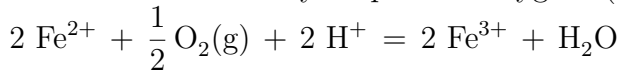


Élimination des ions fer

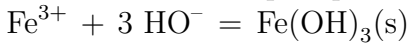
Principe

Les ions Fe^{2+} sont oxydés par le dioxygène (aération de l'eau) selon :



La réaction est favorisée car $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) > E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ou mieux on compare $E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O})$ et $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ en tenant compte du pH et des concentrations.

Les ions Fe^{3+} sont précipités sous forme d'hydroxydes de fer (III) selon :



Si les eaux sont riches en hydrogénocarbonate, il peut y avoir précipitation du carbonate de fer (II) selon : $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- = \text{FeCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Mise en perspective sur un exemple quantitatif

- concentration totale en fer : $C_{Fe} = \frac{50 \times 10^{-3}}{55,8} = 8,96 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (500 mg · L⁻¹)
- concentration en ion HCO_3^- : $C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{300 \times 10^{-3}}{1,0 + 12,0 + 3 \times 16,0} = 4,92 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (300 mg · L⁻¹)

Pour faire le calcul, on recherche les pH extrêmes avec les pires hypothèses.

- Si tout le fer est sous forme de Fe^{3+} , on veut que $[\text{Fe}^{3+}] < 8,96 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,05 mg · L⁻¹), alors comme $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}][\text{HO}^-]^3$, il faut que $\text{pH} > 3,15$
- À l'opposé, si tout le fer est sous forme Fe^{2+} , alors il n'y a pas de précipité de FeCO_3 si $[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] < K_s(\text{FeCO}_3)$.

Or $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{A2}[\text{HCO}_3^-]}{h}$, donc il faut que

$$[\text{Fe}^{2+}] \frac{K_{A2}[\text{HCO}_3^-]}{h} < K_s(\text{FeCO}_3), \text{ ce qui donne } \text{pH} < 8,15$$

pH = 8,15 est bien dans le domaine de prédominance de HCO_3^- qui s'étend pour pH compris entre $\text{p}K_{A1}$ et $\text{p}K_{A2}$ de $\text{CO}_2(\text{aq})$.

Si le fer est sous forme de fer (III) et sous forme de fer (II), alors Fe^{3+} est plus petit que la valeur utilisée pour la borne inférieure de pH, et donc le pH minimum requis est plus grand.

Si $[\text{Fe}^{2+}]$ est plus faible que la valeur utilisée pour le calcul du pH max, alors le pH max augmente, les bornes calculées le sont dans les cas les pires.

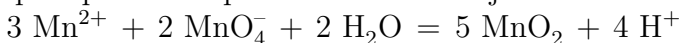
L'objectif est atteint si $3,15 < \text{pH} < 8,15$

Élimination des ions manganèse

On commence par éliminer les ions Mn^{2+} par réaction avec des ions permanganate.

La concentration maximale en manganèse est $7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4 mg · L⁻¹), on veut atteindre $9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0,05 mg · L⁻¹). Le diagramme E-pH est donné pour une concentration de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on peut considérer qu'il sera assez peu modifié avec une concentration de $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (décalage de $\frac{0,06 \times 3}{2} = 0,09 \text{ V}$ pour la droite frontière $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{s})$), il est donc utilisable pour cette étude.

Il indique que le manganèse au nombre d'oxydation IV est sous forme de MnO_2 et qu'il est stable quel que soit le pH. La réaction en jeu est la médiamutation de MnO_2 selon



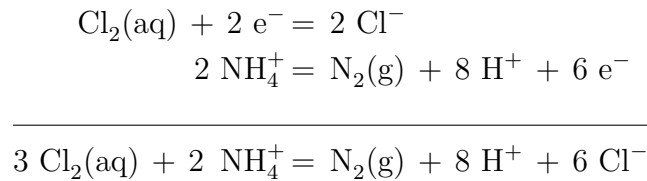
Le dioxyde de manganèse précipitant, on peut l'éliminer par filtration.

Une démanganisation biologique est aussi envisageable.

Thermodynamique de l'élimination de l'ammoniac

L'ammoniac ou les ions ammonium sont éliminés par réaction avec du dichlore, il s'agit d'une oxydation qui conduit à du diazote gazeux, composé quasi insoluble dans l'eau et qui part dans l'air (80 % de diazote dans l'air).

La réaction en jeu correspond aux demi-équations électroniques suivantes :



La constante d'équilibre K° est telle que $\log K^\circ = \frac{6 \mathcal{F} [E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) - E^\circ(\text{N}_2(\text{g})/\text{NH}_4^+)]}{RT \ln 10} = 112$

La réaction est très favorisée d'un point de vue thermodynamique. En revanche, on ne sait pas, par ce calcul, si elle est rapide.

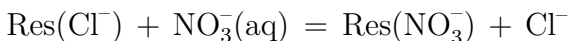
La dichlore donne d'abord des chloramines, elles-mêmes oxydées par Cl_2 , il faut donc un minimum de dichlore pour arriver à une oxydation en diazote. Le dichlore agit en outre sur d'autres composés. Enfin, il faut veiller à ce qu'il y ait du dichlore libre à la fin, car celui-ci a un effet désinfectant contre toute pollution ultérieure.

Élimination des ions nitrate

Deux procédés sont présentés, l'un met en jeu une résine échangeuse d'ions, l'autre une élimination par voie biologique.

Utilisation d'une résine échangeuse d'ions

La résine comporte des groupes qui retiennent certains anions. Elle est initialement très chargée en ions chlorure. La résine est placée dans une colonne, on fait passer l'eau à traiter du haut en bas de la colonne. Par déplacement d'équilibre, des ions chlorure supportés par la résine sont échangés avec les ions nitrate de l'eau selon la réaction qu'on peut schématiser de la façon suivante :



Remarque : la résine chargée de ses ions est globalement neutre.

L'eau traitée contient, à l'issue du passage sur la résine, des ions chlorure.

Il faut régulièrement régénérer la résine en la traitant par de l'eau salée (saumure) : on envoie l'eau salée de bas en haut sur la résine, l'éluat contient tous les ions nitrate déposés par les traitements antérieures de l'eau. Cet éluat ne doit pas être rejeté.

Utilisation de bactéries dénitrifiantes

Les bactéries sont fixées sur un support poreux, on leur apporte des nutriments (phosphate et éthanol ou acide acétique), en l'absence de dioxygène, elles transforment les ions nitrate de l'eau qui passe en diazote (il s'agit d'une réduction anaérobie).

L'eau traitée doit ensuite être aérée pour retrouver une teneur normale en O_2 .

Ce système génère des boues (la biomasse formée).

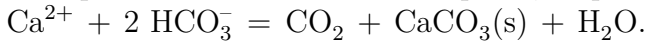
Comparaison

Ces deux systèmes génèrent des déchets : eau très enrichie en nitrate dans un cas, boues dans l'autre. Il vaut mieux préserver les ressources en créant des périmètres protégés autour des lieux de captage, les ions nitrate provenant principalement des activités humaines comme l'apport d'engrais azotés pour l'agriculture.

Contrôle de l'équilibre calco-carbonique : neutralisation et adoucissement

Position du problème

Les eaux naturelles sont plus ou moins naturellement riches en ions hydrogénocarbonate et en ions calcium (et autres ions tels que Mg^{2+}). Il y a en outre plus ou moins de dioxyde de carbone dissous. Un équilibre s'établit entre ces espèces, l'équilibre calco-carbonique :



Cet équilibre doit permettre la formation d'une fine couche protectrice de carbonate de calcium ($CaCO_3$) dans les canalisations. Grâce à cette couche nommée « couche de Tillmans », l'eau est protégée des ions issus de l'oxydation par l'eau des métaux constituant la canalisation. Cependant, la formation de ce tartre doit être modérée pour ne pas boucher les canalisations, d'où une nécessaire optimisation.

Élimination du CO_2

Si l'eau contient trop de CO_2 , elle est dite « agressive ». Une simple aération peut suffire à l'élimination du CO_2 excédentaire.

Sinon, on procède à un ajout d'une base ($Ca^{2+} + 2 HO^-$ ou $Na^+ + HO^-$ ou $Ca^{2+} + CO_3^{2-}$). Ces bases permettent la transformation de CO_2 en HCO_3^- : $HO^- + CO_2 = HCO_3^-$

Le pH de l'eau remonte et éventuellement la concentration en Ca^{2+} .

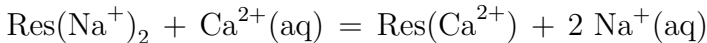
Un passage sur un lit de carbonate de calcium ou de magnésium peut être mis en œuvre, le principe en est le même, mais la dureté de l'eau augmente obligatoirement.

Le choix entre ces différentes possibilités dépend des concentrations initiales en CO_2 , HCO_3^- et Ca^{2+} .

Adoucissement de l'eau

Si le dépôt de carbonate de calcium est trop important (l'eau est dite « déposante »), on procède à une élimination des ions Ca^{2+} .

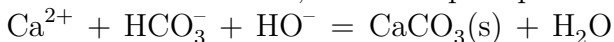
L'élimination peut se faire sur résine échangeuse de cations : les ions Ca^{2+} sont échangés avec des ions sodium selon :



La résine doit être régulièrement régénérée par percolation avec une solution de chlorure de sodium.

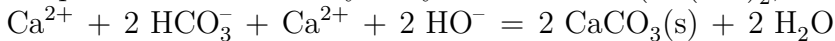
Comme l'eau traitée ne contient plus d'ions calcium à l'issue du traitement, elle est mélangée à de l'eau non traitée pour atteindre une concentration optimale en ions Ca^{2+} .

L'élimination des ions Ca^{2+} peut aussi se faire par ajout de soude induisant la précipitation du carbonate de calcium, ensuite séparé par filtration :



L'eau s'enrichit parallèlement en ions Na^+ .

On peut aussi utiliser l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$, la chaux) :



Conclusion

Les eaux naturelles sont souvent (mais pas toujours) moins polluées (en pesticides par exemple), cependant, leur charge minérale demande parfois des traitements, lesquels requièrent une optimisation fine des réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction et de précipitation en jeu. À travers cet exemple primordial du traitement de l'eau, on comprend tout l'intérêt d'une bonne compréhension et d'une bonne maîtrise des réactions en solution aqueuse.