



ESSAIS DE FLOCCULATION DE SUBSTANCES HUMIQUES EN MILIEUX AQUEUX MINERALISES

S. ACHOUR¹, N. GUESBAYA²

¹ Maître de Conférence, Université de Biskra

²Maître-assistante chargée de cours

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS

B.P. 145, RP, 07000, Biskra, Algérie

E-Mail : samia.achour@larhyss.net

INTRODUCTION

Lors de la pratique de la floculation, les paramètres affectant significativement le procédé d'élimination de la couleur ou du carbone organique total sont le pH, la dose de coagulant et la teneur en substances humiques des eaux de surface brutes. De plus, diverses études (Van Breemen et al., 1979; Lefebvre et Legube, 1990; Van Benschoten et Edzwald, 1990) ont permis de mettre en évidence que la coagulation-floculation est une réaction stoechiométrique pour laquelle le coefficient stoechiométrique *coagulant/matière organique* dépend du pH, du type de coagulant et de l'origine de la substance humique.

Cependant, l'influence de sels minéraux sur l'efficacité de la floculation des substances humiques a été assez peu étudiée et s'est souvent limitée à celle de la présence de calcium (Bernhardt et al., 1985). Il nous a donc semblé intéressant de préciser l'impact de sels communément présents dans les eaux à traiter et de déterminer si les effets observés sont bénéfiques ou inhibiteurs par rapport au processus d'élimination des substances humiques par le sulfate d'aluminium.

L'objectif de cette étude est de présenter les résultats des essais réalisés sur des solutions synthétiques de substances humiques dissoutes dans des eaux naturelles de minéralisation variable.

Afin de mettre en exergue l'impact de la composante minérale de ces eaux, les essais de floculation auront pour but d'évaluer les rendements d'élimination des substances humiques en utilisant des doses croissantes de sulfate d'aluminium. L'exploitation des résultats obtenus permettra de mettre en évidence des lois stoechiométriques entre la dose optimale de coagulant et la concentration initiale des substances humiques dans les différents milieux testés.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Préparation des solutions

De même qu'en eau distillée (Achour et Guesbaya, 2005), les solutions synthétiques de substances humiques sont des solutions d'eaux minéralisées naturelles (eaux de sources ou de forages exemptes de matière organique) et dopées par de l'humate de sodium à des teneurs de 3 à 15 mg/l.

Les principales caractéristiques de ces eaux de dilution sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution des SH

| Eaux | pH | Conductivité (µS/cm) | TAC (°F) | TH (°F) | Ca ²⁺ (mg/l) | Mg ²⁺ (mg/l) | Cl (mg/l) | SO ₄ ²⁻ (mg/l) |
|-----------------|------|----------------------|----------|---------|-------------------------|-------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Chiffa (Blida) | 8,08 | 408 | 17 | 28 | 68 | 26,5 | 23 | 32 |
| Hamiz (Alger) | 7,91 | 1147 | 30 | 92 | 156 | 127 | 248 | 392 |
| Ifri (Bejaïa) | 7,79 | 520 | 19 | 29,5 | 92 | 15,6 | 19 | 27 |
| Drauh (Biskra) | 7,65 | 1254 | 22 | 82 | 176 | 91 | 236 | 475 |
| Chaïba (Biskra) | 7,97 | 1389 | 19 | 68,5 | 168 | 64 | 639 | 370 |

Le réactif coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) pour lequel une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.

Dosage des substances humiques

De la même manière qu'en eau distillée (Achour et Guesbaya, 2005), les substances humiques sont dosées en spectrophotométrie à $\lambda = 350$ nm.

Les concentrations résiduelles des substances humiques (SH) sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage $Absorbance = f(\text{concentration des SH})$ établies pour chaque milieu de dilution (figure 1).

Description des essais de floculation des SH

Les essais de "Jar-test" sont réalisés dans les mêmes conditions d'agitation et de décantation qu'en eau distillée. Les conditions optimales correspondent à une agitation rapide de 3 minutes à une vitesse de 150 tr/min, une agitation lente durant 30 minutes à une vitesse de rotation de 60 tr/min et une phase de décantation de 3 heures.

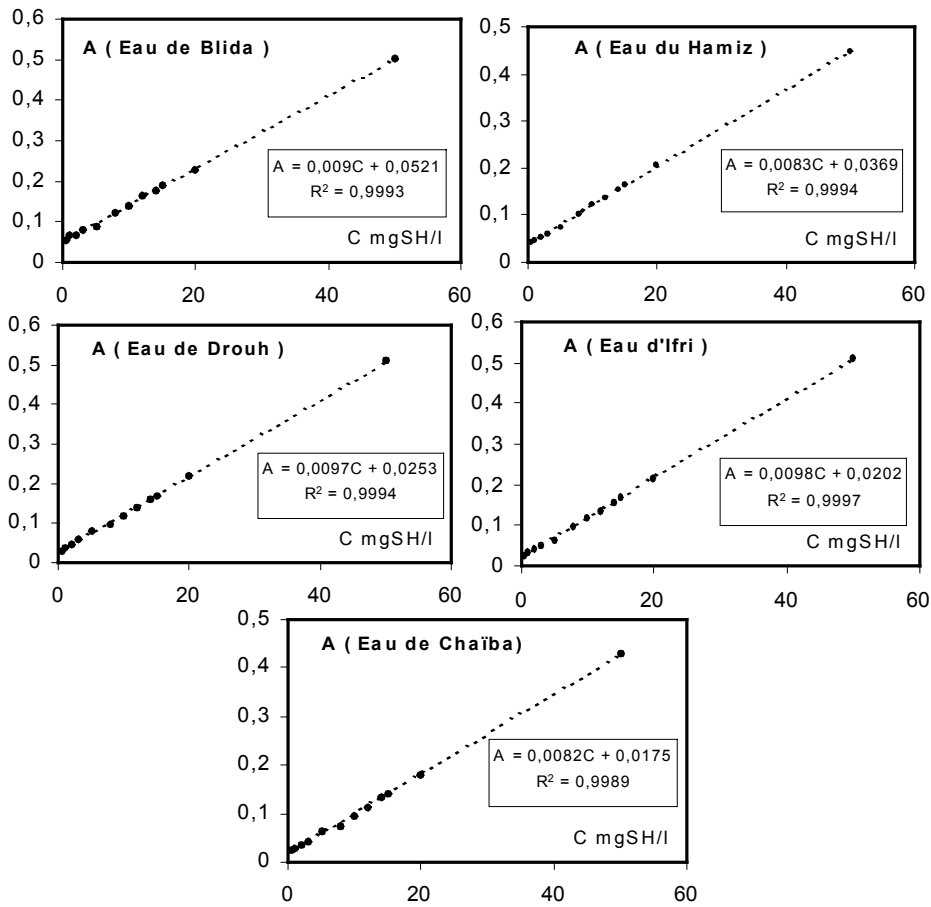


Figure 1: Courbes d'étalonnage des substances humiques dans des milieux de minéralisations différentes

RENDEMENTS D'ELIMINATION DES SH DISSOUTES DANS DES EAUX NATURELLES MINERALISEES

Résultats des essais

Les solutions des SH (3 à 15 mg/l) sont coagulées par des doses variables de sulfate d'aluminium allant jusqu'à 100 mg/l selon la concentration initiale des SH et les caractéristiques de leur milieu de dilution.

La figure 2 présente, à titre d'exemple, l'évolution du rendement d'élimination de 10 mgSH/l en fonction de la dose de coagulant.

Quelque soit leur milieu de dilution et en fait quelque soit également la teneur initiale des SH, la même allure des courbes est observée. Nous pouvons ainsi constater que globalement deux zones sont à distinguer :

- i. Une première zone où le rendement augmente significativement jusqu'à une valeur correspondant à l'optimum de l'élimination des SH.
- ii. Une seconde zone où le rendement se stabilise même en présence d'un excès de coagulant.

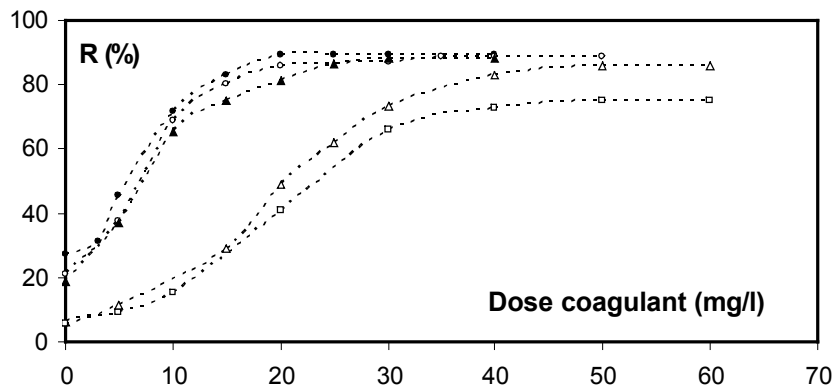


Figure 2 : Influence de la dose de coagulant sur le rendement d'élimination des SH (10 mg/l) en milieux minéralisés.

(●) Hamiz, (○) Drauh, (▲) Chaïba, (Δ) Chiffa, (□) Ifri

Par ailleurs, le tableau 2 récapitule les valeurs des rendements et des doses optima pour chaque concentration de SH testée et pour chaque type d'eau de dilution.

Tableau 2: Tableau récapitulatif des valeurs optimales des doses de coagulant et des rendements d'élimination des substances humiques

C_o : Concentration initiale des SH (mg/l), D_{opt} : Dose optimale (mg/l)

R_{opt} = Rendement optimal (%)

| E A U X T E S T E E S | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|
| C_o | Eau d'Ifri | | Eau de Chiffa | | Eau de Chaïba | | Eau de Drauh | | Eau de Hamiz | |
| | D_{opt} | R_{opt} | D_{opt} | R_{opt} | D_{opt} | R_{opt} | D_{opt} | R_{opt} | D_{opt} | R_{opt} |
| 3 | 15 | 59,18 | 18 | 66 | 9 | 67,88 | 9 | 79,25 | 6 | 80,0 |
| 5 | 25 | 71,80 | 30 | 73,20 | 15 | 75,85 | 15 | 83,12 | 10 | 86,9 |
| 8 | 40 | 74,32 | 40 | 81,50 | 24 | 83,75 | 30 | 84,24 | 20 | 87,0 |
| 10 | 50 | 75,10 | 50 | 85,6 | 30 | 88,29 | 35 | 88,43 | 20 | 89,1 |
| 15 | 75 | 83,40 | 75 | 88,14 | 45 | 90,81 | 45 | 90,93 | 40 | 91,2 |

Les aspects fondamentaux suivants peuvent être déduits:

- i. Quelle que soit la concentration initiale des SH, les rendements optima d'élimination de ces substances varient d'une eau à une autre suivant l'ordre :
Hamiz > Drauh > Chaïba > Chiffa > Ifri
- ii. pour chaque eau, les rendements d'élimination augmentent avec la concentration initiale des SH mais les différences de rendement entre les plus faibles (3 mgSH/l) et les plus fortes concentrations (15 mgSH/l) deviennent moins significatives pour les eaux les plus minéralisées.
- iii. les phénomènes de floculation existent même en absence de coagulant. Des rendements d'élimination des SH variant de 5 à 20% peuvent être obtenus par simple agitation.

Discussion des résultats

Au vu des résultats de la figure 2, l'évolution des rendements indique, tout comme en eau distillée, qu'il n'y a pas de restabilisation des particules formées même au delà de l'optimum et donc pour un excès de coagulant. Ceci s'explique par la présence de plusieurs mécanismes compétitifs entre les espèces hydrolysées de l'aluminium (solubles ou insolubles) et les SH.

Nous avons vu également que le pH de l'eau conditionnait les formes de l'aluminium et de ce fait le mécanisme de floculation prédominant.

Ainsi, dans l'eau distillée dont le pH est acide et peut être inférieur à 5, il y avait essentiellement complexation entre les formes solubles cationiques de l'aluminium et les SH.

Par contre, dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable de $Al(OH)_3$ peut avoir lieu et favoriser un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les OH^- à la surface de cet hydroxyde.

De plus, la composante minérale de ces eaux et surtout les cations de type calcium ou magnésium pourront favoriser un effet de pontage entre les SH et les sites de l'hydroxyde d'aluminium ou même avec les formes anioniques solubles de l'aluminium pour des pH assez élevés.

En nous référant aux valeurs de la conductivité et de la dureté des milieux de dilution (Cf. tableau 1), il semble évident que les rendements d'élimination augmentent globalement au fur et à mesure que ces caractéristiques deviennent importantes.

Toutefois, compte tenu du classement obtenu pour les rendements optima des diverses eaux testées, il semble que la variation du rendement ne dépende pas d'un seul paramètre, conductivité ou TH. Ceci permet de supposer l'influence de plusieurs paramètres de manière compétitive dont certains auront un effet promoteur ou inhibiteur.

Notons qu'il est difficile de préciser la part prise par chaque paramètre d'une manière individuelle ou par des effets synergiques.

Mais au vu du tableau 3, une certaine corrélation pourrait apparaître entre la variation des rendements d'élimination des SH et les différents paramètres (conductivité, TH, TAC) en considérant la dureté permanente ou sa proportion par rapport à la minéralisation totale.

L'absence de corrélation directe entre les rendements et la dureté totale ou calcique pourrait s'expliquer ainsi par l'intervention d'éléments minéraux inhibiteurs tels que les bicarbonates et les sulfates.

Tableau 3 : Evolution des rendements optima et des paramètres minéraux ($C_o = 10$ mgSH/l)

| Eau | Hamiz | Drauh | Chaïba | Chiffa | Ifri |
|-------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|-------------|
| $R_{opt.}$ (%) | 89,10 | 88,43 | 88,29 | 85,60 | 75,10 |
| TH – TAC | 62 | 60 | 49,50 | 11 | 10,50 |
| (TH – TAC)/Conductivité | 0,054 | 0,047 | 0,035 | 0,027 | 0,020 |

MISE EN EVIDENCE DES LOIS STœCHIOMETRIQUES-DOSE DE COAGULANT-SH EN MILIEUX MINERALISES

Nous allons tenter d'exploiter les résultats de la floculation des SH en milieux minéralisés afin de mettre en évidence des lois stœchiométriques entre la dose optimale de coagulant ($D_{opt.}$) et la concentration initiale (C_o) des SH.

L'ajustement des couples de valeurs des deux paramètres précités par la méthode des moindres carrés linéaires permet d'aboutir à plusieurs lois, variables selon les caractéristiques minérales de chaque eau et valables pour des concentrations des SH entre 3 et 15 mg/l. (tableau 4).

Tableau 4: Lois stœchiométriques coagulant-SH pour les différentes eaux de dilution

| E a u | Loi | Coefficient de corrélation R |
|--------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Chiffa | $D_{opt.} = 5,08.C_o$ | 0,991 |
| Ifri | $D_{opt.} = 5.C_o$ | 1 |
| Drauh | $D_{opt.} = 3,23.C_o$ | 0,978 |
| Chaïba | $D_{opt.} = 3.C_o$ | 1 |
| Hamiz | $D_{opt.} = 2,43.C_o$ | 0,972 |

D'une façon générale, nous pouvons considérer deux grandes catégories d'eaux :

- i.* Eaux à faible dureté (mi-dures $TH \leq 30^\circ F$) et à faible minéralisation (Ifri et Chiffa). Les coefficients stœchiométriques sont de l'ordre de 5 et impliquent des dosages importants en coagulant.
- ii.* Eaux à dureté élevée ($TH > 60^\circ F$) et à minéralisation importante (Chaïba, Drauh, Hamiz) et qui présentent des coefficients stœchiométriques plus faibles (de l'ordre de 2 à 3).

Il est donc évident que la composition minérale de ces eaux a contribué à la variation des demandes en coagulant, impliquant probablement des mécanismes de floculation des SH différents selon la nature et les proportions relatives en éléments caractéristiques de la dureté carbonatée et/ou permanente. Toutefois, compte tenu du nombre réduit d'échantillons testés, il serait prématuré de conclure à une corrélation nette entre les coefficients stœchiométriques et tel ou tel autre paramètre minéral. L'établissement de lois quantitatives précises et la détermination de modèles mathématiques décrivant la variation des coefficients stœchiométriques en fonction des caractéristiques physico-chimiques d'une eau, nécessiteront assurément une étude plus détaillée sur une gamme étendue et variée de duretés et de minéralisations des eaux considérées. Néanmoins, il est possible d'affirmer que les coefficients stœchiométriques et donc les doses optimales de coagulant à mettre en œuvre en station dépendront non seulement de la turbidité, du pH, de la nature et teneur en matières organiques mais aussi de la présence d'éléments minéraux promoteurs ou inhibiteurs et de leurs effets synergiques sur la floculation.

CONCLUSION

L'objectif de notre étude était d'étudier la possibilité d'élimination des substances humiques en eaux minéralisées par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et d'établir ensuite des lois stœchiométriques entre la concentration des substances humiques et la dose de coagulant.

Les essais réalisés nous ont permis de conclure que les pourcentages d'élimination des SH sont importants et s'améliorent lorsque la concentration initiale de ces substances humiques augmente, quelque soit le milieu de dilution (eau distillée ou eaux minéralisées).

Notons que les résultats des rendements d'élimination des substances humiques en eaux minéralisées restent proches de ceux obtenus en eau distillée bien que le pH des eaux minéralisées (voisin de la neutralité) ne corresponde pas au pH optimal d'élimination des SH en eau distillée (de l'ordre de 5). L'effet de la composition chimique des eaux pourrait ainsi compenser la diminution du rendement en présence d'un pH supérieur au pH optimal.

Compte tenu de la variabilité du pH des différents milieux, plusieurs

mécanismes ont été suggérés. En eau distillée, le mécanisme prédominant serait une complexation entre les espèces hydrolysées solubles cationiques de l'aluminium et certains groupements organiques présents dans les SH, en particulier les fonctions carboxyles.

Lorsque l'eau est minéralisée et tamponnée, plusieurs mécanismes peuvent survenir englobant aussi bien des phénomènes de complexation avec les formes solubles que les formes insolubles de l'aluminium, ainsi qu'une adsorption sur les floccs de $Al(OH)_3$.

Les éléments minéraux en présence peuvent contribuer également au processus de floculation par le biais d'éléments promoteurs (effet de pontage du calcium ou du magnésium) ou d'éléments inhibiteurs tels les sulfates ou les bicarbonates. La mise en évidence de lois stœchiométriques entre les concentrations en SH et la dose optimale de coagulant présente un intérêt certain du point de vue pratique. L'extrapolation de ces lois à la floculation des eaux de surface nécessitera, cependant, la détermination de relations plus générales en tenant compte non seulement de la teneur et la nature de la charge organique de ces eaux mais aussi de sa composante minérale et de ses effets vis-à-vis du coagulant ou de la matière organique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERNHARDT H., HOYER O., LUSSE B., (1985). The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter, *Z. Wasser. Abwasser. Forsch.*, 19, 219-228.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B. (1990). Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24(5), 591-606.
- VAN BENSCHOTEN J.E., EDZWALD J.K. (1990b). Chemical aspects of coagulation using aluminium salts. II. Coagulation of fulvic acids using alum and polyaluminium chloride, *Wat. Res.*, 24(12), 1527-1535.
- VAN BREEMEN A.N., NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN (1979). The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, 13, 771-780.
- ACHOUR, S., GUESBAYA, N. (2005). Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, *Larhyss Journal*, N°5, 153-168.