 80 mg/l. On peut tabler sur des rendements d'élimination de l'ordre de 80 % du phosphore total et 90 % des orthophosphates.

La teneur résiduelle en phosphore se situait lors des essais entre 0,6 et 0,9 mg/l, et celle en fer, entre 2 et 3 mg/l.

V.3.3.2. Incidence, sur le rendement de déphosphatation, de la charge hydraulique appliquée au décanteur.

Les résultats des essais sont traduits par une série de courbes figurant sur le graphique ci-après (figure V-7).

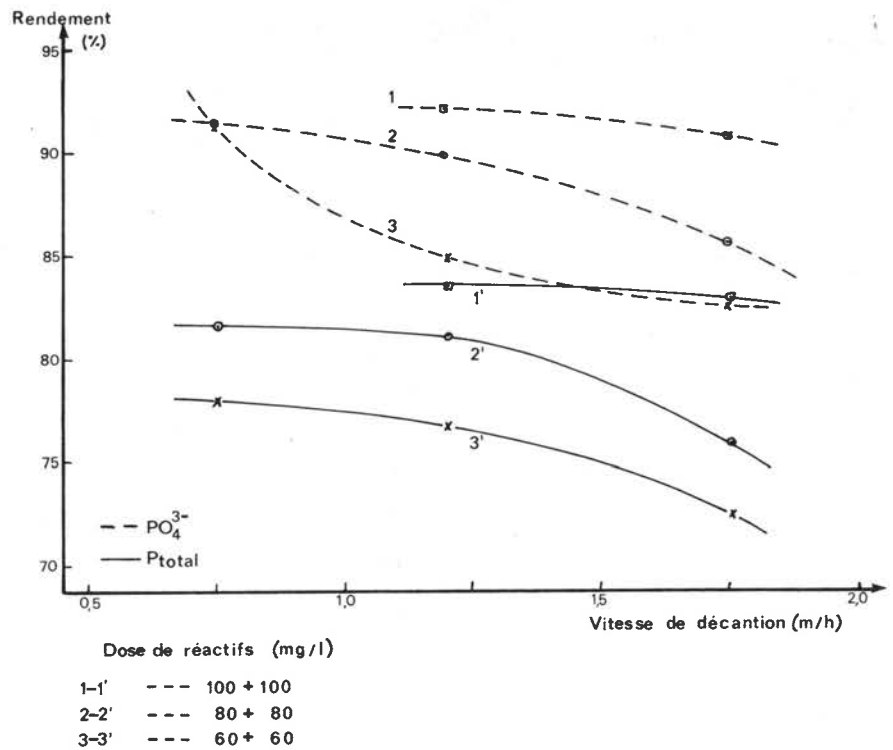


FIGURE V.7: EFFET DE LA VITESSE DE DECANTATION SUR LE RENDEMENT DE DEPHOSPHATATION.

Il s'avère que pour les conditions optimales de précipitation définies sur la base de considérations économiques (application du système binaire de réactifs $FeSO_4$. 7 H_2O + Chaux à des doses de 80 mg/l), le rendement d'élimination du phosphore et des phosphates décroît sensiblement pour l'application d'une charge hydraulique superficielle supérieure à 1,2 m/h.

Il convient cependant de noter que l'adjonction des réactifs à des doses plus élevées (100 mg/l) permet de maintenir les performances optimales d'élimination du phosphore à une charge hydraulique de près de 1,7 $m^3/m^2.h$.

V.3.3.3. Incidence, sur les rendements de déphosphatation, de la durée de contact des réactifs avec l'effluent à traiter.

La cinétique des réactions de précipitation du phosphore a été étudiée dans les conditions expérimentales suivantes :

- Conditionnement chimique appliqué :

  Système de réactifs Sulfate ferreux + Chaux + Polymère anionique, aux doses de :

  60 et 80 mg/l de $FeSO_4$, 7 H_2O

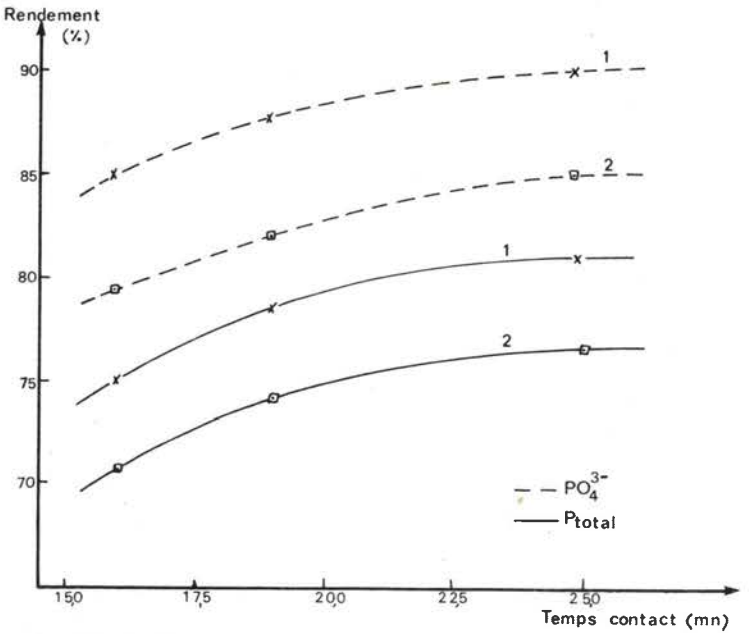
  60 et 80 mg/l de $Ca(OH)_2$

  1 mg/l de floculant.

- Variation de la durée de contact des réactifs avec l'eau à traiter entre 10 et 25 minutes.

- Charge hydraulique superficielle appliquée en décantation : 1,2 $m^3/m^2.h$.

Les résultats obtenus, présentés ci-après par le faisceau de courbes du graphique figure V-8, montrent que les conditions optimales de précipitation sont obtenues pour un temps de contact de l'ordre de 23 à 25 minutes.



Vitesse de décantation - 1,2 m/h

Dosage en réactifs :

courbes 1-1 --- 80 + 80 mg/l

courbes 2-2 --- 60 + 60 "

FIGURE V.8: INCIDENCE DE LA CINETIQUE DES REACTIONS DE PRECIPITATION ET DE FLOCULATION SUR LE RENDEMENT DE DEPHOSPHATATION.

V.3.3.4. Bilans volumique et massique des boues issues du traitement tertiaire de déphosphatation.

Les mesures ont été réalisées sur les boues extraites de l'installation pilote fonctionnant dans les conditions suivantes :

- Doses de réactifs chimiques :
  - . Coagulants : $FeSO_4$, 7 H_2O .... 80 mg/l
    $Ca(OH)_2$ ..... 80 "
  - . Polymère anionique ..... 1 "
- Charge hydraulique superficielle ..... 1,2 m/h
- Durée de contact en floculation..... 25 minutes

Nous récapitulons ci-dessous les principaux résultats :

- Concentration en matières sèches des purges d'extraction du décanteur ..... 29,3 g/l
- Concentration en matières organiques ..... 11,4 g/l, soit $\sim$ 39 % des M.S.
- Volume de boues extraites (sur une période de marche de 12 heures) ..... $\sim$ 100 litres
- Production de boues :
  - en poids ..... 75 g MS/m^3 d'eau traitée
  - en volume ..... 2,5 l/m^3 d'eau traitée.

V.4. CONCLUSION GENERALE.

A la lumière des résultats des essais effectués au laboratoire et à l'échelle semi-industrielle, on peut émettre les conclusions suivantes :

V.4.1. Le traitement tertiaire de post-précipitation du phosphore peut être assuré avec succès moyennant la mise en oeuvre de la combinaison de réactifs : Sulfate ferreux + Chaux ou Soude, qui s'avère avoir une efficacité comparable à celle des réactifs traditionnellement utilisés, comme le chlorure ferrique ou la chaux.

On peut tabler, en fonction de la teneur initiale des composés phosphatés que renferment les eaux traitées des stations d'épuration biologique, sur des rendements d'élimination

de 80 à 85 % du phosphore total,

et 90 à 95 % des orthophosphates.

Sur le plan purement économique, l'intérêt d'une déphosphatation au sulfate ferreux est mis en relief par le bilan comparatif, à performances égales, des frais de réactifs que nous résumons dans le tableau ci-dessous :

Combinaisons de réactifs	Doses nécessaires pour la déphosphatation (mg/l)	Coût du traitement (F/m^3 d'eau traitée)
$FeCl_3$ + Polymère	40 + 1	0,063
$Ca(OH)_2$ + Polymère ...	125 + 1	0,058
$FeSO_4, 7\ H_2O + Ca(OH)_2$ + Polymère	50 + 60 + 1	0,04

Bases de calcul : $FeCl_3$ ..... 1000 F/tonne
$Ca(OH)_2$ ..... 350 "
$FeSO_4$ ..... 100 "
Floculant ..... 15 F/kg

V.4.2. Sur la base de considérations aussi bien techniques qu'économiques, les conditions optimales de précipitation du phosphore sont obtenues :

- à un pH compris entre 8,2 et 8,5
- et un rapport molaire Fe^{++}/P d'environ 3.

Il est indispensable, par ailleurs, d'assurer une durée de contact des réactifs avec les effluents d'environ 20 à 25 minutes.

L'injection des réactifs minéraux devra être effectuée dans la conduite d'amenée des effluents à traiter ou dans un mélangeur rapide, de façon à permettre une diffusion correcte des réactifs dans le flux liquide.

La floculation est engendrée ensuite par un brassage lent du milieu réactionnel, après adjonction à faible dose d'un adjuvant polymérique.

Il est absolument indispensable d'avoir un décalage d'environ 2 à 3 minutes entre l'introduction des réactifs coagulants et celle du floculant, toujours injecté après.

V.4.3. L'obtention des performances indiquées ci-dessus implique une séparation satisfaisante des phases solide-liquide.

En décantation, une bonne clarification, pour un conditionnement chimique à des doses économiques, nécessite l'application d'une charge hydraulique superficielle n'excédant pas 1,25 m/h en moyenne, ce qui permet de prévoir, pour des décanteurs à lames minces assurant une bonne répartition des flux, un fonctionnement à une charge hydraulique réelle de 14 à 16 $m^3/m^2.h$.

V.4.4. Quoiqu'il existe une assez bonne concordance entre les résultats de laboratoire et ceux obtenus à l'échelle semi-industrielle, les remarques formulées (Chapitre IV) restent valables, à savoir, que les performances obtenues au stade du laboratoire sont souvent un peu optimistes. Elles constituent des points de repère particulièrement utiles, mais doivent absolument être confirmées par des essais dynamiques sur pilote, en vue d'une extrapolation sûre à l'échelle industrielle.

CONCLUSION

Nous pensons avoir mis clairement en évidence les performances que l'on peut attendre de l'utilisation du sulfate ferreux en déphosphatation d'eaux usées urbaines selon les divers procédés de précipitation.

L'adoption de ce réactif dans ces traitements d'eaux usées est cependant conditionnée par un certain nombre de facteurs.

D'une part, le sulfate ferreux présente l'avantage d'être un sous-produit industriel disponible en grandes quantités et à très faible prix.

En second lieu, sur le plan de l'efficacité, nous avons démontré que ses performances se situent dans la même gamme que celles généralement réalisées par d'autres sels métalliques, notamment les sels ferriques et les sels d'aluminium, et ceci pour des doses comparables.

En conséquence, le sulfate ferreux est le produit qui, si l'on se base sur le coût des réactifs, présente le meilleur rapport efficacité/prix.

Son utilisation n'est toutefois pas exempte de problèmes, les principaux étant :

- pour les procédés de pré-précipitation ou post-précipitation, une production accrue de boues, du fait de la nécessaire utilisation conjointe de chaux. Ceci est à prendre en compte dans une évaluation économique globale, car le conditionnement et le traitement des boues constituent une part importante des dépenses d'exploitation des stations d'épuration. Cet inconvénient est minimisé dans le cas de la précipitation simultanée ;

- pour ce dernier traitement, une augmentation de la consommation d'oxygène, consécutive à l'oxydation du fer ferreux dans le bassin de boues activées ;

- la difficulté de réaliser une élimination très poussée du phosphore des eaux. En effet, les rendements d'élimination, et donc la teneur résiduelle en phosphore, varient selon les procédés mis en oeuvre.

On pourra en tenir compte en élaborant une stratégie d'utilisation adaptée :

. Si on est très exigeant et que l'on veut atteindre des teneurs résiduelles en phosphore de 1 mg P/l ou même moins, on utilisera le sulfate ferreux en traitement physico-chimique direct ou en post-précipitation ;

. Si l'exigence est moindre (1,5 mg P/l), la précipitation simultanée au sulfate ferreux sera tout indiquée, compte tenu du faible investissement nécessaire et du coût du réactif.

Nous pensons qu'à court ou moyen terme, la précipitation simultanée mérite une large diffusion par implantation sur des stations déjà existantes, en raison de son rapport efficacité/coût très favorable. Une teneur résiduelle en phosphore de 1,5 mg P/l ou moins pourra être obtenue dans la presque totalité des cas, ce qui peut paraître parfaitement suffisant dans bien des cas, l'amélioration étant à apprécier par rapport à la situation présente.

Ce n'est que dans des cas tout à fait particuliers (contraintes très strictes au niveau du milieu récepteur) qu'il faudra se diriger vers la post-précipitation, mais cette solution impliquera des investissements très importants.

On peut légitimement se poser la question de savoir si la différence de performances justifie cette différence de coût.

Finalement, la solution d'un traitement physico-chimique direct nous semble indiquée pour la réalisation d'installations nouvelles, d'autant plus que souvent, les problèmes d'eutrophisation se posent en même temps que des problèmes de fortes variations saisonnières de charge polluante, qui sont le mieux résolus par les traitements physico-chimiques (c'est en particulier le cas des zones touristiques établies autour de lacs et plans d'eau).

En bref, notre choix porterait sur :

- la précipitation simultanée pour des stations biologiques déjà existantes,

- le traitement physico-chimique direct (suivi ou non d'un finissage par voie biologique au moyen de techniques adaptées) pour des stations nouvelles, surtout si elles sont appelées à connaître des variations saisonnières importantes de charge polluante.

Ces choix reposent implicitement sur l'avantage économique de l'utilisation du sulfate ferreux par rapport aux réactifs minéraux concurrents.

L'exploitation de nos résultats en termes économiques démontre que l'utilisation de sulfate ferreux permet de réduire les coûts de réactifs d'environ 40 à 50 %.

Bien entendu, la comparaison économique des divers procédés ne peut reposer que sur une étude technico-économique globale, qui doit tenir compte de l'ensemble des facteurs de dimensionnement et d'exploitation, et non seulement des coûts en réactifs.

On ne dispose pas encore, à l'heure actuelle, de l'ensemble des données nécessaires à cette évaluation globale ; c'est pourquoi nous nous permettons de suggérer quelques voies d'étude et de recherche, en particulier :

- une détermination plus précise des quantités supplémentaires de boues formées et de leur composition chimique moyenne,

- une étude approfondie de la traitabilité de ces boues produites, ce qui permettra, conjointement avec la connaissance des quantités à éliminer, de dimensionner les installations de stabilisation, déshydratation et élimination des boues, et de comparer leur coût avec celui des boues issues des traitements classiques d'épuration,

- l'évaluation des besoins supplémentaires en oxygène pour l'oxydation du fer ferreux, en particulier dans le cas de la déphosphatation par précipitation simultanée.

Nous espérons que notre contribution et les travaux ultérieurs permettront de concrétiser l'application de l'utilisation du sulfate ferreux résiduaire au traitement des eaux usées, aboutissant ainsi à une solution tout à fait exemplaire et doublement satisfaisante pour l'environnement : l'épuration des eaux usées par valorisation d'un déchet industriel.

= BIBLIOGRAPHIE =

(1) SALAMITOU, J., et SCHAEFLE, P :
"A partir de boues rouges... faire de l'eau propre" (1ère partie). L'Eau et l'Industrie, N° 13, pp. 45-52, Février 1977.

(2) Bulletin d'analyses de la Société SOLLAC, N° 53 695 (14 octobre 1975).

(3) Notice Technique de la Société THANN et MULHOUSE, Note d'information N° 1 (1976).

(4) HEM, J.D.:
Chemistry of iron in natural water. Restraints on dissolved ferrous iron imposed by bicarbonate, redox potential and pH.
U.S.G.S., Water Supply Paper, 1459-B (1960).

(5) RUBIN, A.J., et GHOSH, M.M.:
Aqueous Environmental Chemistry of Metals.
Ann Arbor Science Publishers, Inc., pp. 193-217 (1974).

(6) SCOTT, D.S.:
Use and production of iron salts for phosphorus removal.
Ministry of the Envir. of Canada - Ontario Project Nr. 72-3-5, juin 1973.

(7) GHOSH, M.M., & al.:
Precipitation of iron in aerated ground waters.
J. San. Eng. Div. S.A., 1, pp. 199-213 (février 1966).

(8) SINGER, P.C., & SHUMM, W.:
The solubility of ferrous iron in carbonate bearing waters.
J.A.W.W.A., 62, N° 3, p. 198 (1973).

(9) HEM, J.D.:
Stability field diagrams as aids in iron chemistry studies.
J.A.W.W.A., 53, N° 2, pp. 211-232 (1961).

(10) LEUSSING, D.L., & KOLTHOFF, I.M.:
The solubility product of ferrous hydroxide and the ionization of the aquo-ferrous ion.
Am. Chem. Soc. Journ., 75, p. 2746 (1953).

(11) PAULING, L.:
"Chimie Générale", 2ème Edition.
DUNOD, Paris (1966).

(12) STUMM, W., & MORGAN, J.J.:
"Aquatic Chemistry".
Wiley-Interscience Publishers, New York (1970).

(13) LATIMER, W.M.:
"Oxidation Potentials".
New York, Prentice Hall, 2ème édit. (1952).

(14) GAYER, K.H., & WOONTNER, L.:
The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25°C.
J. Phys. Chem., 60, p. 1509 (1956).

(15) MILBURN, R.M.:
Ibid., 79, p. 537 (1957).

(16) POURBAIX, M.:
Atlas d'Equilibres électroniques à 25°C.
Gauthier-Villars & Cie, éditeurs, Paris (1963).

(17) ELDER, L.W.:
A Comparison of certain hydrogen ion indicator electrodes in the presence of ferric iron.
Am. Electrochem. Soc. Trans., 57, p. 383 (1930).

(18) JELLINEK, K., & GORDON, H.:
Complexity of some metal tartrate ions and the solubility products of certain metallic hydroxides and sulfides.
Zeitschr. Physikal. Chemie, 112, pp. 207-249 (1924).

(19) EVANS, U.R., & PRYOR, M.J.:
Passivity of Metals. IX. The solubility product of freshly precipitated ferric hydroxide.
Chem. Soc. Journ. (London), Pt. 5, pp. 157-160 (1949).

(20) FEIKNECHT, W.:
Z. Elektrochem., 63, p. 34 (1959).

(21) MIRONOV, U.N., & ODNOSEVTSEV, A.J.:
Zhur. Neorg. Khim., 2, p. 2202 (1957).

(22) Rapport d'une Commission :
Chemistry of nitrogen and phosphorus in water.
J.A.W.W.A., 62, N° 2, pp. 127-140 (1970).

(23) STUMM, W., & LEE, G.F.:
Oxygenation of ferrous iron.
Ind. Eng. Chem., 53, N° 2, pp. 141-143 (1961).

(24) GHOSH, M.M.:
A study of the rate of oxidation of iron in aerated ground waters.
San. Eng. Div., N° 12, Univ. of Illinois (1962).

(25) PERRY, R.H., & CHILTON, C.M.:
Chemical Engineering Handbook, 5ème édition.
McGraw-Hill Book Company.

(26) "Handbook of Chemistry and Physics", 47ème édition.
The Chemical Rubber Co., 1966-1967.

(27) DETOURNAY, J., & al.:
The region of stability of green rust II in the electrochemical potentiel - pH equilibrium diagram of iron in sulphate medium.
Corrosion Science, vol. 15, pp. 295-306 (1975).

(28) JUST, G.:
Kinetische Untersuchung der Autoxydation des in Wasser gelösten Ferrobicarbonats.
Zeitschrift für Physikalische Chemie, Leipzig, Germany, 63, pp. 385-420 (1908).

(29) HOLLUTA, J., & EBERHARDT, M.:
Über geschlossene Enteisenung durch Schnellfiltration.
Jb. Vom Wasser, 24, pp. 79-98 (1957).

(30) BOORSMA, H.H.:
Les principes de la déferrisation, de la démanganisation et de la nitrification dans la pratique de l'épuration des eaux souterraines.
27ème Congrès de Chimie Industrielle à Bruxelles, vol. 1, p. 340 (1954).

(31) MORGAN, J.J., & BIRKNER, F.B.:
Discussion of "Precipitation of iron in aerated ground water" by GHOSH, M.M. & al. (7)
Journ. San. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civ. Engrs., 92, SA 6, pp. 137-143 (1966).

(32) OLSON, L.L., & TWERDOWSKI Jr., C.J.:
$FeCO_3$ versus $Fe(OH)_3$ precipitation in water treatment plants.
J.A.W.W.A., 67, N° 3, pp. 150-153 (1975).

(33) JOBIN, R., & GHOSH, M.M.:
Effets de la capacité tampon et de la matière organique sur l'oxygénation du fer(II) en milieu aqueux.
"Eau du Québec", vol. 5, N° 3, pp. 13-27 (1972), ou J.A.W.W.A., 64, N° 9, pp. 590-595 (1972).

(34) JENKINS, D., FERGUSON, J.F., & MENAR, A.B.:
Review Paper : Chemical processes for phosphate removal.
Water Research, 5, N° 7, pp. 369-389 (1971).

(35) KAVANAUGH, M.C. & al.:
Phosphorus removal by post-precipitation with Fe(III).
J.W.P.C.F., N° 2, pp. 216-233 (1978).

(36) SILLEN & MARTELL :
Stability constants, Supplement No. 1.
Special Publication 25, The Chemical Society, London.

(37) HAM, R.H.:
The application of some fundamental chemical equilibrium concepts to water systems.
Water & Sewage Works, R90-R104 (1969).

(38) SINGER, P.C.:
Anaerobic control of phosphate by ferrous iron.
J.W.P.C.F., 44, N° 4, pp. 663-669 (1972).

(39) LINDSAY, W.L., & MORENO, E.C.:
Phosphate equilibria in soils.
Soil Sci. Soc. Amer., Proc., 24, pp. 177-182 (1960).

(40) JOHNSON & al.:
Phosphorus removal with iron and polyelectrolytes.
Public Works, 100, N° 11, p. 66 (1969).

(41) DAHLQUIST, K.T., HALL, L. & BERGMAN, L.:
Elimination des phosphates par le sulfate ferreux à la station d'épuration de Käppala.
Traduction de "Wasser, Luft und Betrieb", 3, pp. 107-112 (1976).

(42) HARNED, H.S., & SCHOLES, S.R.:
J. Am. Chem. Soc., 63, p. 1706 (1941).

(43) LANGMUIR, D.:
Stability of calcite based on aqueous solubility measurements.
Geochim. & Cosmochim. Acta, 32, pp. 835-851.

(44) BARDY, J. & PERE, C.:
Détermination du coefficient de solubilité du $FeCO_3$ en milieu aqueux.
Tribune du CEBEDEAU, 29, N° 387, pp. 75-81 (1976).

(45) ELLIS, A.J.:
Amer. J. Sci., 257, p. 217 (1959).

(46) KELLEY, K.K., & ANDERSON, C.T.:
Contribution to the data on theoretical metallurgy. IV. Metal Carbonates. Correlation and applications of thermodynamic properties.
Bull. 384, U.S. Bur. Mines, Washington, D.C. (1935).

(47) COLIN, F.:
Contribution à l'étude des phénomènes de floculation. Application au traitement des boues résiduaires.
Thèse de Doctorat ès-Sciences soutenue devant la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy le 3 octobre 1966.

(48) BOEGLIN, J.C.:
Mécanismes de floculation des suspensions colloïdales par les hauts polymères synthétiques. Application à la déshydratation des boues résiduaires.
Thèse de Doctorat ès-Sciences appliquées soutenue devant la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy le 6 juin 1969.

(49) COLIN, F.:
Etude fondamentale des phénomènes de coagulation et floculation (1976).

(50) ULMGREN, L.:
Swedish experiences in sewage treatment.
National Environment Protect. Board. Sweden, Solna, 1973-10-10 SNV-PM 403.

(51) O.C.D.E.:
Direction de l'Environnement : Les procédés de traitement des eaux usées pour l'élimination du phosphore et de l'azote.
Association Française pour l'Etude des Eaux, Paris, 1974.

(52) MELKERSON, K.A.:
Phosphorus in chemical and physical treatment processes.
Water Research, 7, N° 2, 145-158 (1973).

(53) COHEN, G.M., & KUGELMAN, I.J.:
Wastewater treatment.
J.W.P.C.F., 45, N° 6, pp. 1027-1038 (1973).

(54) SHINDALA, A.:
Evaluation of current techniques of nutrient removal from wastewaters.
Water Resources Bulletin, Amer. Wat. Resources Assoc., 9, N° 5, 987-998 (1972).

(55) CHUNG, S.K., & BHAGAT, S.K.:
Wastewater treatment properties of Fe(II) and Fe(III) compounds.
Water and Sewage Works, 120, N° 2, 54-58 (1973).

(56) JANODY, GONARD, B., & MICHELLON, B., de l'Agence Financière de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse ;
BOEGLIN, J.C., & PIERRE, A., de l'Institut de Recherches Hydrologiques de Nancy :
Epuration des eaux usées domestiques. Procédés physico-chimiques de moindre encombrement.
Agence de Bassin (1976).

(57) BERNARD, C.:
Utilisation du sulfate ferreux en traitement physico-chimique des eaux résiduaires urbaines.
Techniques et Sciences Municipales - L'Eau, 72, N° 3, 123-127 (1977).

(58) CHAMBON, M.:
Epuration physico-chimique des eaux urbaines.
Techniques et Sciences Municipales - L'Eau, 73, 223-230 (avril 1978).

(59) GETTRUST, J.S., & HESTETTLER, C.O.:
Coagulation with ferrous sulfate.
J.A.W.W.A., 44, N° 5, 459-460 (1952).

(60) ELIASSEN, R., & TCHOBANOLOUS, G.:
Removal of nitrogen and phosphorus.
Eng. Bul. of Purdue Univ., Eng. Extension Series, N° 132, pp. 35-48 (avril 1969).

(61) DE RENZO, J.:
Nitrogen control and phosphorus removal in sewage treatment.
NOYES Data Corporation, New Jersey, U.S.A., 700 pages (1978).

(62) COLLOQUE Franco-Suisse pour la Protection des Lacs (Annecy, 21-22 avril 1978).
Techniques & Sciences Municipales, N° 12 (1978), supplément.

(63) DRYDEN, F.D., & STERN, G.:
Renovated waste water creates recreational lake.
Environ. Sci. and Technol., 2, 268 (1968).

(64) ELSTER, H.J.:
Gewässereutrophierung und ihre Ursachen.
Vortr. bei der Anhörung des Bundesministeriums des Innern zum Thema "Waschmittel und Gewässerschutz", 26-27 février 1973.

(65) LOHMEYER, S.:
Les phosphates issus de traitements de surface dans les eaux résiduaires.
Galvanotechnik, 65, N° 3, pp. 192-204 (1974).

(66) BOSSET, E.:
L'élimination des matières eutrophisantes comme troisième stade d'épuration des eaux résiduaires.
Technique de l'Eau et de l'Assainissement, 1970, N° 282, pp. 25-38.

(67) MOREAUD, H.:
Eutrophisation et traitement tertiaire : Elimination de l'azote et du phosphore.
Conférence, Grenoble, 1976.

(68) LEE, J.W. Jr.:
Tertiary treatment of combined domestic and industrial wastes.
Office of Research and Monitoring, U.S. Environ. Protect. Agency, Washington, D.C. 20460, mai 1973.

(69) FERGUSON, J.F., & McCARTY, P.L.:
Precipitation of phosphates from freshwaters and wastewaters.
Techn. Rept. No. 120, Dept. of Civil Eng., Stamford University, 1969.

(70) NESBITT, J.B.:
Phosphorus removal. The state of the art.
J.W.P.C.F., 41, N° 5, pp. 701-713 (1969).

(71) BISCHOFSBERGER, W.:
Die chemische Fällung zur weitergehenden Abwasserreinigung.
Oesterr. Wasserwirtschaft, 28, N° 9/10, pp. 177-185 (1976).

(72) MINTON, G.R., & CARLSON, D.A.:
Combined Biological Chemical Phosphorus Removal.
J.W.P.C.F., 44, N° 9, pp. 1736-1755 (1972).

(73) HYNNINEN, Y.:
Phosphorus removal with different flocculation chemicals.
Vesutalous, 17, N° 3, pp. 21-24 (1976).

(74) MOREL-MARECHAL, C.:
Etude d'un traitement tertiaire de déphosphatation sur la station d'épuration des eaux usées des régions de Thonon et Evian.
Ann. Hydrobiol., 6, N° 2, pp. 157-171 (1975).

(75) SCHÜSTER, G., & HEINE, A.:
Das Verfahren der chemischen Fällung zur Elimination der Phosphorverbindungen aus häuslichem Abwasser.
Mitteil. des Institutes für Wasserwirtschaft, herausgegeben vom Institut für Wasserwirtschaft, Heft 38, 1973, Berlin D.D.R.

(76) CONNELL, C.H.:
Phosphorus removal and disposal from municipal wastewater.
Prog. No. 17010 D4B, F.W. & A. (1970).

(77) ROHLICH, G.R.:
Methods for the removal of phosphorus and nitrogen from sewage plant effluents.
Advances in Water Pollution Research, Pergamon Press, 1964, vol. 2, pp. 207-230.

(78) LEARY, R.D., & al.:
Phosphorus removal using waste pickle liquor.
J.W.P.C.F., 46, N° 2, pp. 284-300 (1974).

(79) CHAMBRE SYNDICALE Nationale du Phosphore et de ses Dérivés :
Déphosphatation des eaux résiduaires urbaines.
Décembre 1972.

(80) TOUZEL, J.P., & MOREAUX, J.N.:
Station d'épuration des régions de Thonon-les-Bains et Evian-les-Bains. Etude des possibilités de déphosphatation.
I.N.R.A., Centre de Recherches de Dijon, septembre 1975.

(81) TOUZEL, J.P., & MOREAUX, J.N.:
Rapport sur les essais de laboratoire effectués sur les eaux noires de l'usine BRAUNSTEIN de Thonon-les-Bains.
I.N.R.A., Centre de Recherches de Dijon, février 1975.

(82) TOUZEL, J.P., & MOREAUX, J.N.:
Essais complémentaires sur les eaux résiduaires de la station d'épuration de Thonon-les-Bains.
I.N.R.A., Centre de Recherches de Dijon, mai 1976.

(83) TOUZEL, J.P., MOREAUX, J.N., & JACQUEMONT, J.:
Etudes de déphosphatation pour la station d'épuration de Thonon-les-Bains. Oxydation du sulfate ferreux par aération.
I.N.R.A., Station de Technologie Alimentaire, C.R. de Lille, décembre 1976.