

Sciences
TD
380
A1
C132
2,4

les cahiers de centreau



CENTREAU
Centre de recherches sur l'eau



UNIVERSITÉ LAVAL
Québec, Canada

ASPECTS CHIMIQUES DU TRAITEMENT DES EAUX DE CONSOMMATION

Claude BARBEAU
Jacques TURCOTTE
Anne WALTERS BROUILLETTE
Janet WEST

LES CAHIERS DE CENTREAU

LES CAHIERS DE CENTREAU constituent une collection d'études qui fait connaître les travaux des chercheurs de l'Université Laval dans le domaine de l'eau et qui s'adresse à la fois aux scientifiques et aux praticiens intéressés aux richesses naturelles et à leur conservation. Ils traitent chacun de sujets particuliers et apportent des conclusions ou des recommandations susceptibles non seulement d'augmenter les connaissances, mais de fournir aussi des solutions à de nombreux problèmes concernant la gestion et l'aménagement des ressources. Les études présentées ont été préalablement soumises à un comité d'appréciation, composé à la fois des analystes du comité de rédaction et de membres extérieurs au Centre de Recherches sur l'Eau.

Au moyen de cette revue scientifique bimestrielle, le CENTRE DE RECHERCHES SUR L'EAU de l'Université Laval désire mettre en évidence l'importance des sciences hydriques à cette institution et promouvoir des échanges à l'échelle nationale et internationale.

Ces cahiers sont adressés gratuitement sur demande. Les textes publiés sont sous la responsabilité de leurs auteurs et demeurent leur propriété. Leur reproduction est permise à condition d'en obtenir l'autorisation expresse du directeur de CENTREAU.

Dépôt légal — Bibliothèque nationale du Canada

Dépôt légal — Bibliothèque nationale du Québec

Pour tout renseignement, s'adresser à:
José Llamas, Ph.D., directeur

CENTREAU
Pavillon Pouliot
Université Laval,
Québec, P.Q.
Canada, G1K 7P4

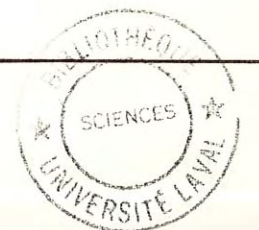
COMITÉ DE RÉDACTION
Analyse: Guy Moreau, D. Sc.
Michel Cescas, Ph.D.
Documentation: Andrée Tardif, L.L.
Édition: G.-Oscar Villeneuve, Ph.D.

© 1977 CENTREAU, UNIVERSITÉ LAVAL

TD
380
A1
C132
2,4

ASPECTS CHIMIQUES DU TRAITEMENT DES EAUX DE CONSOMMATION

Claude BARBEAU
Jacques TURCOTTE
Anne WALTERS BROUILLETTE
Janet WEST



ASPECTS CHIMIQUES
DU
TRAITEMENT DES EAUX
DE CONSOMMATION

Claude BARBEAU
Jacques TURCOTTE
Anne WALTERS BROUILLETTE
Janet WEST

ISSN 0702-7214

1961

La présente étude a été réalisée en partie grâce à l'aide financière du Conseil National de Recherches du Canada et à celle du ministère de l'Éducation du Québec. Elle est due également à la collaboration des autorités de l'usine de traitement d'eau de la cité de Sainte-Foy, notamment de messieurs C. Bérubé et R. Doyon.

BARBEAU, Claude: Professeur titulaire au département de Chimie de la faculté des Sciences et de Génie de l'Université Laval, Claude Barbeau est diplômé en chimie de cette institution (1960) et possède un doctorat ès Sciences de l'université de Würzburg, Allemagne de l'Ouest (1963).

TURCOTTE, Jacques: Bachelier ès Sciences (chimie - 1967) et docteur ès Sciences (chimie - 1971), Jacques Turcotte est professeur agrégé au département de Chimie de la faculté des Sciences et de Génie de l'Université Laval.

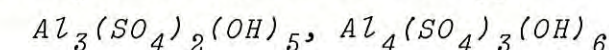
WALTERS BROUILLETTE, Anne: Bachelière ès Sciences de l'université de Surrey, Angleterre, Anne Walters-Brouillette a poursuivi ses études en vue de l'obtention d'une maîtrise sous la direction du professeur Claude Barbeau.

WEST, Janet: Bachelière ès Sciences de l'université de Surrey, Angleterre, Janet West a poursuivi ses études en vue de l'obtention d'une maîtrise sous la direction du professeur Jacques Turcotte.

RÉSUMÉ

Deux aspects chimiques du traitement de l'eau du fleuve Saint-Laurent à l'usine de traitement d'eau de Sainte-Foy, Québec, ont fait l'objet d'études en laboratoire.

La première étude porte sur la présence de sulfate dans le précipité formé lors de l'addition d'alun à l'eau brute. On démontre que le précipité, obtenu par neutralisation à pH 7 d'une solution acide d'alun présentant un excès d'ions sulfates, contient des ions sulfates selon le rapport Al/SO_4 de 1.5 ou de 1.3, alors que le précipité, résultant d'une neutralisation à pH 7 d'une solution basique d'aluminium et de sulfate de potassium, présente des teneurs en sulfate dans un rapport Al/SO_4 de 2.0. On suggère l'existence de complexes sulfato-hydroxo-aluminium de type



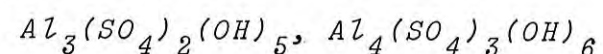
et $Al_2(OH)_4SO_4$ et on présente des mécanismes de réaction impliquant des complexes polynucléaires chargés. La force ionique du milieu, la teneur en sulfate et la présence de suspensions dans l'eau paraissent influencer la composition du précipité. Dans les conditions d'opération de l'usine de traitement, environ 50 pour cent du sulfate ajouté sous la forme d'alun est retrouvé dans le précipité de coagulation.

Dans la deuxième étude, les auteurs présentent les conditions d'opération à l'usine de traitement d'eau qui favorisent l'élimination du manganèse contenu dans l'eau traitée par le permanganate. L'utilisation du permanganate dans l'épuration des eaux peut laisser des teneurs en manganèse plus élevées que la concentration limite acceptable pour des eaux de consommation. Les réactions d'oxydoréduction impliquant le manganèse résiduel dans le réseau de distribution municipal conduisent habituellement à la formation de manganèse (IV) qui donne des oxydes insolubles, stables, fortement colorés et indésirables dans l'eau de consommation. L'étude montre l'influence qu'ont l'aération et le chlore sur la cinétique de formation du bioxyde de manganèse (MnO_2).

ABSTRACT

Two chemical problems, related to the treatment of water from the St. Lawrence River, at the water-treatment plant in Sainte-Foy, Quebec, have been studied on a laboratory scale.

The first problem involves the presence of sulfate in the precipitate resulting from the addition of alum to raw water. Proof is given that the precipitate resulting from the neutralization, at pH 7, of an acid solution of alum and excess sulfate contains sulfate in the ratio Al/SO_4 of 1.5 or 1.3. The precipitate of a basic aluminium solution containing potassium sulfate neutralized, at pH 7, contains sulfate in the ratio Al/SO_4 of 2.0. The existence of complexes such as



and $Al_2(OH)_4SO_4$ is proposed together with reaction mechanisms involving charged polynuclear complexes. Ionic force, sulfate concentration and suspended matter appear to influence the composition of the precipitate. Under the water-treatment plant conditions, 50 per cent of the sulfate added with the alum is found in the precipitate.

In a second part are presented the operating conditions at the water-treatment plant which favor the elimination of manganese resulting from the use of permanganate. The use of permanganate could leave a residual of manganese which may exceed the accepted limits for manganese in domestic water. Redox reactions involving residual manganese in the distributing system usually lead to the formation of manganese (IV) which gives undesirable deeply colored insoluble and stable oxides. The study shows the influence of aeration and chlorine on the kinetics of formation of manganese dioxide (MnO_2).

TABLE DES MATIÈRES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
1. <u>FORMATION ET COMPOSITION DE COMPLEXES $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$</u>	4
1.1 <u>Considérations théoriques</u>	4
1.2 <u>Mode opératoire des expériences avec l'alun</u>	5
1.3 <u>Complexes $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$ avec rapports stoechiométriques $Al/SO_4 = 1.5$ et 1.3</u>	6
1.4 <u>Complexes $Al_x(SO_4)_y(OH)_2$ avec rapport stoechiométrique $Al/SO_4 = 2.0$</u>	10
1.5 <u>Influence de la composition ionique de l'eau sur la précipitation de $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$</u>	11
1.6 <u>Précipitation de $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$ lors du traitement d'eau brute par l'alun</u>	15
<u>CONCLUSION</u>	15
2. <u>COMPORTEMENT DU MANGANÈSE DANS LES EAUX DE CONSOMMATION TRAITÉES PAR LE PERMANGANATE</u>	17
2.1 <u>Mode opératoire</u>	18
2.2 <u>États d'oxydation du manganèse</u>	19
2.3 <u>Manganèse résiduel dans l'eau traitée</u>	21
a) <u>Origine</u>	21
b) <u>Élimination</u>	22
2.4 <u>Traitement préconisé</u>	25
<u>CONCLUSION</u>	31
<u>RÉFÉRENCES</u>	32

ASPECTS CHIMIQUES

DU

TRAITEMENT DES EAUX

DE CONSOMMATION

INTRODUCTION

L'alimentation en eau de la ville de Sainte-Foy (85,000 habitants) provient d'une section du fleuve Saint-Laurent où les eaux sont moyennement minéralisées (conductivité de 200 $\mu\text{mhos/cm}$) et supportent peu de matières en suspension (10 ppm contenant environ 4 pour cent de carbone et 0.5 pour cent d'azote).

À l'unité de pompage située sur les berges du fleuve (fig. 1), l'eau brute est soumise à un tamisage et à un dégrillage, puis amenée, après une course d'une quarantaine de minutes, à l'usine de traitement située sur les hauteurs de Sainte-Foy à environ 1.5 km du fleuve. Le traitement de l'eau à l'usine suit les étapes du procédé Degrémont [2] et peut se décrire selon le schéma suivant. Tout d'abord l'injection de KMnO_4 et de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, effectuée à l'aide de doseurs automatiques, se fait dans la conduite d'amenée dès l'arrivée de l'eau à l'usine. Le permanganate, ajouté en doses variant de 0.25 à 2.0 ppm selon la demande, agit comme oxydant alors que l'alun sert de coagulant. Un décan-

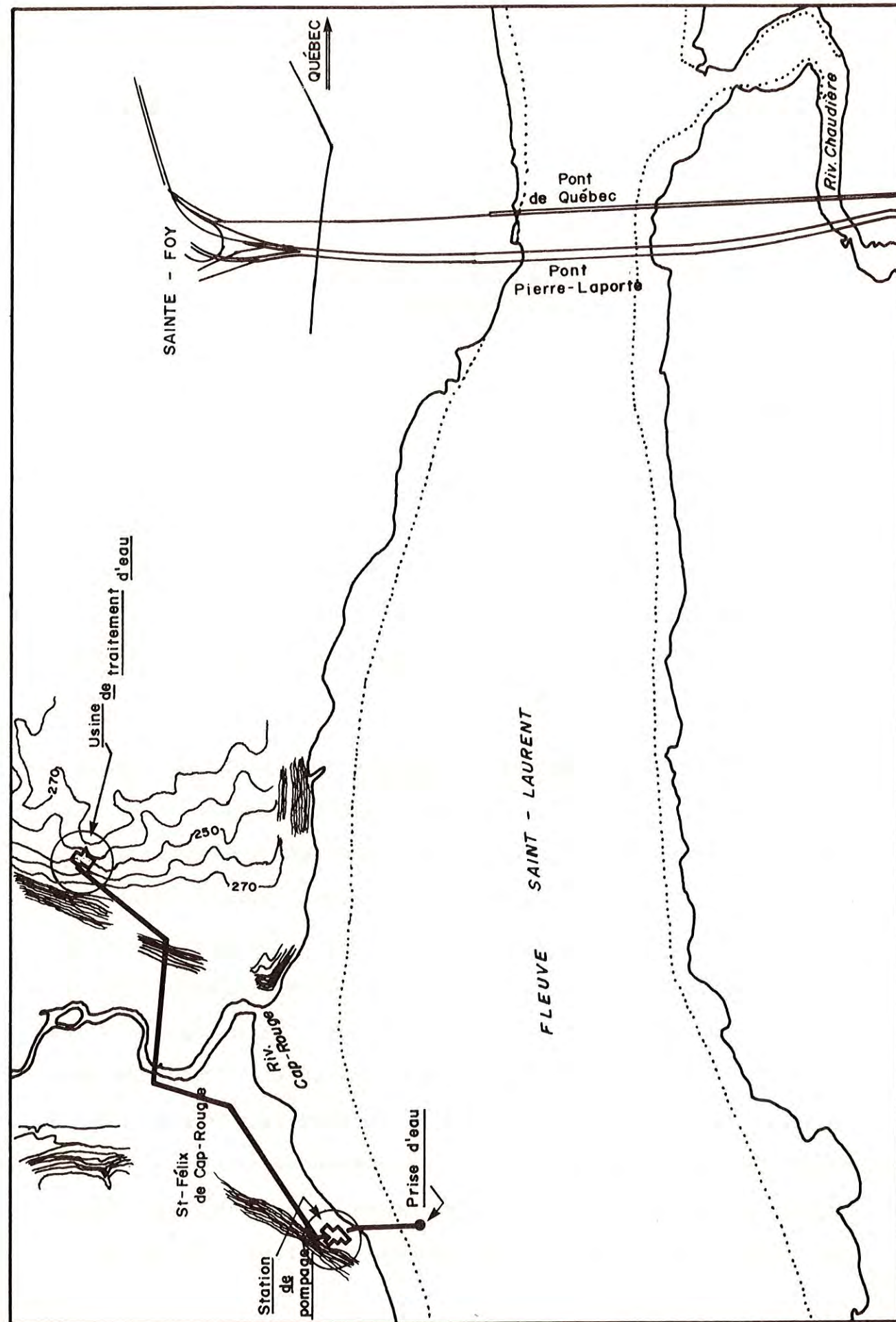


Fig. 1 - LOCALISATION DES UNITÉS DE POMPAGE ET DE TRAITEMENT D'EAU DE LA VILLE DE SAINTE - FOY.

teur Pulsator permet le dépôt des particules coagulées. L'eau coagulée et décantée est ensuite affinée par filtration sur lit filtrant multicouches à granulométrie variable. Enfin une postchloration maintient la concentration de chlore résiduel à 0.2 ppm afin d'assurer une certaine asepsie des conduites du réseau de distribution municipal.

Une étude préliminaire sur la qualité des eaux de la ville de Sainte-Foy [1] a mis en évidence deux problèmes à caractère chimique susceptibles d'être étudiés en laboratoire.

D'une part, on a observé que la teneur en sulfate dans le réseau de distribution était inférieure à la valeur attendue selon la teneur du sulfate dans l'eau brute et la quantité de sulfate ajoutée lors du traitement à l'usine. Différents essais nous ont permis d'éliminer l'hypothèse de précipitation de sels simples tels que CaSO_4 ou celle de l'adsorption d'ions sulfate sur les particules en suspension. Devant la possibilité que le précipité lors de la coagulation soit un complexe sulfato-aluminium, nous avons entrepris une étude détaillée de la précipitation de l'aluminium en milieu aqueux sous différentes conditions physico-chimiques.

D'autre part, quoique le permanganate soit d'une grande efficacité en tant qu'agent oxydant dans l'épuration des eaux de consommation, sa transformation chimique peut en-

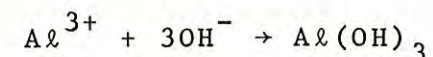
traîner des inconvénients inacceptables pour l'utilisateur. De son action dans le milieu réactionnel résulte une série de réactions d'oxydoréduction impliquant le manganèse dans ses divers états d'oxydation. Un de ceux-ci, Mn(IV), donne naissance au bioxyde MnO_2 et à ses formes hydratées de couleur brune et pratiquement insolubles.

Il s'ensuit que l'utilisation du permanganate peut provoquer dans certaines conditions deux effets indésirables: d'une part, une teneur trop élevée en Mn(II) dans l'eau de consommation, d'autre part, la formation et surtout le dépôt d'espèces colorées insolubles dans le réseau de distribution municipal, les installations industrielles et domestiques et notamment les piscines. Nous avons voulu montrer qu'il est possible de favoriser la transformation du manganèse en bioxyde avant la filtration finale et permettre ainsi son élimination du réseau de distribution.

1. FORMATION ET COMPOSITION DE COMPLEXES $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$

1.1 Considérations théoriques

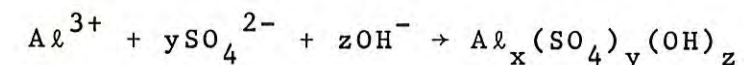
Il est généralement admis [5] que l'addition d'une solution liquide de sulfate d'aluminium* à de l'eau brute entraîne la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium selon l'équation:



(*) La terminologie technique et commerciale utilise l'expression "solution d'alun".

La solution d'alun généralement utilisée contient environ 65 mg/ml d'aluminium et 300 mg/ml de sulfate. Elle présente un pH voisin de 3 et l'aluminium s'y trouve en solution sous la forme de cation simple Al^{3+} ou complexe $[Al_x(SO_4)_y]^{(3x-2y)+}$. L'addition d'une petite quantité de cette solution à une eau dont le pH se situe autour de 6 entraîne la précipitation de l'aluminium. En absence d'agents complexants, l'aluminium ne forme que des composés neutres et insolubles dans la région de pH comprise entre 4 et 9.

La présence d'un complexe sulfato-hydroxo-aluminium dans le précipité obtenu lors du traitement des eaux avec l'alun proviendrait de la formation d'un solide selon la réaction suivante:



La concentration d'ions OH^{-} (pH) et celle des ions SO_4^{2-} (minéralisation de l'eau brute) pourraient modifier la composition de ce solide. De façon à établir l'existence d'un tel composé et d'en étudier la stoechiométrie, nous avons mesuré les rapports stoechiométriques Al/SO_4 des précipités obtenus lors de l'addition d'alun à différentes eaux et sous diverses conditions physico-chimiques.

1.2 Mode opératoire des expériences avec l'alun

Toutes les expériences ont été réalisées à la température de la pièce en utilisant des solutions de sels purs.

Les réactions de précipitation ont été effectuées dans des microcônes de 50 ml. Le volume final de la solution, après addition des réactifs fut amené à 25 ml avec de l'eau déminéralisée. Après avoir centrifugé, les précipités et les solutions surnageantes ont été analysés pour leur teneur en aluminium et en sulfate.

Le sulfate a été dosé par mesure de la turbidimétrie d'une suspension de sulfate de baryum et l'aluminium a été dosé par absorption atomique.

1.3 Complexes $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$ avec rapports stoechiométriques $Al/SO_4 = 1.5$ et 1.3

La formation du précipité d'aluminium s'effectue dans une usine de traitement d'eau de consommation lors de l'augmentation de pH du milieu qui contient l'aluminium en solution. Nous avons procédé de façon semblable en ajoutant à des solutions de $AlCl_3$ ($pH \approx 3$) des quantités variables de K_2SO_4 et en amenant le tout à un pH voisin de 7, par addition d'une solution de NaOH.

La figure 2 montre que la teneur en sulfate du précipité formé atteint une valeur constante lorsque la concentration de sulfate en solution est élevée. L'obtention d'un palier pour les trois courbes démontre l'existence de composés à stoechiométrie bien définie et prouve qu'il n'existe pas d'adsorption d'ions sulfates sur la surface du précipité.

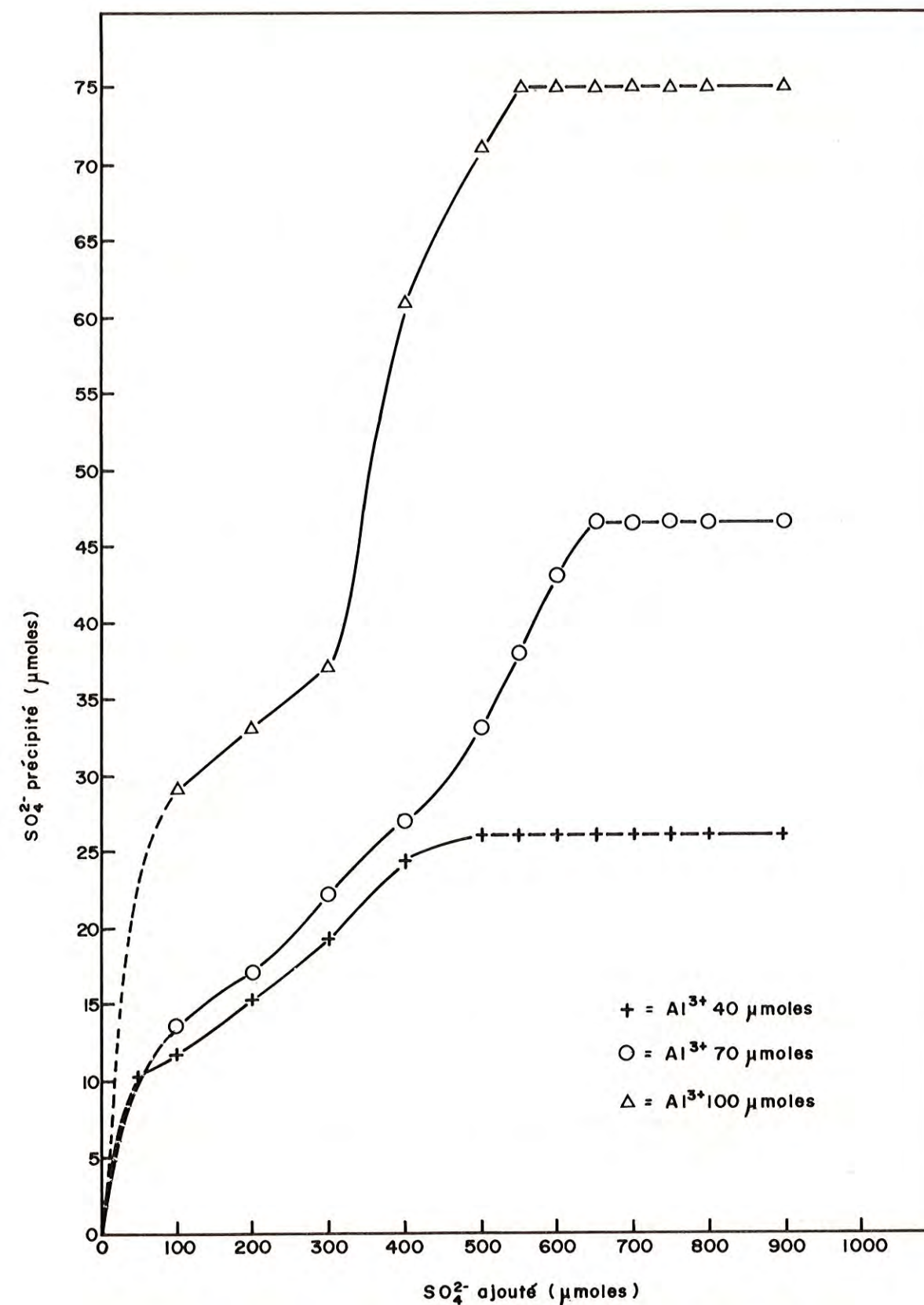
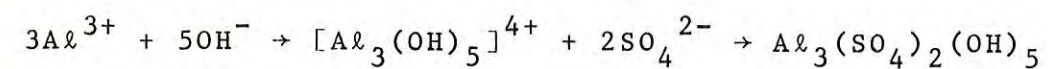
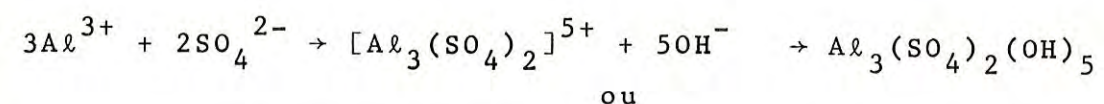


Fig.2- VARIATION DU SULFATE DANS LE PRÉCIPITÉ FORMÉ LORS DE L'ADDITION D'ALUN À DES SOLUTIONS DE SULFATE (25 ml).

La figure 3 présente les rapports stoechiométriques Al/SO_4 dans le précipité lorsqu'on varie la concentration d'aluminium ($\mu\text{moles}/25\text{ ml}$) pour des concentrations de sulfate correspondant aux valeurs du palier de la figure 2. L'excellente répétabilité des résultats combinée à une faible erreur sur le calcul des rapports ioniques nous permettent d'identifier deux composés à stoechiométrie définie. Le premier, avec un rapport voisin de 1.50, s'obtient pour des concentrations en aluminium inférieures à $100\ \mu\text{moles}/25\text{ ml}$, alors que le second, avec un rapport compris entre 1.30 et 1.35, provient de solutions plus concentrées en aluminium.

Le premier composé doit être au moins un trimère pour obéir au rapport de 1.50. On pourrait envisager sa formation selon l'une des deux équations suivantes:



Dans la première équation le complexe cationique serait une forme polycondensée du complexe connu $[AlSO_4]^+$. Dans la seconde équation il s'agirait d'un ion complexe, analogue à ceux décrits par plusieurs auteurs [3] [12] [14], dans lesquels on trouve de 2 à 13 atomes d'aluminium et où les charges sont comprises entre 1 et 5.

Le produit final de ces deux réactions de formation

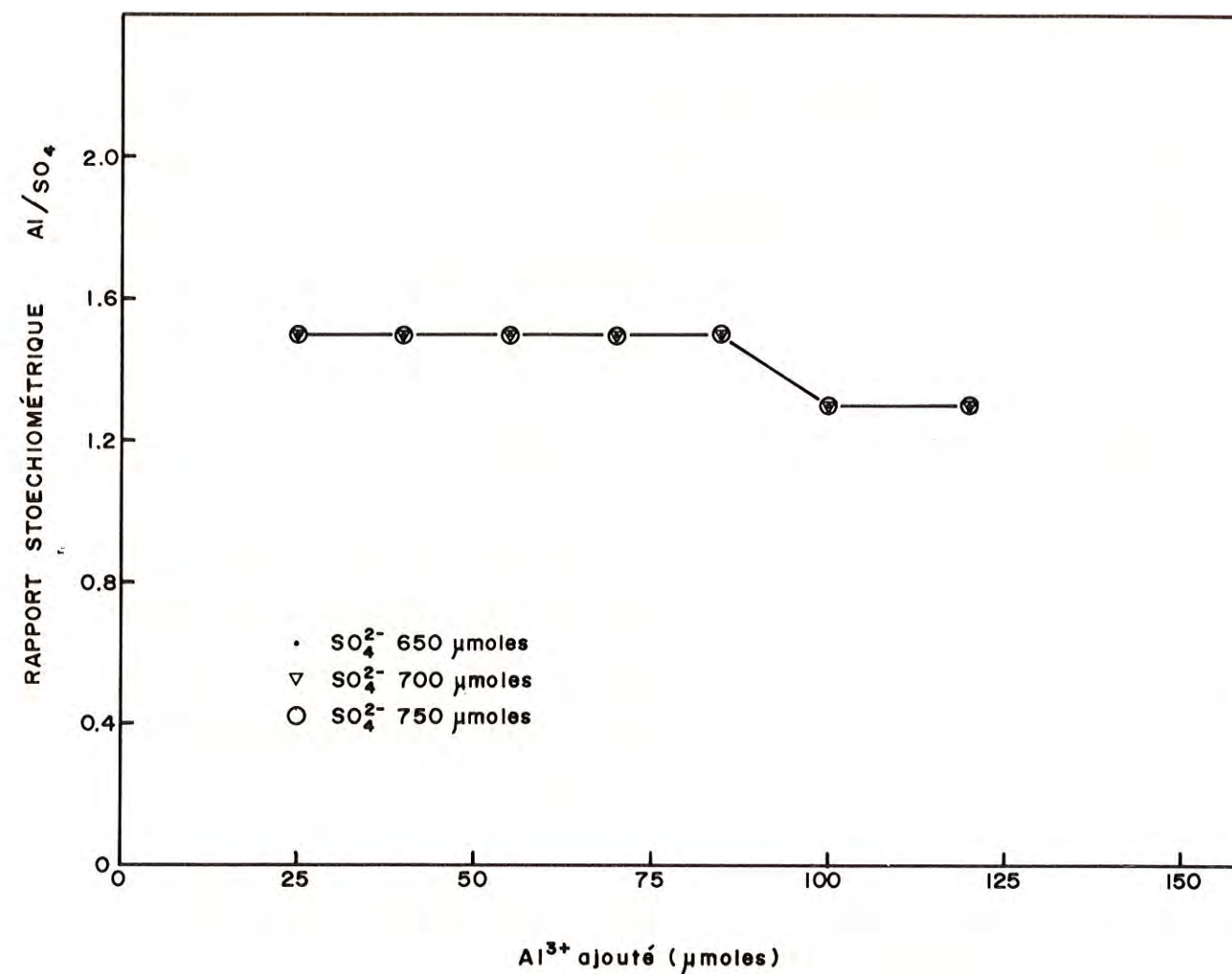
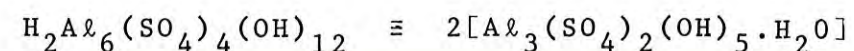
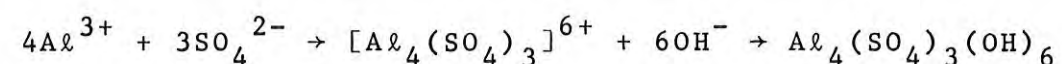


Fig. 3- STOECHIOMÉTRIE DU PRÉCIPITÉ FORMÉ LORS DE L'ADDITION D'ALUN À DES SOLUTIONS DE SULFATE (25 ml).

est similaire à celui décrit par Zapolskii [18] lors de l'hydrolyse d'un mélange de sulfate d'aluminium et d'hydroxyde d'aluminium:



Le composé présentant un rapport voisin de 1.33 paraît se former lorsque l'aluminium est en plus grande quantité. Pour obéir au rapport stoechiométrique on doit considérer un tétramère ou un multiple de tétramères selon l'équation suivante:



Aucun composé simple n'est similaire au complexe suggéré, mais il existe un sel double, le sulfate basique d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$, dont le rapport stoechiométrique est de 1.33 et qui a été obtenu à partir d'une solution concentrée de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [9].

1.4 Complexe $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$ avec rapport stoechiométrique $\text{Al}/\text{SO}_4 = 2.0$

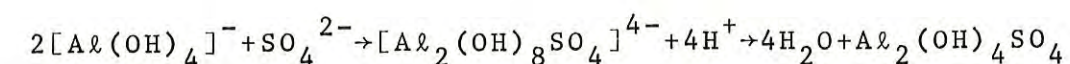
La formation de complexes sulfato-hydroxo-aluminium à partir d'un cation d'aluminium laisse entrevoir la possibilité de complexes à partir d'un anion d'aluminium, complexes qui présenteraient une stoechiométrie différente. En milieu basique, l'aluminium est en solution sous la forme de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et l'addition de sulfate devrait conduire

à un complexe où le sulfate remplacerait en partie l'hydroxyde.

Les expériences ont été réalisées en ajoutant à une solution basique de AlCl_3 (pH \approx 10) des quantités variables de K_2SO_4 et en acidifiant avec HCl jusqu'à pH de 7.

Les précipités obtenus lors de l'addition d'au moins 500 μmoles SO_4^{2-} présentent tous une teneur constante pour une même concentration d'aluminium (fig. 4). Le rapport stoechiométrique de tous les précipités correspondant aux différents paliers est constant et égal à 2.0.

Le mécanisme de remplacement d'ions OH^- par les ions sulfates pourrait impliquer le départ successif d'ions OH^- lors de la baisse de pH. Le schéma réactionnel suivant décrirait les diverses étapes:



Un composé très voisin, $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{SO}_4$, a déjà été suggéré pour décrire un précipité obtenu à partir de sels d'aluminium [11].

1.5 Influence de la composition ionique de l'eau sur la précipitation de $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y(\text{OH})_z$

Selon la figure 2, on ne peut précipiter un composé contenant du sulfate que si la concentration de cet ion en solution est supérieure à 400 ppm (100 $\mu\text{moles}/25\text{ml}$). La

présence d'ions étrangers pourrait cependant faciliter la précipitation du complexe sulfato-hydroxo-aluminium en augmentant la force ionique du milieu, en affectant les coefficients d'activité des ions ou en favorisant la formation de complexes chargés.

De façon à se rapprocher des conditions d'opération de l'usine de traitement, les réactions ont eu lieu dans des eaux dont la composition ressemblait à celle de l'eau du fleuve Saint-Laurent. Les concentrations utilisées correspondent à peu près à celles rencontrées à l'usine de traitement.

Le tableau I donne la variation du rapport stoechiométrique Al/SO_4 lorsque la composition et la teneur en sulfate des eaux sont modifiées. On constate qu'un excès de 200 pour cent en sulfate en solution est suffisant pour constituer le composé de stoechiométrie $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$. Dans une étude sur la floculation, Kawamura [10] a démontré que les conditions optimales de précipitation de l'aluminium dépendaient à la fois du pH, de l'alcalinité, du type d'ions et de leur concentration. La présence d'ions étrangers tels que Ca^{2+} et Cl^- favoriserait donc la formation du complexe $[Al_4(SO_4)_3]^{6+}$ et par conséquent la précipitation, à $pH \approx 7$, du composé suggéré $Al_4(SO_4)_3(OH)_6$.

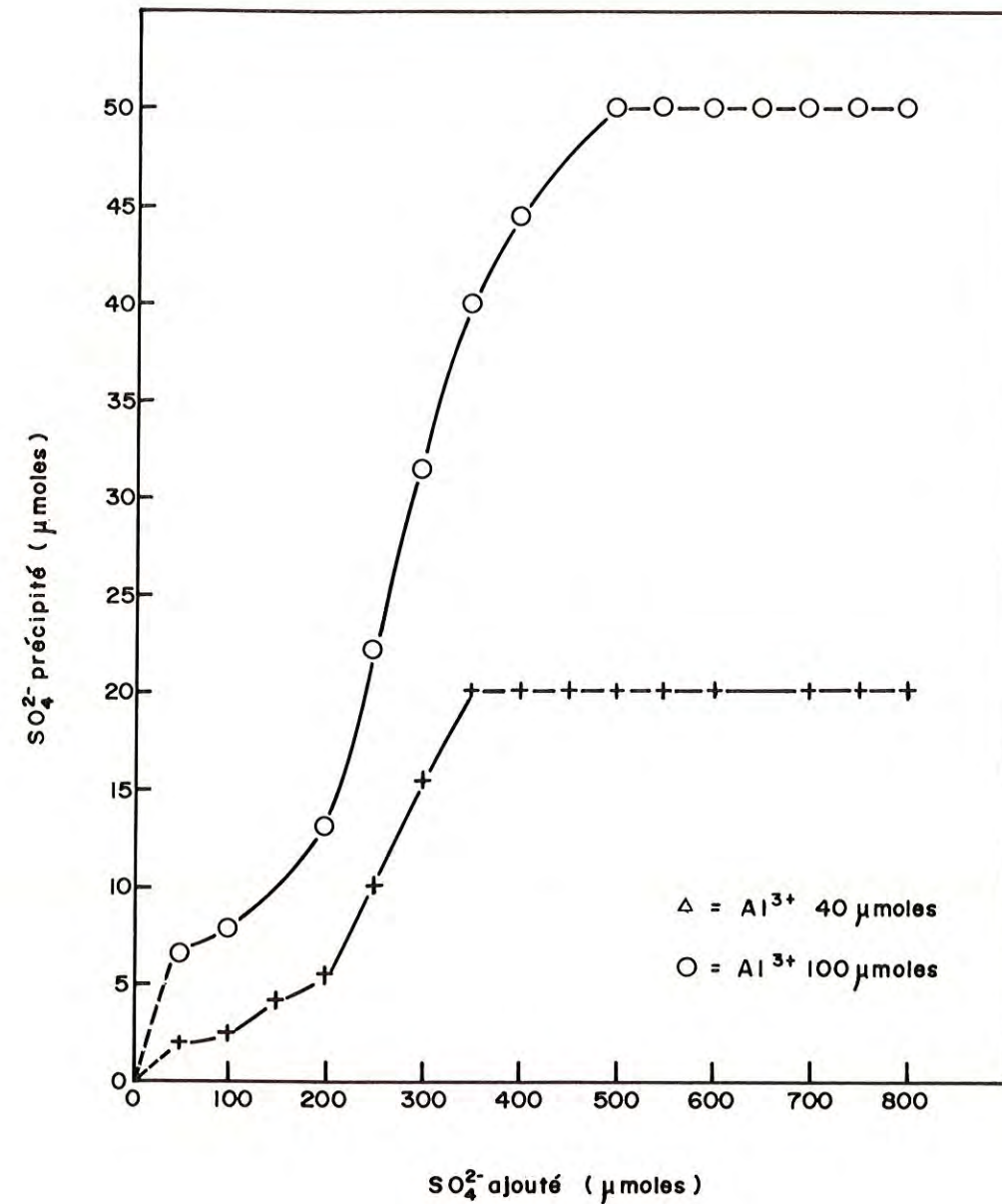


Fig. 4- VARIATION DU SULFATE DANS LE PRÉCIPITÉ FORMÉ LORS DE L'ADDITION DE SOLUTIONS DE SULFATE À DES SOLUTIONS BASIQUES D'ALUMINIUM (25 ml).

TABLEAU I

VARIATION DES RAPPORTS STOECHIMÉTRIQUES Al/SO_4
 DES PRÉCIPITÉS D'ALUMINIUM
 DANS DES EAUX SYNTHÉTIQUES

COMPOSITION DE L'EAU ppm ± 1					ALUN AJOUTÉ $\mu\text{moles} \pm 0.1$		SULFATE TOTAL $\mu\text{moles} \pm 0.2$	RAPPORT Al/SO_4 ± 0.1
SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Cl^-	Mg^{2+}	Na^+	Al^{3+}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	
10	9	24	3	5	4.2	6.3	8.3	3.5
20	10	26	3	10	4.2	6.3	10.4	2.5
30	14	25	5	5	4.2	6.3	12.5	2.1
40	18	33	5	10	4.2	6.3	14.6	1.6
50	18	24	5	10	4.2	6.3	16.7	1.3
60	23	25	5	10	4.2	6.3	18.8	1.3
70	28	29	5	10	4.2	6.3	20.8	1.3
10	9	24	3	5	5.6	8.3	10.4	4.4
20	10	26	3	10	5.6	8.3	12.5	3.1
30	14	25	5	5	5.6	8.3	14.6	2.4
40	18	33	5	10	5.6	8.3	16.7	1.9
50	18	24	5	10	5.6	8.3	18.8	1.5
60	23	25	5	10	5.6	8.3	20.8	1.3
70	28	29	5	10	5.6	8.3	22.9	1.3
10	9	24	3	5	7.0	10.4	12.5	3.9
20	10	26	3	10	7.0	10.4	14.6	3.7
30	14	25	5	5	7.0	10.4	16.7	2.4
40	18	33	5	10	7.0	10.4	18.8	1.9
50	18	24	5	10	7.0	10.4	20.8	1.7
60	23	25	5	10	7.0	10.4	22.9	1.3
70	28	29	5	10	7.0	10.4	25.0	1.3

1.6 Précipitation de $Al_x(SO_4)_y(OH)_z$ lors du traitement d'eau brute par l'alun

Les expériences de la section 1.4 ont été reprises en utilisant des eaux naturelles (prélevées dans le fleuve Saint-Laurent au printemps de 1976).

Le tableau II présente les résultats des expériences portant sur deux échantillons d'eau brute débarrassée des suspensoides. On constate que le rapport stoechiométrique Al/SO_4 n'est pas très éloigné des valeurs 1.5 et 1.3 associées à l'existence des complexes sulfato-aluminium suggérés. La teneur en sulfate de l'eau brute paraît cependant être trop faible pour permettre la complexation totale des ions Al^{3+} introduits lors de l'addition d'alun.

Le rapport stoechiométrique est néanmoins inférieur à 2 avec une concentration en sulfate aussi faible que 20 ppm. Dans la section 1.5, le rapport stoechiométrique était supérieur à 2.0 pour cette même concentration. La précipitation de complexes d'aluminium contenant des molécules de couleur à la place de groupements hydroxyles telle que suggérée par Sérodes et Soucy [16] pourrait expliquer la baisse du rapport Al/SO_4 .

CONCLUSION

L'intérêt grandissant que l'on porte à la récupération de l'alun des boues des usines de traitement d'eau [4], devrait susciter des études sur la structure moléculaire et cristalline des composés d'aluminium présents dans ces boues.

TABLEAU II
 RAPPORT STOECHIOMÉTRIQUE Al/SO₄
 DES PRÉCIPITÉS D'ALUMINIUM
 DANS L'EAU NATURELLE (SAINTE-FOY) [VOLUME DE 25 ML]

COMPOSITION MOYENNE DE L'EAU PPM	Al ³⁺ AJOUTÉ µmoles ±0.1	SO ₄ ²⁻ PRÉSENT		SO ₄ ²⁻ TROUVÉ		RAPPORT Al/SO ₄ ±0.1
		EAU* µmoles ±0.1	ALUN µmoles ±0.1	filtrat précipité µmoles ±0.1		
SO ₄ ²⁻ : 20 ±5	4.2	q3.1	6.3	7.1	2.3	1.8
	4.2	3.1	6.3	7.1	2.3	1.8
Ca ²⁺ : 20 ±5	‡4.9	3.1	6.1	6.6	2.6	1.9
Cl ⁻ : 20 ±5	4.9	3.1	6.1	6.6	2.6	1.9
Mg ²⁺ : 5 ±1	4.2	p4.2	6.3	7.5	2.9	1.4
	4.2	4.2	6.3	7.5	2.9	1.4
Na ⁺ : 8 ±2	‡4.9	4.2	6.1	6.9	3.3	1.5
	4.9	4.2	6.1	6.9	3.3	1.5

* : volume d'eau de 20 ml

‡ : alun utilisé à l'usine de traitement

q : correspond à 15 ppm

p : correspond à 20 ppm

D'après les rapports stoechiométriques Al/SO₄ que nous avons observés sur les précipités obtenus en laboratoire, il paraît peu probable que le composé formé lors de l'addition d'alun à une eau naturelle soit l'hydroxyde d'aluminium simple, Al(OH)₃.

Tous les résultats de nos expériences laissent entrevoir des mécanismes de réaction impliquant des complexes sulfato-aluminium en solution et des sels mixtes d'aluminium dans les précipités formés.

Dans les eaux naturelles, la précipitation de complexes sulfato-hydroxo-aluminium semble donc être favorisée par une force ionique élevée.

2. COMPORTEMENT DU MANGANÈSE DANS LES EAUX DE CONSOMMATION TRAITÉES PAR LE PERMANGANATE

Le permanganate (MnO₄⁻) est largement utilisé dans les usines de traitement d'eau puisque cet oxydant puissant permet à la fois d'éliminer un grand nombre de substances gênantes dans l'eau de consommation et assure une stérilisation efficace. Toutefois il arrive que son utilisation peut laisser dans l'eau traitée une teneur en manganèse trop élevée. L'étude déjà mentionnée portant sur la qualité de l'eau de consommation de Sainte-Foy a montré que la concentration de manganèse résiduel pouvait atteindre parfois 0.1 ppm, valeur élevée si l'on considère que la limite acceptable est de 50

ppb et que l'objectif est de 10 ppb [13]. Cette situation peut se rencontrer dans le cas d'usines où l'on traite une eau brute dont la qualité varie considérablement au cours d'une année. Ce sont habituellement des changements dans les conditions atmosphériques ou encore le cycle des saisons qui sont la cause de variations importantes du débit et du pH d'un cours d'eau, ce qui entraîne inévitablement des modifications au niveau de la qualité et de la quantité de la matière en suspension. Il s'ensuit qu'il faille déterminer périodiquement les conditions qui donnent un traitement efficace des eaux. Il est donc intéressant de connaître dans quelle mesure il est possible d'influencer en usine la teneur en manganèse résiduel à la suite d'un traitement par le permanganate.

2.1 Mode opératoire

Les conditions d'opération du procédé d'épuration en usine ont été reproduites à l'échelle du laboratoire avec le plus de fidélité possible. Les essais ont été effectués sur de l'eau prétraitée immédiatement après son prélèvement pour éviter des variations de pH, des modifications de l'équilibre CO_2 -bicarbonate, ou encore la formation d'algues. Le pH, la température de l'eau, de même que la teneur en manganèse naturel ont été mesurés à chaque prélèvement; le pH varie de 6.0 à 8.0 et la concentration de manganèse naturel peut passer de 10 à 80 ppb selon la saison. Tous les réactifs requis pour le traitement chimique ont été préparés à partir des mê-

mes produits que ceux utilisés en usine, sauf dans le cas du chlore, et ajoutés en concentrations équivalentes à celles établies à l'usine d'après la qualité de l'eau à traiter. La concentration d'alun variait entre 30 et 50 ppm de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ alors que celle de permanganate pouvait varier de 0.25 à 2.0 ppm de KMnO_4 . La chloration en usine qui s'effectue par injection de Cl_2 gazeux a été réalisée au laboratoire par ajouts dosés d'une solution d'hypochlorite de calcium. Le titre en chlore disponible de cette solution est établi immédiatement avant usage par la méthode de détermination au thiosulfate.

Après une certaine période de temps, mesurée à partir de l'addition du chlore, la solution est filtrée sur des membranes Millipore de type HA P07400 dont les pores ont un diamètre de 0.45μ . La détermination des teneurs en manganèse a été faite par spectroscopie d'absorption atomique avec flamme à l'aide d'un appareil Perkin Elmer 305. Les mesures effectuées à la fois sur le résidu et sur le filtrat ont permis de vérifier par addition que la valeur totale correspondait bien à la quantité connue de manganèse contenue dans la solution: soit Mn naturel et Mn provenant du réactif MnO_4^- . Cette opération constitue une vérification expérimentale de notre technique analytique.

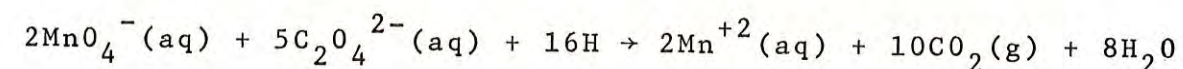
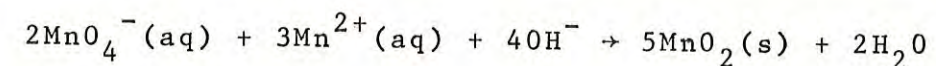
2.2 États d'oxydation du manganèse

Le manganèse associé à des composés se trouve ordinairement



rement sous les états d'oxydation VII, IV et II, ce dernier étant le plus stable. En milieu aqueux naturel, le manganèse se rencontre principalement à l'état II et IV sous des formes solubles et des formes insolubles. A l'état d'oxydation IV, le manganèse existe comme oxyde sous forme de MnO_2 ou sous différentes formes hydratées, toutes insolubles, stables et de couleur jaune-brun. Ces espèces chimiques sont assez gênantes lorsqu'elles se retrouvent dans l'eau devant servir tant à des utilisations industrielles que domestiques. Leur caractère insoluble les rend tout de même relativement faciles à éliminer puisqu'elles sont retenues sur les filtres. Le manganèse à l'état d'oxydation II donne lieu, par contre, à la formation d'espèces solubles à divers degrés, la plus soluble étant l'ion hydraté $Mn(H_2O)_6^{2+}$ alors qu'à des degrés de solubilité beaucoup moindre on rencontre le bicarbonate, le sulfure, l'hydroxyde, certains silicates de même que des complexes organométalliques tels les humates et les fulvates. L'état d'oxydation VII du manganèse dans l'ion permanganate, combiné avec un potentiel d'oxydation élevé, lui confère un grand pouvoir oxydant. Ce pouvoir d'oxydation ne se limite pas uniquement aux espèces organiques, mais peut très bien s'exercer sur des espèces inorganiques telles que Mn^{+2} et Fe^{+2} en solution. Malgré que la réaction soit facilitée pour des valeurs du pH comprises entre 5.5 et 8.0, il n'en demeure pas moins que cette réaction est possible entre pH 2 et pH 12. Habituellement le produit final résultant de cette oxydoréduction est le bioxyde MnO_2 . En milieu très

acide ou bien en présence d'un bon réducteur, l'oxydation permet plutôt la transformation du Mn (VII) en manganèse (II). Ces réactions d'oxydoréduction sont:



2.3 Manganèse résiduel dans l'eau traitée

a) Origine

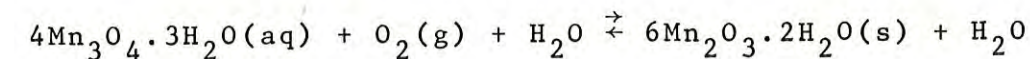
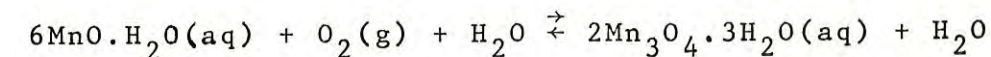
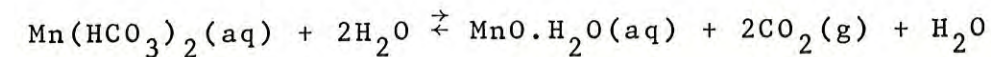
La présence de manganèse dans l'eau de consommation traitée peut s'expliquer, soit par son origine naturelle, soit comme une conséquence du traitement avec le permanganate. Le manganèse fait partie des ions métalliques que l'on rencontre normalement dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface. Lorsque sa concentration excède 0.05 ppm, il est considéré comme une nuisance et son caractère nuisible ne tient pas tant de sa toxicité, mais plutôt de l'aspect inesthétique du bioxyde MnO_2 . Si l'on n'utilise pas d'oxydant puissant, comme c'est le cas dans certains procédés d'épuration simples, ou encore si l'aération n'est pas suffisante lors du traitement, il arrive que l'ion Mn^{+2} ou ses différentes formes solubles demeurent à leur état d'oxydation (II) et se retrouvent finalement dans l'eau distribuée pour consommation.

L'ensemble des espèces chimiques organiques et inorga-

niques contenues dans l'eau brute pourront subir l'oxydation par MnO_4^- ajouté lors du procédé d'épuration. Selon la nature des espèces oxydables et selon les conditions du milieu réactionnel, l'action de MnO_4^- entraîne la réduction du Mn (VII) en Mn (IV) ou en Mn (II). Le bioxyde MnO_2 et ses formes hydratées seront facilement éliminées lors de la coagulation et de la filtration. Par contre, Mn (II) demeure en solution et sera la source d'une contamination plus ou moins importante puisqu'une fois dans le réseau de distribution municipal, il y a réoxydation du Mn (II) en oxydes insolubles et fortement colorés grâce au contact soit de l'oxygène de l'air dissous, du chlore résiduel, ou encore grâce à l'action lente mais efficace de certains micro-organismes qui permettent l'oxydoréduction de métaux [17].

b) Élimination

Le problème que pose le manganèse résiduel dans les eaux traitées par le permanganate est assez bien connu et l'on compte habituellement sur l'oxydation par l'air lors du séjour de l'eau en usine pour que s'opère la transformation de Mn^{2+} en oxydes insolubles. C'est d'ailleurs par ce processus naturel que l'on arrive à éliminer la plus grande partie du manganèse et du fer solubles des eaux brutes qui ne subissent qu'une épuration sommaire dans certaines usines. Cette aération est produite par une agitation violente et un apport d'air supplémentaire.



On sait par expérience que ce procédé est très lent et que l'aération doit être suivie d'une période de déposition d'environ six heures sans pour autant permettre l'abaissement de la teneur en manganèse au-delà de 0.1 ppm [15]. L'utilisation d'un catalyseur comme la pyrolusite, minerai de manganèse finement pulvérisé et bien mélangé au sable du lit filtrant, permet la formation plus rapide d'oxydes insolubles, mais le procédé demeure totalement inefficace pour ce qui est de l'oxydation de Mn^{2+} et de Fe^{2+} liés sous forme de chélates [6] [7].

La figure 5 donne l'effet de l'aération sur l'évolution de la teneur en manganèse résiduel en solution, consécutive au traitement par le permanganate, pour les conditions particulières d'opération à l'usine de Sainte-Foy. Ces résultats montrent que cette opération ne constitue pas une technique très efficace pour favoriser la transformation complète et rapide de Mn (II) en oxydes insolubles en vue de leur élimination du milieu. La formation d'oxydes colloïdaux, phénomène courant, ne cause pas de difficultés particulières puisque la coagulation subséquente par l'alun permettra leur floculation et leur sédimentation. Notons que le

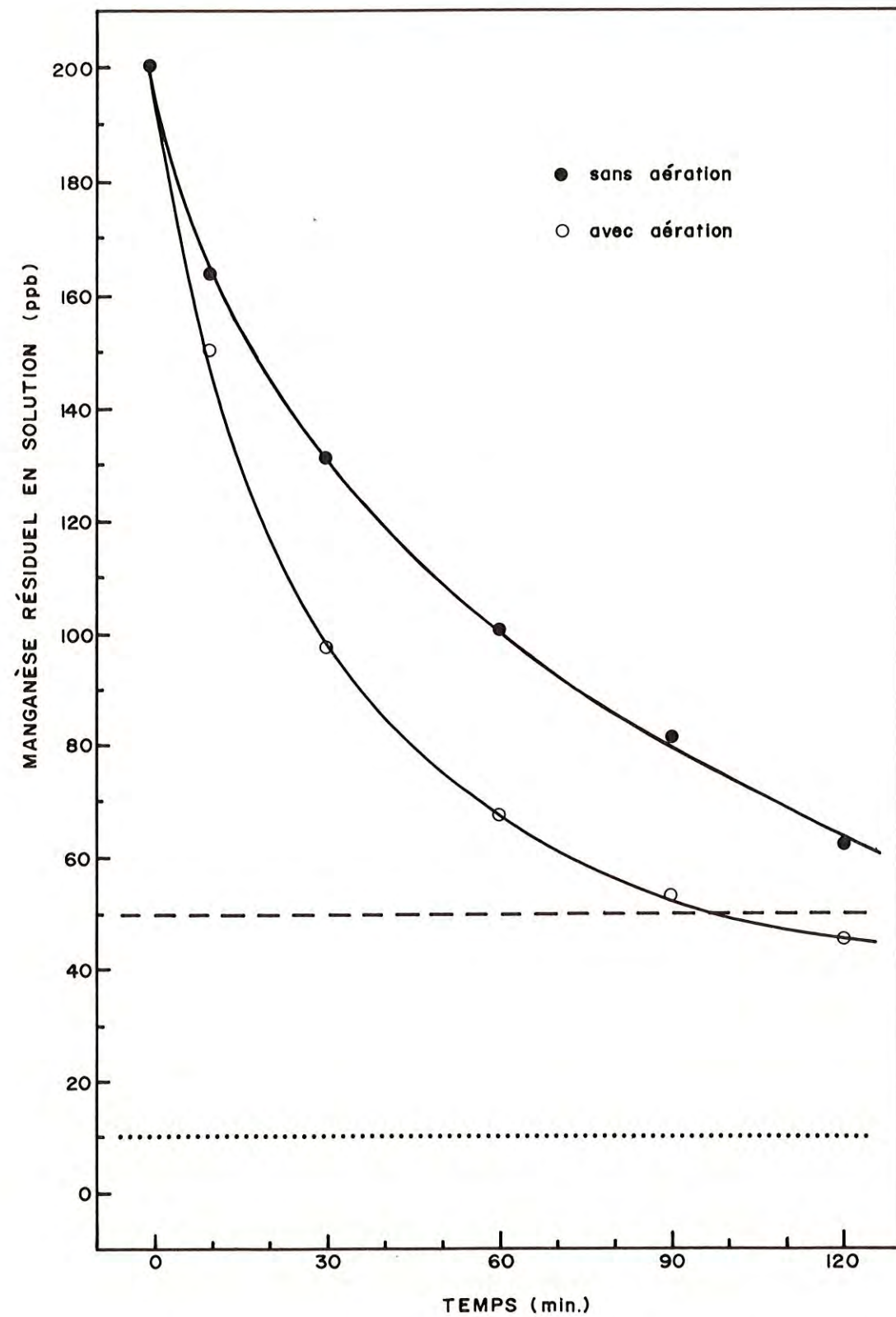
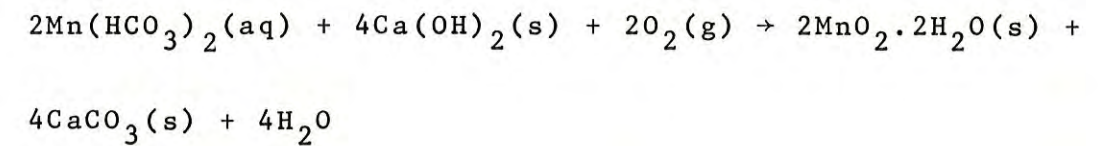


Fig. 5- EFFET DE L' AÉRATION SUR LA TENEUR EN MANGANÈSE RÉSIDUEL EN SOLUTION.

----- : CONCENTRATION LIMITE ACCEPTÉE (50 ppb).
 : OBJECTIF SOUHAITÉ (10 ppb).

temps de séjour de l'eau en usine avant filtration sur lit de sable est de 60 à 90 minutes selon le volume d'eau traité.

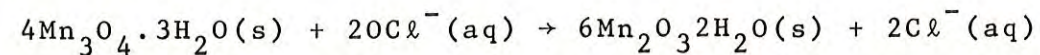
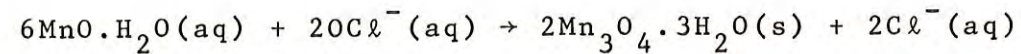
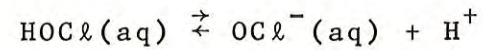
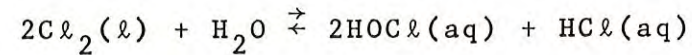
Quoique la précipitation chimique par l'hydroxyde de calcium [15] offre à son tour des possibilités intéressantes au point de vue teneur résiduelle en manganèse, ce procédé présente également un inconvénient non négligeable, soit l'augmentation du pH du milieu vers 9.6. La coagulation qui normalement doit suivre dans la séquence des opérations s'en trouve donc affectée puisque la solubilité du complexe sulfato-hydroxo-aluminium augmente lorsque l'alcalinité du milieu augmente.



2.4 Traitement préconisé

Nous avons voulu montrer qu'il est possible de favoriser l'oxydation du manganèse soluble en oxydes insolubles en un temps suffisamment court pour permettre sa rétention en usine de traitement. Une façon d'y parvenir consiste à ajouter une dose de chlore dès l'arrivée de l'eau à l'usine, c'est-à-dire au point d'injection des réactifs chimiques. Au contact de l'eau, la plus grande partie de Cl_2 est transformée en acide hypochloreux et l'anion hypochlorite agit comme oxydant vis-à-vis les espèces chimiques présentes dont le

manganèse (II).



L'influence de l'addition de doses croissantes de chlore sur la quantité de manganèse demeurée en solution est présentée à la figure 6. Les trois premières courbes, soit celles qui correspondent aux concentrations 0.25, 0.5 et 1.0 ppm de Cl_2 ne montrent aucun effet sensible. Il est manifeste que la chloration n'a pas atteint son point critique (break point) et que Cl_2 a été transformé en chlore combiné, probablement en chloramines [8], c'est-à-dire que tout le chlore joue son rôle normal d'oxydant vis-à-vis les espèces visées par le traitement chimique de l'eau. Pour une concentration de 2.5 ppm, OCl^- disponible exerce son pouvoir oxydant vis-à-vis le manganèse et on observe dès lors une chute importante de la teneur en manganèse résiduel, résultat intéressant d'autant plus que cette chute est rapide. L'addition simultanée de chlore et de permanganate a par contre l'inconvénient de favoriser dans bien des cas l'apparition d'odeurs et de goûts désagréables. La fragmentation des molécules organiques sous l'action de MnO_4^- et la disponibilité du chlore donnent lieu à la formation d'un grand nombre de compo-

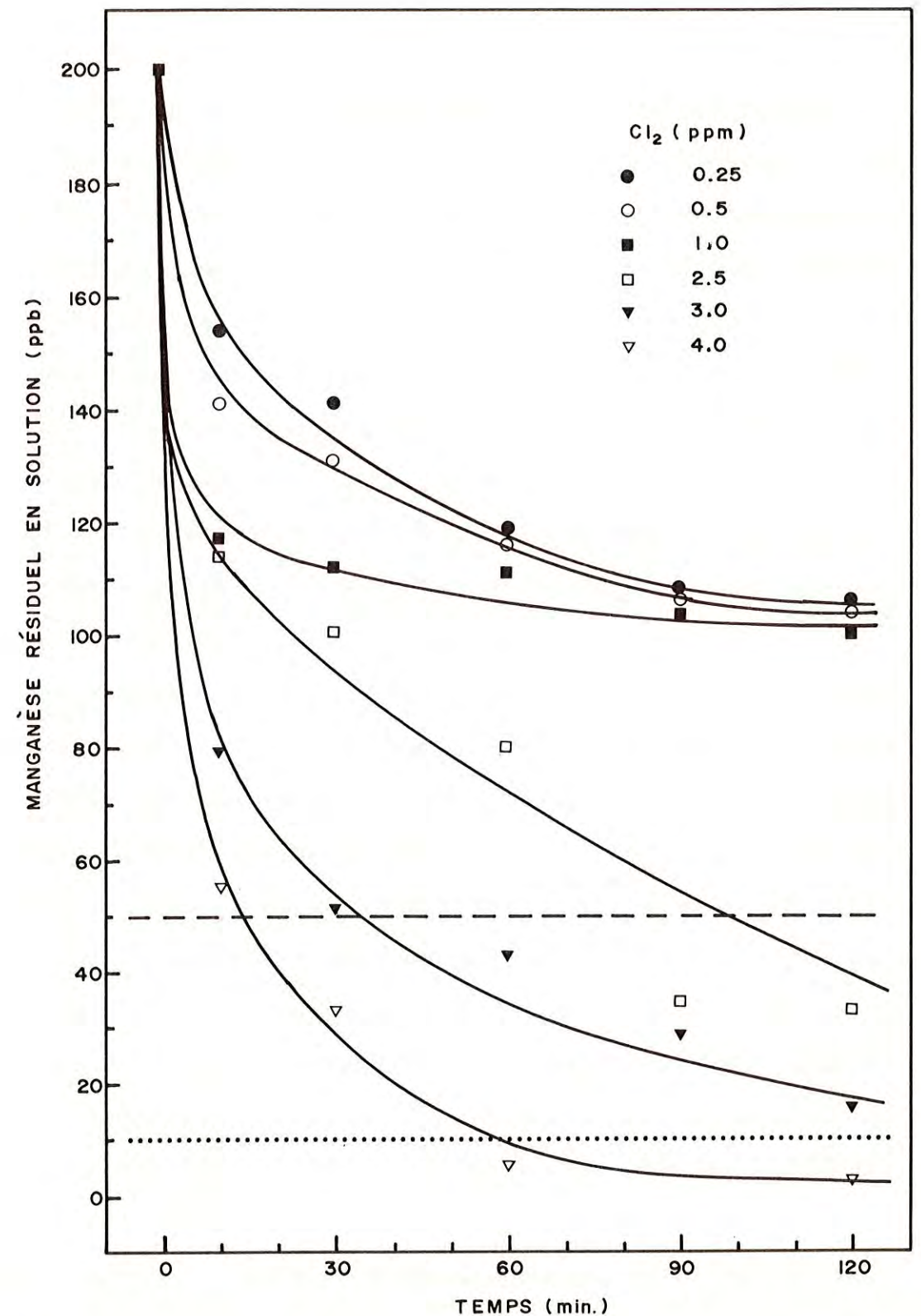


Fig. 6- INFLUENCE D'UNE ADDITION DE CHLORE SUR LA TENEUR EN MANGANÈSE RÉSIDUEL DANS L'EAU TRAITÉE.

----- : CONCENTRATION LIMITE ACCEPTÉE (50 ppb).

..... : OBJECTIF SOUHAITÉ (10 ppb).

sés organochlorés responsables de ces odeurs et goûts indésirables dans l'eau potable.

La présente étude nous amène à croire qu'il est possible d'éviter, ou du moins, de diminuer considérablement la formation d'organochlorés tout en maintenant un taux de manganèse résiduel très bas dans l'eau traitée. Ce résultat intéressant est obtenu en procédant à une préaddition de MnO_4^- , c'est-à-dire que le permanganate est ajouté au poste de pompage de l'eau brute après que celle-ci a été dégrillée et tamisée. On profite ainsi d'une période de contact supplémentaire d'environ 40 minutes et d'une aération importante, de sorte que pratiquement toute la matière oxydable a été attaquée par le permanganate avant l'arrivée de l'eau en usine de traitement. Étant donné qu'il n'y a plus cette compétition entre oxydants (Cl_2 et MnO_4^-), le chlore, ou plutôt OCl^- , demeure disponible pour la transformation de Mn^{2+} en oxydes insolubles. On sait que ce Mn(II) soluble provient soit de la réduction de Mn(VII) lors de l'oxydation par MnO_4^- ou encore du manganèse contenu dans l'eau brute et qui n'aurait pas été oxydé en MnO_2 . Ces résultats sont résumés à la figure 7 et au tableau III. Ils démontrent assez clairement l'avantage de cette technique. Il est à remarquer qu'une dose de 1 ppm de chlore suffit à abaisser la teneur en manganèse soluble bien en deçà de la limite acceptable et ce en une période d'environ 10 minutes seulement. Cette action très rapide assure une marge de manoeuvre des plus intéres-

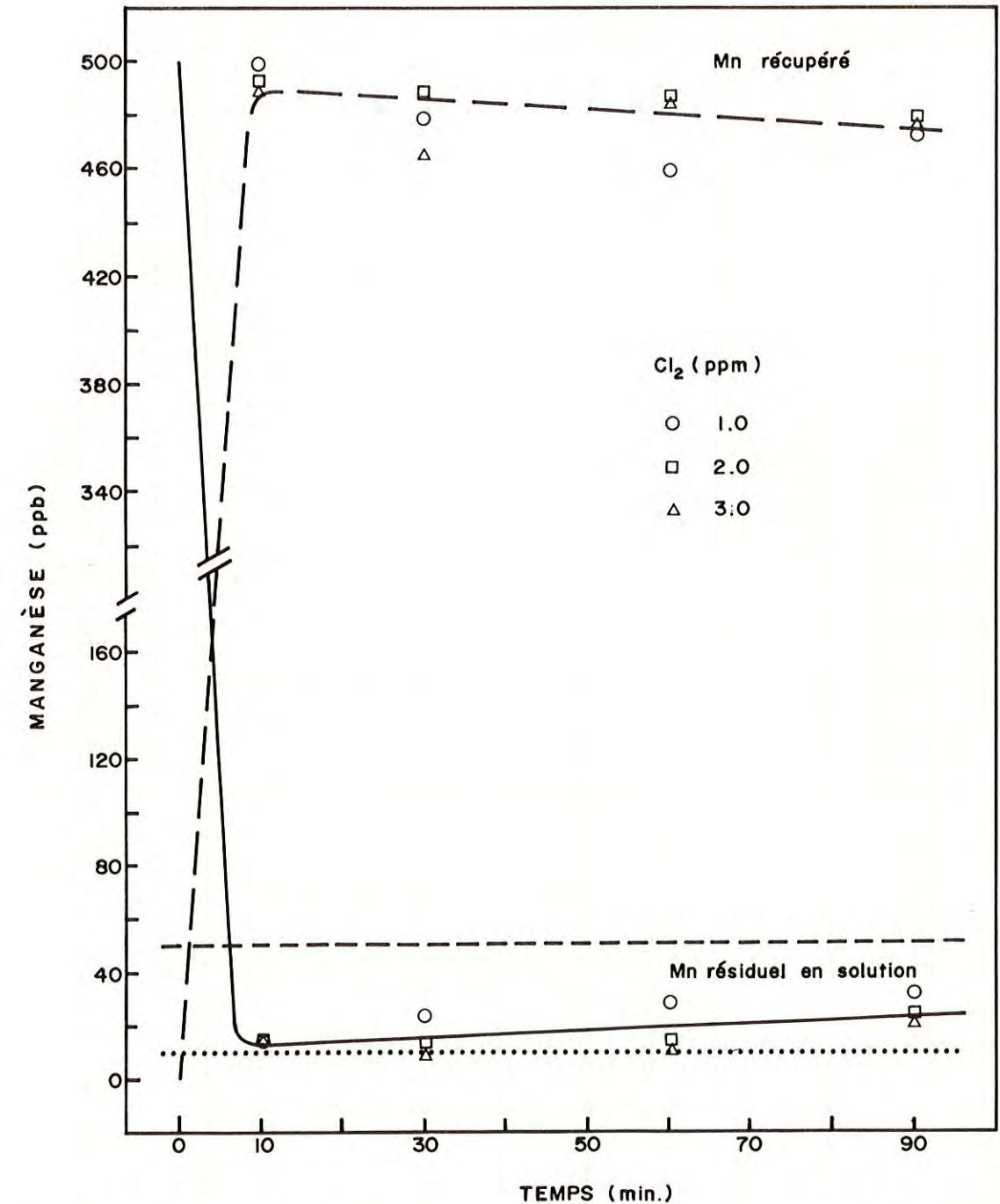


Fig. 7- INFLUENCE D'UNE ADDITION DE CHLORE SUR LA TENEUR EN MANGANÈSE RÉSIDUEL APRÈS PRÉADDITION DE PERMANGANATE.
 ----- : CONCENTRATION LIMITE ACCEPTÉE (50 ppb).
 : OBJECTIF SOUHAITÉ (10 ppb).

TABEAU III
MANGANÈSE RÉSIDUEL DANS L'EAU TRAITÉE PAR
LA MÉTHODE AMÉLIORÉE

Cl ₂ (± 0.02 ppm)	MANGANÈSE (± 5 ppb)											
	temps (min.)											
	10			30			60			90		
	R	P	T	R	P	T	R	P	T	R	P	T
1.00	9	498	507	20	478	498	25	458	483	29	470	499
1.50	16	472	488	31	459	490	31	477	508	26	471	497
2.00	11	488	499	11	488	499	11	486	497	20	477	497
2.50	21	471	492	15	479	494	11	487	498	12	479	491
3.00	11	486	497	7	463	479	9	484	493	19	475	494

Mn (eau brute) : 12 ppb, Mn (1.4 ppm KMnO₄): 486 ppb, Mn (total): 498 ppb.

R : Mn résiduel, P: Mn précipité, T: Mn total ± 10 ppb (obtenu par addition de R+P)

santes pour la poursuite des opérations sans crainte d'introduire le manganèse soluble dans l'eau finie. La courbe en traits brisés donne la quantité de manganèse récupéré par filtration alors que les droites en pointillés délimitent les concentrations acceptées et espérées.

CONCLUSION

Nous croyons qu'il est possible de résoudre le problème que cause le manganèse résiduel dans les eaux traitées par MnO₄⁻ en modifiant tout simplement l'ordre d'addition des réactifs nécessaires au traitement chimique de l'eau de consommation. C'est en ajoutant d'abord le permanganate dès la prise d'eau brute, puis en procédant à la chloration lors de l'arrivée en usine de l'eau prétraitée. Cette technique présente des avantages certains quant à la qualité du produit fini sans pour autant nécessiter des modifications majeures aux installations déjà existantes dans la plupart des usines de traitement d'eau ou ajouter aux coûts d'opération. Comme il est démontré, la consommation presque complète de MnO₄⁻ avant l'arrivée de l'eau à l'usine grâce à une période de contact accrue, assure subséquemment la transformation plus ou moins totale des formes solubles du manganèse en ses oxydes hydratés non-solubles par l'action oxydante de OCl⁻ dans un temps très court. On évite ainsi d'introduire le manganèse dans le réseau de distribution municipi-

pal et l'on minimise la formation de certains organochlorés à l'origine des problèmes de goûts et d'odeurs de l'eau potable.

RÉFÉRENCES

- [1] BARBEAU, C. et J.C. ROY, 1973. *Rapport préliminaire sur l'aspect minéral de la qualité des eaux de la ville de Sainte-Foy*. Rapport interne. CENTREAU, Université Laval, Québec.
- [2] BÉCHAUX, J., 1972. *Mémento technique de l'eau*. 12ième éd., Société Degrémont, Paris. ch. 2.
- [3] BROSSETT, C. et al., 1954. *Studies on the Hydrolysis of Metal Ions: XI, the Aluminium Ion, Al³⁺*. Acta Chem. Scand., 8, 1917.
- [4] CHEN, B.H.H. et al., 1976. *Alum Recovery from Representative Water-Treatment Plant Sludges*. Jour. A.W.W.A., 68, 204.
- [5] COMMITTEE REPORT 1971. *State of the Art of Coagulation*. Jour. A.W.W.A., 63, 99.
- [6] GEERING, J.R. and J.F. HODGSON, 1969. *Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33: 54-59.
- [7] GEERING, J.R. and J.F. HODGSON, 1969. *Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution*. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 33: 81-85.
- [8] GORDON, F., J.C. MORRIS, S.L. CHANG, I. WEIL and R.P. BURDEN, 1948. *The Behavior of Chlorine as a Water Disinfectant*. Jour. A.W.W.A., 40: 1051-1059.
- [9] GROBET, E. et P. DUTOIT, 1922. *L'action de la soude caustique sur les sels d'aluminium*. J. Chim. Phys., 19, 331.
- [10] KAWAMURA, S. 1976. *Considerations on Improving Flocculation*. Jour. A.W.W.A., 68, 328.

- [11] KONDRATOVA, T.S. and P.I. KONDRATOV, 1971. *Effect of the Nature of Anion and Concentration of Aluminium Salt on pH of Incipient Precipitation of Aluminium Hydroxide*. Ref. Zh. Khim et C.A., 77,66879 j.
- [12] MATIJEVIC, E. et al., 1961. *Detection of Ion Hydrolysis by Coagulation (III, Aluminium)*. Jour. Chem. Phys., 65,826.
- [13] PUBLIC HEALTH SERVICE DRINKING WATER STANDARDS. Revised 1962, Public Health Service Publication No. 956, U.S. Government Printing Office. Washington, D.C.
- [14] RAUSCH, W.V. and H.D. BALE, 1964. *Small Angle X-Ray Scattering from Hydrolysed Aluminium Nitrate Solutions*. Jour. Chem. Phys., 40,3391.
- [15] SCOTT, G.R., J.M. COHEN and S.A. HANNAH, 1971. *Water Quality and Treatment*. 3rd ed., McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, ch. 2, 3.
- [16] SÉRODES, J.B. et A. SOUCY, 1975. *Contrôle de la coagulation des eaux colorées par fluorométrie*. Eau du Québec, 8(3): 9-14, août 1975.
- [17] WOLFE, R.S., 1958. *Cultivation, Morphology and Classification of the Iron Bacteria*. Jour. A.W.W.A., 50: 1241-1249.
- [18] ZAPOLSKII, A.K. et al., 1971. *Reaction of Aluminium Sulfate with Potassium and Aluminium Hydroxides*. Ukr. Khim. Zh., 37,378.