Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université de Batna

Faculté des sciences

Département de chimie

Pour obtenir le grade de

Magistère en chimie

Option : **Chimie des eaux, dessalement et environnement**

Par

DRISS KHADIJA

Modélisation des réactions au Break point dans une conduite de distribution d'eau potable.

Soutenue le 09 Avril 2008, devant la commission d'examen :

Président	**K.E BOUHIDEL**	**Pr.**	**Université de Batna**
Rapporteur	**M .BOUHELASSA**	**M.C.**	**Université de Constantine**
Examinateur	**S .BOUDEBOUS**	**Pr.**	**Université de Constantine**
Examinateur	**D.FAHLOUL**	**M.C.**	**Université de Batna**
Examinateur	**A.ZERTAL**	**Pr.**	**Université de Constantine**
Invité	**K.OULMI**	**C.C.**	**Université de Batna**

Introduction générale

Actuellement, le manque d'eau touche toute la planète, notamment les pays du tiers monde où, en plus de La pénurie de ce précieux liquide, le manque des compagnes de sensibilisation sur son usage vient aggraver la situation entrainant, en plus de la pauvreté et des maladies graves.

Il est prédit, dans la décennie prochaine, des conflits internationaux sur les sources d'eaux douces car le niveau d'approvisionnement est dés à présent affaibli par la sécheresse. À cet effet, le nombre de stations de dessalement d'eau potable augmente afin de palier à la carence d'eau potable existante notamment dans les pays du Moyen Orient. À ce titre le coût du mètre cube d'eau potable est entrain d'augmenter progressivement.

Ce travail traite de la désinfection des eaux potables dont le but principal est d'éviter la transmission des maladies qui sont l'apanage des pays en voie de développement due à la consommation d'eaux non traitées, à cela, il faut ajouter le gaspillage provoqué par l'utilisateur ou par des fuites dans les conduites. Souvent, faute de moyens techniques et économiques, certaines populations des pays pauvres ne sont pas alimentées en eau saine.

Dés la découverte du chlore et son utilisation comme désinfectant, le nombre de décès voire de maladies liées à la consommation d'eau a été réduit énormément.

Le processus de désinfection par chloration a démontré son efficacité avec un prix raisonnable et une technologie simple. De surcroit, la chloration vise plusieurs cibles à la fois. En effet, en plus de son rôle destructeur de microorganismes néfastes à la santé, elle élimine les goûts, les odeurs, les couleurs et certains métaux.

La quantité de chlore qui doit être ajoutée à l'eau traitée dans une station d'épuration est fondée sur des informations physico-chimiques et biologiques de l'eau qui va être envoyée dans le réseau de distribution. La question principale qui se pose est alors : est-ce- que la dose de chlore injectée sera suffisante ? En tenant compte de la qualité de l'eau elle-même, les conditions de pompage, le matériau constituant le réseau de distribution …

Afin de répondre à cette question, il faut donc déterminer la concentration exacte du chlore à chaque nœud du réseau, c'est-à-dire, on doit suivre régulièrement sa variation dans les conduites. En fait, l'obtention de cette information permet l'amélioration des conditions opératoires de la chloration.

C'est dans ce cadre que s'inscrit la problématique du travail. On considère un segment d'un réseau (représenté par une conduite) de dimensions bien déterminées.

Dans les stations de productions d'eaux potables, la chloration finale doit assurer un résiduel en chlore suffisant pour la désinfection dans les conduites de distribution, pour cela, on effectue « une chloration au Breakpoint ».

Dans le but de cerner ce qui se passe réellement au break point. Un inventaire de toutes les réactions, pouvant avoir lieu, est effectué en s'appuyant sur une étude bibliographique. Parmi toutes ces réactions, celles qui ont lieu effectivement dans les conditions de production d'eau potable sont mises en évidence. Ensuite s'appuyant sur la connaissance de leurs propriétés thermodynamiques et cinétiques ainsi que sur le transport de chaque espèce engendrée, une contribution à la compréhension d'une modélisation de la chloration au Breakpoint, permettant la prédiction de la dose de chlore en chaque point d'une conduite donnée est proposée.

Pour ce faire cette étude est articulée autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre résume les principaux oxydants autre que le chlore utilisés dans les processus de désinfection à savoir : le dioxyde de chlore, l'ozone, les radiations ultraviolettes. En mettant en évidence leurs propriétés, leurs conditions d'utilisation et leurs modes de préparation.

Le second chapitre est consacré entièrement à la désinfection par le chlore, objet de cette étude, notamment, un historique sur sa découverte, les procédés industriels de sa production, la réponse des microorganismes vis-à-vis de la chloration, Les méthodes d'analyses du chlore et de ses dérivés, les facteurs favorisant la formation des sous produits de chloration comme les THM, il est fait allusion également aux problèmes de corrosion dans les conduites.

Le troisième chapitre constitue la base de la modélisation des réactions au break point par une revue bibliographique des réactions chimiques et où il ressort un désaccord des scientifiques sur les réactions du chlore en présence d'azote ammoniacal et où il ressort également un manque de données sur les constantes d'équilibre. De ce fait, pour aboutir aux réactions prédominantes satisfaisant aux critères de potabilité, une étude approfondie et rigoureuse sur chaque chloramine présente dans la chloration est effectuée. En réalité, cette étude prend en compte les facteurs favorisant la prédominance de ces composés organochlorés envisagés au Breakpoint en fonction : du pH, de la température, des concentrations initiales de HOCl et de NH_3 … En se basant sur les différents travaux scientifiques, notre démarche suit largement les travaux de (LU et al (1993)[63], JAFVERT, C. J and VALENTINE, R. L. (1992)[49] et STENSTROM,M. K. (1984)[87], par contre notre système de réactions est diffèrent de beaucoup d'autres travaux de la littérature. Le bon choix du système est approuvé par les résultats présentés dans le dernier chapitre concernant la modélisation.

Le quatrième chapitre s'occupe de la modélisation elle-même. Un système d'équations à résoudre est établi, correspondant aux réactions chimiques ayant lieu au break point principalement entre le chlore, l'azote ammoniacal et les chloramines.

Chaque équation réunit la cinétique chimique des composés présents à laquelle est associé le transport par convection axiale et par diffusion radiale dans la conduite. La résolution du système d'équations différentielles non linéaire obtenu est faite après la définition des paramètres opératoires tels que la température, le pH, le rapport molaire Cl_0/N_0…..etc. Une représentation des résultats sous forme de graphiques avec leurs interprétations est proposée enfin.

La dernière partie est une conclusion générale où sont réunis les principaux résultats et les perspectives à ce travail.

Chapitre 1

Généralités sur les désinfectants

Dans ce chapitre, on traite de façon concise de trois oxydants , très utilisés dans les stations de traitement des eaux , le dioxyde de chlore , l'ozone et les radiations UV, la désinfection par le chlore , objet de cette étude sera traité à part au chapitre 2. On a pris en considération les réactivités chimiques des oxydants ainsi que les sous produits. En ce qui concerne la lumière ultraviolette, son étude comprend sa description et son comportement avec les particules dissoutes dans l'eau. Enfin, on a fait une brève comparaison entre ces trois oxydants.

1-1 Introduction

Du fait de leurs larges applications ; il est nécessaire de mettre en évidence les caractéristiques physico-chimiques et les réactions avec l'eau du dioxyde de chlore, de l'ozone et les radiations ultraviolettes (UV) ; afin de pouvoir comparer ensuite l'efficacité de chacun de ces trois oxydants. Pour commencer cette partie, On préfère définir les critères pour lesquels on peut choisir un oxydant.

1-2 Caractéristiques d'un désinfectant idéal

Un désinfectant idéal doit posséder tous les critères cités dans le tableau (1-1). En pratique, un désinfectant idéal n'existe pas réellement ; ce qui exige un classement des critères par ordre d'importance décroissant. Par conséquent, le meilleur désinfectant est celui qui est doté des cinq premières caractéristiques [21 et 69].

Tableau (1-1) : Principales caractéristiques d'un désinfectant idéal.

Caractéristiques	Propriétés
Disponibilité	Doit être disponible en quantité importante et en prix raisonnable
Dé- odorisant	Doit éliminer toute odeur
Homogénéité	Doit former avec l'eau une solution homogène
Interaction	Ne doit pas s'adsorber sur la matière organique autre que les parois des bactéries
Non corrosif et non endommageant	Ne doit pas endommager les métaux et tacher les vêtements
Non toxique	Ne doit être toxique que pour les micro-organismes et non pas pour les être humains
Pénétration	Doit avoir une capacité pénétrante
Sécurité	Doit être sans danger lors de son transport et de sa manipulation
Solubilité	Doit être soluble en toute proportion.
Stabilité	Doit avoir une action germicide lente pour maintenir une certaine concentration résiduelle pendant la désinfection
Toxicité aux microorganismes	Doit être efficace à la dilution
Toxique aux températures ambiantes	Doit être efficace aux températures de l'eau de consommation.

Source : [69].

1-3 Méthodes et moyens de désinfection

On peut procéder à la désinfection des eaux potables par l'usage des, [69] :

- Agents chimiques : chlore et ses dérivés, brome, iode, ozone, phénol et composés phénoliques, alcools, métaux lourds, savons et détergents, composés d'ammonium quaternaire, peroxyde d'hydrogène, certains composés alcalins et certains acides. Actuellement, la chloration est le procédé le plus répandu mondialement et succédant l'ozonation.

- Agents physiques :
- La chaleur : bouillir de l'eau jusqu'à l'ébullition élimine la majorité des germes. D'ailleurs, ce procédé est très utilisé dans l'industrie des boissons et des produits laitiers.
- La lumière (les rayons de soleil) et les ondes acoustiques.

- Moyens biologiques : Bactéries et autres microorganismes.
- Radiations : radiations électromagnétiques, rayons gamma émis par les isotopes.

⇒ Dans cette partie, on s'intéresse aux agents désinfectants les plus utilisés dans les stations de traitement des eaux potables ; le dioxyde de chlore et l'ozone représentent tous les deux des agents chimiques, tandis que la lumière UV constitue un agent physique.

1-4 Dioxyde de chlore

1-4-1 Propriétés physico-chimiques

Le dioxyde de chlore de formule chimique ClO_2 est un radical libre relativement stable [84] de couleur jaune orange et de valence en chlore 4 [86]. Le stockage de dioxyde de chlore présente de sérieux problèmes vu sa tendance à exploser aux températures voisines de -40°C et sa vapeur l'est également sous pression partielle de 40 KPa ; Donc, pour éviter ces obstacles, il est conseillé de le produire sur les lieux d'usage [51].En outre, la solubilité du dioxyde de chlore à 20°C et sous une pression partielle égale à 5.3 KPa est de 4g/l alors que celle du chlore est de 7g/l dans les mêmes conditions. Bien que le dioxyde de chlore l'atteigne dans l'eau glacée [21].

1-4-2 Pouvoir désinfectant

Le dioxyde de chlore est un oxydant très sélectif dont l'efficacité pour la désinfection ne dépend pas du pH bien qu'il soit plus efficace que le chlore dans les milieux alcalins à pH 8,5. Par ailleurs, le pouvoir oxydant du dioxyde de chlore augmente avec le pH. En outre, Il sert comme un désinfectant primaire •car il élimine : le fer, le manganèse, les gouts et les odeurs. De plus, il enlève efficacement les phénols. En effet, le recours à la post chloration (chloration secondaire) afin de maintenir une concentration

• La classification désinfectant primaire désigne une pré-oxydation et le désinfectant secondaire qui est utilisé dans la désinfection (principale) ultérieure (c'est la post chloration).

résiduelle du chlore libre dans l'eau de distribution augmente le rendement de la désinfection [21].L'avantage intéressant d'usage du dioxyde de chlore comme agent désinfectant est le fait qu'il ne réagit pas avec l'ammoniaque et la matière organique et qu'il ne produit pas de substances organochlorées [84].

1-4-3 Mécanisme de désinfection

On rappelle que le dioxyde de chlore est aussi bactéricide que le chlore et même plus, dû à son pouvoir oxydant élevé. Les études ont avéré que le dioxyde de chlore est un véritable virocide[†]. En fait, cette aptitude remarquable à détruire les virus peut être expliquée par la propriété d'adsorption du dioxyde de chlore sur la peptone[‡] située sur la couche protectrice du virus entrainant son inactivation et par la suite sa mort [69 et 71].

1-4-4 Sous produits

Les sous-produits engendrés lors de la désinfection par le dioxyde de chlore sont principalement [77] :

- Les chlorures suivant la réaction :
  $ClO_2 + 4H^+ + 5\,e^- \rightarrow Cl^- + 2H_2O$ (1-1)
- Les chlorites comme suit :
  $ClO_2 + 1\,e^- \rightarrow ClO_2^-$ (1-2)
- Les chlorates :
  $ClO_2 + H_2O \rightarrow ClO_3^- + 2H^+ + 1\,e^-$ (1-3)

Il faut toutefois noter que les proportions des produits (chlorures, chlorites et chlorates) dépendent des valeurs du pH et du potentiel comme les réactions l'indiquent. Par ailleurs, des études récentes ont révélé que les chlorures, les chlorites et les chlorates sont nocifs et indésirables dans l'eau [84]. D'autres études affirment qu'ils causent certaines maladies d'anémies et autres effets physiologiques chez les animaux. À cet effet, il est recommandé que la concentration totale des chlorures, chlorites et chlorates ne dépassent pas 1mg/l afin de garantir leurs innocuités sanitaires [76].

1-4-5 Procédés de production

En pratique, les procédés de préparation du dioxyde de chlore peuvent être résumés en [21 et76] :

1. procédé de l'acide-chlorite : Le chlorite de sodium réagit avec l'acide chlorhydrique selon la réaction :

[†] Virocide : qui a la propriété d'annihiler le pouvoir infectieux d'un virus. Les termes suivants sont également justes : Virucides et Virulicide.
[‡] Peptone : c'est une substance protidique résultant de l'action d'enzyme sur les protéines.

$$5\ NaClO_2 + 4\ HCl \rightleftharpoons 4ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O \qquad (1\text{-}4)$$

Le produit résultant est le dioxyde de chlore qui peut être recueilli sous forme gazeuse ou dissoute .En outre, ce processus est favorisé à pH faible.

2. Procédé de chlore-chlorite qui suit la stœchiométrie suivante :

$$2\ NaClO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\ NaCl + 2\ ClO_2 \qquad (1\text{-}5)$$

Ce procédé donne de meilleurs rendements à pH faible et en présence d'un excès de chlore gazeux.

3. Enfin le procédé développé par CIFEC (France).

1-5 Ozone

1-5-1 Propriétés

L'ozone est un gaz instable qui est une forme allotropique de l'oxygène, sa molécule peut être pondéralement représentée par le symbole O_3 [34 et 71]. Il se caractérise par une couleur bleu et une odeur irritante ; il est plus stable dans l'air que dans l'eau, il peut être détecté dans la fourchette de concentration (0.01 à 0.05ppm). Il est très explosif notamment lorsque sa concentration atteint la valeur 240 mg/l [69, 84 et 55]. Le tableau (1-2) récapitule les propriétés de l'ozone.

Tableau (1-2) : Quelques valeurs des paramètres physiques de l'ozone.

Propriété	Unité	Valeur
Masse moléculaire	g	48.0
Point d'ébullition	°C	-111.9
Point de fusion	°C	-192.5
Chaleur latente de vaporisation à 111.9°C	KJ/kg	14.90
Densité liquide à -183°C	Kg/m^3	1574
Densité vapeur à 0°C et 1 atm	g/ml	2.154
Solubilité dans l'eau à 20°C	mg/l	-12.07
Pression de vapeur à -183°C	KPa	11.0
Densité de vapeur comparé à l'air sec à 0°C et 1 atm	Sans unité	1.666
Volume spécifique de vapeur à 0°C et 1 atm	m^3/kg	0.464
Température critique	°C	12.1
Pression critique	KPa	5532.3

Source : [69].

1-5-2 Chimie de l'ozone

Les solutions d'ozone suivent la loi d'Henry, les quantités dissoutes sont en fonction de la température et de la pression. Il est commode d'utiliser le coefficient de partage, rapport de concentration de l'ozone dans l'eau à la concentration de l'ozone dans l'air au contact, à l'équilibre. La figure (1-1) met en relief les variations de cette relation de partage en fonction de la température sous une pression totale égale à 1bar .Dans ce

contexte ; le traitement d'ozonation consiste à introduire de l'air ozoné dans l'eau et assurer le transfert de l'ozone de la phase gazeuse vers la phase liquide [34 et 55].

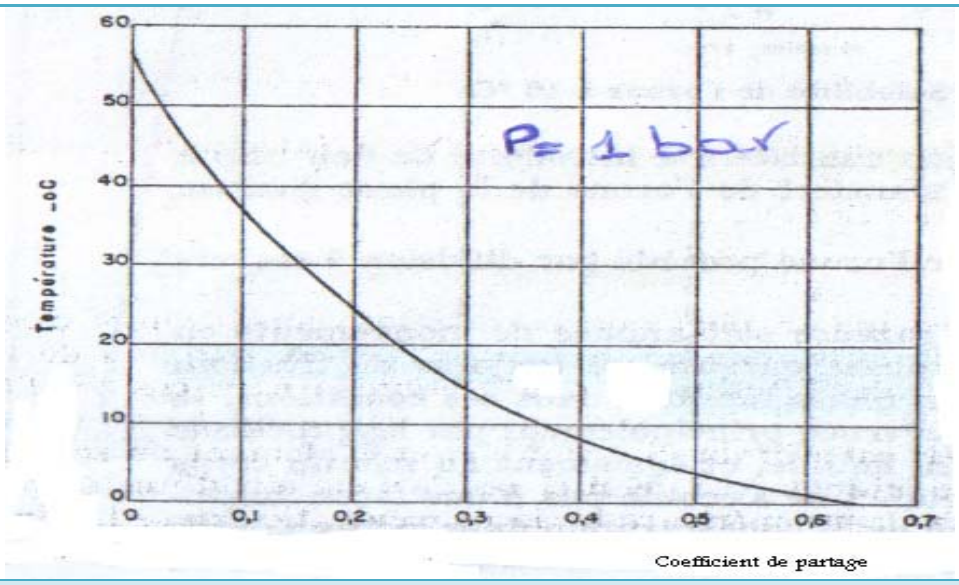


Figure (1-1) : Coefficient de partage de l'ozone entre l'eau et l'air.

Source : [34].

L'ozone gazeux en équilibre avec l'ozone dissout suit le transfert :

$$O_{3(g)} \rightleftharpoons O_{3\,(aq)} \qquad H = [O_{3\,(aq)}] / P_{O3(g)}] \qquad (1\text{-}6)$$

L'expression d'Henry en fonction de la température est [67] :

$$\text{Ln } H = 12.19 - {}^{2297}/_{T} \qquad (1\text{-}7)$$

$$O_{3\,(aq)} + H_2O \rightleftharpoons HO_3^+ + OH^- \qquad (1\text{-}8)$$

$$HO_3^+ + OH^- \rightarrow 2HO^{\cdot}_2 \qquad (1\text{-}9)$$

$$O_3 + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + 2O_2 \qquad (1\text{-}10)$$

$$HO^{\cdot} + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 \qquad (1\text{-}11)$$

La lecture de la réaction (1-8) suggère la dépendance de la décomposition de l'ozone avec le pH. D'ailleurs, elle est favorisée par la présence des ions hydroxydes [34 et 45]. De ce fait, la figure (1-2) présente les courbes de décomposition de l'ozone en fonction du temps ,qui montre l'influence considérable du pH ; plus la valeur du pH diminue plus le résiduel en ozone augmente . Ensuite, les réactions qui précédent la réaction de protonation engendrent des radicaux libres ($OH^{\cdot}$ et $HO^{\cdot}_2$) qui ont un pouvoir oxydant important et probablement se sont eux qui activent le processus de désinfection notamment lorsqu'ils réagissent avec les impuretés présentes dans l'eau [68 et 45].

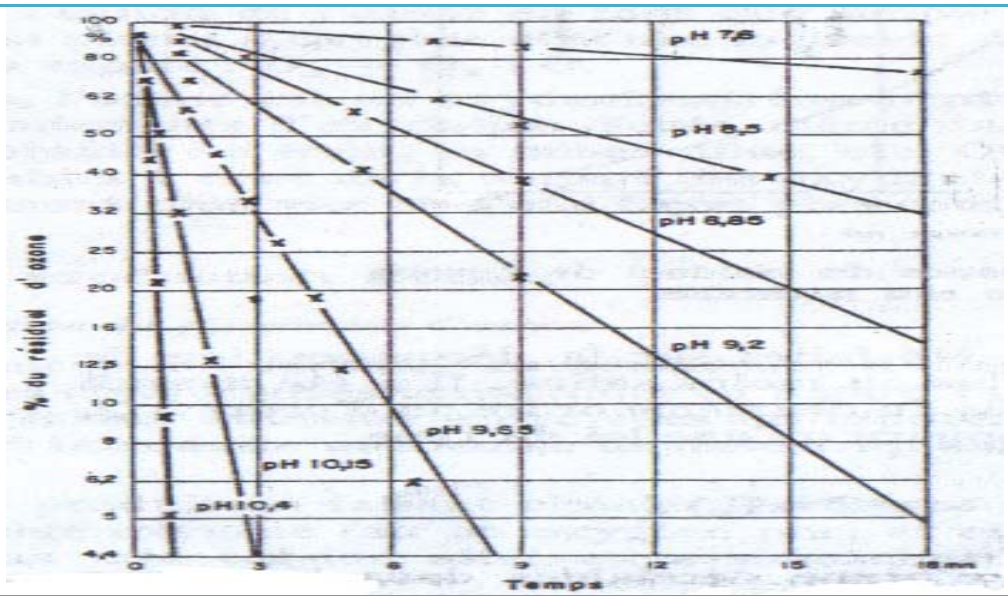


Figure (1-2) : Décomposition de l'ozone à divers pH.

Source : [34].

1-5-3 Mécanisme de désinfection

L'action de l'ozone se réalise aussi bien sur les constituants des enveloppes des microorganismes (acides gras insaturés, protéines enzymatiques etc.) que sur les constituants intra-viraux (ADN, ARN) prouvant ainsi la capacité désinfectante de l'entité d'ozone ou de ses produits ($OH^{\cdot}$, $HO^{\cdot}_2$) de réaction. À cet égard, la couche d'exo-polysaccharides entourant certaines bactéries ne les protège pas de l'action de l'ozone. La lyse* des structures bactériennes ou virales n'a lieu qu'à fortes doses en ozone dissous [67].

1-5-4 Cinétique

Le modèle présenté par MATACALF et EDDY(2003) [69] développe la théorie de désinfection par l'ozone de la manière suivante :

$$N/N_0 = 1 \qquad \text{pour} \quad U < q \qquad (1\text{-}12)$$

$$N/N_0 = (U/q)^{-n} \qquad \text{pour} \quad U > q \qquad (1\text{-}13)$$

Où, N : Nombre des microorganismes restant après l'ozonation.

N_0 : Nombre des microorganismes avant l'ozonation.

U : Dose de l'ozone en mg / L.

n : Pente de la courbe U en fonction de $-\text{Log } N/N_0$.

q : Ordonnée à l'origine lorsque $N/N_0 = 1$ ou $\text{Log } N/N_0 = 0$ (supposée égale à la demande initiale en ozone).

* Terme utilisé souvent par les biologistes, désigne la dissolution ou la destruction d'une structure organique.

La dose requise d'ozone doit être augmentée afin de favoriser le transfert d'ozone dans l'eau. Cette dose peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

$$D = U\,(100/TE) \qquad (1\text{-}14)$$

Avec, D : dose totale requise d'ozone en mg/l.
U : Dose d'ozone utile en mg/l.
TE : Rendement d'ozone transféré en %.

Ce rendement est souvent comprit entre 80% - 90%.

1-5-5 sous produits

L'un des problèmes majeurs engendrés au cours de l'ozonation est la production de sous produits de désinfection qui sont généralement néfastes pour la santé des êtres vivants. Le tableau (1-3) encadre la plupart de ces entités. L'avantage du processus d'ozonation est qu'il n'entraine pas la formation de THMs* et de HAAs, les proportions des DBPs sont fonction de la nature de l'eau à savoir les types et la concentration des précurseurs présents dans la solution [69]. Les bromates (BrO_3^- et $CHBr_3$), sont des produits secondaires de l'ozonation dans les eaux riches en bromures [45]. En outre, ces composés sont considérés comme potentiellement cancérigènes [84].

Tableau (1-3) : Sous produits du processus d'ozonation.

Aldéhydes : Formaldéhyde – Acétaldéhyde – Glyoxal – méthyle Glyoxal.
Acides : Acide acétique – acide formique – acide oxalique – acide Succinique.
Aldo et cétoacides : Acide pyruvique
Produits brominés : Ion bromate – Bromoforme – Acide acétique de bromate – Bromopicrine – Bromate d'acétonitrile – Cyanogène de bromure.
Autre : peroxyde d'hydrogène.

Source : [69].

M.DORE [67], qui a beaucoup travaillé sur l'ozonation des eaux potables, rapporte les points intéressants suivants :

- L'ozone est réactif vis-à-vis des structures aromatiques qui sont des sites précurseurs de THMs. La réaction d'ozonation favorise l'hydroxylation des molécules suivie rapidement d'une ouverture des cycles aromatiques. Dans ce cas, on envisage une diminution remarquable de formation des THMs. Toutefois, l'hydroxylation induite par de très faibles taux de traitement pourrait conduire à la formation de nouveaux précurseurs.

- Les milieux tampon par bicarbonates et carbonates qui sont capables de piéger les radicaux hydroxyles avec une vitesse importante ($K_{CO_3^-} = 2.10^7\ M^{-1}S^{-1}$ et $k_{CO_3^{2-}} = 4.10^8 M^{-1}S^{-1}$) sans propager la chaine radicalaire, donc inhiber le

* Voir chapitre 2.

processus de décomposition de l'ozone. Il en résulte une stabilisation de l'ozone moléculaire et une plus grande disponibilité pour la réaction directe (fig (1-3)). En conséquence, la nature de l'eau à traiter et en particulier l'alcalinité, en modifiant le cours de la réaction d'ozonation, aura une influence sur l'abattement du potentiel de formation des THMs.

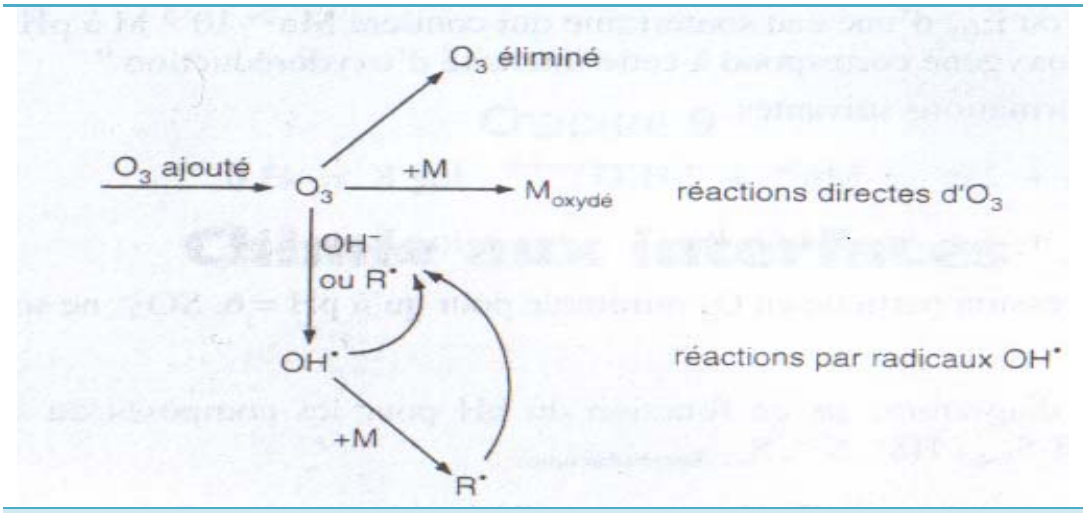


Figure (1-3) : Types de réactions de l'ozone :
1) Oxydation direct du composé M.
2) Formation de radicaux $OH^\bullet$.

Source : [84].

1-5-6 Mise en œuvre

La fabrication de l'ozone se fait par décharge électrique : de l'air, circulant entre les armatures de condensateurs, s'ionise et devient conducteur [55]. Des décharges lumineuses se produisent alors à des fréquences doubles de celle du courant d'alimentation (fréquence 500 – 750 hz). En fait, ces phénomènes produisent l'ozone et la chaleur : il faut refroidir puisque le gaz crée n'est pas stable à haute température [89].

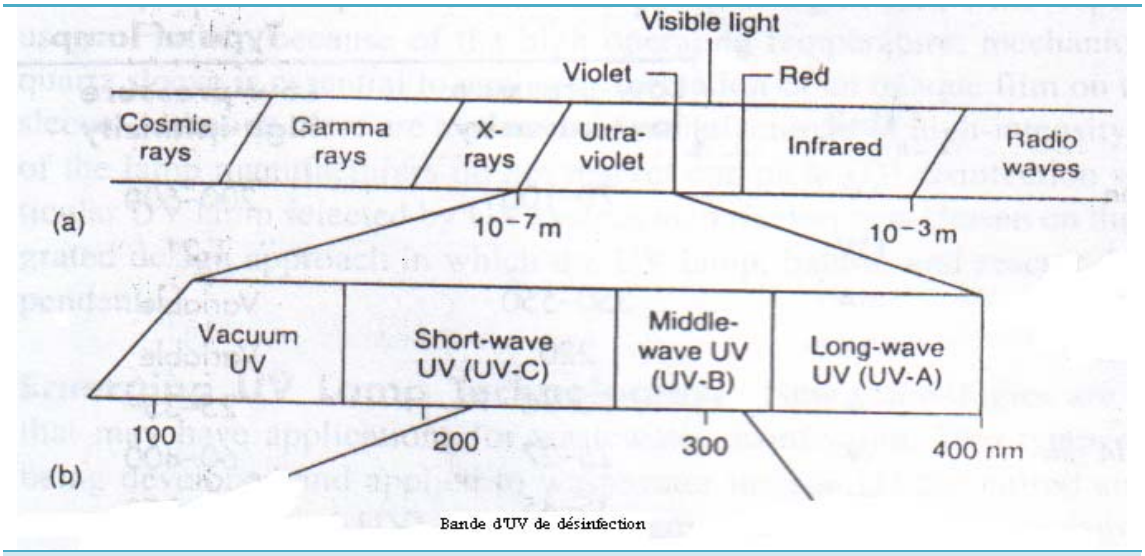
1-*6 Radiations ultra-violettes (UV)*

1-6-1 Description

Le positionnement des radiations UV sur le spectre électromagnétique (fig (1-4)) est compris entre 100 – 400 nm. De plus, cette région peut être subdivisée en trois portions dont la première est (UV-A) appelée ultraviolet proche, la suivante est (UV-B) et enfin, (UV-C) nommée ultraviolet lointain. En vérité, la portion efficace à la désinfection est limitée entre 220 - 320 nm ; c'est-à-dire, la région (UV-C) [69]. La production des radiations UV* s'effectue à l'aide des lampes contenant de la vapeur de

* D'une manière générale, le système de désinfection par les radiations UV est basé notamment sur les paramètres opératoires internes d'une part des lampes en trois types : 1) basse pression-basse intensité 2) basse pression – haute intensité 3) moyenne pression – haute intensité. D'autre part, les types de canaux : 1) canal ouvert et 2) canal fermé ces deux types sont basés sur les caractéristiques

mercure, qui sont déchargées afin de donner un arc éclectique [69 et 76]. L'énergie libérée par l'excitation du mercure gazeux engendre l'émission de la lumière UV.



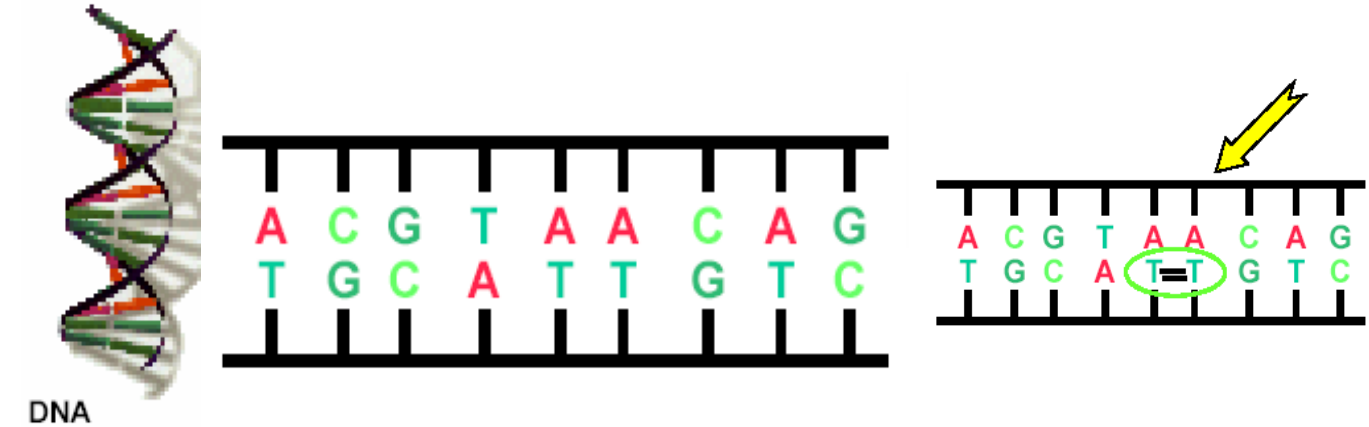
(a) Spectre électromagnétique, (b) Portion du spectre de l'UV.

Figure (1-4) : Une esquisse de la portion d'UV sur le spectre électromagnétique.

Source [69].

1-6-2 Mécanisme

Comme il a déjà été signalé, la radiation ultraviolette est un moyen de désinfection physique. En effet, la lumière UV pénètre dans la cellule de microorganisme à travers sa paroi cellulaire qui empêche la réplication des hélices d'ADN et d'ARN entrainant la destruction du germe selon la figure (1-5). En réalité, l'efficacité de l'UV est liée à la dose d'UV appliquée sur les microorganismes [37, 69 et 76].



Hélice d'ADN ADN Arrêt de réplication de l'hélice

Figure (1-5) : Mécanisme de désinfection par la lumière ultraviolette.

1-6-3 Dose d'UV

L'efficacité de la désinfection par la lumière UV dépend de la dose d'UV ajoutée ; cette dernière peut être calculée à l'aide de la formule suivante :

hydrauliques. Pour plus d'informations détaillées consulter à cet égard le document de METCALF et EDDY(2003) [69].

$$D = I*t \qquad (1\text{-}15)$$

Avec, D : La dose d'UV en mW.s /cm^2.

I : intensité d'UV en mW/cm^2.

T : temps d'exposition en s.

On peut assimiler la dose d'UV au critère (C_Rt) d'efficacité de la chloration [*] (relation (2-7)). De plus, il est évident que cette dose étant proportionnelle à l'intensité du rayonnement UV et au temps d'exposition [69].

1-6-4 Cinétique

D'une façon générale, l'eau contient des particules dispersées et associées. En réalité, des études ont été faites particulièrement sur les bactéries coliformes (dispersées et associées) ; ces dernières agissent sur l'efficacité désinfectante de la lumière UV ; cela permet d'établir un modèle de désinfection par l'UV comme suit :

$$N(t) = N_D(0)e^{-kd} + \frac{N_p(0)}{kd}(1 - e^{-kd}) \qquad (1\text{-}6)$$

Où, N(t) : Nombre total de bactéries coliformes survivants au temps t.

$N_D(0)$: Nombre total de bactéries coliformes dispersées avant l'application de l'UV au temps t = 0.

Np(0) : Nombre total de particules contenant au moins une seule bactérie coliforme au temps t = 0.

K : Coefficient de vitesse d'inactivation en Cm^2/mJ.

d : Dose d'UV en mJ /Cm^{2†}.

Le premier terme à droite de l'équation (1-16) représente uniquement le nombre de particules dispersées ; autrement dit, on peut visualiser son équation ainsi :

$$N_D(t) = N_D(0)e^{-kIt} \qquad (1\text{-}7)$$

Avec, N_D(t) : Nombre total de bactéries coliformes dispersées au temps t.

N_D(0) : Nombre total de bactéries coliformes dispersées au temps t = 0.

I : Intensité moyenne de la lumière UV dans le volume d'eau en mW/cm^2.

On insiste toujours sur l'usage de l'équation globale (1-16) du fait qu'elle tient compte de la présence des bactéries coliformes : dispersées et associées [68].

---

[*] Voir le chapitre 2, section 2-2-6.

[†] 1mJ/cm^2 = mW.S/cm^2

1-7 Comparaison

Le tableau ci-dessous représente les divers avantages et inconvénients des trois agents désinfectants.

Tableau (1-4) : Comparaison des trois désinfectants.

Considération	Dioxyde de chlore	Ozone	Ultraviolet
Dimension du matériel	Petit à moyen	Moyen à volumineux	Petit à moyen
Fiabilité de l'équipement	Bon	Bon	Bon
Technologie	Moyenne	Complexe	Simple à moyenne
Sécurité de l'entreprise	Oui	Modéré	Minimale
Bactéricide	Bon	Bon	Bon
Virucide	Bon	Bon	Bon
Sous produits	Oui	Oui	Rien
Persistance du résiduel	Moyen	Rien	Rien
Temps de contact	Moyen	Court	Court
Réaction avec l'ammoniac	Non	Non	Non
Dépendance du pH	Légère	Légère	Non
Processus de contrôle	Développé	Développé	Développé

Source : [69 et 76].

1-8 Conclusion

Au terme de ce très bref survol, il convient sans doute de conclure que dans de nombreuses stations d'épuration d'eau, on réunit l'usage de l'un des agents oxydants (dioxyde de chlore, ozone et UV) avec le chlore. En effet, ces oxydants jouent un rôle déterminant dans l'étape de pré-oxydation car ils réduisent la matière organique et éliminent certains métaux ainsi qu'ils ajustent les propriétés organoleptiques (gout, couleur et odeur) de l'eau ; cela complète dans une certaine mesure l'action de chlore qui est utilisé au cours de l'étape de la désinfection dû à la stabilité relative de chlore résiduel libre destiné à l'action germicide des eaux contenues dans les conduites de distributions. De ce fait, le chapitre suivant est consacré à la désinfection par chloration.

Chapitre 2

Désinfection par chloration des eaux potables

Ce chapitre est une introduction à la désinfection par chloration des eaux de consommation. Il comprend les notions fondamentales sur la chloration, dans lesquelles on précise les nuances sur deux notions distinctes à savoir la désinfection et la stérilisation. Avant d'effectuer une désinfection adéquate, il est indispensable initialement de s'appuyer sur une étude bactériologique de l'eau potable. Par ailleurs, on met en évidence le mécanisme de désinfection par le chlore ; puis, on étudie les facteurs améliorant la chloration en incluant la cinétique ; par la suite, on discute les différents paramètres qui favorisent la formation des sous produits de chloration (CBPs). On termine enfin, par une estimation pratique de l'effet du chlore sur la corrosion des conduites en tenant compte : du pH, du potentiel redox et de la matière organique.

2-1 Introduction

D'une manière générale, le processus de traitement des eaux passe par plusieurs étapes plus ou moins complexes selon : la nature, la source et la fin de l'eau à traiter, par exemple : le traitement d'une eau domestique diffère de celui d'une eau destinée à la réfrigération des réacteurs. De même, le traitement d'une eau destinée à la consommation publique diffère de celui d'une eau destinée à l'industrie des microordinateurs. Notre étude est bien centrée sur les eaux potables, dont le traitement suit souvent les étapes de la figure (2-1).

On s'intéresse précisément à l'étape de désinfection, plus précisément la désinfection par chloration, encore plus précisément la désinfection par l'acide hypochloreux, l'hypochlorite de sodium, et les chloramines.

Il ne faut surtout pas confondre deux notions distinctes, la stérilisation des eaux et la désinfection des eaux. La stérilisation est l'élimination *totale* des microorganismes ; la désinfection consiste à la destruction ou l'élimination *partielle* des germes pathogéniques présents dans l'eau potable [69].

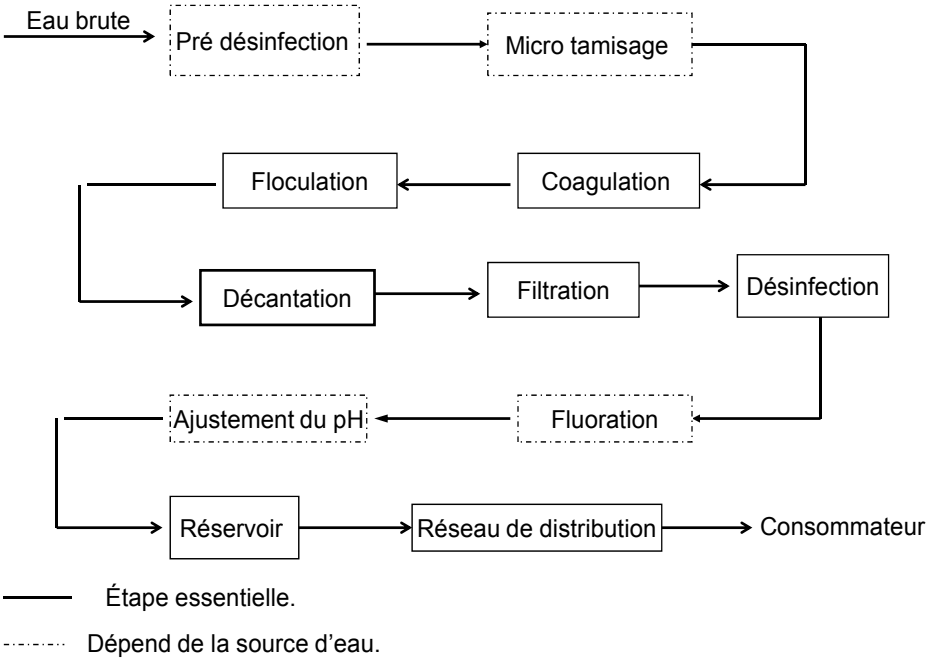


Figure (2-1) : Étapes essentielles dans le traitement des eaux potables.

2-2 Historique

Au 18e siècle, les populations souffraient de maladies liées à l'eau polluée souvent fatales. Des milliers de personnes décédaient chaque année en raison d'une véritable pénurie d'eau saine. La figure (2-2) donne une idée sur l'évolution de la mortalité par la Typhoïde ; ce taux a diminué au fur et à mesure que les années passent ; cela était notablement dû à la découverte du chlore et de son usage comme agent désinfectant. En fait, cette invention avait contribué au développement remarquable de la désinfection des eaux potables [10, 32, 69, 76 et 97].

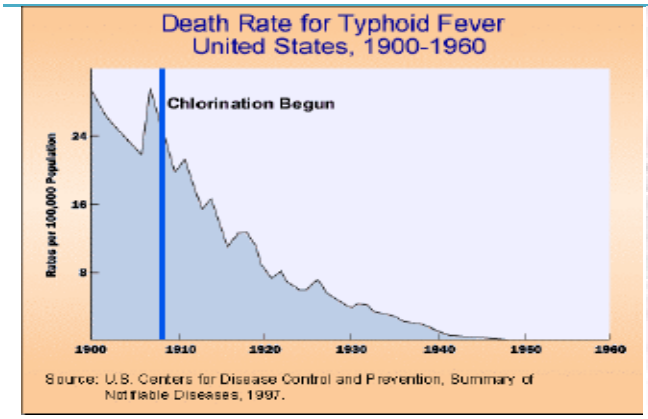


Figure (2-2) : Vitesse de mortalité des gents contaminés des maladies associés aux eaux.
Source : [97].

Figure (2-3) : CARL WILHEM SCHEELE
Source : [58].

Le chlore gazeux fut découvert en 1774 par SCHEELE [58], mais ne fut considéré comme désinfectant qu'en 1808. Sa première utilisation sous forme dissoute dans une solution alcaline de potassium formait l'eau de Javel en 1825 en France, la première

production de chlore liquide en quantité industrielle en 1909 eut lieu aux USA suivie d'une installation du premier chlorinateur. La désinfection n'avait pas été réalisée uniquement par le chlore, en 1917 au Canada, on faisait la désinfection par les chloramines [76]. « La désinfection des eaux potables est obligatoire pour le consommateur » ; elle a été l'une des premières consignes de l'Organisation des nations-unies (ONU) [21 et 69].

2-3 Chlore

Le chlore est un élément de la famille des halogènes, dont l'électronégativité est très élevée. En plus, il est classé parmi les oxydants les plus puissants vu sa valeur élevée du potentiel redox suite au tableau (2-1) ; son pouvoir désinfectant est par conséquent remarquable. À l'état gazeux, il est plus dense que l'air et se distingue par sa couleur jaune au lieu d'une coloration jaune orangé à l'état liquide. Il est commercialisé sous forme de comprimés lorsqu'il est solide [21], le tableau (2-2) récapitule les propriétés de chlore.

Tableau (2-1) : Valeurs des potentiels standards du chlore et des chloramines.

Oxydant	Demi-réaction de réduction	E° (V)
Chlore	$Cl_2 + 2é \rightarrow 2\ Cl^-$	1.36
Acide hypochloreux	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
Ion hypochlorite	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.90
	Chloramines en milieu basique	
Monochloramine	$NH_2Cl + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + NH_3 + OH^-$	0.75
Dichloramine	$NHCl_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 2Cl^- + NH_3 + 2OH^-$	0.79
	Chloramines en milieu acide	
Monochloramine	$NH_3Cl^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + NH_4^+$	1.40
Dichloramine	$NHCl_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow 2Cl^- + NH_4^+$	1.34

Source : [76]

Tableau (2-2) : Quelques paramètres physiques de chlore à 20°C.

Propriété	Unité	Chlore
Masse moléculaire	g	70.91
Point d'ébullition (liquide)	°C	-33.97
Point de fusion	°C	-100.98
Chaleur latente de vaporisation à 0°C	KJ/Kg	253.6
Solubilité dans l'eau à 15.5°C	g/L	7.0
Densité de vapeur à 0°C et 1atm	Kg/m^3	3.213
Densité de vapeur comparée à l'air sec à 0°C et 1atm	Sans unité	2.486
Volume spécifique de vapeur à 0°C et 1 atm	M^3/Kg	0.3112
Température critique	°C	143.9
Pression critique	KPa	7811.8

Source : [69].

Le transport et le stockage du chlore constituent de sérieux problèmes responsables d'accidents gravissimes lors de sa fuite ou de son déversement des citernes tel que fut le cas dans WILLIAMPOERT, PENNSYLVANIA en USA en 1996. Par conséquent, une bonne gestion du processus de désinfection par chloration doit passer par l'évitement de son émission [31].

Bien que ses sous produits cancérigènes, sa faible efficacité vis-à-vis de certains microorganismes et sa cinétique relativement lente par rapport aux autres agents désinfectants, son usage en tant que désinfectant est largement répandu notamment dans les pays du tiers monde en raison de son abondance et de son faible coût [32] (figure (2-4)). Par ailleurs, dans une étude faite par DAS (2002) [19], utilisant la méthode d'évaluation ou d'analyse de cycle de vie (LCA)* qui est un outil efficace pour évaluer la performance environnementale du processus appliqué , en comparant deux processus de désinfection : l'UV et le chlore, l'auteur a conclut que la désinfection par l'UV est une technologie de désinfection propre sur la santé humaine et sur l'environnement ; cependant, elle n'est pas accessible pour tout le monde en raison de son coût élevé. C'est pourquoi, on a recours à la désinfection par chloration grâce à son efficacité relative et la facilité de son contrôle et de son application [31et73] à condition de minimiser la formation des sous produits de chloration.

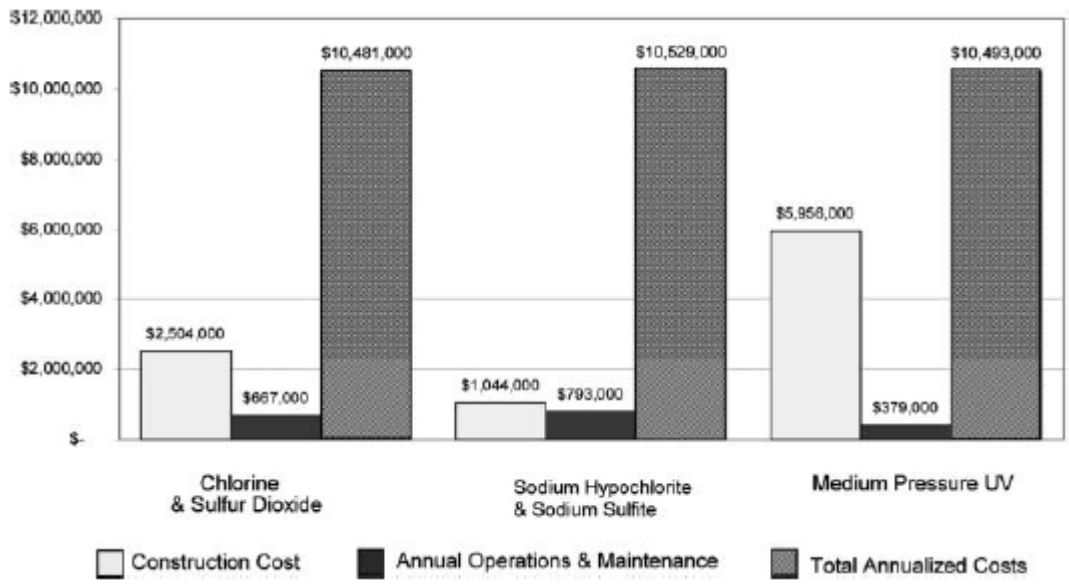


Figure (2-4) : Comparaison du prix des trois processus de désinfection.

Source : [19].

2-4 Microorganismes

Les germes pathogènes peuvent être classés en quatre groupes, énumérés par ordre décroissant de résistance :

- ✓ Spores bactériens
- ✓ Spores protozoaires
- ✓ Virus

* LCA abrégé de LIFE CYCLE ASSESSMENT or ANALYSIS

- ✓ Bactéries végétatives.

Cette résistance dépend considérablement de ce qu'on appelle la cytostructure* de microorganisme. En effet, la paroi cellulaire résiste aux variations du milieu extérieur soit par la libération des cations ou soit par la conservation des anions. Toutefois, les parois cellulaires ne résistent plus à la diffusivité importante de l'agent désinfectant à travers la cellule. Par ailleurs, l'inactivation des virus s'effectue généralement par la dénaturalisation des protéines. Cela a lieu facilement dans la dénaturalisation du système métabolique des bactéries végétatives à cause de la présence du système respiratoire sur la surface cellulaire [71].

2-5 Mécanismes des désinfectants

Chaque désinfectant se caractérise par sa propriété destructive du germe pathogène dans l'eau potable. De ce fait, METACALF et EDDY (2003) [69] ont proposé les principaux mécanismes suivants :

1. Endommagement de la paroi cellulaire.
2. Altération de la perméabilité cellulaire.
3. Altération de la nature colloïdale du protoplasme.
4. Modification des hélices d'ADN et d'ARN.
5. Inhibition de l'action enzymatique.

L'action désinfectante de chlore repose d'une part sur l'inhibition de l'activité enzymatique due à son pouvoir oxydant élevé. À cet effet, le chlore oxyde facilement les constituants lipides formant la paroi cellulaire notamment celle de bactéries ce qui entraine son altération suivie de sa mort. Probablement, c'est pour cette raison que les virus, kyste* sont plus résistants à la désinfection par le chlore [73]. D'autre part, puisque l'acide hypochloreux n'est pas électriquement chargé comme l'eau, de sorte que la membrane cytoplasmique le laisse passer en même temps que l'eau, contrairement à l'ion hypochlorite qui ne pénètre pas du fait de sa charge négative [36] conformément à la figure (2-5).

---

* Pour être clair et afin de connaitre la différence de la cytostructure des bactéries et celle des virus ainsi que pour comprendre le mode destructeur de l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite, nous définissions :

- Bactérie : Organisme unicellulaire procaryote, cellule caractérisée par l'absence :
  1. De noyau organisé.
  2. De compartimentation cytoplasmique.
- Virus : Parasite intracellulaire strict constitué soit d'ADN soit d'ARN et coque protéique (capside).

* Etre unicellulaire résiste par sa déshydratation et s'entoure d'une coque protectrice lorsque le milieu devient défavorable à la vie.

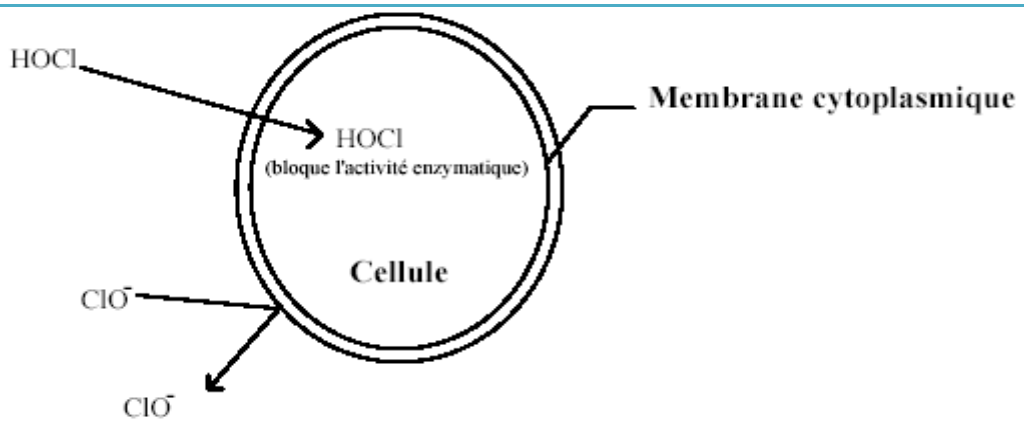


Figure (2-5) : Schéma du mécanisme de désinfection par le chlore.

2-6 Facteurs influençant l'action du désinfectant

En réalité, l'agent désinfectant est influencé par plusieurs paramètres dont il faut tenir compte afin d'améliorer le rendement de la désinfection. Les facteurs affectant l'action désinfectante du chlore sont cités par la plupart des références [10, 12, 13, 21, 27, 32, 69, 71, 73 et 76] :

1. Temps de contact.
2. Concentration en désinfectant.
3. Température.
4. Type du microorganisme.

2-6-1 Temps de contact

L'efficacité de la désinfection dépend du temps de contact, ce facteur a été mis en évidence par HARRIET CHICK en 1900 lors de ses travaux sur l'effet du temps et la concentration d'E. Coli dans la désinfection par le chlore. En 1908 CHICK proposa la formule suivante :

$$\frac{dNt}{dt} = - k N_t \qquad (2\text{-}1)$$

Avec : dN_t / dt : Vitesse de variation de concentration des microorganismes avec le temps.

K : constante de vitesse d'inactivation T^{-1}.

N_t : nombre de microorganismes au temps t.

Si N_0 constitue le nombre de microorganismes initial lorsque $t = t_0$, l'intégration de l'équation (2-1) donne :

$$Ln\ N_t / N_0 = - kt \qquad (2\text{-}2)$$

La valeur de la constante d'inactivation k est la pente de la représentation linéaire de $-Ln(N_t / N_0)$ en fonction du temps (fig (2-6)).

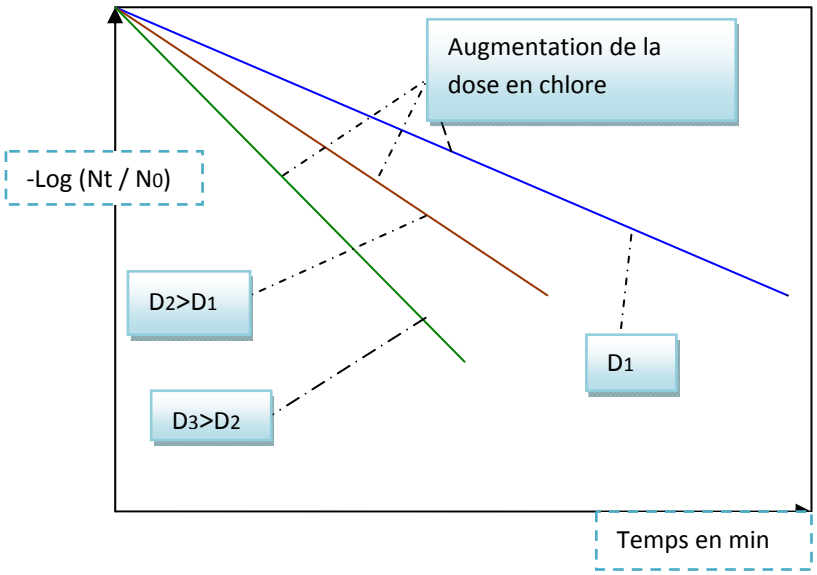


Figure (2-6) Effet du temps de chloration sur la concentration d'E. coli.
Source : [76].

2-6-2 Concentration de désinfectant[*]

L'équation de WASTON relie la constante de vitesse de l'inactivation avec la concentration du désinfectant. Ainsi [76] :

$$K = k' C^n \qquad (2\text{-}3)$$

Où, K : constante de vitesse d'inactivation.
K' : constante de mortalité.
C : concentration du désinfectant.
n : coefficient de dilution.

La combinaison des équations (2-1) et (2-3) forme la loi célèbre de Chick- Weston ainsi [38,69 et 71] :

$$dN_t/ dt = - k'C^nN_0 \qquad (2\text{-}4)$$

D'où la forme intégrée :

$$Ln (N_t / N_0) = - k'C^n t \qquad (2\text{-}5)$$

L'évaluation de n se fait en traçant C en fonction de t sur un papier log-log on obtient ainsi le niveau de l'inactivation. Par ailleurs, on distingue trois cas de n [21 et 69] :

- ✓ n = 1 la concentration et le temps ont la même importance.
- ✓ n > 1 la concentration a plus d'importance que le temps.
- ✓ n < 1 le temps a plus d'importance que la concentration.

[*] Ou dose de désinfectant
Rappel 1° chlorométrique = 3.17 g de chlore actif par litre (donc : eau de Javel à 47° → 150 g Cl ; eau de Javel à 12° → 36 g Cl) [16].

2-6-2-1 Anomalies

La loi de CHICK – WATSON n'est qu'une représentation parfaite et ne peut être appliquée à tous les modèles de désinfection. En réalité, la vitesse de destruction des microorganismes fluctue ; Autrement dit, la vitesse n'est pas proportionnelle au temps. La figure (2-7) rassemble les différentes allures des variations de la vitesse en fonction du temps [71].

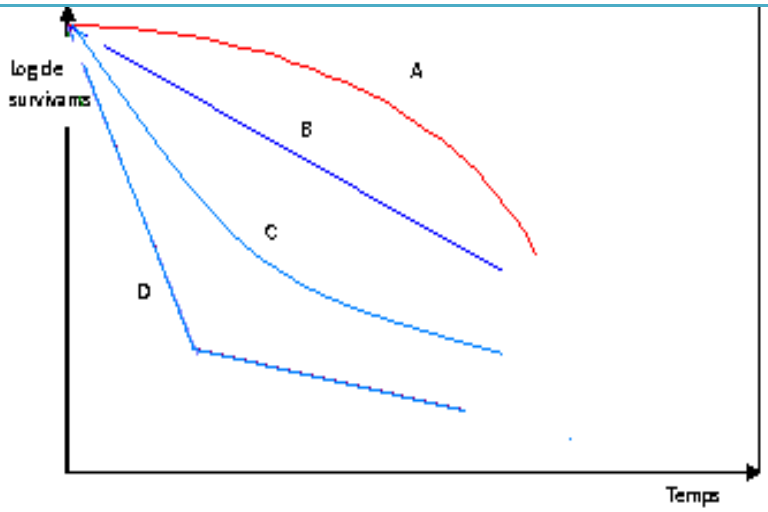


Figure (2-7) : Types de courbes.

Source : [71].

Tableau (2-3) : Modèles cinétiques.		
Modèle cinétique	Auteur	Référence
$Ln (N_t / N_0) = - k C^n t$	Chick-Watson (1908)	[71]
$N_t / N_0 = [1+a(C t)]^{-k/a}$	GRAD (1957)	[71]
$Ln (N_t / N_0) = -k^* t$	COLLINSC-SELLECK (1972)	[71]
$Ln (N_t / N_0) = - k C^n t^m$	HOM (1972)	[78]
$Ln (N_t / N_0) = - n Ln (1 + b c t)$	SELLECK (1978)	[39]
$Ln (N_t / N_0) = \frac{-k2C}{C+KD} \times [\, t + \frac{\exp -k1t\,(c+KD)-1}{K1(C+KD)}\,]$	HAAS (1980)	[38]
$N_t / N_0 = \exp (- k C t) \sum_{i=0}^{j-1} \frac{(k C t)^i}{i!}$	Severin et al (1984)	[78]
$Ln (N_t / N_0) = - [m/n\ k'']^m k(C_0)^n [1-\exp (-n k'' t / m)]^m$	Haas et al (1998)	[78]

C_0 : Concentration initiale des microorganismes.
C_t : Concentration des microorganismes au temps t.
C : Concentration du désinfectant.
k : Constante de vitesse de réaction
k'' : constante de diminution de premier ordre.
k* : $\begin{cases} k^* = 0 \ pour\ C\,t < \tau \\ k^* = k' pour\ C\,t = \tau \\ k^* = \frac{k'}{b(C\,t)} \ pour\ Ct > \tau \end{cases}$ **où : τ et b sont obtenues du tracé**
j : Nombre de réactions mises en jeu.

En général, on peut distinguer quatre cas de variation de la vitesse d'élimination des microorganismes en fonction du temps [71] :

- ✓ Forme A : la vitesse d'inactivation diminue avec le temps, cette allure concorde avec les travaux de RAHM en 1973 sur les microorganismes pluricellulaires. Ce type de forme se présente également dans la désinfection des coliformes par les chloramines.
- ✓ Forme B : représente la loi célèbre de Chick-Watson.
- ✓ Forme C : la vitesse de destruction décroit avec le temps, cette forme est largement rencontrée dans le cas de la désinfection par chloration.
- ✓ Forme D : une discontinuité de l'allure résulte du fait d'une rupture de pente ; Cette dernière forme est exprimée par des lois de vitesses plus complexes.

2-6-3 Température

La majorité des recherches [10, 12, 21, 27, 36, 69 et 71] stipulent que l'effet bactéricide est proportionnel à la température de l'eau. À ce titre, la désinfection est plus efficace dans les eaux à température élevée. En revanche, le chlore est plus stable dans l'eau froide ; de ce fait il subsiste longtemps, ce qui compense dans une certaine mesure la lenteur de la réaction.

D'une façon générale, l'augmentation de la température favorise la désinfection. En effet, elle accroit le taux de mortalité rapidement ; cela est exprimé par la relation de Van'thoff-Arrhenius :

$$Ln\ \frac{t_1}{t_2} = E\ \frac{(t_2 - t_1)}{R t_1 t_2} \qquad (2\text{-}6)$$

Où, t_1 et t_2 : temps donnant le pourcentage de mortalité des microorganismes aux températures T_1, T_2 respectivement.
E : Energie d'activation en j/mol.
R : constante des gaz parfaits 8.314 j / mol K.

Le tableau (2-4) fournit quelques valeurs de l'énergie d'activation à pH donné de chlore et des chloramines. Les valeurs de ces énergies augmentent avec le pH à température égal à 20°C, ce qui signifie que dans les milieux basiques à température ambiante la désinfection nécessite plus d'énergie.

Tableau (2-4) : Quelques valeurs de l'énergie d'activation du chlore et de chloramines à 20°C.

Composé	pH	E, j /mol
Chlore	7.0	34.340
	8.5	26.800
	9.8	50.250
	10.7	62.810
Chloramines	7.0	50.250
	8.5	58.630
	9.5	83.750

Source : [69]

2-6-4 Type de microorganisme

Le choix du désinfectant approprié succède à une analyse bactériologique de l'eau destinée au traitement afin de savoir quels sont les microorganismes prépondérants [21 et 73]. En effet, un désinfectant donné peut détruire facilement des bactéries et non pas les spores [32]. Ainsi la réponse désinfectante varie selon les microorganismes présents dans l'eau ; cela exige l'introduction d'un nouveau paramètre appelé le *coefficient de mortalité* définit par la formule suivante :

$$\lambda = 4.6 / C_R\, t_{99} \qquad (2\text{-}7)$$

Avec , λ : Coefficient de mortalité.

C_R : Concentration résiduelle du désinfectant en mol / L.

t_{99} : Temps de contact nécessaire pour détruire 99 % des microorganismes.

Le tableau (2-5) : Classement des désinfectants selon leurs coefficients de mortalité.

Désinfectant	Bactéries	Virus	Spores
Ozone O_3	500	5	2
Acide hypochloreux HOCl	20	1.0	0.05
Ion hypochlorite OCl^-	0.2	< 0.02	< 0.0005
Monochloramine NH_2Cl	0.1	0.005	0.001

Source : [21].

Il est évidemment clair que le coefficient de mortalité de l'acide hypochloreux est supérieur à ceux de l'ion hypochlorite et de la monochloramine respectivement [62]. La figure (2-8) illustre la variation de la réponse désinfectante de chlore par rapport aux différents types de microorganismes ; ensuite, il est catégorique que l'acide hypochloreux est le plus puissant pour dévaster les poliovirus que les autres désinfectants susdit selon la figure (2-9).

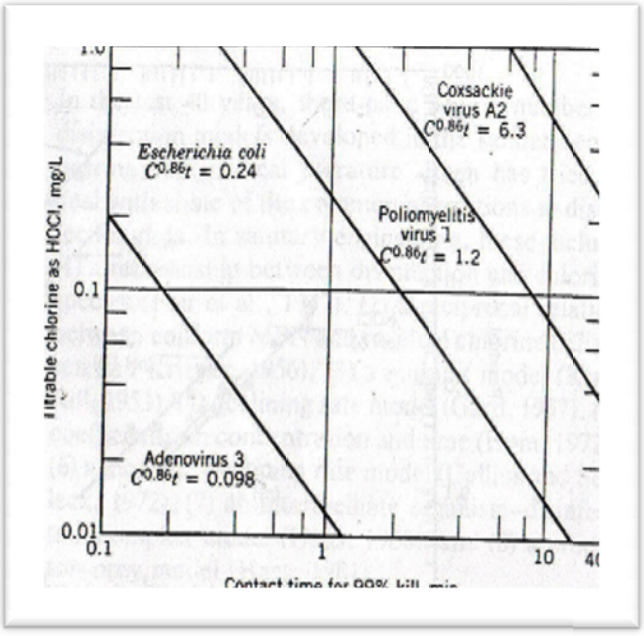


Figure (2-8) : Chlore titré en fonction du temps d'inactivation de 99%.

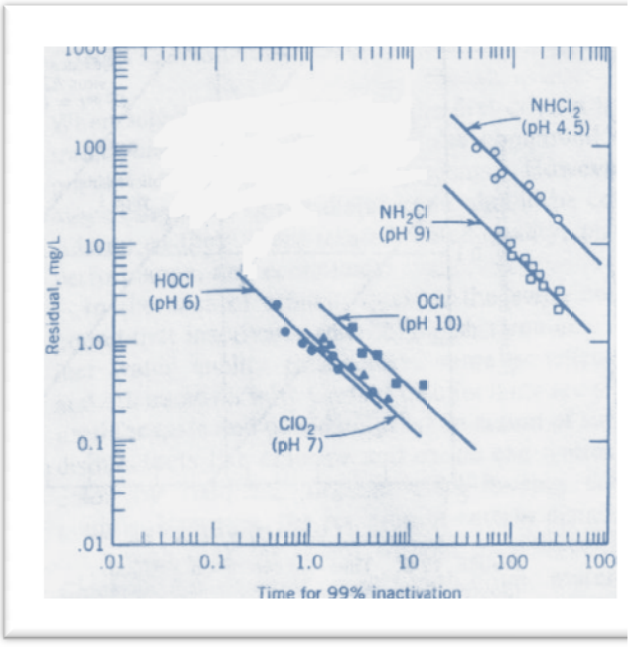


Figure (2-9) : Temps d'inactivation de 99% du poliovirus.

Source : [71].

Tandis qu'autres scientifiques [83] sont en désaccord avec les résultats du tableau (2-5) et la figure (2-9) concernant l'action virucide de l'acide hypochloreux et celle de l'ion hypochlorite. En effet, ils trouvent en comparant l'efficacité de l'acide hypochloreux et de l'ion hypochlorite vis-à-vis de deux microbes E. coli (bactérie coliforme) et poliovirus (type de virus) figures (2-10 et 2-11). Ils estiment que l'ion hypochlorite est sept fois plus destructeur pour le poliovirus que l'acide hypochloreux. Néanmoins, l'acide hypochloreux est 70 à 80 plus destructeur pour l' E. coli que l'ion hypochloreux. Ces constatations nous intriguent car on aboutit à caractériser les désinfectants comme suit : l'acide hypochloreux est un bactéricide et l'ion hypochlorite est un virucide. Les auteurs de l'article n'ont pas fourni de justifications.

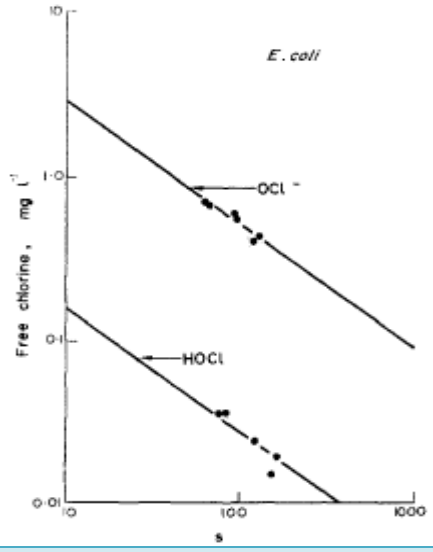


Figure (2-10) : Comparaison de l'action désinfectante de l'acide hypochloreux et celle de l'ion hypochlorite vis-à -vis de l'E. coli.

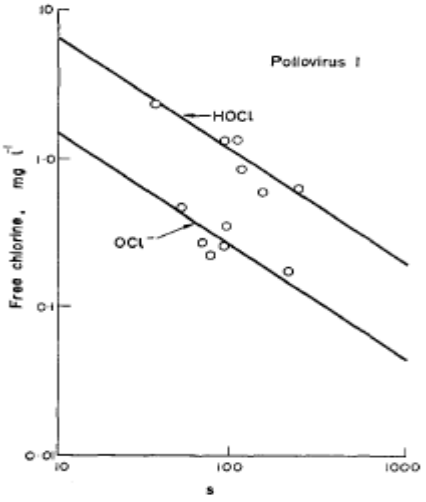


Figure (2-11) : Comparaison de l'action désinfectante de l'acide hypochloreux et celle de l'ion hypochlorite vis-à -vis du poliovirus.

Source : [83].

Cependant, à notre avis : l'ion hypochlorite pénètre facilement à l'intérieur du virus contrairement à l'acide hypochloreux parce que cette identité ne possède pas de paroi cellulaire comme la cellule bactérienne. Cela peut être dû également à la charge de l'ion hypochlorite contribuant à l'action virucide.

2-6-5 Autres considérations

La destruction des microorganismes ne se prête pas exclusivement aux pouvoirs oxydant et désinfectant du composé chloré comme critères d'une chloration réussie des eaux potables, mais elle tient compte d'autres facteurs essentiels dans l'amélioration du rendement de l'activité germicide de l'agent désinfectant. Il est d'ailleurs obligatoire d'introduire les effets du pH et du rapport molaire initial Cl0 / N0. Pour plus d'éclaircissement, on propose de se référer au travail de WARD et al(1984) [96] qui remarquent qu'un couple de valeurs (pH ↘ et Cl_0/N_0 ↗) entraine la destruction de 99 % de microorganismes beaucoup plus rapidement par rapport à un couple de valeurs (pH ↗ et Cl_0/N_0 ↘) conformément à la figure (2-12). En résumé, la diminution du pH et l'accroissement du rapport molaire Cl_0/N_0 aide à réduire : le temps d'élimination de 99% (E. coli) et la concentration des chloramines [81 et 96].

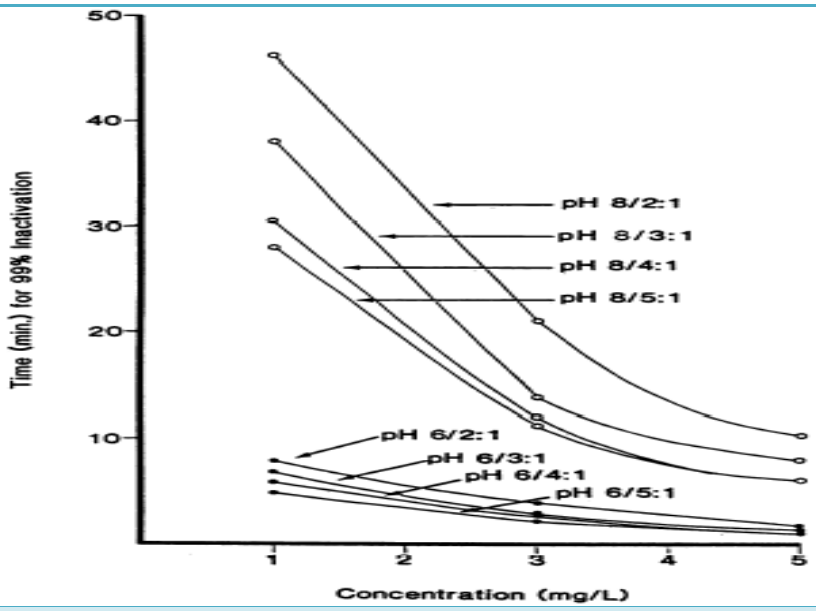


Figure (2-12) : Temps d'inactivation de 99 % de microorganisme en fonction de la concentration du résiduel à différents pH et rapport molaire initial C0/N0.

Source : [81].

2-7 Méthodes d'analyse du chlore et des chloramines

La diminution du chlore et les chloramines dans l'eau est favorisée au fur et à mesure que la température et le temps augmentent. De ce fait, il est recommandé de tenir l'échantillon à analyser à 4°C et une période de stockage qui ne dépasse pas une semaine [13].

Les méthodes d'analyses de chlore et des chloramines les plus communément utilisées au laboratoire et qui donnent des résultats satisfaisants [1, 13, 27, 41, 82, 87 et 101] sont :

1. Les méthodes DPD colorimétrique et titrimétrique.
2. La méthode de titration ampérométrique.
3. La méthode de titration iodométrique.

2-7-1 Les méthodes DPD

Les méthodes de (N, N-diéthyl-p-phénylenediamine) DPD colorimétrique et titrimétrique sont basées sur le même principe chimique. La méthode DPD colorimétrique est facile et rapide à manipuler. Cependant, elle est sujette à des problèmes d'interférences notamment dans les eaux turbides et colorées contrairement à la méthode de titration DPD. Ces méthodes* sont aptes à évaluer les concentrations des espèces : chlore libre, monochloramine et dichloramine [41].

* Pour bien comprendre la procédure de détermination des quantités précises de : la monochloramine, la dichloramine et la trichloramine voire les calculs par les méthodes DPD, il faut consulter à cet égard les références suivantes :
MICHAEL K. STENSTROM (1984) [87], et total residual chlorine and chloramine in water by PDP colorimetric PBM Physical/ Inorganic. Révision date 12 June 2006.

En outre, elles sont liées à la capacité oxydante totale de l'échantillon qui est sujet d'interférence des autres oxydants tels que le dioxyde de chlore, l'ozone et le brome etc. La limite minimum de détection de la méthode DPD colorimétrique dans les conditions opératoires idéales est de 0.001 mg/l (en Cl_2), tandis que celle par titration DPD est de 0.018 mg/l (Cl_2).

2-7-2 Méthode de titration ampérométrique

La titration ampérométrique requiert une haute compétence et un degré élevé d'habilité que les méthodes DPD. Elle sert à déterminer la quantité de chlore résiduel total (CRT) ; de plus, cette méthode différencie le chlore résiduel libre (CRL) du chlore résiduel combiné (CRC). La titration ampérométrique peut être affectée par la présence des métaux comme l'argent, le cuivre et le fer ; ces métaux provoquent des interférences et diminuent la réponse de l'électrode. En outre, les surfactants graisseux et mousseux adhèrent sur les électrodes en affaiblissant leurs sensibilités. L'agitation violente de la solution à titré diminue la concentration du chlore par son dégagement sous forme gazeuse (Cl_2). La mesure du chlore et de la chloramine dépend de l'activité du chlore dans le composé chloré. Enfin, le minimum de détection limite de la méthode de titration ampérométrique est approximativement 0.001 mg/l dans les conditions idéales.

2-7-3 Méthode de titration iodométrique

La méthode de titration iodométrique est l'une des plus anciennes méthodes de détermination de la quantité de chlore contenue dans l'eau de consommation domestique, elle n'est pas spécifique à un certain oxydant. L'iode libéré par l'action de l'oxydant considéré sur l'iodure de potassium est titré par une solution de thiosulfate de sodium ou d'acide arsénique, en présence d'empois d'amidon. Cette méthode donne accès à la mesure de l'oxydant résiduel total ; de même, un certain nombre de composés interfèrent lors de ce dosage et tout particulièrement les nitrates. Il faut toutefois noter que le test doit être effectué à des températures inférieures à 20°C ; à défaut, des erreurs significatives peuvent êtres commises. L'analyse est généralement utilisée pour un dosage du chlore au dessus de 1 mg/l.

2-7-4 Autres méthodes

Il y a d'autres méthodes qui sont moins usuelles dans l'analyse du chlore que les méthodes DPD, la titration ampérométrique, et la titration iodométrique ; parmi lesquelles on peut par exemple citer : la méthode à l'orthotolidine (OT), la méthode potentiométrique, la méthode de syringaldazine (FACTS) etc. Ces méthodes donnent souvent une surévaluation en chlore.

Le tableau (2-6) résume les méthodes utilisées dans l'analyse de chlore et des chloramines. En fait, la méthode de titration ampérométrique requière une aptitude élevée de connaissances expérimentales par rapport à la méthode DPD colorimétrique.

De plus, la titration ampérométrique en avant est la plus précise selon les données du tableau (2-6) en comparaison avec les autres méthodes ; elle peut détecter par conséquent le chlore jusqu'à 0.0012 mg/l.

Tableau (2-6) : Comparaison des différentes méthodes d'analyse du chlore libre et combiné.

Méthode	Intervalle d'analyse (mg/l)	Estimation de détection (mg/l)	Précision† estimée (RSD)	Application	Niveau de compétence‡
DPD colorimétrique	0-5	0.005	1-2 %	Libre et total	1
ULR-DPD Colorimétrique	0-0.500	0.002	5-6%	Total	2
Titration DPD	0.3	0.018	2-7%	Libre et total	2
Iodométrique	Elevé de 4 %	1	Non reporté	Oxydant total	2
Titration ampérométrique En avant En retour	En haut de 10	0.0012	1-2%	Libre et total	3
	0.006-1.00	0.0051	2-4	Total	3
FACTS	0-10	0.1	10%	Libre	1
Electrode	0.1	0.05	10 %	Oxydant total	2

† Déviation relative standard
‡ 1 = formation minimale, 2 = habileté modérée, 3 = expérimenté
Source : [41].

2-8 Production du chlore

La régénération électrolytique du chlore constitue le procédé de production du chlore gazeux le plus appliqué dans de nombreuses stations d'épuration d'eau [32 et 58]. La figure (2-13a) décrit simplement une cellule électrochimique comprenant deux compartiments séparés par une membrane sélective cationique (elle laisse passer les cations et rejette les anions). L'un de ces compartiments fait entrer l'eau prétraitée (d'une dureté modérée) et l'autre fait entrer la saumure qui est préalablement purifiée. En outre, l'application d'un courant continu fait entourer la cathode par les ions positifs (H^+) qui se combinent entre eux pour former le gaz d'hydrogène. De même, à l'anode se fait le dégagement du chlore gazeux [15], les réactions d'oxydo-réduction sont envisagées sur la figure (2-13b). Par ailleurs, le passage des ions de sodium à travers la membrane permet leurs réactions avec les ions hydroxydes afin de former une substance d'utilité industrielle capitale qui est l'hydroxyde de sodium. En bref, la réaction globale qui aura lieu alors [11,15 et 28] :

$$2\,NaCl_{(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \rightarrow 2\,NaOH_{(l)} + Cl_{2(g)} + H_{2\,(g)} \qquad (2\text{-}8)$$

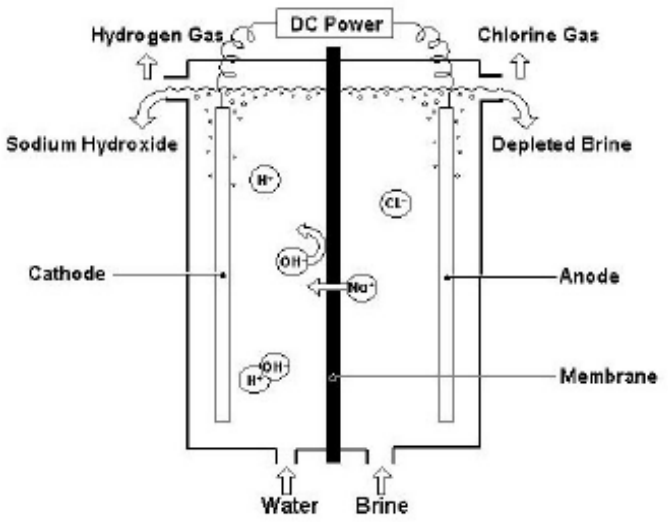


Figure (2-13a) : Cellule électrolytique.

Source : [35].

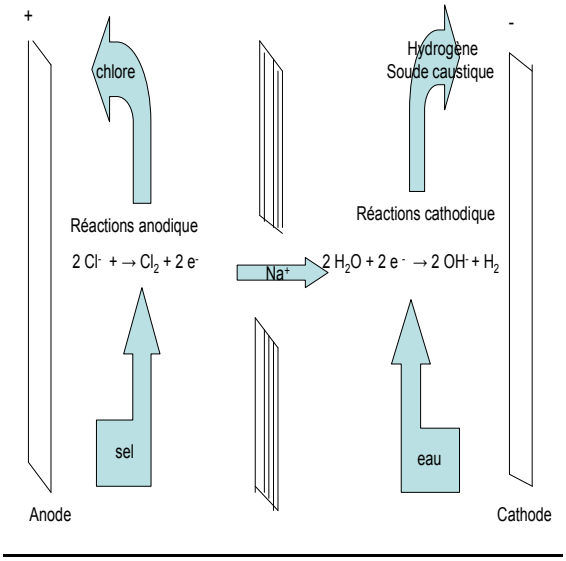


Figure (2-13b) : schéma électrochimique.

Source : [36].

2-9 Sous produits de chloration

Avant d'entamer cette partie, il faut attirer l'attention sur le fait que la chronologie de la formation des sous produits de chloration (THMs et HAAs) vient après l'étape de formation des chloramines inorganiques ; autrement dit, au cours de la chloration, la formation de chloramines empêche ou réduit celle des CBPs. Par contre, dés qu'il existe du chlore libre, la formation de ces produits devient quantitative à long terme [82]. De plus, MERLET(1986) et ZERTAL(1994) [66 et 102] soutiennent que dans les conditions de traitement des eaux, l'action prépondérante du chlore est une attaque électrophile sur les sites de plus forte densité électronique entrainant des réactions de substitutions. Ainsi, la réaction du chlore avec la matière organique est peu probable dans ces conditions.

2-9-1 Définition

On appelle produits de réaction du chlore (CBPs) dans le processus de désinfection, la réaction du chlore avec la matière organique présente dans l'eau formant des substances organochlorés [73], leur présence est liée à plusieurs paramètres physico-chimiques tels que : la dose de chlore, la concentration des acides humiques et fulviques, la température, le pH et la nature du matériau véhiculant l'eau. Les chloramines sont plus stables et moins germicides que le chlore [62], et nécessitent un temps de contact plus long. De plus, elles sont responsables de l'altération du gout et des odeurs [32], mais elles produisent moins de CBPs*, [35 et 37] d'après la figure (2-14). Le tableau (2-6) regroupe les CBPs connus au cours de la désinfection par chloration [74].

* CBPs abrégé chlorination by-products

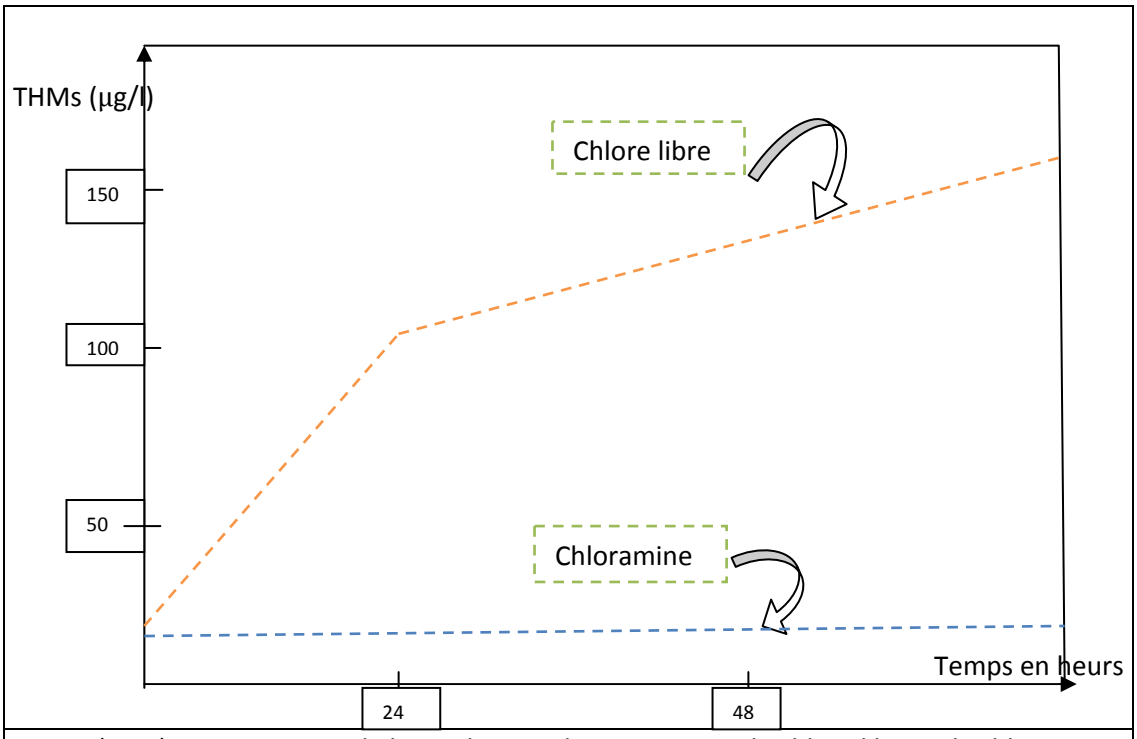


Figure (2-12) : Comparaison de la production des THMs entre le chlore libre et la chloramine.

Tableau (2- 6) : Liste de quelques composés de CBPs étudiés.

THMs	Composés volatils de CBPs	HAAs
▪ Chloroforme ($CHCl_3$)	▪ Chlorure d'hydrate (CH)	▪ Acide monochloroacétique (MCA)
▪ Dichlorobromométhane ($CHCl_2Br$)	▪ 1,1- Dichloropropanone (1,1-DCP)	▪ Acide dichloroacétique (DCA)
▪ Dibromochlorométhane ($CHClBr_2$)	▪ 1,3- Dichloropropanone (1,3DCP)	▪ Acide trichloroacétique (TCA)
▪ Bromoforme ($CHBr_3$)	▪ 1, 1,1- trichloropropanone (1, 1, 1-TCP)	▪ Acide Monobromoacétique (MBA)
	▪ Monochloroacétonitrile (MCAN)	▪ Acide dibromoacétique (DBA)
	▪ Dichloroacétonitrile (DCAN)	▪ Acide tribromoacétique (TBA)
	▪ Trichloroacétonitrile (TCAN)	▪ Acide bromochloroacétique (BCA)
	▪ Bromochloroacétonitrile (BCAN)	▪ Acide bromodichloroacétique (BDCA)
	▪ Monobromoacétonitrile (MBAN)	▪ Acide dibromochloroacétique (DBCA)
	▪ Dibromoacétonitrile (DBAN)	
	▪ Chloropicrine (CP)	

Source : [74].

2-9-2 Classes des CBPs

On peut subdiviser les composés de CBPs en deux principaux groupes [50] :

- ✓ Organochlorés volatiles : Ce groupe comprend principalement les Trihalométhanes (THMs) ; ces derniers couvrent environ 5 à 20 % des CBPs
- ✓ Organochlorés non volatiles : Ce groupe inclut principalement les HAAs, représentant entre 17 à 25 % des CBPs.

2-9-3 Effets toxicologiques des CBPs

De nombreuses études [7, 35, 50, 52 et 74] et publications [32,62 et 73] ont affirmé que les CBPs sont néfastes pour la santé des consommateurs. En effet, elles sont responsables de très graves maladies récapitulées dans le tableau (2-7),[35]. L'agence de protection environnementale des états unis (US EPA) recommande 80 µg/l en THMs et 60µg/l en HAAs comme concentrations seuils dans l'eau potable,[13 et 52].

Tableau (2-7) : Maladies issues des CBPs.

CBPs	Composés	Effets sur la santé humaine
Trihalométhanes (THM)	Chloroforme	Cancer du foie et du rein
	Dibromochlorométhane	Système nerveux, cancer du foie et du rein
	Bromodichlorométhane	Cancer du foie et du rein
	Bromoforme	Cancer du foie et du rein
Haloacétonitrile (HAN)	Trichloroacétonitrile	Cancer du foie et du rein
Aldéhydes halogénés et cétones	Formaldéhyde	Cancer du foie et du rein, effets mutagènes
Halophénol	2-chlorophénol	Cancer du foie et du rein
Acides haloacétiques (HAAs)	Acide Dichloroacétique	Cancer du foie et du rein
	Acide trichloracétique	Cancer du foie et du rein

Source : [35].

2-9-4 Effet des paramètres physicochimiques sur la formation les CBPs

2-9-4-1 Effet de la température

L'augmentation de la température accélère les réactions de chloration de la matière organique présente dans l'eau en produisant des molécules chlorées instables ; ensuite elles se déchlorent rapidement [35]. Etant donné que la relation entre la vitesse et la température suggère une proportionnalité de telle sorte que l'augmentation de la température favorise la formation des THMs en consommant une faible énergie d'activation entre 10 - 20 kJ/mol [91].

2-9-4-2 Effet des ions bromures

En ce qui concerne les ions bromures, comme tous les halogènes réagissent avec l'acide hypochloreux en formant l'entité active HOX ainsi :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (2\text{-}9)$$

$$HOCl + Br^- \rightarrow HOBr + Cl^- \quad (2\text{-}10)$$

$$HOCl + I^- \rightarrow HOI + Cl^- \quad (2\text{-}11)$$

On note HOX = (HOCl, HOBr, HOI)

L'intervention de HOX dans la formation des THMs peut suivre le mécanisme réactionnel suivant :

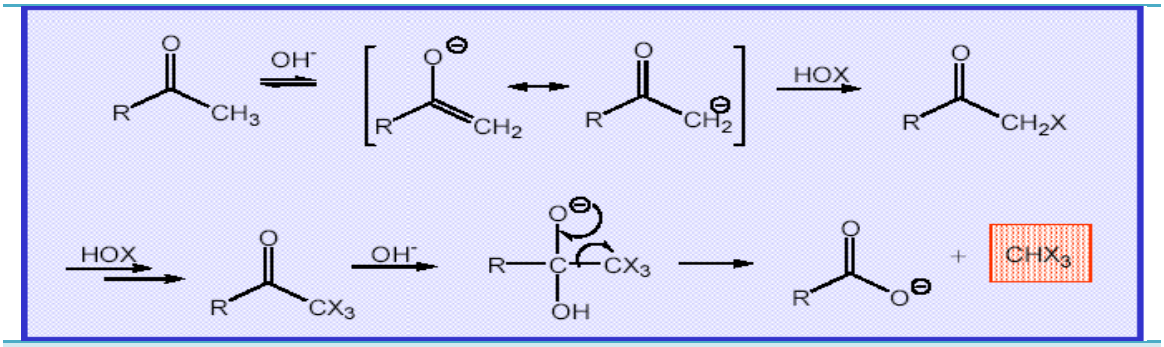


Figure (2-15) : schéma réactionnel de formation des THMs.

Source [37].

2-9-4-3 Effet des concentrations des AH et AF

Le suivi des concentrations des acides humique et fulvique avec les variations des THMs en fixant la valeur initiale de chlore libre, dans des conditions opératoires bien déterminées donne des courbes « *concaves* » conformément aux figures (2-16 et 2-17). On constate que la quantité des THMs croit au fur et à mesure que les concentrations respectives des AF et AH augmentent, en parallèle avec la dose initiale en chlore. En réalité, la dose du chlore et les AF et AH contribuent dans la production des THMs. Cependant, le chlore résiduel diminue lorsque les THMs augmentent conformément à la figure (2-18) [91].

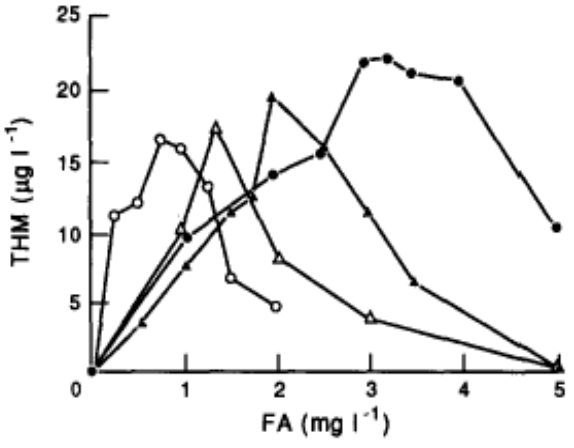


Figure (2-16) : Effet des THMs sur la concentration de FA.

$[Cl_2]_0 = 1$ mg l^{-1} (○); 1.5 mg l^{-1} (△); 2 mg l^{-1} (▲); 3 mg l^{-1} (●). $T = 20°C$; pH = 8.0; $[Br^-] = 8$ mg l^{-1}; $t = 24$ h.

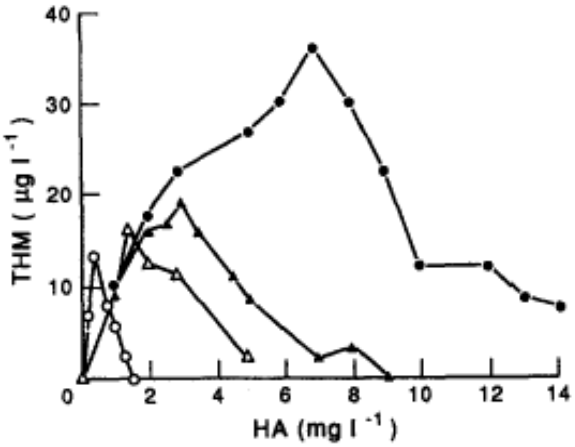


Figure (2-17) : Effet des THMs sur la concentration de HA.

at various chlorine levels: $[Cl_2] = 1$ mg l^{-1} (○); 1.5 mg l^{-1} (△); 2 mg l^{-1} (▲); 3 mg l^{-1} (●). $T = 20°C$; pH = 8.0; $[Br^-] = 8$ mg l^{-1}; t = 24 h.

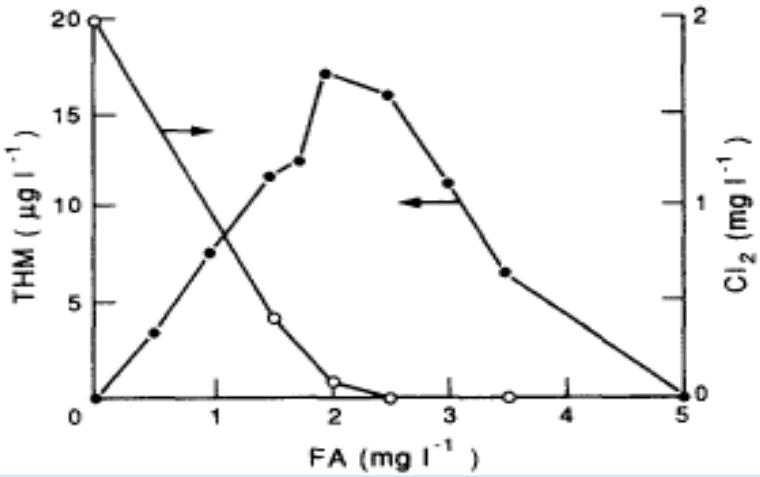


Figure (2-18) : Corrélation entre la production des THMs et le chlore résiduel en fonction de la concentration de l'acide fulvique après 24h.

Source : [91].

2-9-4-4 Effet de la concentration du chlore

Les études [50 et 91] sont consacrées à élucider l'influence de la concentration du chlore sur la formation des THMs. En effet, les auteurs prétendent que la production des THMs est favorisée par la présence de concentrations élevées en acides humique et fulvique conformément aux figures (2-19 et 2-20). Par ailleurs, les concentrations élevées en AH et AF en présence d'une faible concentration en chlore requièrent un décalage dans l'apparition des THMs ; Autrement dit, un retard dans la formation des THMs (fig (2-19 et 2-20)). Les constatations observées sont en accord avec les figures (2-16 et 2-17) précédentes, (URANO et al(1983) [91] les expliquent par la nécessité d'une concentration seuil à partir de laquelle la formation des THMs devient possible en présence d'un excès des AH et AF respectivement. En outre, la formation des THMs passe par un intermédiaire organochloré qui ne peut être transformé en THM dans un excès d'acides humique et fulvique qu'en possédant la quantité adéquate de chlore.

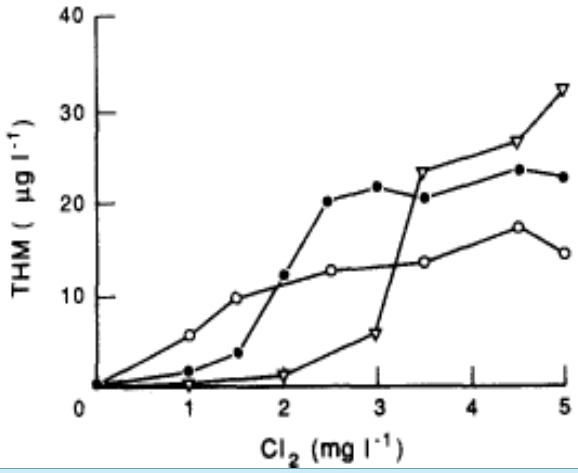


Figure (2-19) : Production de THMs en fonction du chlore à diverses concentrations d'acide fulvique.
[AF] ; (o) : 1mg/l ; (•) : 3mg/l ; (▽) : 5mg/l, T = 20°C ; pH = 8.0 ; [Br^-] = 8mg/l ; t = 24h.

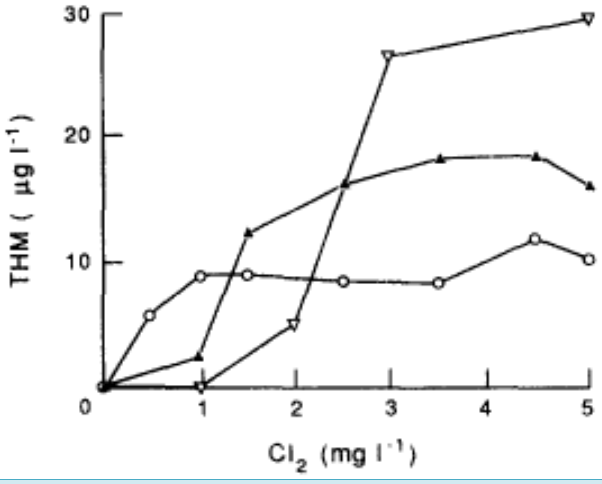


Figure (2-20) : Production de THMs en fonction du chlore à diverses concentrations en acide humique.
[AH] ;(o) : 1mg/l ; (▲) : 2mg/l, (▽) : 5 mg/l ; T = 20°C ; pH = 8 .0 ; [Br^-] = 8mg/l ; t = 24 h.

Source : [91].

2-9-4-5 Effet du pH

Les figures (2-21 et 2-22) mettent en lumière l'influence du pH sur la production des THMs. En effet, un pH faible entraine une concentration diminuée en THMs et le cas contraire est juste [50 et 91]. Étant donné que d'une part la concentration de chlore dépend du pH par la relation (2-12) et d'autre part La variation du pH aide à changer la forme ionique des AH et AF. En conséquence, la diminution du pH favorise la protonation de chlore et des AH et AF ce qui abaisse la réaction d'addition de chlore aux AH et AF entrainant la diminution de la formation des THMs [91]. En pratique, l'un des atouts de la diminution du pH est d'affaiblir la quantité produite des THMs.

$$[HOCl] = ([Cl_2]_T\,[H^+])/\,(Ka + [H^+]) \qquad (2\text{-}12)$$

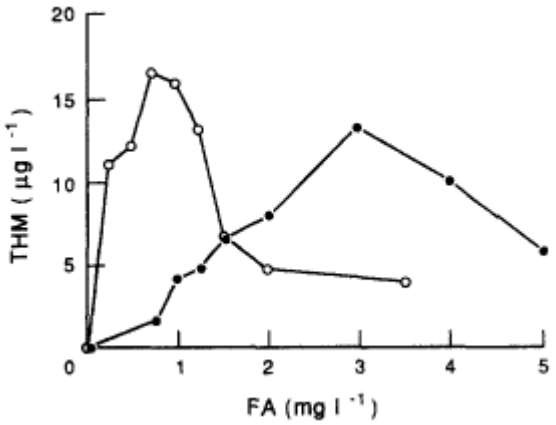


Figure (2-21) : Effet du pH sur la production des THMs en fonction de l'acide fulvique après 24h.

after 24 h: pH = 4 (●); pH = 8 (○). $[Cl_2]_0 = 1$ mg l^{-1}; $[Br^-]_0 = 8$ mg l^{-1}.

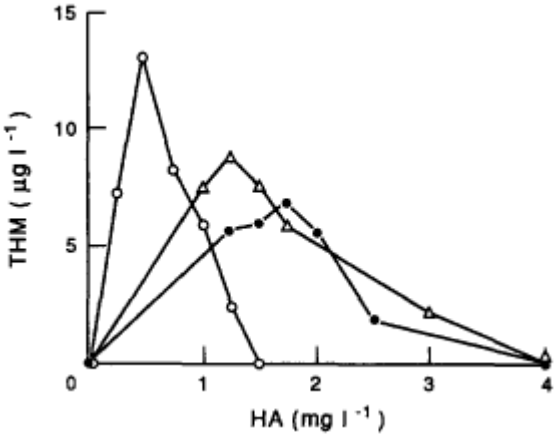


Figure (2-22) :Effet du pH sur la production des THMs en fonction de l'acide humique après 24h.

pH = 6 (●); 6.7 (△); 8 (○). $[Cl_2]_0 = 1$ mg l^{-1}; $[Br^-]_0 = 8$ mg l^{-1}.

Source : [91].

2-9-4-6 Effet du cuivre

Le temps agit sur la formation des THMs dans l'eau potable suivant la figure (2-23a) avec deux types de matériaux : une conduite en cuivre et une conduite en verre. On constate clairement que dans les quatre premières heures, la production des THMs dans la conduite en cuivre est légèrement supérieure à celle en verre. Toutefois, après les 4h, la formation des THMs augmente dans le matériau de verre tandis qu'elle diminue dans celui du cuivre, [61]. La figure (2-23b) est l'explicative des constatations de la figure (2-23a) car elle met en jeu la progression du chlore résiduel avec le temps dans les deux types de matériaux évoqués ci-dessus ; cette figure (2-23b) montre que la quantité en chlore résiduel dans la conduite en verre est élevé que dans la conduite cuivrique. Cela peut être expliqué par la réduction quasi-totale du chlore dans la conduite en cuivre comparé à 53,6 % dans la conduite en verre après 4h ajoutent B.LI et al (2007) [61]. Ainsi, le niveau des THMs dans la conduite en cuivre est faible par rapport à la conduite en verre toujours dans les 4h premières au-delà la concentration des THMs augmentent.

D'autres études ont étés réalisées dans des conduites en fer, ils ont révélé qu'au bout de 10h il reste environ 25% du chlore résiduel, Il faut toutefois noter que la vitesse de formation des THMs est plus rapide dans les 4h premières aussi bien dans les conduites en fer que dans les conduites en verre. En résumé, plus le chlore résiduel est présent dans le milieu plus la formation de THMs a lieu en proportions quantitatives.

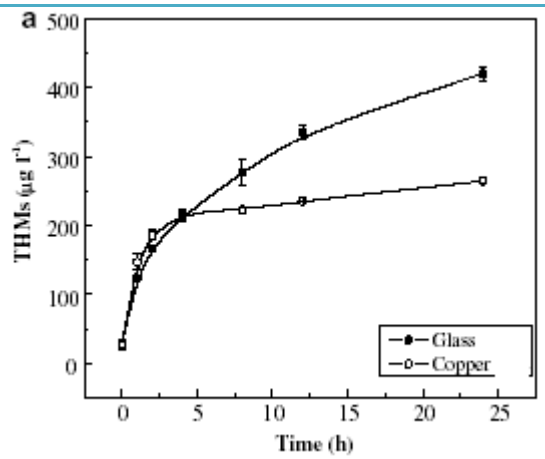


Figure (2-23a) : Évolution des THMs en fonction du temps dans les conduites du cuivre et du verre.

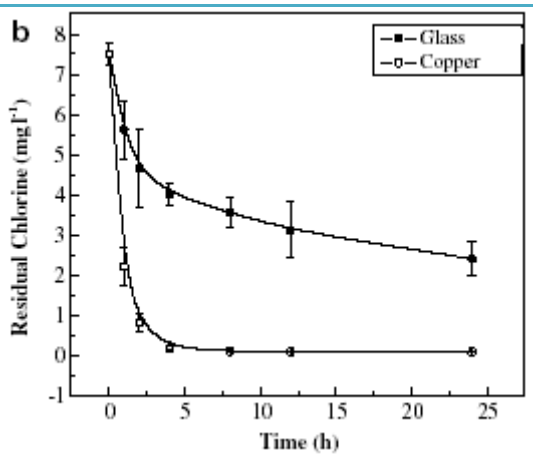
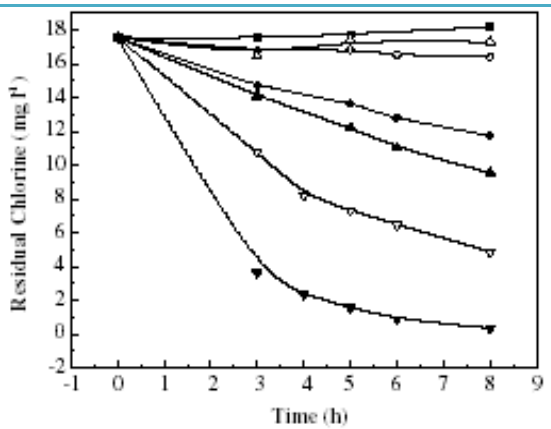


Figure (2-23b) : Profil de concentration du chlore résiduel en fonction du temps dans des conduites en cuivre et en verre.

Source : [61].

Les figures (2-24 et 2-25) exposent les effets de cuivre et ses oxydes sur la concentration en chlore résiduel et la formation des THMs. La quantité de chlore résiduel est plus faible en présence de Cu_2O en concentration élevée qu'en présence de Cu(II) et de CuO ; Cependant, la proportion en THMs est plus élevée avec le cuivre en comparaison aux autres oxydes de cuivre. En résumé, le cuivre joue le rôle de catalyseur dans les réactions de formation des THMs [61].



(■) : blanc ; (o) Cu(2) : 1mg/l (•) Cu(2) : 5mg/l ; (∇) Cu_2O : 332 mg/l ; (▼) Cu_2O : 3320 mg/l (Δ) CuO 332mg/l ;(▲)CuO : 3320mg/l.

Figure (2-24) : Consommation du chlore en fonction du temps Cl0 = 17.5mg/l, T = 20°C. pH = 7.7

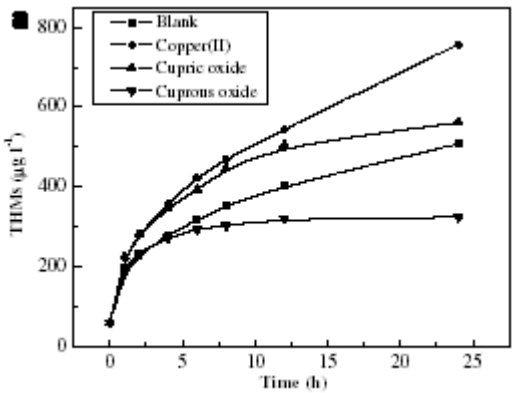


Figure (2-25) : Formation des THMs en fonction du temps dans le cuivre et ses oxydes.

Source : [46].

On ne peut pas sans doute ignorer l'effet du pH qui est décrit sur la figure (2-26). En fait, à pH faible la concentration en THM est élevée dans les conduites en cuivre contrairement

aux cas des conduites en verre. Tandis qu'à pH élevé le niveau des THMs est accru dans les conduites en verre que dans les conduites cuivrique. La dépendance du cuivre et ses oxydes avec le pH réside dans la variation de la forme ionique de l'acide hypochloreux selon la réaction (2-12). Dans ces conditions, plus le pH est faible plus l'acide hypochloreux est dominant et plus la formation de cuivre et ses oxydes est quantitative ce qui empêche la formation des THMs.

$$HOCl + Cu_{(S)} \rightleftharpoons CuO_{(S)} + H^+ + Cl^- \qquad \log K = 31.8\ M \qquad (2\text{-}13)$$

$$HOCl + Cu_{(S)} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + H^+ + Cl^- \qquad \log K = 30.5\ M \qquad (2\text{-}14)$$

$$HOCl + Cu_{(S)} + HCO_3^- \rightleftharpoons CuCO_{3(S)} + H_2O + Cl^- \qquad \log K = 38.4\ M^{-1} \qquad (2\text{-}15)$$

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \qquad (2\text{-}16)$$

$$Cu^+ + \tfrac{1}{2} H_2O \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} Cu_2O + H^+ \qquad (2\text{-}17)$$

$$\tfrac{1}{2} Cu_2O + H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + \tfrac{1}{2} H_2O + e^- \qquad (2\text{-}18)$$

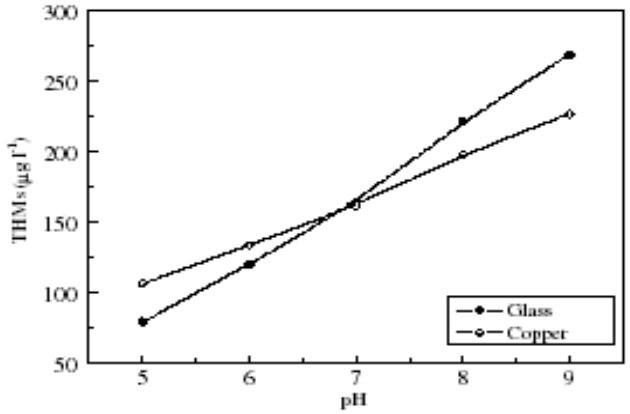


Figure (2-26) : Évolution des THMs en fonction du pH dans les conduites de cuivre et de verre.

Source : [61].

2-10 Contrôle de la corrosion des conduites

On est habituellement familiarisé à observer des conduites d'eaux percées et fissurées dans les rues des grandes villes entrainant un gaspillage considérable d'eau potable. Cette altération de la qualité d'eau est due à la corrosion des conduites véhiculant l'eau. La prévention contre la corrosion doit être régulièrement faite, par le contrôle permanant des facteurs favorisant la corrosion tels que : la viscosité, le pH, la matière totale dissoute (MTD), la matière organique naturelle (MON)[25] ; la dureté, la température, la quantité d'oxygène dissoute (OD), les bactéries, l'index de saturation de LANGELIER(ISL), l'index d'agressivité (IA) [51], le matériau de la conduite , l'âge de la conduite[‡] et ses dimensions (longueur et

[‡] L'étude d'AL-JASSER (2007) [2] contribue à illustrer l'influence de l'âge de la conduite y inclus la variation du diamètre de la conduite dans la demande en chlore. En fait, il arrive à affirmer que plus la conduite est vielle plus la demande en chlore augmente. Pour le petit diamètre, concentration faible en chlore libre dans les conduites de petits diamètres suivant la loi de la surface de contacte.

diamètre)[2] ,le Biofilm[†][54 et 65] et la concentration de chlore résiduel. Dans cette étude ; on s'intéresse uniquement aux facteurs principaux de corrosion qui résultent lors de la chloration.

2-10-1 Ions Cl^- et NH_4^+

Les ions NH_4^+ accroissent la corrosivité des eaux en favorisant le phénomène de corrosion par piqûres surtout vis-à-vis des alliages cuivreux [6] ; tandis que, la présence d'ions chlorures augmente la corrosivité par son adsorption sur les couches passives afin d'affaiblir leur efficacité. De plus, lorsque la concentration des chlorures dépasse 100 mg/l, il faut alors également craindre d'une corrosion par piqûres [6 et 51].

2-10-2 Influence du pH

Le contrôle du pH constitue l'un des sérieux problèmes qui réside dans la corrosion des conduites d'alimentation en eau potable. En outre, l'acide hypochloreux et l'oxygène dissout constituent des facteurs responsables de la dissolution du cuivre métallique formant la conduite d'eau. Rappelons que l'acide hypochloreux a un potentiel de dépolarisation cathodique imputable à son pouvoir oxydant élevé [4]. Sa prédominance est liée au pH de la réaction :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^- \qquad (2\text{-}19)$$

Ce qui permet d'écrire les réactions qui auront lieu à la cathode :

$$HOCl + H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O \qquad E° = +\,1.49\ V \qquad (2\text{-}20)$$

$$OCl^- + H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2\,OH^- \qquad E° = +\,0.89\ V \qquad (2\text{-}21)$$

De plus, les réactions compétitives qui auront lieu également à la cathode sont :

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O \qquad E° = +\,1.23\ V \qquad (2\text{-}22)$$

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^- \qquad E° = +0.40\ V \qquad (2\text{-}23)$$

La figure (2-27) montre l'influence du chlore libre sur la concentration du cuivre à pH 5 et 8. Bien entendu, la quantité du cuivre à pH 8 est plus basse que celle à pH 5. Dans le but de bien éclaircir le rôle primordial du pH dans la corrosion des conduites cuivriques, on a recours à la figure (2-28). En effet, la concentration du cuivre diminue au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à atteindre la valeur 7 qui est apparemment proche du pKa de l'acide hypochloreux. Ensuite, la concentration en cuivre remontera de nouveau ; Cela peut être interprété par le point *isoélectrique* de l'oxyde de cuivre qui tend à se former sur la surface du métal proche du pH 7 ; en d'autres termes, cette couche doit avoir une solubilité minimale afin de résister à la corrosion [4].

[†] Le développement du Biofilm sur les surfaces intérieures de la conduite accélère le processus de la corrosion.

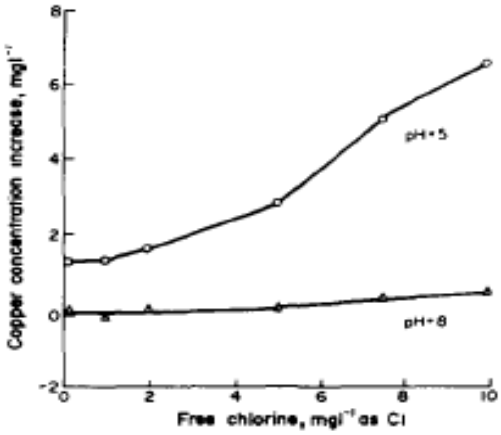


Figure (2-27) : variation de la dissolution du cuivre avec le chlore libre à pH donné.

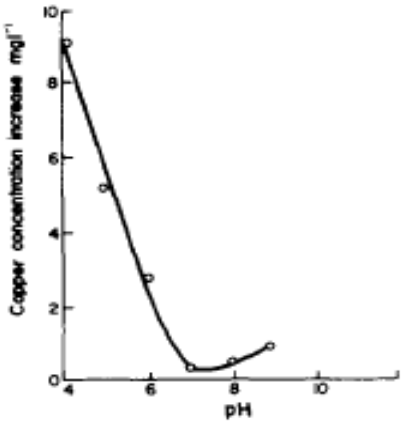


Figure (2-28) : dépendance de la dissolution du cuivre avec le pH.

Source : [4].

Si l'on ajoute à cela les effets de la température et le type de la matière organique naturelle sur la vitesse de corrosion du cuivre. Á vrai dire, de nombreuses investigations sont faites dans ce domaine d'étude ; on peut recourir par exemple au travail de BOULAY et EDWARDS(2001) [9]. En fait, ces résultats s'appuient sur la validité de la disproportionnalité de la quantité dissoute du cuivre et le couple pH - température ; en termes plus simple, la concentration dissoute de cuivre croit dans les conditions de faibles températures et pH neutre (fig (2-29)). Par ailleurs, on sait déjà que le milieu basique favorise la formation des CBPs à partir des précurseurs notamment les TOC (carbone organique total) qui est affirmé par la figure (2-30) ; toutefois, cette dernière ajoute l'influence du type de la matière organique (NOM) sur la solubilité du cuivre ; par conséquent, la présence de NOM dissoutes agit plus sur la solubilité du cuivre dans un milieu neutre que les NOM non dissoutes.

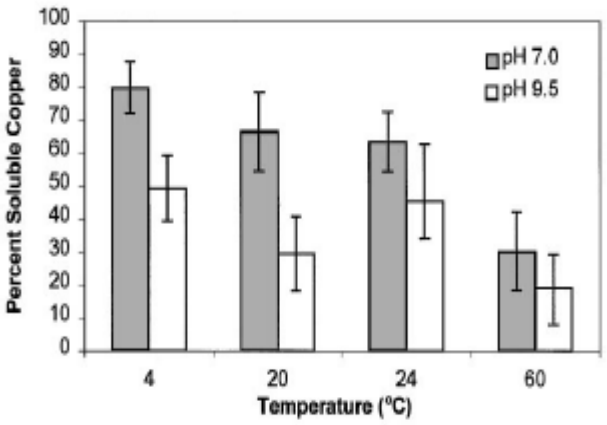


Figure (2-29) : influence de la température et du pH en fonction du pourcentage du cuivre soluble.

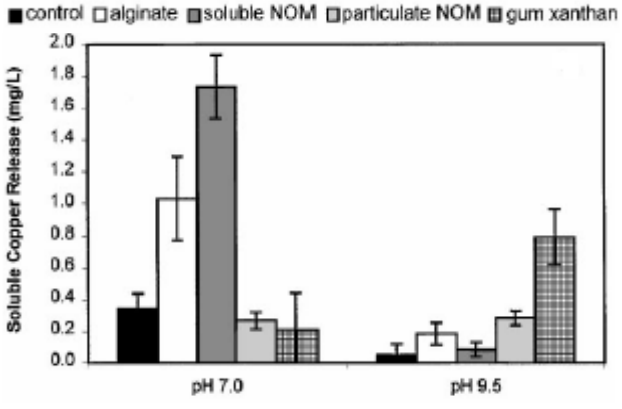


Figure (2-30) : Influence du type de la matière organique et du pH en fonction de la quantité soluble su cuivre.

Source : [9].

2-10-3 Corrélation des effets

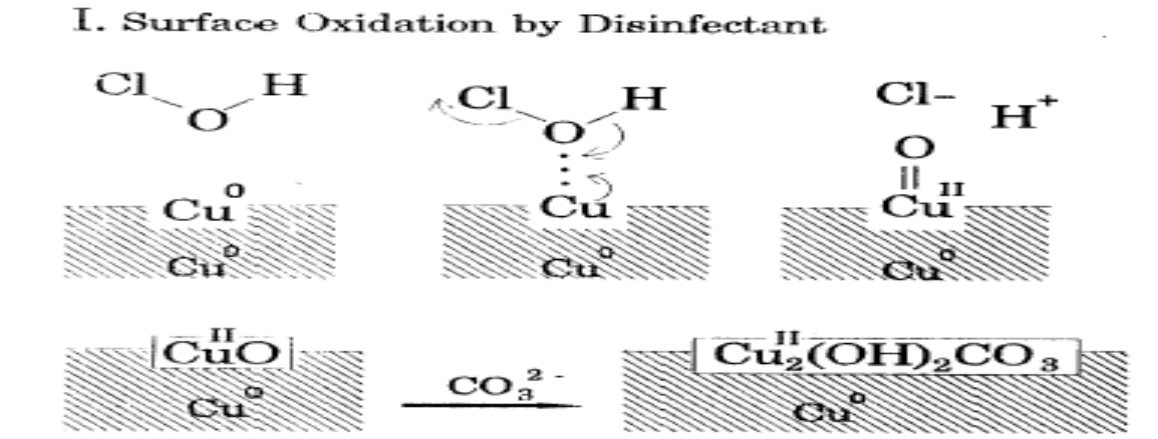
À cet effet, il est de rigueur d'étudier les effets combinés de :

1. La concentration du chlore total.
2. La concentration du cuivre total.

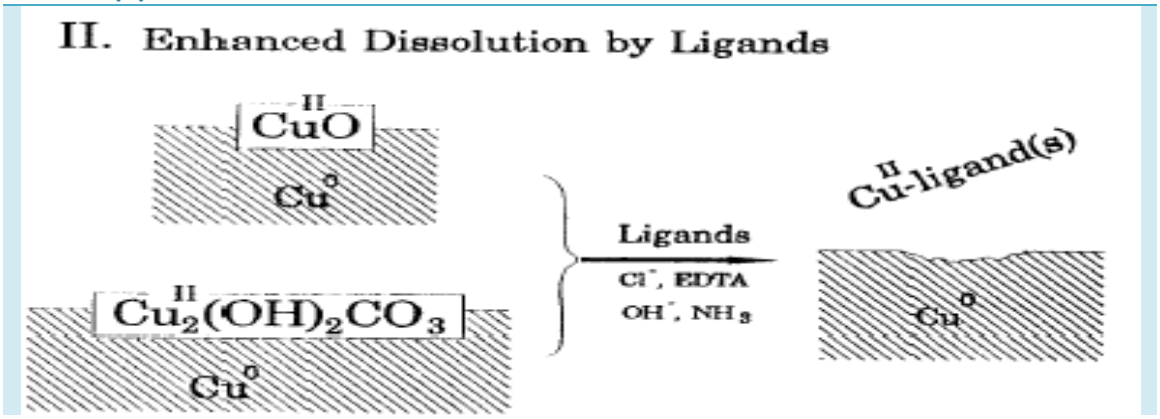
3. La concentration des carbonates totaux.
4. les variations du pH et du potentiel (E).

Tous ces effets sont résumés dans les figures (2-31 et 2-32).

La figure (2-31) dégage un mécanisme proposé par HONG et MACAULEY (1998) [43] ; ce mécanisme passe par deux étapes, dont la première consiste en une attaque oxydative de la surface solide du cuivre par le chlore libre suivie d'une deuxième étape de dissolution des produits oxydés sur la surface métallique cuivrique dans l'eau potable. La première phase commence évidemment par une oxydation surfacique complexe du métal qui inclut un arrangement électronique entrainant la formation de l'oxyde cuivrique (CuO) ainsi que de la dissociation de l'acide hypochloreux ceci accorde avec la figure (2-31-a). La dissolution du CuO (fig (2-31-b) est dotée par la présence des ligands tels que les ions hydroxyde, ammoniaque etc.



(a)



(b)

Figure (2-31) : mécanisme de formation des complexes à base de cuivre.

Source : [43].

En réalité, il est indispensable d'introduire le diagramme d'E-pH afin de fixer la valeur du potentiel dans la gamme de pH (7-8). La figure (2-32) met en évidence l'E-pH calculé pour le chlore libre, l'oxygène dissous (OD) et diverses formes oxydées du cuivre. Le diagramme montre très nettement que l'oxydation direct de cuivre métallique par l'acide hypochloreux est thermodynamiquement viable [77], notamment à pH 7.5 (pKa_{HOCl} = 7.5) qui constitue en fait la zone de prédominance de l'oxydant HOCl et les réactions (2-12,2-13, 2-15) peuvent avoir lieu* [43].

* Et bien sur d'autres réactions qui ne sont pas évoquées dans cet exposé, recourir à [77].

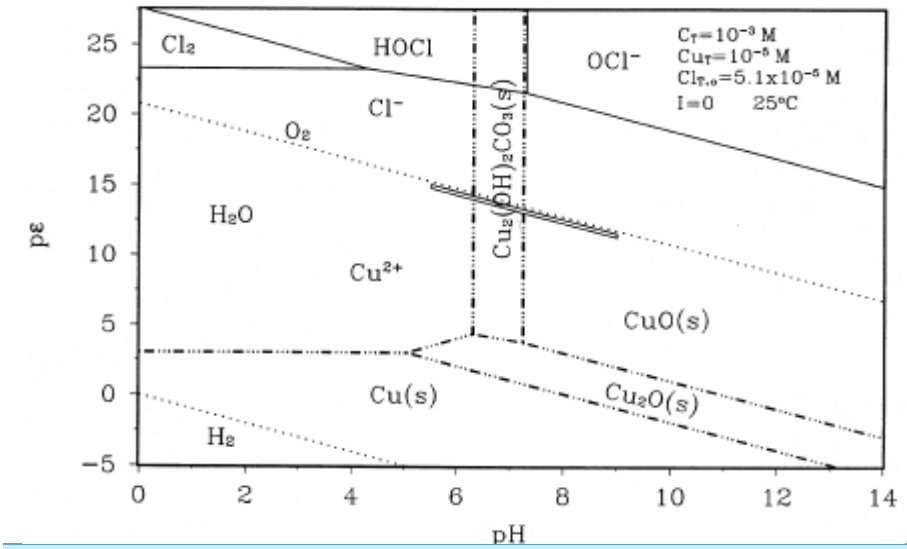


Figure (2-32) diagramme pE-pH du système (HOCl-Cu-H_2O).

Source : [43].

LEHTOLA et al. (2005) [57] ont constaté que l'efficacité de la désinfection par le chlore dans les conduites cuivriques est plus faible que dans les conduites en plastique (polyéthylène PE). En effet, la concentration microbienne dans l'eau potable et les biofilms à l'entrée de la conduite cuivrique est réduite par rapport à la sortie ; alors que l'égalité de la concentration microbienne est remarquée entre l'entrée et la sortie de la conduite en plastique. En fait, ils l'expliquent par la consommation élevée du chlore dans les conduites cuivriques par rapport à celle dans les conduites en plastique ; c'est-à-dire, une partie de la quantité de chlore destinée à la désinfection participe à l'oxydation du cuivre.

En résumé, les conduites en cuivre contribuent à accroitre :

1. la concentration des THMs.
2. la demande en chlore.

Ces deux facteurs de risques sont imputables à l'altération de la capacité désinfectante du chlore.

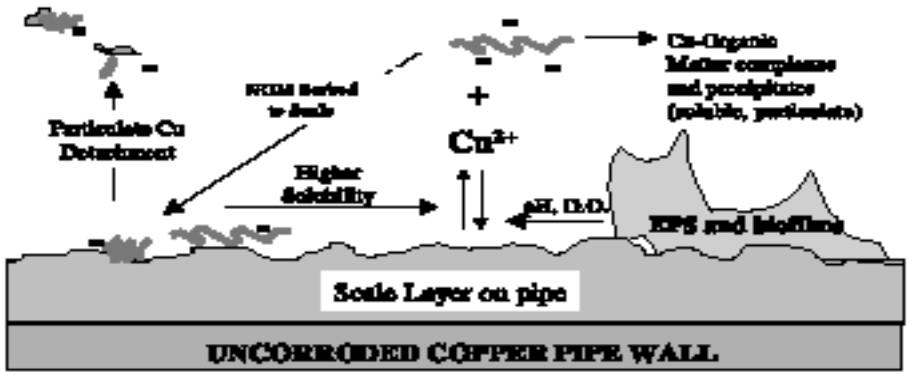
2-10–4 Effet de la matière organique

Les recherches de EDWARDS et SPRAQUE 2001) [25] font intervenir l'influence de la matière organique naturelle sur la corrosion du cuivre ; Autrement dit, la matière organique peut soit accélérer ou inhiber la corrosion du cuivre. En effet, en présence d'oxygène dissout, le cuivre métallique se corrode en formant une couche de $Cu(OH)_2$ et de malachite*, cette couche est en équilibre avec l'eau contrôlant la formation de cuivre libre (Cu^{2+}). Ensuite le cuivre libre peut réagir avec la matière organique pour produire un complexe soluble ou un précipité (cela dépend de la nature de la matière organique mise en jeu). Alors, ces réactions contribuent à favoriser la corrosion du cuivre.

Néanmoins, la matière organique peut défavoriser la corrosion du cuivre. En fait, les bactéries se nourrissent de la matière organique en présence de l'oxygène dissout dans la solution ce qui entraine une diminution de la concentration en cuivre soluble. Également, les phénomènes d'adsorption et d'absorption de la matière organique (MON) sur les parois de la conduite minimisent la solubilité du cuivre par la diminution des réactions de complexassions avec le cuivre.

* Carbonate hydraté de cuivre, de couleur verte, constituant un minerai de cuivre et employé dans l'ornementation et la joaillerie.

En conclusion, les effets de la matière organique sur la corrosion du cuivre sont schématisés sur la figure (2-33).



EPS : Substance Polymérique Extracellulaire*.

Figure (2-33) : Mécanisme par lequel la matière organique influe sur la corrosion du cuivre.

Source : [25].

2-11 Conclusion

On peut résumer ce qu'on a retenu comme suit :

- Le rendement de la désinfection est élevé lorsqu'on aura une eau brute qui passe par toutes les étapes préconisées de traitement d'eau potable.
- Le type de microorganisme, la matière de la conduite voire son âge contribuent considérablement en faveur ou en défaveur du processus de la chloration.
- Toutes les études avèrent que les sous produits de la chloration sont cancérigènes lorsqu'ils dépassent le seuil recommandé par WHO. De ce fait, il est important de défavoriser les facteurs entrainant leurs accroissements.
- Le contrôle régulier des facteurs de la corrosion réduit considérablement les fuites ; ainsi, la perte des eaux potables par la perforation des conduites d'alimentation.

Enfin, l'étude bibliographique du présent chapitre révèle clairement que la désinfection par chloration est délicate en raison des effets dangereux des sous produits qu'elle engendre à savoir les (THMs et HAAs), aussi, répondre à la question suivante est essentielle :

Si nous sommes en face de deux risques, l'un est le risque microbiologique et l'autre le risque cancérigène des sous produits de chloration (CBPs) lequel des deux doit-on privilégier ? L'IUPAC (1996) [30] recommande la prévention des microorganismes néfastes à la santé ; Autrement dit, le recours immédiat à la chloration des eaux pré-oxydées sans tenir compte des sous produits de chloration (CBPs), parce que le taux de mortalité due aux eaux non désinfectées dépasse au moins 100 à 1000 fois le risque du cancer par les CBPs. De plus, les maladies issues des microorganismes présents dans l'eau dépassent 10.000 – 1 million de fois le cancer causé par les CBPs de sorte que nous sommes en face d'une endémie avec flambée. Aussi, le contrôle de la qualité microbiologique des eaux potables est une priorité sanitaire absolue de chaque consommateur que le contrôle des CBPs. Cependant, cela ne veut absolument pas dire qu'il faut négliger l'effet toxicologique des CBPs.

* Ces substances jouent le rôle des ligands dans les réactions de complexassions biologiques.

Chapitre 3

Chimie de chloration au Breakpoint

Dans ce sujet, nous commençons par définir dans un premier temps les termes couramment utilisés dans la chloration au Breakpoint ; nous explicitons ensuite la solubilité de chlore et de l'ammoniac gazeux et leur hydrolyse , nous abordons également les réactions de chlore avec l'ammoniaque, les chloramines et la matière organique ainsi que l'influence de facteurs importants sur ces réactions tels : la température , les concentrations initiales de chlore et d'ammoniaque , le rapport chlore-ammoniaque et le pH. Enfin, nous étudions la chloration au Breakpoint d'une manière plus détaillée passant par l'analyse de la courbe de Breakpoint, les réactions chimiques impliquées, les produits finaux et les paramètres influençant cette courbe à savoir le pH et la matière organique.

3-1 Introduction

La désinfection par chloration est un processus complexe sur un plan purement théorique car il présente de nombreuses réactions successives et parallèles qui interférent. C'est pourquoi, nous avons procédé d'abord à l'étude de chaque réaction seule autrement dit on l' « isole » des autres réactions ayant lieux. De plus, on examine pour chacune d'elle le comportement thermodynamique et cinétique en exprimant à cet égard, ses constantes d'équilibre et de vitesse par le recours aux lois d'action de masse et d'Arrhenius respectivement. En fait, la combinaison de ces deux constantes engendre une nouvelle constante appelée *la constante observable*, cette dernière est fonction des *facteurs potentiels* à savoir la température, le pH et la concentration.

La chloration au Breakpoint nécessite également un contrôle rigoureux du rapport chlore-ammoniaque qui est un paramètre important dans le maintient de la quantité des substances chlorées avant et après le Breakpoint.

Cette section couvre approximativement la quasi-totalité des réactions impliquées dans le processus de chloration dans une large gamme de pH et de température sans considérer d'abord la potabilité de l'eau*, pour sélectionner après celle qui en tiennent compte.

* Certes, une eau potable doit satisfaire aux critères sanitaires édictés par l'organisation mondiale de la santé (OMS). Parmi ces critères sont les paramètres physico-chimiques de l'eau potable ; À vrai dire, on s'intéresse aux intervalles du pH et de la température. En effet, le pH d'une eau potable doit être inclus dans l'intervalle de valeurs 6.5 – 8.5 et la température doit être acceptée par le consommateur. (Le guide des analyses de l'eau potable (1998) J.POTELON).

3-2 Définitions

Avant d'examiner les réactions de chloration, on propose de définir le vocabulaire utilisé dans le processus de désinfection par chloration au break point :

- *Chlore résiduel libre* : Il désigne la quantité de l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (OCl^-) et le chlore moléculaire (Cl_2) [3, 15 et 32], son expression analytique est :

$$\text{Chlore résiduel libre} = 2[Cl_2] + [HOCl] + [OCl^-] \quad (3\text{-}1)$$

- *Chlore résiduel combiné* : c'est la quantité totale des chloramines à savoir la monochloramine, la dichloramine et la trichloramine, [3 et 84] ainsi :

$$\text{Chlore résiduel combiné} = [NH_2Cl] + 2[NHCl_2] + 3[NCl_3] \quad (3\text{-}2)$$

- *Chlore résiduel total* : C'est la somme du chlore résiduel libre et le chlore résiduel combiné ; en bref, chlore libre et combiné [62et 84] par conséquent :

$$\text{Chlore résiduel total} = 2[Cl_2] + [HOCl] + [OCl^-] + [NH_2Cl] + 2[NHCl_2] + 3[NCl_3] \quad (3\text{-}3)$$

- *Demande en chlore :* elle *se* réfère à la fraction de chlore ajouté ou dosé ayant réagi avec toute substance présente dans l'eau (métaux, chloramines, matière organique...etc.) causant la réduction de chlore [15 et 32]. En bref, c'est la différence entre la quantité de chlore ajouté et celle de chlore résiduel libre, [62, 84 et 85].

- *Dose du chlore :* représente la quantité résultante de la somme de la demande en chlore et du chlore résiduel libre, [15, 62 et 85]. En outre, elle est reformulée ainsi :

$$\text{Dose du chlore} = \text{demande en chlore} + \text{chlore résiduel libre} \quad (3\text{-}4)$$

- *Chlore résiduel :* C'*est* la quantité de chlore sous forme libre ou combiné ou même total, restant après un certain temps de contact bien déterminé dans l'eau après le début de la chloration, [13].

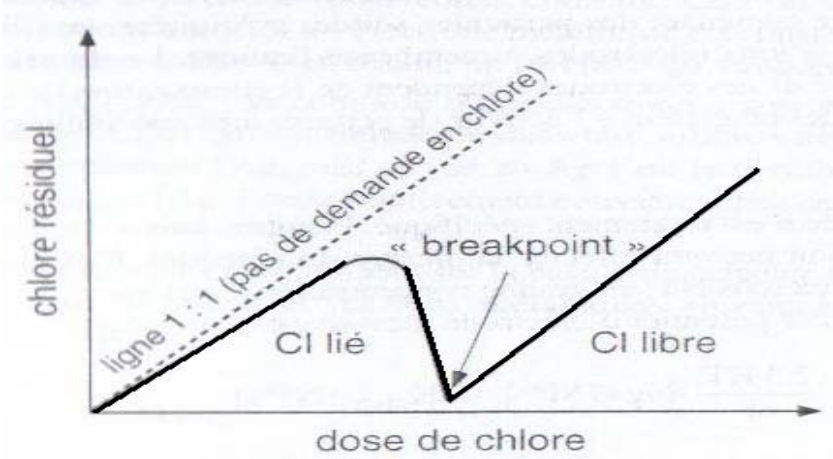


Figure (3-1) : Distribution de chlore libre et de chlore lié dans la courbe de Breakpoint.
Source : [84].

La répartition de chlore combiné et de chlore libre sur la courbe de Breakpoint est bien mise en relief par la figure (3-1). En conséquence, il est évidement clair que la quantité majoritaire des chloramines se positionne avant le Breakpoint tandis que le chlore libre après.

- *Chlore équivalent* : C'est la quantité électrochimique équivalente à Cl_2 dans le composé de chlore [69 et 71], par exemple : une mole de chlore élémentaire est capable de réagir avec deux moles d'électrons pour former une mole d'ions chlorures selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :

$$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^- \qquad (3\text{-}5)$$

De même, une mole d'ions hypochlorite réagit avec deux moles d'électrons pour former une mole d'ions chlorure, alors :

$$OCl^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Cl^- + H_2O \qquad (3\text{-}6)$$

En définitive, on dit qu'une mole d'ions hypochlorite est *chimiquement équivalente* à une mole d'ions chlorure puisqu'elles échangent le même nombre d'électrons.

- *Chlore actuel* : Il exprime la quantité de chlore actif dans le composé associé ; c'est pourquoi cette quantité est importante dans la comparaison des composés de chlore usités dans la désinfection ; il est exprimé en pourcentage, on le calcule à l'aide de la formule donnée par METCALF et EDDY(2003) [69] :

$$Cl_{2actuel}\,\% = \frac{masse\ molaire\ de\ chlore\ dans\ le\ composé\ de\ chlore}{masse\ molaire\ de\ composé\ chloré}.100 \qquad (3\text{-}7)$$

- *Chlore disponible*[*] : Il représente la quantité relative de chlore présent dans le chlore moléculaire ou d'autre agent désinfectant chloré [76], il a pour rôle de comparer *le pouvoir oxydant* des dérivés désinfectants de chlore. Incontestablement, son calcul repose sur la valence de chlore dans le composé associé [69] :

$$Cl_{2disponible} = (Cl_{\ équivalent}).\,(Cl_{2actuel}\%) \qquad (3\text{-}8)$$

Le tableau (3-1) donne une idée sur les valeurs de chlore équivalent, chlore actuel et chlore disponible pour plusieurs composés désinfectants du chlore.

- *Break point* [†]: C'est le point indiquant la quantité exacte de chlore résiduel *libre* ; en d'autres termes, c'est le point où prédomine le chlore libre résiduel et la majorité des quantités de mono et de dichloramine est oxydée en azote moléculaire et le reste substituait en trichloramine, [20, 69, 73 et 76].

- *Pré-chloration* : C'est une pré-oxydation ou une chloration *initiale* qui à pour but d'éliminer les métaux, la matière organique, les couleurs, les odeurs et les gouts, [76].

- *Post-chloration :* C'est une chloration *terminale* ou *chloration finale.* À cet égard, elle est efficace à la réduction microbienne, [76].

[*] En anglais : Available chlorine.

[†] Dans la littérature française, le break point est souvent appelé point critique, point de rupture ou point de remontée. En outre, on peut l'écrire attaché ou non attaché(les écritures sont alors justes).

- *Surchloration-Déchloration :* Ce sont deux procédés conjugués c'est-à-dire la présence de l'un nécessite la présence de l'autre, dont le premier se réfère à un surdosage de chlore (quantité non utilisé après le Breakpoint) et dont le second consiste à éliminer cet excès qui en résulte soit par des produits sulfurés soit par charbon activé [21, 69 et 76].

Tableau (3-1) : quelques valeurs des composés désinfectants du chlore.

Composé	Masse molaire	Chlore[‡] équivalent	Chlore actuel %	Chlore disponible %
Cl_2	71	1	100	100
Cl_2O	87	2	81.7	163.4
ClO_2	67.5	5	52.5	260
$CaCl_2O$	127	1	56	56
$Ca(OCl)_2$	143	2	49.6	99.2
HOCl	52.5	2	67.7	135.4
$NaClO_2$	90.5	4	39.2	157
NaOCl	74.5	2	47.7	95.4
$NHCl_2$	86	2	82.5	165
NH_2Cl	51	2	69	138

Source : [69].

- *Chloramination :* C'est l'ajout simultané du chlore et de l'ammoniaque afin de favoriser la durée de vie (stabilité) des chloramines [76].

- *Préammoniation* : C'est l'apport d'une quantité supplémentaire d'ammoniaque après le processus de chloration afin de procurer une persistante adéquate à la monochloramine [76].

Notations :

K_t : Constante thermodynamique de la réaction directe en M^{-1}.

k_{-t} : Constante thermodynamique de la réaction inverse en M

K_c : Constante cinétique de la réaction directe en $M^{-1}\ S^{-1}$ ou $M^{-2}\ S^{-2}$.

K_{-c} : Constante cinétique de la réaction inverse en S^{-1}.

K_o : Constante observable de la réaction directe en $M^{-1}\ S^{-1}$ ou $M^{-2}\ S^{-2}$.

k_{-o} : Constante observable de la réaction inverse en S^{-1}.

[‡] Tout simplement, le chlore équivalent est égal au nombre d'électrons échangés.

3-3 Réactions du chlore dans l'eau

3-3-1 Equilibre gaz-liquide

La transformation du chlore gazeux en chlore aqueux suit la loi de Henry, selon l'équilibre suivant :

$$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons Cl_{2\,(aq)} \qquad (3\text{-}9)$$

$$H_{en1} = [Cl_{2\,(aq)}] / P_{Cl2(g)} \qquad (3\text{-}10)$$

Avec, H_{en1} : La constante d'Henry exprimée en mol/L atm.

$[Cl_{2\,(aq)}]$: Concentration de chlore aqueux exprimée en mol/L.

$P_{Cl2(g)}$: Pression partielle de chlore gazeux exprimée en atm.

La constante d'Henry dépend de la température tel que le cas des autres constantes d'équilibre chimique, on l'exprime ainsi [76 et 85] :

$$H_{en1} = 4.805\ 10^{-6} \exp (2818.48 / T) \qquad (3\text{-}11)$$

Où : T : exprimée en °K,

H_{en1} = 0.062 mol /L atm à 25 °C.

3-3-2 Hydrolyse du chlore

Le chlore aqueux réagit avec l'eau[4] pour donner de l'acide hypochloreux (HOCl), des ions chlorures (Cl^-) et des protons (H^+) suivant la réaction :

$$Cl_{2\,(aq)} + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^- \qquad (3\text{-}12)$$

$$K_H = \frac{[HOCl][H^+][Cl^-]}{[\,Cl_{2(aq)}]} \qquad (3\text{-}13)$$

Où, K_H est la constante d'hydrolyse de chlore aqueux exprimée en $(mol / L)^2$.

Avec, $K_H = 4.5\ 10^{-4}\ (mol / L)^2$ à 25 °C.

[4] D'un point de vue électrochimique, on peut constater que la réaction (3-12) présente un problème de la dismutation du dichlore dans le sens directe, et une dé- dismutation dans le sens inverse, le phénomène du dismutation du dichlore n'a pas lieu qu'a pH = 2.4 et C = 0.1M. Pour plus d'informations, voir le diagramme PH-E.
On peut également noter que l'usage du chlore sous forme gaz fait rabaisser la valeur du pH tandis que son usage sous forme liquide ou solide l'accroit d'après les réactions chimiques suivantes [37 et 73] :
Forme liquide : $NaOCl \rightarrow Na^+ + OCl^-$
Forme solide : $Ca(OCl)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OCl^-$
Au passage, il y a des composés organiques qui libèrent du chlore actif tels : Acide cyanurique chloré et Dichloroisocyanurate de sodium [85].

3-3-3 Ionisation de l'acide hypochloreux

L'acide hypochloreux est un électrolyte faible, son ionisation dans l'eau produit l'ion hypochlorite (OCl^-) :

$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^- \quad (3\text{-}14)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} \quad (3\text{-}15)$$

L'expression de corrélation de la constante d'ionisation avec la température est donnée ainsi [63] :

$$pK_{a1} = \frac{3000.00}{T} - 10.0686 + 0.0253.T \quad (3\text{-}16)$$

Le tableau (3-2) nous fournit quelques valeurs de pK_{a1} à différentes températures [12]. Par suite, Il est évident que le pK_{a1} est inversement proportionnel à la température.

Tableau (3-2) : Variation de pK_{a1} avec la température.

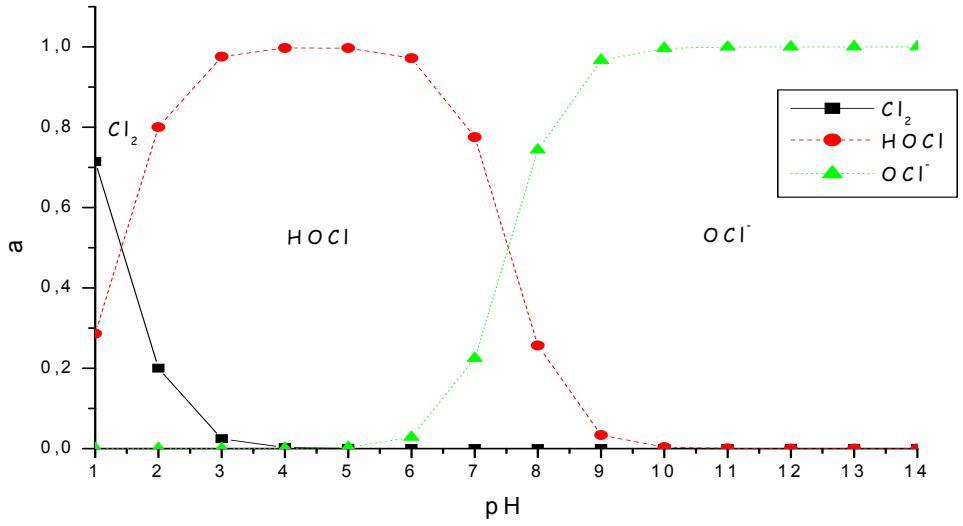
Température °C	0	5	10	15	20	25	30
pK_{a1}	7.82	7.75	7.69	7.63	7.58	7.54	7.49

Source : [12].

3-3-4 Influence du pH

Le pH agit considérablement sur la distribution de l'espèce chlorée ; C'est pourquoi, il est conseillé d'établir un bilan de matière en chlore présent dans la solution aqueuse : Donc, on écrit :

$$C_0 = [Cl_{2\,(aq)}] + [HOCl] + [OCl^-] \quad (3\text{-}17)$$



La figure (3-2) : Diagramme de distribution de chlore en fonction du pH à 25°C avec $[Cl^-] = 10^{-3}$M.

Il faut noter que le chlore moléculaire (Cl_2) n'existe qu'à pH inferieur à 3 et à une concentration en chlore supérieure à 7.1 mg/l [83 et 86]. De plus, on enregistre une concentration maximale d'acide hypochloreux et d'ion hypochlorite (100 %) à pH 5 et 10 respectivement suivant le diagramme de distribution des espèces chlorées (fig (3-2)). En pratique, l'action biocide de l'acide hypochloreux est beaucoup plus forte que celle de l'ion hypochlorite.

Donc, l'équation de bilan de masse (3-17) peut être simplifiée de la manière suivante :

$$C_0 = [HOCl] + [OCl^-] \qquad (3\text{-}18)$$

Bien entendu, les expressions des concentrations de l'acide hypochloreux et de l'ion hypochlorite respectivement en fonction du pH et de la constante d'acidité sont ainsi :

$$[HOCl] = \frac{[H+].C0}{Ka1+[H+]} \qquad (3\text{-}19)$$

$$[OCl^-] = \frac{Ka1.C0}{Ka1+[H+]} \qquad (3\text{-}20)$$

Pour mettre en lumière l'influence de la concentration initiale de chlore et afin de déterminer avec précision lequel de ces dérivés est prédominant à un pH donné. En outre, on peut se référer à la figure (3-3) qui désigne avec exactitude la répartition des différentes formes de chlore à n'importe quel pH et à une concentration initiale en chlore 10^{-3} mol /L et à 25°C [66].

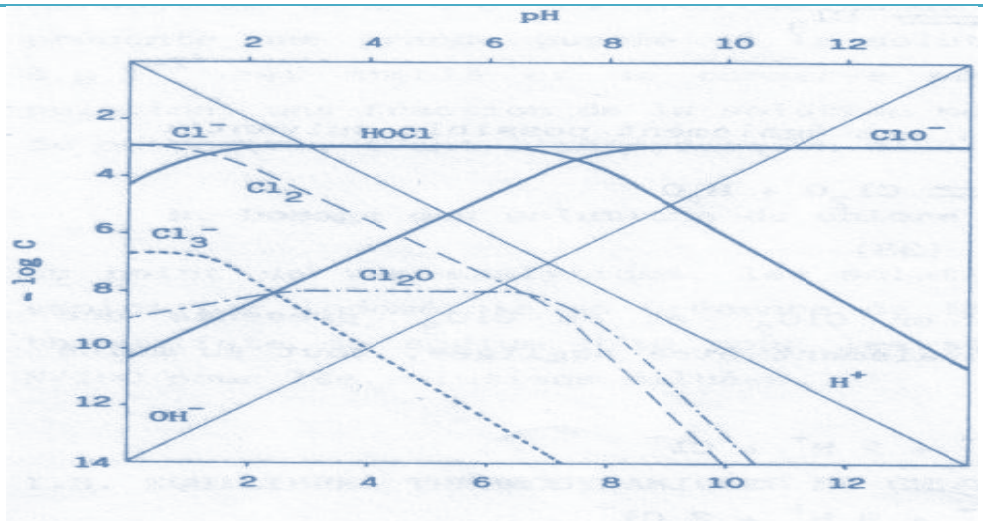


Figure (3-3) : diagramme d'équilibre des espèces chlorées en fonction du pH.
Source : [66].

3-4 Ionisation de l'ammoniaque

De façon identique à l'ionisation de l'acide hypochloreux, l'ammoniac atmosphérique se dissout dans l'eau selon la réaction fondamentale [84 et 85] :

$$NH_{3(g)} \rightleftharpoons NH_{3\,(aq)} \qquad (3\text{-}21)$$

$$H_{en2} = [NH_{3\,(aq)}] / P_{NH3(g)} \qquad (3\text{-}22)$$

L'ion ammonium peut être dissout dans l'eau en formant de l'ammoniaque selon l'équilibre acido-basique suivant :

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad (3\text{-}23)$$

Cet équilibre est gouverné par la constante d'acidité K_{a2} exprimée comme suit :

$$K_{a2} = [NH_3]\,[H^+] / [NH_4^+] \qquad (3\text{-}24)$$

La constante d'acidité de l'ion ammonium est liée à la température par la relation donnée ainsi [63] :

$$pK_{a2} = \frac{2729{,}92}{T} + 0{,}09018 \qquad (3\text{-}25)$$

De même, les valeurs de tableau (3-3) reflètent une disproportionnalité de la température avec la constante thermodynamique d'ionisation de l'ammoniaque de telle sorte que plus la température augmente plus la valeur de pK_{a2} diminue.

Tableau (3-3) : Quelques valeurs calculées de pK_{a2} en fonction de la température.

Température °C	0	5	10	15	20	25	30
pK_{a2}	10.08	9.90	9.73	9.56	9.40	9.25	9.09

Source : [12].

L'influence du pH est obtenue en exprimant la concentration de chaque espèce en fonction de la concentration initiale de l'ammoniaque, la constante d'équilibre et la concentration en proton (H^+), on obtient :

$$[NH_4^+] = [H^+]\,N_0 / K_{a2} + [H^+] \qquad (3\text{-}26)$$

$$[NH_3] = K_{a2}\,N_0 / K_{a2} + [H^+] \qquad (3\text{-}27)$$

Avec, $N_0 = [NH_4^+] + [NH_3]$ en mol /L.

Les relations (3-26) et (3-27) ont été converties en graphe présenté sur la figure (3-4a) qui montre une prédominance absolue de l'ion ammonium à pH 7. Ensuite, cet ion diminue au fur et à mesure que le pH augmente pour donner naissance à son conjugué (fig (3-4b)).

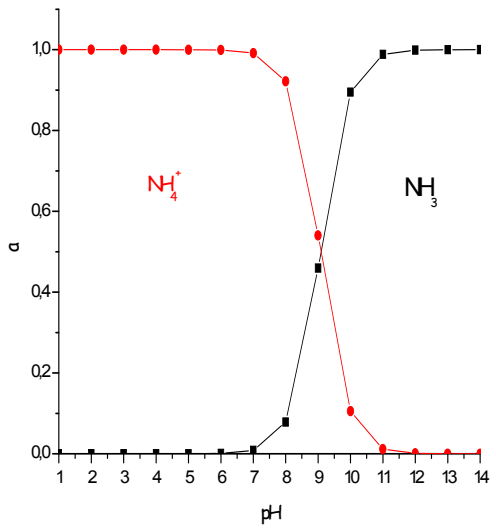


Figure (3-4a) : Répartition de l'ammoniaque en fonction du pH.

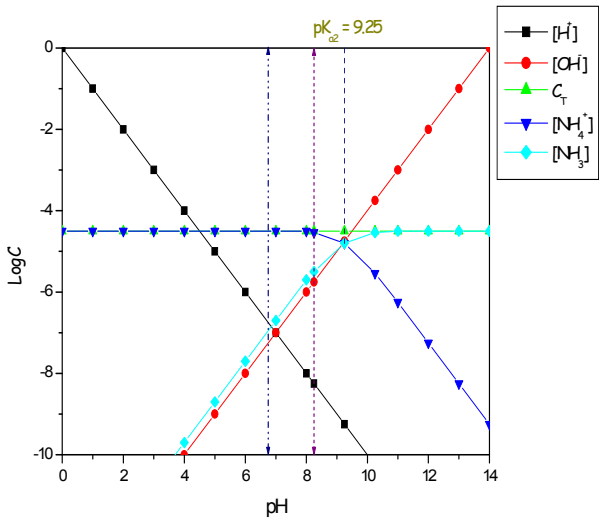


Figure (3-4b) : diagramme pNH_3-pH.

La figure (3-5) illustre la zone d'intersection de prédominance de l'ammoniaque et du chlore simultanément en fonction du pH. Il est visible que dans la gamme de pH 7-8, la concentration de l'ion ammonium est élevée par rapport à celle de son conjugué ; cependant les concentrations du couple ($HOCl/OCl^-$) ont le même ordre de grandeur [26 et 85].

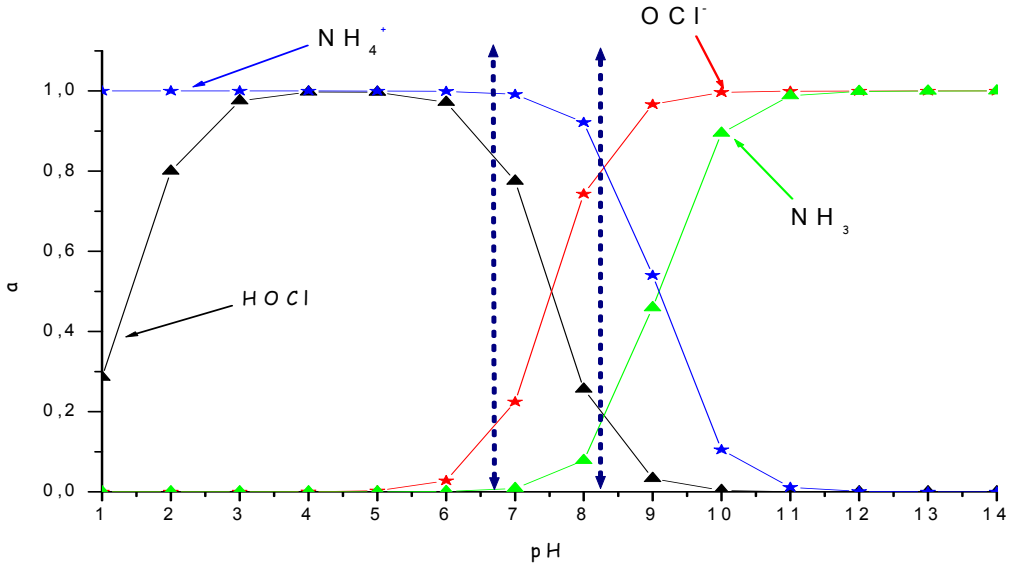


Figure (3-5) : diagramme de répartition du chlore et de l'ammoniaque en fonction du pH à 25°C.

3-5 Réactions de demande en chlore

On peut classer les réactions de demande en chlore en trois catégories principales [*][15 et 73] :

1. Réactions du chlore avec l'ammoniaque.
2. Réactions du chlore avec les chloramines inorganiques.
3. Réactions du chlore avec les chloramines organiques.

3-5-1 Réactions de l'acide hypochloreux avec l'ammoniaque

Il s'agit d'étudier la thermodynamique et la cinétique des réactions de formation et de décomposition de la monochloramine en tenant compte de l'influence du pH, de la température et des concentrations initiales en chlore et en ammoniaque.

3-5-1 la monochloramine (NH_2Cl)

La monochloramine est produite par ajout de chlore à une solution aqueuse contenant de l'ammoniaque. La monochloramine à l'état pur est un liquide instable, soluble dans l'eau

[*] Le manuel intitulé 'standard methods for the examination of water and wastewater' (2005). ANDREW D.EATON, AWWA et al rapportent la classification suivante :
Les réactions de la demande en chlore sont classées en trois types : oxydation (Fe^{2+}, Mn^{2+}...), addition (phénol et la matière organique) et substitution(ammoniaque).

froide. Par ailleurs, la concentration maximale acceptable (CMA) recommandée pour les chloramines est égale à 3.0mg/L* dans l'eau potable [13, 27et 59].

a) Etude thermodynamique

Formation de la monochloramine

La formation de la monochloramine est issue de la réaction entre une forme protonique† de chlore et une autre de l'ammoniaque comme les équilibres suivants la montrent :

$$HOCl + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O + H^+ \quad (3\text{-}28)$$

$$HOCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O \quad (3\text{-}29)$$

$$OCl^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O \quad (3\text{-}30)$$

$$OCl^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_2Cl + OH^- \quad (3\text{-}31)$$

Notons que la réaction (3-28) est la plus quantitative dans les conditions de potabilité des eaux que les autres réactions conformément à la figure (3-5). Si l'on ajoute encore l'effet désinfectant élevé de l'acide hypochloreux que celui de l'ion hypochlorite. Donc, il est avantageux de favoriser les conditions de déroulement de la réaction (3-28) au cours de la chloration.

La monochloramine appartient à la famille des chloramines inorganiques. Également, elle fait partie du chlore combiné. La monochloramine se caractérise par sa stabilité dans l'eau dans une gamme de pH 7-8.4 [71], elle se décompose rapidement lorsqu'elle est exposée à la chaleur et à la lumière [12]. Par ailleurs, EILBECK (1984) [26] tente d'expliquer la formation de la monochloramine par un mécanisme en deux étapes successives qui fait intervenir un intermédiaire cationique chloré :

$$H_3N: \quad Cl{-}O{-}H \rightarrow H_3N{-}Cl^+ + OH^- \quad (3\text{-}32\text{-}a)$$

$$[H_3NCl]^+ \rightarrow H_2NCl + H^+ \quad (3\text{-}32\text{-}b)$$

En réalité, le doublet libre de l'azote attaque la liaison Cl–O en libérant un ion d'hydroxyde et en formant l'acide conjugué de la base monochloramine. Par ailleurs, cet acide se transforme en monochloramine par un équilibre acido-basique [94]. De plus, l'expression de la constante d'équilibre de la réaction de formation de la monochloramine est donnée en fonction de la température par la formule d'ARRHENIUS [24] :

$$K_t = 4.78 \exp(7290 / T) \quad (3\text{-}33)$$

Dont la valeur à 25°C est $2.01\ 10^{11}$ $(mol/l)^{-1}$

Ainsi, on peut déduire à partir de la valeur de K_t que la formation de la monochloramine est pratiquement complète.

---

* Cette valeur est basée sur l'évaluation des risques de la monochloramine uniquement car c'est la chloramine la plus dominante dans les conditions de potabilité des eaux [59].

† De façon exhaustive, on peut insérer les deux réactions supplémentaires suivantes :

$Cl_{2(aq)} + NH_4^+ \leftrightharpoons NH_2Cl + 2H^+ + Cl^-$

$Cl_{2(aq)} + NH_3 \leftrightharpoons NH_2Cl + H^+ + Cl^-$

Hydrolyse de la monochloramine

L'hydrolyse de la monochloramine suit la réaction écrite ainsi :

$$NH_2Cl + H_2O \rightleftharpoons HOCl + NH_3 \quad (3\text{-}34)$$

La constante d'hydrolyse de la monochloramine s'écrit selon la loi d'ARRHENIUS comme suit [24] :

$$K_{-t} = 0.209 \exp(-7290 / T) \quad (3\text{-}35)$$

Et cette dernière est égale à $5\ 10^{-12}$ mol / L à 25°C

Il est évidemment catégorique que la réaction d'hydrolyse de la monochloramine est défavorisée à la température ambiante.

b) Etude cinétique

Beaucoup d'études ont été faites sur la monochloramine [12, 24, 27, 59 et 76]. Sa formation suit une cinétique du second ordre, et l'expression de sa constante d'équilibre est donnée ainsi [63 et 76] :

$$k_c = 6.6\ 10^8 \exp(-1510 / T) \quad (3\text{-}36)$$

Dont la valeur à 25°C est égale à $4{,}2\ 10^6\ M^{-1}\ S^{-1}$

Suite à la valeur très élevée de k_c, la formation de la monochloramine est pratiquement spontanée.

Toutefois, la réaction d'hydrolyse de la monochloramine suit une cinétique du premier ordre [12, 24, 63,76 et 85], l'expression de sa constante en fonction de la température est la suivante :

$$k_{-c} = 1.38\ 10^8 \exp(-8800 / T) \quad (3\text{-}37)$$

La valeur calculée à 25°C est $2{,}1\ 10^{-5}\ S^{-1}$.

c) Influence du pH

Le principe vulgaire de la cinétique, impose que toute réaction élémentaire, sa molécularité égale à son ordre ; tels sont les cas da la formation et de la décomposition de la monochloramine (3-28) et (3-34). Si on souhaite écrire l'expression de la vitesse de la formation de la monochloramine, on obtient [63, 85 et 87] :

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = K_C[HOCl][NH_4^+] \quad (3\text{-}38)$$

On remplace les concentrations de HOCl et NH_4^+ par les relations (3-19) et (3-26) respectivement, on aura :

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = k_c \cdot \frac{C_0 N_0}{\left(1 + k_{a1}/[H^+]\right)\left(1 + k_{a2}/[H^+]\right)} \quad (3\text{-}39a)$$

Et, c'est plus convenable d'écrire :

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = k_c \cdot \frac{\left([NH_3] + [NH_4^+]\right)\left([HOCl] + [OCl^-]\right)}{\left(1 + k_{a1}/[H^+]\right)\left(1 + k_{a2}/[H^+]\right)} \quad (3\text{-}39b)$$

Alors, si on pose :

$$k_o = \frac{k_c}{\left(1 + \frac{ka1}{[H+]}\right)\left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)} \qquad (3\text{-}40)$$

K_o est appelée constante *observable*[4], elle a la même unité que k_c

La formule (3-40) est extrêmement importante dans la détermination rigoureuse de l'influence du pH sur la constante cinétique et par conséquent sur la prédominance de la monochloramine. Afin de mettre en lumière ce paramètre, on trace la courbe k_o en fonction du pH à 25°C (fig (3-6)). La formation de la monochloramine croit au fur et à mesure que le pH augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale (pH_0, K_o). D'ailleurs, il est surprenant de trouver que la production maximale de la monochloramine est à pH voisin de la valeur **8.4** qui représente en fait une valeur moyenne pour pK_{a1} et pK_{a2} [26] ; ensuite elle diminue aux extrêmes.

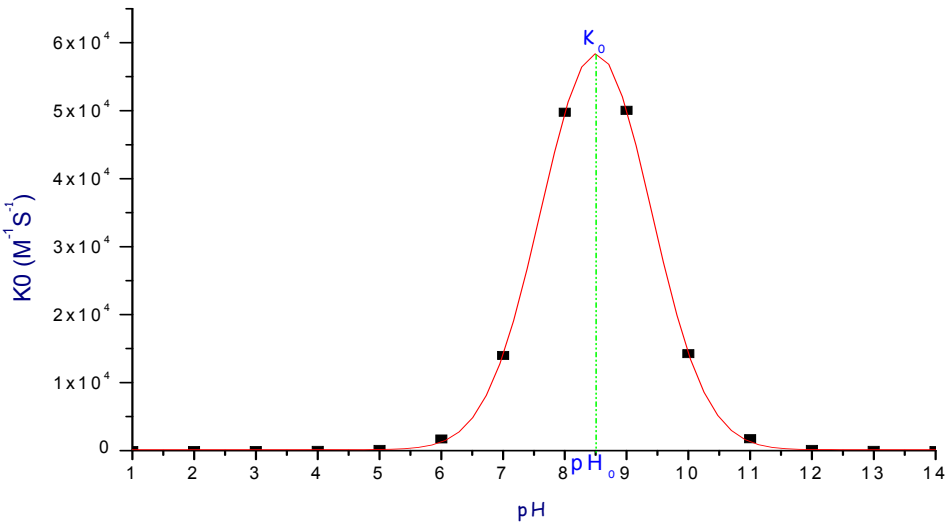


Figure (3-6) : k_O en fonction du pH.

On insiste toujours sur le comportement chimique réactionnel de la monochloramine qui est défini d'après la valeur du pH de la solution. De ce fait, on distingue deux cas traités dans la littérature [27, 71 et 76], qui sont :

- *Milieu basique*

La monochloramine dans un milieu basique notamment à pH supérieur à 8 donne comme produit ce qu'on appelle l'hydroxylamine [24] suivant la réaction :

$$NH_2Cl + OH^- \rightleftharpoons NH_2OH + Cl^- \qquad (3\text{-}41)$$

De plus, d'après FRANK et al (1929) [29] la formation de la monochloramine a également lieu quantitativement en milieu alcalin suite au mécanisme ci-dessous :

[4] Elle est également appelée constante théorique, consultez [53,87 et 88].

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow \cancel{NH_4OH} \quad (3\text{-}42a)$$

$$\underline{\cancel{NH_4OH} + HOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + 2\,H_2O} \quad (3\text{-}42b)$$

$$NH_4^+ + HOCl + OH^- \rightleftharpoons NH_2Cl + 2\,H_2O \quad (3\text{-}42)$$

- *Milieu acide*

À pH inferieur à la valeur 5.5, la monochloramine est acidifiée favorisant la formation de la dichloramine par le passage par un intermédiaire réactionnel NH_3Cl^+, MONTGOMRY(1985) [71] propose le mécanisme composé de deux étapes élémentaires ainsi :

$$NH_2Cl + H^+ \rightarrow NH_3Cl^+ \quad (3\text{-}43a)$$

VIKESLAND et al (2001) [94] ont évalué la constante de formation de cet intermédiaire réactionnel qui vaut 28 M^{-1} à 25°C.

$$NH_3Cl^+ + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + NH_4^+ \quad (3\text{-}43b)$$

La somme des équations (3-43a) et (3-43b) donne l'équation bilan suivante :

$$2\,NH_2Cl + H^+ \rightleftharpoons NHCl_2 + NH_4^+ \quad (3\text{-}44)$$

La constante d'équilibre associée au système (3-44) est :

$$k_t = \frac{[NHCl_2][NH_4^+]}{[NH_2Cl]^2[H^+]} \quad (3\text{-}45)$$

La valeur de K_t[5] à 25°C est égal à 2.3 10^{-3} (mol / L)$^{-1}$.

Il faut attirer l'attention sur la réaction (3-44) qui a un intérêt particulier afin de mieux comprendre la relation entre la monochloramine et la dichloramine, Haas (1990) [76] considère l'équation (3-44) comme une inter-conversion entre ces deux espèces de chlore combiné[6] (la mono et la dichloramine). Beaucoup d'études [24, 53, 63, 76, 87 et 88] ont approuvé que la réaction (3-44) dans les sens direct et inverse suit des cinétiques d'ordre deux ; les deux constantes cinétiques sont rapportées dans les travaux de LU et al (1993) [63 et 76]. Alors :

$$K_c = 80 \exp(-2160 / T) \quad (3\text{-}46)$$

$$k_{-c} = 24\ M^{-1}S^{-1} \quad (3\text{-}47)$$

À notre connaissance, les valeurs de k_{-c} ne sont pas disponibles pour d'autres températures.

d) Influence des concentrations initiales (C_0 et N_0)

L'effet de la concentration initiale de l'ammoniaque contribue à la stabilité ou à l'instabilité de la monochloramine. De ce fait, la monochloramine est détruite en présence d'un excès d'acide hypochloreux selon un mécanisme compliqué que l'on peut résumer par la réaction suivante [56].

[5] La recherche bibliographique ne fournie pas l'expression de K_t en fonction de T.

[6] Nous reviendrons à cette discussion plus tard.

$$2\ NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + 3\ Cl^- + 3\ H^+ + H_2O \quad (3\text{-}48)$$

Par ailleurs, la monochloramine par sa nature est instable même en absence de la matière organique. En effet, elle se décompose lentement par une série de réactions dont le résultat est son oxydation en azote moléculaire et azote ammoniacal selon la stœchiométrie suivante :

$$3\ NH_2Cl \rightarrow N_2 + NH_3 + 3\ Cl^- + 3\ H^+ \quad (3\text{-}49)$$

On note que la réaction de décomposition de la monochloramine (3-49) ne peut être possible qu'en présence d'un excès d'ammoniaque [93].

En résumé, on peut donc affirmer qu'un excès d'acide hypochloreux ou d'ammoniaque constituent deux facteurs favorisant la décomposition de la monochloramine. En termes plus clairs, l'écart du rapport molaire initial chlore-azote par rapport à l'unité envisage un excès soit en chlore ou soit en ammoniaque qui sont tous les deux imputables à l'instabilité de la monochloramine.

3-5-2 Chloramines inorganiques

3-5-2-1 La Dichloramine ($NHCl_2$)

La dichloramine est une espèce de chlore combiné instable se produisant uniquement en solution. La liaison azote-chlore est moins polarisée que celle de la monochloramine en raison de la présence d'une seconde liaison azote-chlore, de ce fait son électronégativité est élevée ; par surcroît, elle est soluble dans les composés inorganiques [12].

a) Etude thermodynamique

La dichloramine est formée par la réaction de l'acide hypochloreux avec la monochloramine, ainsi :

$$NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons NHCl_2 + H_2O \quad (3\text{-}50)$$

De plus, son hydrolyse suit l'équilibre ci-dessous :

$$NHCl_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_2Cl + HOCl \quad (3\text{-}51)$$

Plusieurs chercheurs ont évalué la valeur exacte de pKa de la dichloramine ; toutefois, il y a un consensus sur un pKa $\cong$ 8 ; cette valeur a été confirmée par les calculs théoriques de JULLY, les expressions de K_t et K_{-t} sont respectivement [12] :

$$K_t = \frac{[NHCl2]}{[NH2Cl][HOCl]} \quad (3\text{-}52)$$

$$K_{-t} = 1 / K_t \quad (3\text{-}53)$$

Les valeurs de K_t et K_{-t} à 25°C sont respectivement 4.54 10^{+8} M^{-1}, 2.2 10^{-9} M ; à notre connaissance les autres données à d'autres températures ne sont pas disponibles.

Ces valeurs nous permettent de déduire que la réaction de formation de la dichloramine sur le plan thermodynamique est pratiquement quantitative et favorisée, ce qui est le cas contraire pour la réaction d'hydrolyse.

b) Etude cinétique

Les études [12, 63, 76 et 85] ont révélé que la formation de la dichloramine suit une cinétique du *second* ordre, tandis que son hydrolyse suit une cinétique du *premier* ordre, les expressions des constantes de vitesse[†] de formation et d'hydrolyse en fonction de la température sont respectivement :

$$k_c = 3.0\ 10^5 \exp(-2010 / T) \quad (3\text{-}54)$$

$$k_{-c} = 7.60\ 10^{-7}\ S^{-1} \quad (3\text{-}55)$$

Selon nos informations bibliographiques, une expression de k_{-c} en fonction de la température n'est pas disponible.

De même, du point de vue cinétique, la formation de la dichloramine est favorisée par rapport à sa décomposition.

En résumé ; dans un contexte thermodynamique, l'hydrolyse de la dichloramine est pratiquement quantitative que celle de la monochloramine. Cinétiquement parlant, l'hydrolyse de la dichloramine est plus défavorable que celle de la monochloramine.

c) Influence du pH

Afin de connaître l'effet du pH sur la prédominance de la dichloramine, on suit la même démarche de celle de la monochloramine. Son expression de vitesse s'écrit ainsi :

$$\frac{d[NHCl_2]}{dt} = k_c\,[NH_2Cl]\,[HOCl] \quad (3\text{-}56)$$

De même, si on remplace la concentration de l'acide hypochloreux par la relation (3-19), on aura :

$$\frac{d[NHCl_2]}{dt} = k_c\,\frac{([HOCl]+[OCl^-])([NH_2Cl])}{1+{Ka_1}/{[H^+]}} \quad (3\text{-}57)$$

On pose :

$$\mathbf{k_o} = \frac{\mathbf{k_c}}{\mathbf{1}+{\boldsymbol{Ka_1}}/{[\boldsymbol{H^+}]}} \quad (3\text{-}58)$$

On explicite k_o en fonction de la température et du pH comme suit :

$$k_o = \frac{3.0\ 10^5 \exp(-2010 / T)}{1+\left(\ {3000.00 / T - 10.0686 + 0.0253.T}/{10^{-pH}}\ \right)} \quad (3\text{-}59)$$

La relation (3-59) est éminemment utile, car elle donne la valeur exacte de k_o à n'importe quelle température et pH, [53, 87 et 88].

Le suivi de la dichloramine en fonction du pH a été l'objet de nombreuses études scientifiques, par exemple HAND et MARGERUM(1982) [40] ont constaté que la dichloramine se décompose spontanément à pH *basique* en produisant notamment le chlore

[†] SNOEYINK et JENKINS (1980) [85] expriment la constante de vitesse de la formation de la dichloramine comme suit : $K_c = 3.4\ 10^2(1+ 5\ 10^4[H^+])$; les auteurs prétendent que la réaction de formation est catalysée par les ions H^+.

libre et des produits finaux[*]. En outre, ils ont proposé la réaction de décomposition de la dichloramine suivante :

$$2\,NHCl_2 + 4\,OH^- \rightleftharpoons N_2 + 3Cl^- + OCl^- + 3\,H_2O \qquad (3\text{-}60)$$

On peut remarquer que la réaction de décomposition de la dichloramine en présence des ions d'hydroxyde (réaction (3-60)) a pour objet de régénérer l'ion hypochlorite (l'augmentation de la concentration de chlore libre dans le milieu réactionnel est en faveur du processus de chloration).

d) Influence des concentrations initiales (C_0 et N_0)

Pour illustrer l'influence de ces paramètres nous avons eu recours au travail de JAFVERT et VALENTINE (1987) [48] qui met en relief la contribution de la concentration molaire initiale exprimée par l'excès ou le déficit d'ammoniaque. Afin de bien éclaircir cette notion, on a introduit le tableau comparatif ci-dessous :

Tableau (3- 4) : Mécanismes du déficit et d'excès d'ammoniaque.

Déficit en ammoniaque (Mécanisme 1)	Excès en ammoniaque (Mécanisme 2)
$NHCl_2 \rightarrow I + \text{produits}$ (1) (réaction lente) $r_1 = k_{c1}\,[NHCl_2]\,[OH^-]$	$NHCl_2 \rightarrow I + \text{produits}$ (1)
$NHCl_2 + I + H_2O \rightarrow HOCl + N_2 + \text{produits}$ (2) (réaction rapide) $r_2 = k_{c2}\,[NHCl_2]\,[I]$	$NHCl_2 + I + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + N_2 + \text{produits}$ (2)'
$NH_2Cl + I \rightarrow N_2 + \text{produits}$ (3) (réaction rapide) $r_3 = k_{c3}\,[NH_2Cl]\,[I]$	$NH_2Cl + I \rightarrow N_2 + \text{produits}$ (3)
(1) + (2) $2\,NHCl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + N_2 + 3H^+ + 3Cl^-$ (4)	(1) + (2)' $2\,NHCl_2 + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + N_2 + 3H^+ + 3Cl^-$ (4)'
(1) + (3) $NHCl_2 + NH_2Cl \rightarrow N_2 + 3H^+ + 3Cl^-$ (6)	
I : Intermédiaire réactionnel.	

L'examen attentif du tableau (3- 4) amène à constater que la réaction cinétiquement déterminante est la même pour les deux mécanismes proposés, c'est la réaction la plus lente soit la réaction (1). Il en va de même pour la troisième réaction (rapide) ; c'est pourquoi, la somme est également identique (la réaction 6). En fait, l'étape différente des deux mécanismes réside dans les réactions (2) et (2)'. Par conséquent, l'acide hypochloreux réagit avec l'excès de l'ammoniaque pour produire la monochloramine, ce qui veut dire que la réaction (2)' n'est pas élémentaire pour cette raison son expression cinétique n'est pas explicitée. La réaction (2) se poursuit alors suivant la réaction (2)'' :

[*] Recourir à la section (6-3) du présent chapitre.

$$NHCl_2 + I + \cancel{H_2O} \rightarrow \cancel{HOCl} + N_2 \quad + \text{produits}$$

$$\underline{\cancel{HOCl} + NH3 \quad \rightarrow NH2Cl + H2O + \text{produits}} \qquad (2)''$$

$$NH_2Cl + I + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + N_2 + \text{produits} \qquad (2)'$$

En somme, selon le besoin, si on veut faire prédominer l'acide hypochloreux on minimise la concentration de l'ammoniaque suite à la réaction (4) ; et si on désire la prédominance de la monochloramine on ajoute de l'ammoniaque suite à la réaction (4)'.

Remarque :

La réaction (1) a lieu en milieu basique cela apparait par la présence du terme exprimé par la concentration en ion hydroxyde qui joue dans ce cas le rôle de catalyseur. Probablement, ces ions peuvent provenir des ions hypochlorites et des ions bicarbonates présents dans la l'eau.

3-5-2-2 Equilibre monochloramine-dichloramine

Comme il a été affirmé précédemment, l'inter-conversion monochloramine-dichloramine illustrée par la réaction (3-44) ; HAAS (1990) [76] a défini les termes ci- dessous afin d'étudier la répartition de ces deux chloramines.

- ✓ On désigne par A la quantité de chlore disponible dans la dichloramine sur la quantité de chlore disponible dans la monochloramine, on obtient la formule suivante :

$$A = \frac{chlore\ disponible\ dans\ NHCl2}{chlore\ disponible\ dans\ NH2Cl} \qquad (3\text{-}61)$$

- ✓ Le paramètre Z représente un rapport molaire entre le chlore ajouté exprimé en Cl_2 et l'ammoniaque présent dans l'eau exprimé en N :

$$Z = \frac{nombre\ de\ moles\ ajouté\ exprimé\ en\ (Cl2)}{nombre\ de\ moles\ d'ammoniaque\ présent\ exprimé\ en\ (N)} \qquad (3\text{-}62)$$

- ✓ B fait apparaître le pH par la relation [76] :

$$B = 1 - 4\ K_t\ [H^+] \qquad (3\text{-}63)$$

Avec, K_t constante d'équilibre associée à la réaction (3-44).

Il est plus convenable de réécrire A en fonction de B et de Z de telle sorte qu'ils soient liés par relation suivante :

$$A = \frac{BZ}{1 - \sqrt{1 - BZ(2-Z)}} - 1 \qquad (3\text{-}64)$$

Le tracé de la figure (3-7) dépeint la distribution de la monochloramine –dichloramine en fonction du pH à 25°C, représentée pour un mélange équimolaire en chlore-ammoniaque. La courbe (1) fournit la répartition monochloramine-dichloramine directement après mélange des deux réactifs. Ainsi que la courbe (2) représente la répartition à l'équilibre (après 24 heures) [24 et 76].

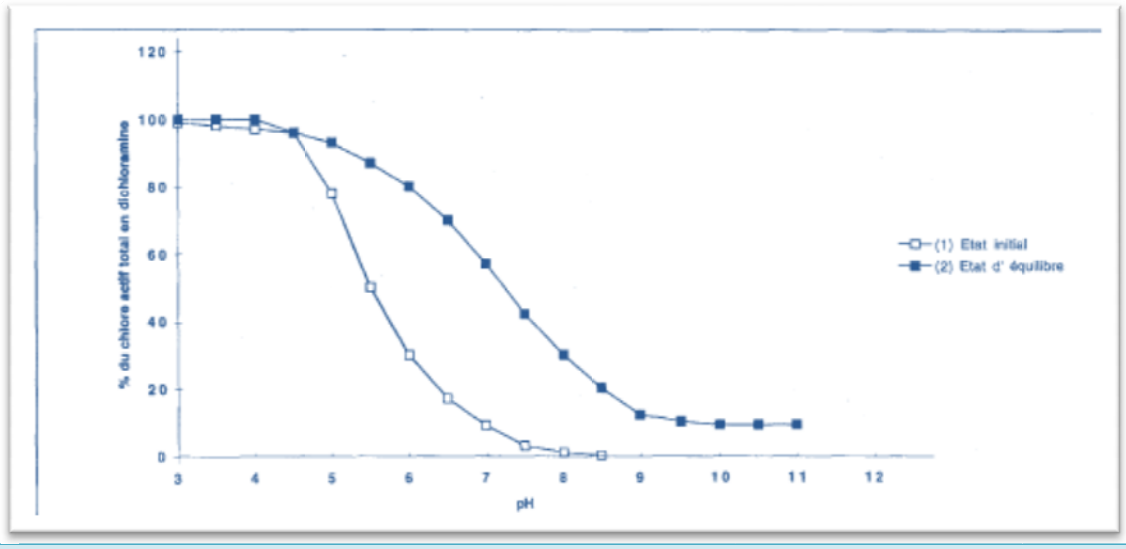


Figure (3-7) : Répartition de la monochloramine et du dichloramine en fonction du pH.

Source : [24].

En outre, Les auteurs GOMELLA et GUERRÉ (1973) [34] ont affirmé, qu'en milieu acide, et à concentration en acide hypochloreux élevée, d'autres réactions de la mono et la dichloramine peuvent avoir lieu en dépit de leur instabilité :

$$2\ NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons N_2 + 3\ HCl + H_2O \qquad (3\text{-}65)$$

$$NH_2Cl + NHCl_2 \rightleftharpoons N_2 + 3\ HCl \qquad (3\text{-}66)$$

Si on désire déterminer avec exactitude les pourcentages de la mono et la dichloramine respectivement, on a recours à la figure (3-8) ci-dessous :

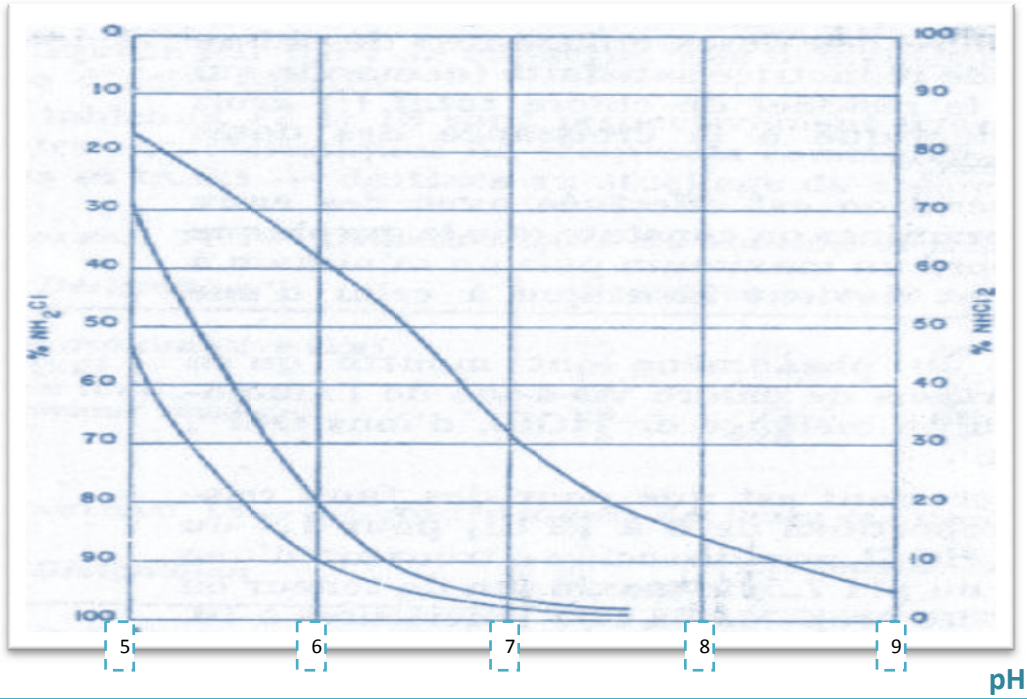


Figure (3-8) : Pourcentages relatifs entre mono et dichloramine en fonction du pH dans différentes conditions expérimentales.

Source : [34].

La figure (3-9) illustre la répartition monochloramine-dichloramine en fonction du temps ; les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Concentration initiale en chlore : 100 mg/l.
- Rapport molaire chlore-ammoniaque 0.90.
- pH : 6,5.

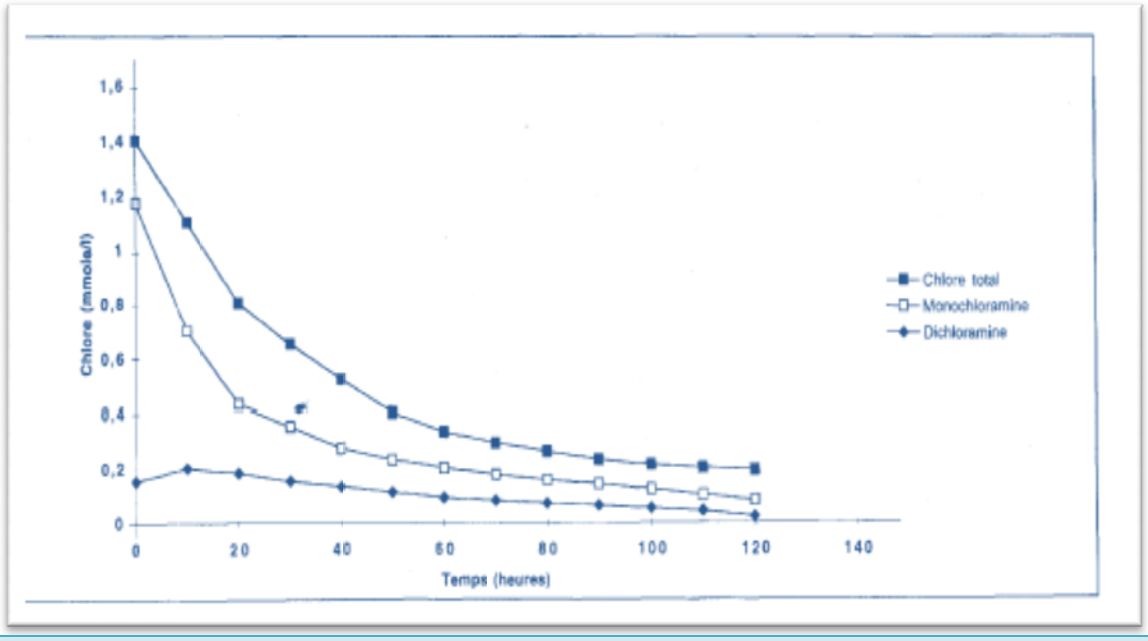


Figure (3-9) : distribution du chlore libre et des chloramines avec le temps.

Source : [24].

3-5-2-3 La trichloramine (NCl_3)

La trichloramine est la dernière espèce du chlore combiné résultant d'une série de réactions successives équilibrées. Elle est une huile jaune, très explosive lorsqu'elle est exposée à la lumière et à la chaleur, elle est facilement extraite de l'eau et elle se caractérise par une pression partielle élevée.

La trichloramine est formée directement par la réaction de l'acide hypochloreux et la dichloramine, ainsi :

$$NHCl_2 + HOCl \rightleftharpoons NCl_3 + H_2O \qquad (3\text{-}67)$$

a) Etude thermodynamique

Les constantes d'équilibre de formation et d'hydrolyse de la trichloramine sont données respectivement [12 et 24] comme suit :

$$K_t = \frac{[NCl_3]}{[NHCl2][HOCl]} \qquad (3\text{-}68)$$

$$K_{-t} = 1 / K_t \qquad (3\text{-}69)$$

$$K_t = 0.39\ 10^{+2} \exp(2110 / T) \qquad (3\text{-}70)$$

$$K_{-t} = 2.56\ 10^{-2} \exp(-2110 / T) \qquad (3\text{-}71)$$

Dont les valeurs à 25°C sont respectivement : $4.64\ 10^{+4}\ M^{-1}$, $2.1\ 10^{-5}$ M.

Il est remarquable que la valeur de la constante thermodynamique d'hydrolyse de la trichloramine est élevée par rapport à celles de la mono et de la dichloramine respectivement ; Cela peut être justifié facilement par le degré de substitution de la chloramine, plus le nombre d'atomes de chlore augmente dans la chloramine plus la réaction d'hydrolyse est favorisée bien sûr dû à l'électronégativité élevée de l'atome de chlore.

b) Etude cinétique

D'une manière analogue à la démarche suivie dans l'étude des réactions de formation et d'hydrolyse des autres chloramines précédemment éclaircie. Les recherches exigent sur leurs élémentarités. En effet, la réaction de formation de la trichloramine suit une cinétique du second ordre qui est égale à sa stœchiométrie tandis que son hydrolyse est du premier ordre, [63, 76,85 et 87].

MORRIS et ISAAC [63 et 76] ont explicité les relations d'Arrhenius des constantes de vitesse de formation et d'hydrolyse[†] de la trichloramine, soient :

$$k_c = 2.0\ 10^{+5} \exp(-3420 / T) \quad (3\text{-}72)$$

$$k_{-c} = 5.1\ 10^{+3} \exp(-5530 / T) \quad (3\text{-}73)$$

Les valeurs des constantes cinétiques directe et inverse à 25°C sont respectivement : 2.1 M^{-1} S^{-1} et 4.5 10^{-5} S^{-1}.

Il faut toutefois noter que la vitesse de formation de la trichloramine est plus lente que celles des deux autres chloramines, sa constante d'hydrolyse est au contraire la plus élevée des chlores combinés.

c) Influence du pH

L'expression de vitesse de formation de la trichloramine est fournie ainsi :

$$\frac{d[NCl3]}{dt} = k_c [NHCl_2] [HOCl] \quad (3\text{-}74a)$$

$$\frac{d[NCl3]}{dt} = k_c [NHCl_2] \left(\frac{[HOCl]+[OCl^-]}{1 + {K_{a1}}/{[H^+]}}\right) \quad (3\text{-}74b)$$

$$\frac{d[NCl3]}{dt} = k_c [NHCl_2] \left(\frac{[HOCl]+[OCl^-]}{1 + {K_{a1}}/{10^{-pH}}}\right) \quad (3\text{-}74c)$$

La constante observable en fonction du pH est exprimée ainsi :

$$\mathbf{K_o} = \frac{K_C}{1 + {K_{a1}}/{10^{-pH}}} \quad (3\text{-}75)$$

C'est l'un des cas qui présente un désaccord des scientifiques sur l'expression de la constante observable d'hydrolyse de la trichloramine. En effet, certaines recherches [53, 87

[†] SNOEYINK et JENKINS (1980) [85] exprimaient la constante cinétique d'hydrolyse de la trichloramine ainsi : $K_c = 3.2\ 10^{-5}(1 + 5.88\ 10^{-5}[OH^-])$, pour cela les auteurs suggéraient que les ions hydroxydes jouent le rôle de catalyseur dans le processus d'hydrolyse ; Ils trouvaient également que la trichloramine réagit avec l'ammoniaque d'où sa disparition.

et 88] expriment la constante observable d'hydrolyse différente de celle cinétique*. En fait, ils écrivent comme suit :

$$k_{-o} = k_{-c}\,[H^+] \qquad (3\text{-}76)$$

Cependant, d'autres auteurs [12 et 63] égalisent la constante observable d'hydrolyse avec celle de la cinétique alors :

$$K_{-o} = K_{-c} \qquad (3\text{-}77)$$

YIIN et MARGERRUM (1990) [100] ont étudié le comportement de la trichloramine dans un milieu basique, plus précisément avec l'ammoniaque et la dichloramine, ils ont rapporté les points suivants :

- La trichloramine réagit avec l'excès d'ammoniaque et une base (notée B) suivant une cinétique d'ordre trois et l'expression de vitesse est explicitée ainsi :

$$\frac{d[NCl_3]}{dt} = 2\,k_B\,[B]\,[NH_3]\,[NCl_3] \qquad (3\text{-}78)$$

- La valeur de la constante de vitesse en présence de la base B (dans ce cas B est OH^-) vaut 4.46 10^3 $M^{-2}S^{-1}$ à 25°C. Par ailleurs, la réaction représentative de cette expression de vitesse est :

$$2\,NCl_3 + 3\,NH_3 + 3\,OH^- \rightleftharpoons 3\,NH_2Cl + N_2 + 3Cl^- + 3H_2O \qquad (3\text{-}79)$$

- Ce mode de mécanisme a été expliqué par le transfert de chlore actif (Cl^+) entre la trichloramine et l'ammoniaque afin de produire la mono et la dichloramine ; cette dernière va réagir avec la trichloramine et avec une base pour régénérer de l'acide hypochloreux, dont la réaction est :

$$NCl_3 + NHCl_2 + 3OH^- \rightleftharpoons N_2 + 2HOCl + 3Cl^- + H_2O \qquad (3\text{-}80)$$

- L'expression de la constante de vitesse de la formation trichloramine K'_B est :

$$\frac{d[NCl3]}{dt} = k_B'\,[B]\,[NHCl_2]\,[NCl_3] \qquad (3\text{-}81)$$

Dont la valeur de k_B' est 4.0 10^7 $M^{-2}S^{-1}$ à 25 °C.

La quantité produite de l'acide hypochloreux (3-80) va réagir avec l'excès d'ammoniaque en formant plus de monochloramine, cela représente une stœchiométrie de 1.5 NH_2Cl par NCl_3 [49].

La figure (3-10) récapitule l'effet du pH sur la distribution des chloramines ; autrement dit, elle met en évidence les zones de prédominance de chaque chlore combiné en fonction de la valeur du pH de milieu.

* Tandis que nous, on a choisi l'expression contribuant à la configuration du meilleur profil expérimental de la concentration de désinfectant.

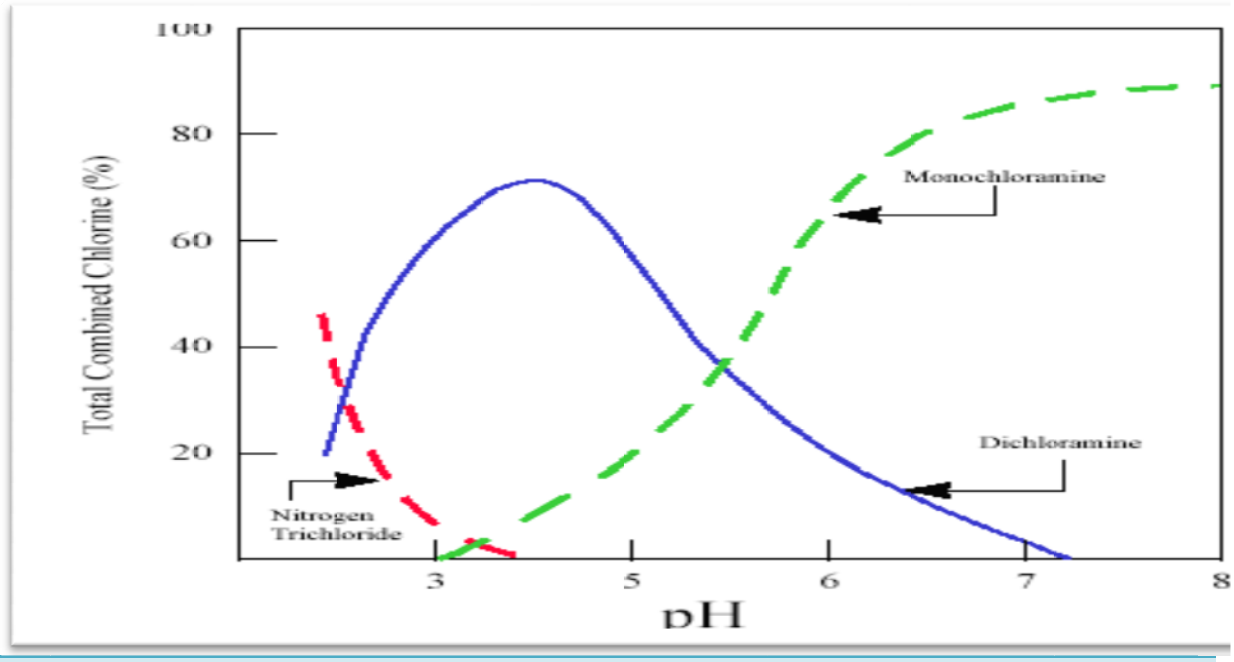


Figure (3-10) : Diagramme de distribution des chloramines en fonction du pH.

Source : [27].

Par ailleurs, La figure (3-10) montre clairement que la trichloramine est l'espèce majoritaire à pH inferieur à 3, la production de la dichloramine est maximale à pH voisin de la valeur 4.5, et enfin l'apparition de la monochloramine augmente jusqu'à atteindre sa quantité maximale à pH max voisin de 8.

d) Influence du rapport molaire Cl_0/N_0

La figure (3-11) présente un graphe à trois dimensions qui relient la concentration de la trichloramine et le pH avec le rapport massique chlore-ammoniaque. En fait, la figure (3-11) montre d'une manière catégorique que la formation de la trichloramine est maximale dans un système de pH inferieur à 6 et un rapport massique supérieur à 10 :1. En définitive, la production de la trichloramine est quantitative dans un milieu acide et un rapport molaire élevé [12]. En plus, la trichloramine est stable en présence d'un excès de chlore libre [71] tandis que l'excès de l'ammoniaque la déstabilise [13, 27,42 et 85].

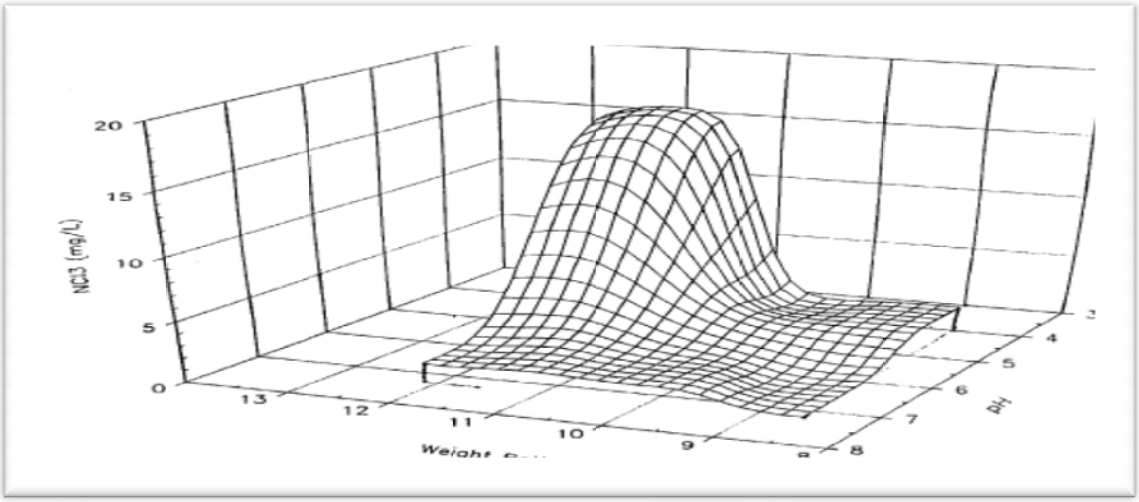


Figure (3-11) : Influence du pH et du rapport massique Cl/N sur la prédominance de la trichloramine.

Source : [12].

3-5-3 Chloramines organiques[8]

La présence de composés organo-azotés dans les eaux peut réduire de façon significative l'activité microbicide des chloramines inorganiques en interférant au niveau de la formation et sur la stabilité de ce désinfectant [24] ; Dans le même contexte, LABORELEC (2001) [24] ajoute que la cinétique des composés organiques chloro-azotés est environ 70 fois plus rapide que celle de la monochloramine. La littérature met souvent en évidence deux équilibres de formation des composés chloramines organiques :

$$HOCl + RNH_2 \rightleftharpoons RNHCl + H_2O \qquad (3\text{-}82)$$

Ou

$$NH_2Cl + RNH_2 \rightleftharpoons RNHCl + NH_3 \qquad (3\text{-}83)$$

En fait, la formation des chloramines organiques a lieu soit à partir de la réaction de l'acide hypochloreux avec l'azote organique [22 et 85] soit à partir de la monochloramine inorganique avec l'azote organique [24 et 46]. En pratique, les deux réactions (3-82) et (3-83) sont basées sur le transfert du cation (Cl^+) de l'acide hypochloreux (3-82) ou de la monochloramine (3-83) vers l'azote organique. Par surcroit, DUVIVIER (2001) [24] affirme que le transfert de Cl^+ est réalisé par deux mécanismes différents dont l'un est l'hydrolyse de la monochloramine et l'autre est le transfert direct de chlore de la monochloramine vers le composé organique. Par conséquent, Dans le système aqueux où l'ammoniaque et l'azote organique sont présents, le chlore réagit avec les deux composés afin de former des chloramines. À cet effet, Il faut noter que la répartition de chlore entre les chloramines organiques et inorganiques dépende essentiellement de : l'affinité de chlore (Cl^+) vis-à-vis des chloramines organiques et inorganiques, leurs concentrations, du pH, et des constantes cinétiques qui sont généralement supérieures à $10^4\ M^{-1}S^{-1}$ [22].

3-5-4 Autres considérations

Cette étude est restreinte par l'influence des paramètres précités. En réalité, la présence des ions nitrites et bromures dans l'eau en proportions qui dépasse le seuil recommandé par (WHO) contribuent à la déstabilisation des chloramines notamment le chlore libre et la monochloramine. À cet égard, les réactions des ions bromures et nitrites avec le chlore et la monochloramine sont respectivement [94] :

$$HOCl + Br^- \rightarrow HOBr + Cl^- \qquad (3\text{-}84)$$

$$3\ NH_2Cl + Br^- \rightarrow N_2 + NH_3 + 3Cl^- + 3\ H^+ + Br^- \qquad (3\text{-}85)$$

$$HOCl + NO_2^- \rightleftharpoons NO_2Cl + OH^- \qquad (3\text{-}86)$$

$$NH_2Cl + NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + NH_4^+ + Cl^- \qquad (3\text{-}87)$$

[8] On passe très brièvement parce qu'on a signalé dés le début que cette eau a subit un prétraitement dans le but d'éliminer partiellement ou totalement la matière organique. En outre, la recommandation suivante est extraite du guide des analyses de l'eau potable 1998 par (JEAN-LUC POTELON). « Pour éviter l'apparition de trop nombreux composés chlorés, il conviendra d'éliminer au maximum les matières organiques contenue dans l'eau brute ».

Remarques :

1. Le mécanisme de formations des CBPs débute par la réaction (3-84).
2. La décomposition de la monochloramine en présence des ions bromures engendre l'azote moléculaire et l'ammoniaque suite à la réaction (3-85).
3. La réaction de chlore libre avec l'ion nitrite donne naissance d'une nouvelle entité (NO_2Cl) (3-86) qui disparaît dans un mécanisme complexe[9] .
4. Le sous produit principal de la réaction (3-87) est l'ion nitrate.

Par ailleurs, les travaux de DUIRK et al (2002) [23] ont révélé que la monochloramine se décompose spontanément en présence de la matière organique naturelle (NOM).

3-6 Chloration au Breakpoint

3-6-1 Courbe de Breakpoint

L'introduction de doses croissantes en chlore dans une eau contenant de l'azote ammoniacal va entrainer une quantité de chlore résiduel libre dont la variation n'est pas proportionnelle aux doses ajoutées. Si bien que le profil du chlore ajouté en fonction de chlore résiduel libre va d'abord augmenter pour atteindre un maximum(M), puis il décroit pour passer par un minimum(m) ; enfin, il augmente régulièrement conformément à la figure (3-12) [20].

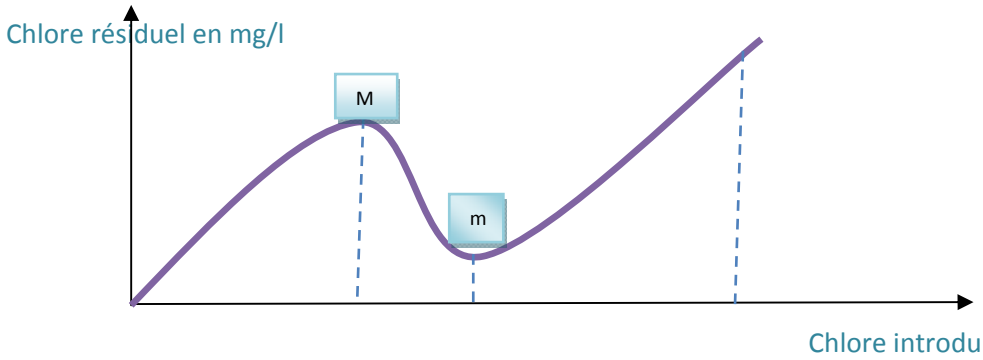


Figure (3-12) : profil idéal de la courbe de Breakpoint.

3-6-2 Chimie de chloration au Breakpoint

La série des réactions comprenant l'oxydation des métaux et non métaux, la matière organique et inorganique par un agent oxydant désinfectant tel que le chlore ou ses dérivés est connue sous le nom de « réactions au Breakpoint ».

On subdivise la courbe de Breakpoint en quatre parties essentielles telles qu'elles sont exposées par la figure (3-13).

[9]Pour acquérir plus du détail en ce qui concerne l'entité (NO_2Cl) consulter l'article intitulé : Monochloramine decay in model and distribution system waters, VIKESLAND et al (2001) [94].

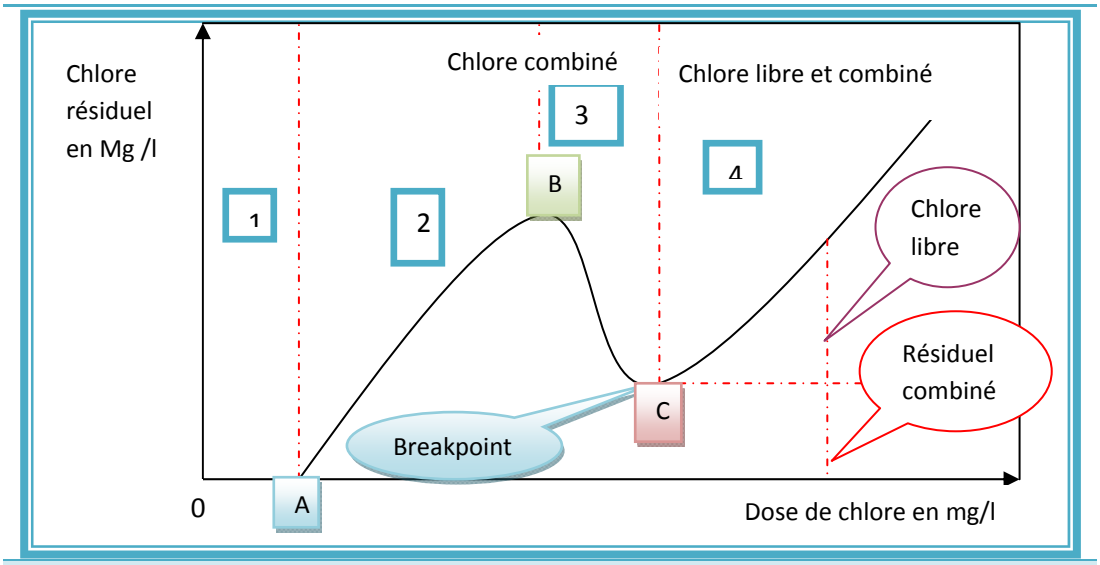


Figure (3-13) : Représentation schématique de différentes zones formant la courbe de Breakpoint.

- Zone 1 : avant le point A

Oxydation des métaux et non métaux tels : Fe^{+2}, Mn^{+2}, H_2S…. et la matière organique par le chlore ajouté.

- Zone 2 : entre les points A et B

Formation de chlore combiné par la réaction de chlore avec l'ammoniaque et avec les chloramines. La présence de chaque type de chlore combiné (mono et dichloramine) est liée au rapport chlore-ammoniaque au pH et à la température…

- Point B : se caractérise par un rapport massique chlore-ammoniaque 5:1, où se forme une quantité importante des chloramines.
- Zone 3 : entre le point B et le point C

Destruction d'une majeure partie de chlore combiné, le reste est transformé en trichloramine.

- Point C : se caractérise par un rapport massique chlore-ammoniaque dans la fourchette des valeurs 7.6 :1 à 10 :1, dont en découle la réaction au Breakpoint, [85]:

$$2NH_3 + 3\ HOCl \rightarrow N_2 + 3H^+ + 3Cl^- + 3H_2O$$

Ou

$$2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + 3\ H^+ + 3Cl^- + H_2O$$

- Zone 4 : au-delà de C.

Présence de la trichloramine en parallèle avec la présence de chlore libre et des produits finaux ; en pratique, le processus de désinfection par chloration est efficace au–delà du Breakpoint [21].

Remarques

HAAS (1990) [76] relève les notions suivantes :

1. Les points B et C n'apparaissent qu'a pH compris entre 6.5-8.5.
2. Le rapport molaire chlore –ammoniaque est en vérité dans les conditions idéales 2 :1, qui correspond à un rapport massique 10 :1 .
3. En pratique, la dose massique du rapport chlore-ammoniaque peut avoir la valeur 15 : 1 afin d'atteindre le Breakpoint.
4. Il est bénéfique de comparer les courbes de dosage de chlore au résiduel en chlore et celle de l'ammoniaque résiduel figure (3-14). La constatation frappante et attendue est que dès que l'ammoniaque ou que l'ammoniaque et les chloramines disparaissent de la solution suite à la figure (3-14b), le chlore libre résiduel prend son essor de nouveau conformément à la figure (3-14a).

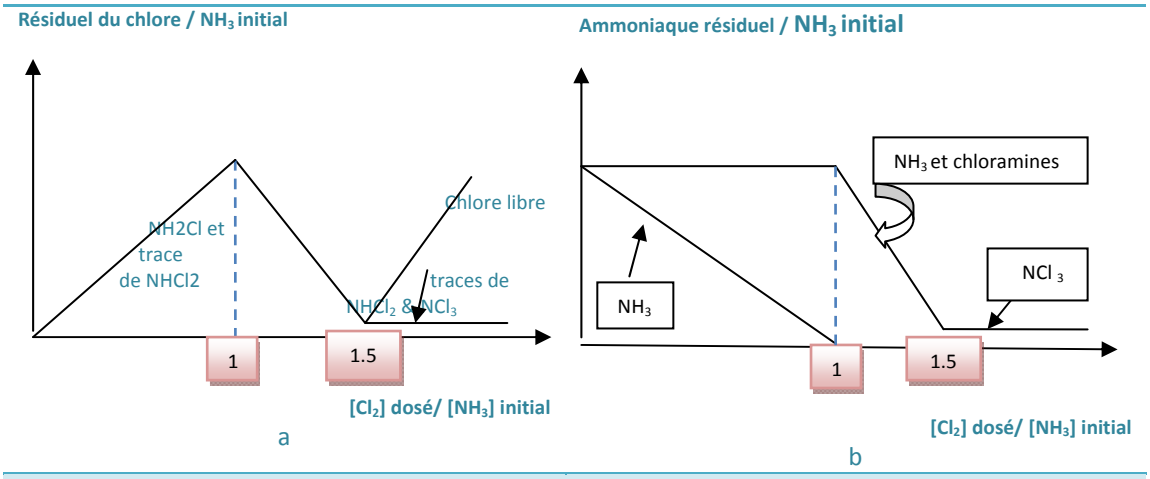


Figure (3-14) : Profil de courbes de Breakpoint
a) Chlore résiduel en fonction du chlore dosé ; b) ammoniaque résiduel en fonction du chlore dosé.

Source : [85].

3-6-3 Produits finaux « end Product »

Les produits finaux qu'on retrouve au Breakpoint sont essentiellement :

Tout d'abord, d'après YIIN et MARGERUM (1989) [100], l'azote moléculaire N_2 résulte de l'oxydation de l'ammoniaque ainsi que des chlorures provenant de la réduction de chlore.

De plus, les travaux [49, 60, 66, 69,76 et 93] assurent que la primauté de la présence des produits finaux décroit selon le classement suivant :

- Les chlorures : résultent de la réduction du chlore.
- L'azote moléculaire est considéré comme produit *primaire* ou *principal*. Il représente environ 95%.
- Les nitrates sont considérés comme produit *secondaire*. D'ailleurs à pH égal à 10, on retrouve environ 10 % de nitrates, tandis que 1.5 % de nitrates à pH égal à 5. Par conséquent, si on voudrait minimiser la concentration des nitrates on procède à la chloration à pH inferieur à 8 [26].
- Les nitrites sont également des produits secondaires [60].

Enfin, les nitrates et les nitrites sont identifiés par des analyses spectrophotométriques de la décomposition de la monochloramine suivant les investigations de LEUNG et al, et VALENTINE et al [60 et 92]. Les produits finaux possibles lors de la réaction de l'oxydation de l'ammoniaque par le chlore sont récapitulés dans le tableau (3-5) ci-dessous :

Tableau (3-5) : Produits finaux possibles.

Produits finaux		Rapport $\frac{Cl_{2\ reduit}}{NH_{3\ oxydé}}$	
Nom	Formule	Rapport molaire	Rapport massique
Hydrazine	N_2H_4	0.5	2.54
Hydroxylamine	NH_2OH	1.0	5.07
Azote	N_2	1.5	7.6
Hydroxyde d'azote	N_2O	2.0	10.1
Monoxyde d'azote	NO	2.5	12 .7
Nitrite	NO_2^-	3.0	15.2
Tétra-oxyde d'azote	N_2O_4	3.5	17.7
Nitrate	NO_3^-	4.0	20.3

Source : [85]

SAUNIER et SELLECK en (1976) ont proposé un mécanisme qui explique l'obtention de la réaction complexe au Breakpoint faisant intervenir de l'azote moléculaire comme produit final principal :

$$NH_4^+ + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+ \quad (3\text{-}88)$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O \quad (3\text{-}89)$$

$$0.5\ NHCl_2 + 0.5\ H_2O \rightarrow 0.5\ NOH + H^+ + Cl^- \quad (3\text{-}90)$$

$$0.5\ NHCl_2 + 0.5\ NOH \rightarrow 0.5\ N_2 + 0.5HOCl + 0.5H^+ + 0.5\ Cl^- \quad (3\text{-}91)$$

L'équation globale constitue la somme des réactions (3-88 à 3-91) ; on obtient donc :

$$NH_4^+ + 1.5\ HOCl \rightarrow 0.5\ N_2 + 1.5\ H_2O + 2.5\ H^+ + 1.5\ Cl^- \quad (3\text{-}92)$$

On peut réécrire l'équation (3-92) de la manière équivalente suivante :

$$2\ NH_3 + 3\ HOCl \rightarrow N_2 + 3\ H_2O + 3\ H^+ + 3\ Cl^- \quad (3\text{-}92)'$$

Encore, on réécrit la réaction (3-92) en exprimant le chlore ainsi [69] :

$$2\ NH_4^+ + 3Cl_2 \rightleftharpoons N_2 + 6\ Cl^- + 8H^+ \quad (3\text{-}92)''$$

En réalité, on peut envisager deux cas selon la valeur du pH de la solution. En effet, les réactions bilans au Breakpoint qui ont lieu quantitativement en milieux basique et acide respectivement [26] sont :

$$NH_3 + 4\ OCl^- \rightleftharpoons H^+ + NO_3^- + H_2O + 4Cl^- \quad (3\text{-}93)$$

Ou

$$NH_4^+ + 4\ HOCl \rightleftharpoons NO_3^- + H_2O + 6\ H^+ + 4Cl^- \quad (3\text{-}94)$$

Les réactions (3-93) et (3-94) méritent d'attirer l'attention sur deux points :

- Elles génèrent des ions nitrates comme produit final secondaire de la chloration. En outre, environ 6.0 % de la concentration de l'ammoniaque est convertie en ions nitrates [26 et 92].
- La chloration en milieux relativement basique ou acide nécessite une demande en chlore élevée ; pour ainsi dire, le Breakpoint apparaît à un rapport molaire chlore – ammoniaque égal à 4 : 1 (comparativement à la chloration en milieu relativement neutre 3 : 1).

D'après l'équation (3-92), le rapport massique Cl_2 : N est supputé de la façon suivante :

$$\text{Rapport massique} = \frac{Cl_2}{N} = \frac{1.5\ (2*35.45)}{14} = 7.6 \qquad (3\text{-}95)$$

Il est extrêmement intéressant d'analyser attentivement la série de réactions (3-88,..,3-91), on constate l'apparition d'une nouvelle entité (NOH) produite dans la réaction (3-90) et consommée dans la réaction (3-91). C'est pourquoi, elle ne figure pas dans la réaction globale (3-92). Par ailleurs, EILBECK [26] a essayé d'expliquer le mécanisme de formation de NOH par la présence de deux atomes de chlores électronégatifs dans la molécule de la dichloramine qui active l'attaque *nucléophile* de l'eau. Ensuite, STENSTROM (1984) [87] considère que l'hydroxyde d'azote (NOH) comme intermédiaire réactionnel *clé* dans le mécanisme de SAUNIER et SELLECK (1976), car par la suite il réagit avec la dichloramine. Donc, c'est lui qui va assurer la poursuite des réactions afin d'aboutir à la réaction finale du Breakpoint. En outre, si on multiplie la réaction (3-90) par deux, on obtient :

$$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NOH + 2\,H^+ + 2\,Cl^- \qquad (3\text{-}90)'$$

Si l'on ajoute encore que de nombreuses études [26, 87 et 93] précisent que la réaction (3-90)' est la réaction la plus lente du mécanisme de SAUNIER et SELLECK (1976) ; en d'autres termes, c'est l'équation cinétiquement déterminante de toutes les réactions envisagées au Breakpoint.

Aussi, on peut facilement remarquer que la réaction (3-90)' a les mêmes réactifs que la réaction d'hydrolyse de la dichloramine numérotée (3-51) avec des produits différents ; ce qui suit la définition des réactions parallèles. L'expression de la vitesse peut être écrite ainsi [63 et 93] :

$$-\frac{d[NHCl_2]}{dt} = K_c\,[NHCl_2]\,[OH^-] \qquad (3\text{-}96)$$

L'ion hydroxyde n'est pas un membre de la réaction (3-90)'mais il apparait dans l'expression de la vitesse ; donc, on peut déduire que la réaction est probablement catalysée par ces ions. L'expression de la constante cinétique en fonction de la température est donnée comme suit [87] :

$$K_c = 2.11\ 10^{10} \exp(-3623.55 / T) \qquad (3\text{-}97)$$

Dont la valeur de k_c est égal à $1.1\ 10^5\ M^{-1}S^{-1}$ à 25°C d'après STENSTROM et TRAN (1984)[87] ; quant à JAFRET et VALENTINE (1987)[48] la rapportent $9.97\ 10^5\ M^{-1}S^{-1}$. En revanche, Lu et all (1993) [63] la donnent égale à $2.77\ 10^2\ M^{-1}S^{-1}$ sans fournir son expression d'Arrhenius (ces évaluations de K_c sont faites dans les mêmes conditions opératoires) ; On doit insister sur un grand désaccord sur la valeur de K_c entre les travaux des scientifiques. C'est pourquoi, nous avons trouvé des difficultés sur le choix de la valeur conforme aux

résultats désirés dans le chapitre suivant. De plus, la réaction (3-90)' suit une cinétique d'ordre deux contrairement à la réaction d'hydrolyse de la dichloramine (3-51).

- *Effet du pH*

Puisque la réaction (3-90)' n'est pas élémentaire, il est alors difficile de retrouver le mécanisme exact envisageant la série des réactions élémentaires afin de faire ressortir la constante observable en fonction du pH, actuellement à notre connaissance cette expression n'est pas disponible. Bien que, KIM et STENSTROM et (1996) [53] donnent l'expression de la constante observable comme suit :

$$K_o = k_c [OH^-] \quad (3\text{-}98)$$

Tout d'abord, l'hydroxyde d'azote réagit avec la monochloramine pour donner l'azote moléculaire et des produits finaux [53, 63, 85, 87 et 88] suivant la réaction :

$$NOH + NH_2Cl \rightarrow N_2 + H_2O + H^+ + Cl^- \quad (3\text{-}99)$$

L'expression de la constante cinétique est alors, [63] :

$$K_c = 5.53\ 10^5 \exp(-3020/T) \quad (3\text{-}100)$$

En outre, la production de l'acide hypochloreux peut être faite par le biais de la réaction de l'hydroxyde d'azote avec la dichloramine selon les références [53, 63,85, 87 et 88] :

$$NOH + NHCl_2 \rightarrow N_2 + HOCl + H^+ Cl^- \quad (3\text{-}101)$$

De même, l'expression de la constante cinétique peut être exprimée ainsi, [63] :

$$K_c = 6.02\ 10^8 \exp(-3020 / T) \quad (3\text{-}102)$$

D'abord, on peut noter que les réactions de l'hydroxyde d'azote avec la monochloramine et la dichloramine respectivement ne dépendent pas du pH ; à cet effet, les constantes cinétiques valent aux constantes observables.

Aussi, l'hydroxyde d'azote réagit également avec l'excès de l'acide hypochloreux pour donner des produits finaux en accord avec [53, 68, 85, 87 et 88] comme suit :

$$NOH + 2\ HOCl \rightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2Cl^- \quad (3\text{-}103)$$

Les investigations [53, 87 et 88] sont consenties sur l'expression suivante de la constante cinétique de la réaction (3-103) ainsi :

$$K_c = 7.18\ 10^7 \exp(-3019.6 / T) \quad (3\text{-}104)$$

À 25°C, $K_c = 2.85\ 10^3\ M^{-1}S^{-1}$.

La consommation de l'acide hypochloreux dans la réaction (3-103) implique sans doute la présence d'un terme en fonction du pH dans l'expression de la constante observable k_o ainsi :

$$k_o = \frac{kc}{1 + {Ka}/{[H+]}} \quad (3\text{-}105)$$

3-6-4 Effet des métaux

Afin de bien cerner l'influence des métaux sur le Breakpoint, on a recours à l'expérience pertinente d'EILBECK (1984) [26]. Il a suivi le chlore résiduel (OCl^-) en fonction de chlore ajouté par une méthode potentiométrique en présence de différents métaux (NI^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}). La méthode nettement repose sur la mesure de potentiel conformément à la formule de NERNEST (3-107) qui est écrite pour la réaction (3-106).

$$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^- \qquad (3\text{-}106)$$

$$E = E_0 + 0.029 \log \frac{[OCl^-]}{[Cl^-][OH^-]^2} \qquad (3\text{-}107)$$

À pH égal à 8 et un potentiel supérieur à 400 mV, il a obtenu la courbe représenté sur la figure (3-15). Cette dernière montre clairement que :

- Le potentiel de formation des complexes ammoniacaux est presque le même pour les métaux Cu^{2+} et Ni^{2+} voire l'ammoniaque seul.
- Le potentiel augmente d'un seul coup au Breakpoint.
- Le potentiel après le Breakpoint reste égal à cette nouvelle valeur.

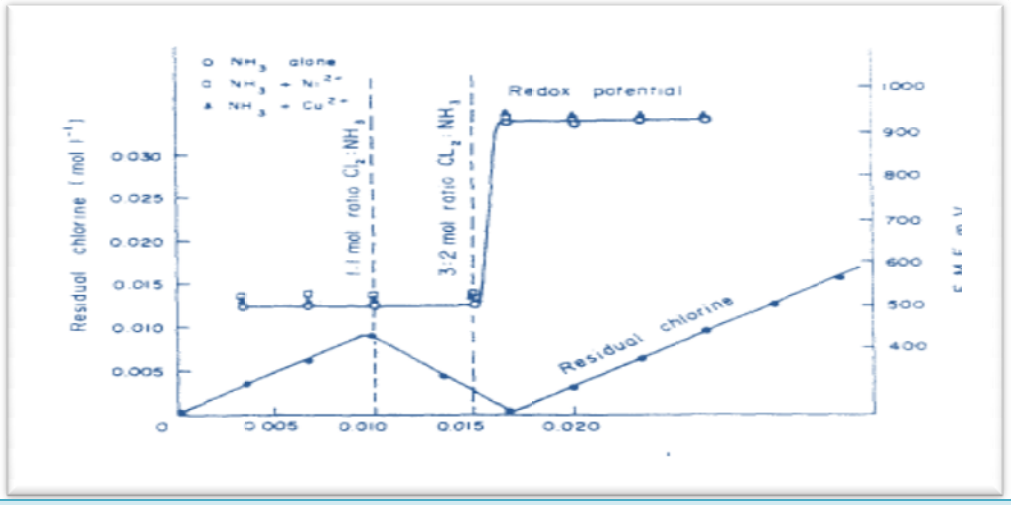


Figure (3-15) : Control redox du Breakpoint.

Source : [26].

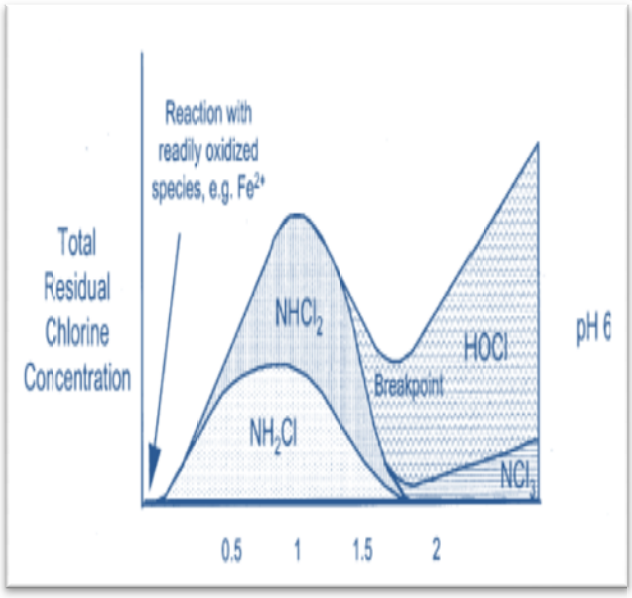
On peut expliquer l'augmentation du potentiel par l'accroissement de la concentration d'ions hypochlorites due à sa proportionnalité avec le potentiel. En somme, les métaux n'interfèrent pas au Breakpoint.

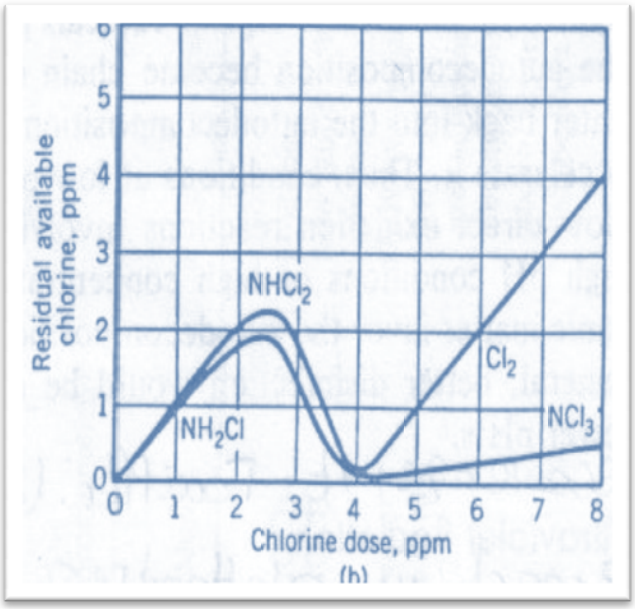
3-6-5 Influence du pH sur l'allure du Breakpoint

Le changement léger de la forme de la courbe de Breakpoint avec les variations du pH dans la gamme de 6.5-8 revient évidement à l'affectation des quantités de chloramines par le pH ; Par exemple, nous présentons trois courbes de Breakpoint en variant le pH suite à la figure (3-16).

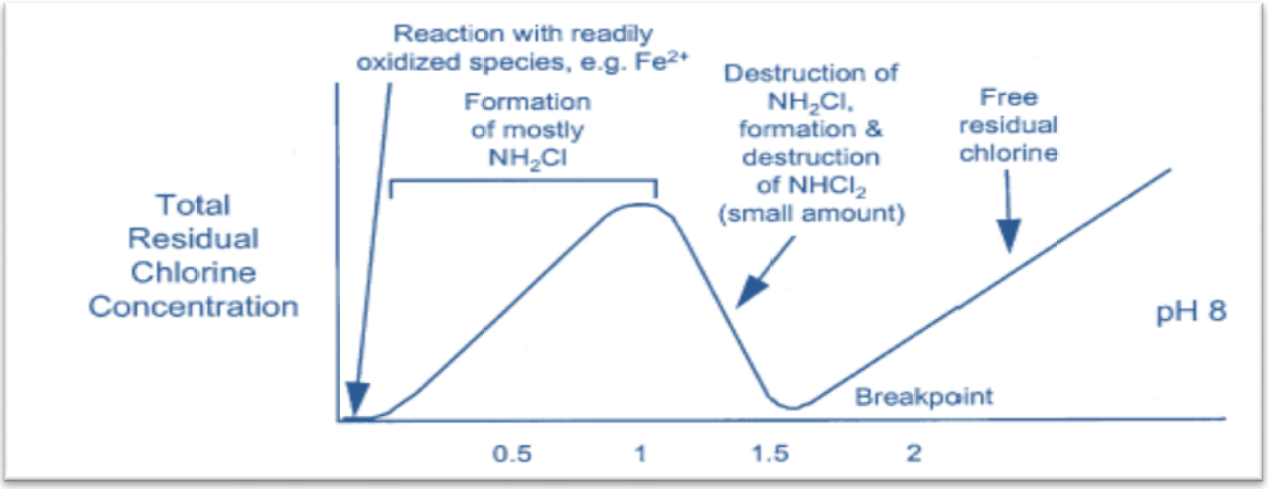
La figure (3-16a) représente la courbe au Breakpoint à pH égal à 6. Toutes les espèces de chlore combiné sont présentes en quantité différentes. Cependant, la figure (3-16b) envisage le cas du pH égal à 7, la monochloramine se produit au détriment de la dichloramine ; ainsi que la quantité de la trichloramine diminue par apport au premier cas.

À pH égal à 8 (fig (3-16c), on retrouve uniquement la monochloramine et des traces de la dichloramine ; l'absence de la trichloramine est interprétée par l'élimination de la droite représentative de la trichloramine après le Breakpoint [71].





(a)** **pH = 6** (b)* pH = 7.0



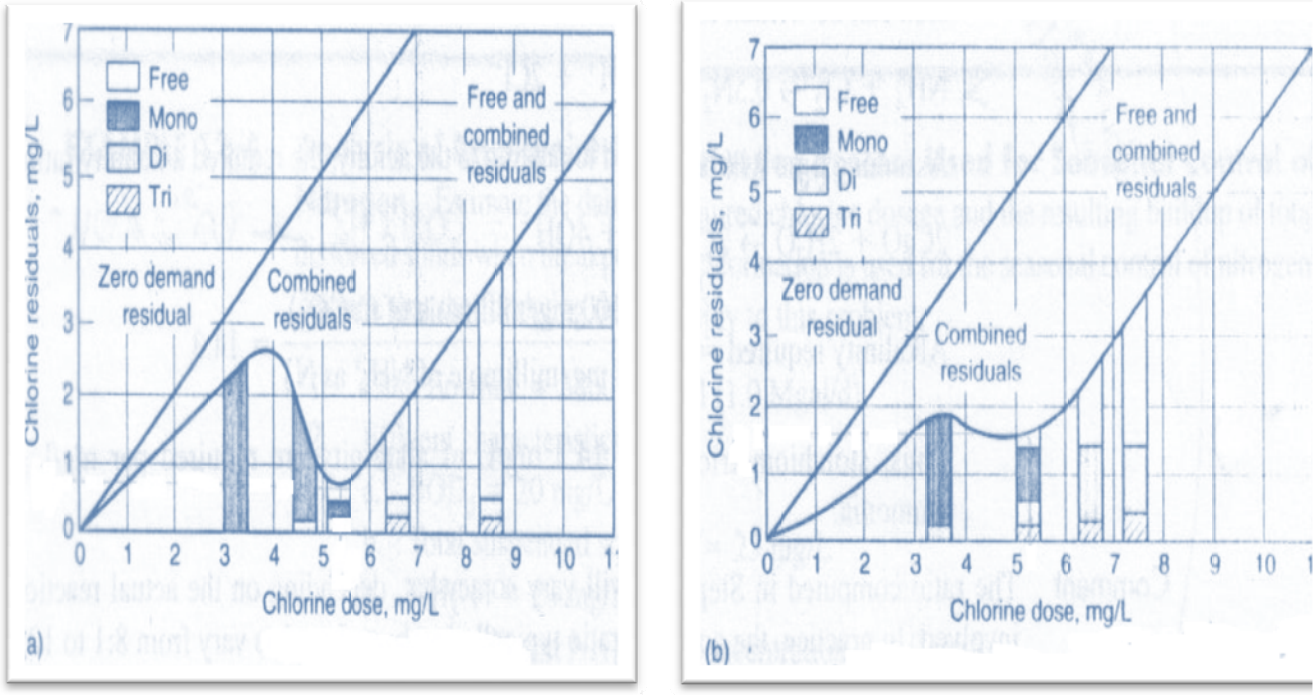
(c) **

Figure (3-16) : Effet du pH sur le profil de la courbe de Breakpoint, N_0 = 0.5ppm.

Sources : * [71], ** [27].

3-6-6 Influence de la matière organique sur l'allure de la courbe

Il est évidement clair qu'une eau contenant un mélange de composés azotés organiques et inorganiques se distingue par une courbe au Breakpoint, ne suit pas le profil d'une courbe au Breakpoint idéal représentée par la figure (3-12). Néanmoins, comme il est illustré sur la figure (3-17) le maximum et le minimum différèrent d'une eau contenant uniquement des chloramines inorganiques figure (3-17a) de celle en contenant un mélange selon la figure (3-17b) ; cela peut être interprété par la demande importante en chlore dans l'eau par la matière organique. De ce fait, le résiduel du chlore libre est faible au terme de processus de la chloration [69].



(a) **(b)**

Figure (3-17) : Influence de la matière organique sur l'allure de la courbe de Breakpoint.
(a) eau dépourvue de la matière organique. (b) eau contenant de la matière organique.
Source : [69].

3-7 Résumé

En définitive, on résume toutes les réactions chimiques* qui peuvent avoir lieu pour toutes les conditions opératoires (pH, concentrations initiales en chlore, ammoniaque...etc.) dans le tableau ci-dessous :

* Les réactions qui concernent les conditions de notre travail seront développées au chapitre 4.

Tableau récapitulatif (3-5)

Réaction chimique	Expression de la constante thermodynamique†	Expression de la constante cinétique‡	Expression de la constante observable	Constantes observable à pH = 7.2 et T = 25°C	Commentaire
$Cl_{2(g)} \rightleftharpoons Cl_{2\,(aq)}$	$H_{en} = 4.805\ 10^{-6} \exp(2818 / T)$				Équilibre gaz-liquide du chlore
$NH_{3(g)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)}$					Équilibre gaz-liquide de l'ammoniaque
$Cl_{2\,(aq)} + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^+ + Cl^-$	$4,5\ 10^{-4}\ M^2$				Hydrolyse du chlore aqueux
$HOCl \rightleftharpoons OCl^- + H^+$	$pK_{a1} = 3000 / T - 10,0686 + 0.0253T$				Équilibre acido-basique
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	$pK_{a2} = 2729,92/T + 0.09018$				Équilibre acido-basique
$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O$	$K_t = 4.78 \exp(7290 /T)$ M^{-1}	$K_c = 6.6\ 10^8 \exp(-1510 / T)$ $M^{-1}S^{-1}$	$K_o = \frac{Kc}{\left(1+\frac{Ka1}{[H+]}\right)\left(1+\frac{[H+]}{Ka2}\right)}$	$0,130\ 10^5$ $M^{-1}\ S^{-1}$	Réaction de formation spontanée
$NH_2Cl + H_2O \rightarrow HOCl + NH_3$	$K_t = 0.209 \exp(-7290 / T)$ M	$K_c = 1.38\ 10^8 \exp(-8800 / T)$ S^{-1}	$K_o = K_c$	$0,765\ 10^{-5}$ S^{-1}	Réaction d'hydrolyse défavorisée.
$NH_2Cl + OH^- \rightleftharpoons NH_2OH + Cl^-$					Réaction possible pH > 8
$NH_4^+ + HOCl + OH^- \rightarrow NH_2Cl + 2H_2O$					Réaction favorisée en milieu très alcalin.
$2\ NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + NH_3$	$2,3\ 10^{-3}\ M^{-1}$	$K_c = 80 \exp(-2160 / T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$	$K_o = K_c$	$5,60\ 10^{-2}$ $M^{-1}\ S^{-1}$	Réaction favorisée à pH < 5 ,5
$NHCl_2 + NH_3 \rightarrow 2NH_2Cl$			$24\ M^{-1}\ S^{-1}$		Réaction possible en milieu acide
$2\ NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + 3Cl^- + 3\ H^+ + H_2O$					Réaction possible en présence d'un excès de l'acide hypochloreux
$3\ NH_2Cl \rightarrow N_2 + NH_3 + 3Cl^- +$					Réaction favorisée en présence de la

$3H^+$					matière organique
$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$	$K_t = 4{,}54\ 10^8\ M^{-1}$	$K_c = 3{,}0\ 10^5 \exp(-2010 / T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$	$K_o = \frac{Kc}{1+\frac{Ka1}{[H+]}}$	$2{,}61\ 10^2$ $M^{-1}\ S^{-1}$	Réaction de formation spontanée
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NH_2Cl + HOCl$	$K_t = 2{,}2\ 10^{-9}$ M	$K_c = 7{,}6\ 10^{-7}\ S^{-1}$	$K_o = K_c$	$7{,}6\ 10^{-7}\ S^{-1}$	Réaction d'hydrolyse négligée
$2\ NHCl_2 + 4\ OH^- \rightleftharpoons N_2 + 3Cl^- + OCl^- + 3\ H_2O$					Réaction favorisée en milieu basique
$2\ NHCl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + N_2 + 3H^+ + 3Cl^-$					Réaction a lieu en milieu pauvre en ammoniaque
$2\ NHCl_2 + NH_3 \rightarrow NH_2Cl\ N_2 + 2H^+ + 3Cl^-$					Réaction possible en milieu riche en ammoniaque
$NH_2Cl + NHCl_2 \rightarrow N_2 + 3H^+ + 3\ Cl^-$					Réaction d'équilibre mono-dichloramine
$2\ NH_2Cl + HOCl \rightleftharpoons N_2 + 3HCl + H_2O$					Réaction favorisée en milieu acide
$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O$	$K_t = 0{,}39\ 10^2 \exp(2110 / T)$ M^{-1}	$K_c = 2{,}0\ 10^5 \exp(-3420/T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$	$K_o = \frac{Kc}{1+\frac{Ka1}{[H+]}}$	$0{,}157\ 10^2$ $M^{-1}\ S^{-1}$	Réaction de formation favorisée
$NCl_3 + H_2O \rightarrow NHCl_2 + HOCl$	$K_t = 2{,}56\ 10^{-2} \exp(-2110 / T) M^{-1}$	$Kc = 5{,}1\ 10^3 \exp(-5530 /T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$	$K_o = K_c\ [H^+]$	$4{,}5\ 10^{-12}$ S^{-1}	Réaction d'hydrolyse négligée
$2\ NCl_3 + 3\ NH_3 + 3\ OH^- \rightleftharpoons 3\ NH_2Cl + N_2 + 3Cl^- + H_2O$		$K_c = 4{,}46\ 10^3\ M^{-2}\ S^{-1}$			Réaction a lieu en milieu basique en présence d'ammoniaque
$NCl_3 + NHCl_2 + 3OH^- \leftrightarrow N_2 + 3HOCl + 3Cl^- + H_2O$		$K_c = 4\ 10^7\ M^{-2}\ S^{-1}$			Réaction favorisée en milieu basique
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NOH + H^+ + Cl^-$		$K_c = 2{,}11\ 10^{10} \exp(-3623{,}55 /T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$	$K_o = K_c\ [OH^-]$	$1{,}1\ 10^{-2}$ $M^{-1}S^{-1}$	Réaction cinétiquement déterminante
$NH_2Cl + NOH \rightarrow N_2 + H_2O + H^+ + Cl^-$		$K_c = 5{,}53\ 10^7 \exp(-3020 / T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$		$8{,}33\ 10^3$ $M^{-1}S^{-1}$	Réaction spontanée
$NHCl_2 + NOH \rightarrow N_2 + HOCl + H^+ + Cl^-$		$K_c = 6{,}02\ 10^8 \exp(-3020 /T)$		$2{,}78\ 10^4$ $M^{-1}S^{-1}$	Réaction spontanée

	$M^{-1}S^{-1}$			
$2\ HOCl + NOH \rightarrow NO_3^- + 3H^+ + 2\ Cl^-$	$K_c = 7{,}18\ 10^7 \exp(-3019.6 / T)$ $M^{-1}\ S^{-1}$	$K_o = \frac{Kc}{1+\frac{Ka1}{[H+]}}$	$2{,}13\ 10^3$ $M^{-1}S^{-1}$	Réaction spontanée
$HOCl + RNH_2 \rightleftharpoons RNHCl + H_2O$ **Et / Ou** **$NH_2Cl + RNH_2 \rightleftharpoons RNHCl + NH_3$**			$> 10^4$ $M^{-1}S^{-1}$	Réactions peu importes dans les conditions de traitement des eaux potables.

† Si l'expression de la constante thermodynamique n'est pas disponible on se réfère à sa valeur à 25°C.
‡ De même, si l'expression de la constante cinétique n'est pas disponible on se réfère à sa valeur à 25°C.

3-8 Conclusion

À la lumière des investigations faites dans ce chapitre, nous pouvons établir une synthèse sur les différentes réactions ayant lieu dans le processus de chloration des eaux potables.

1- On arrive à cerner toutes ces réactions par le contrôle du pH. À cet effet, le schéma suivant détermine les zones d'efficacité de la désinfection en fonction du pH ainsi que les zones de la diminution des risques de la corrosion.

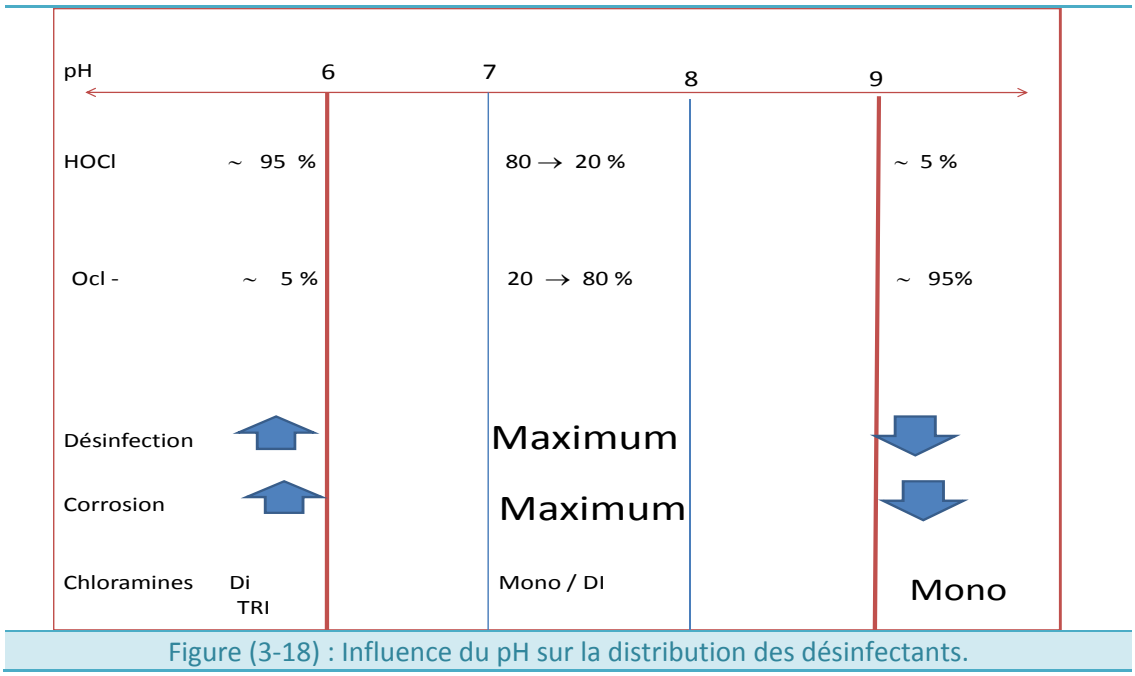


Figure (3-18) : Influence du pH sur la distribution des désinfectants.

2 - Les concentrations initiales de chlore et de l'ammoniaque sont eux qui déterminent le cours des réactions des chloramines ; c'est-à-dire :

- ✓ Déstabilisation de la monochloramine dans un milieu contenant un excès de chlore libre ou d'ammoniaque.
- ✓ Les produits de la dichloramine dépendent des proportions de chlore dans le milieu.
- ✓ La trichloramine est stable en présence de chlore libre.

3 - Le rapport molaire initial chlore- ammoniaque aide à préciser la quantité et le type de la chloramine présent au Breakpoint. En fait, on peut envisager les cas suivants :

- ✓ Rapport molaire Cl_0/N_0 inferieur à 1.5 prédominance de la monochloramine.
- ✓ Rapport molaire initial supérieur à 2 la substitution aura lieu jusqu'à la trichloramine.

En résume, l'effet du rapport molaire Cl_0/N_0 est présenté par le schéma suivant :

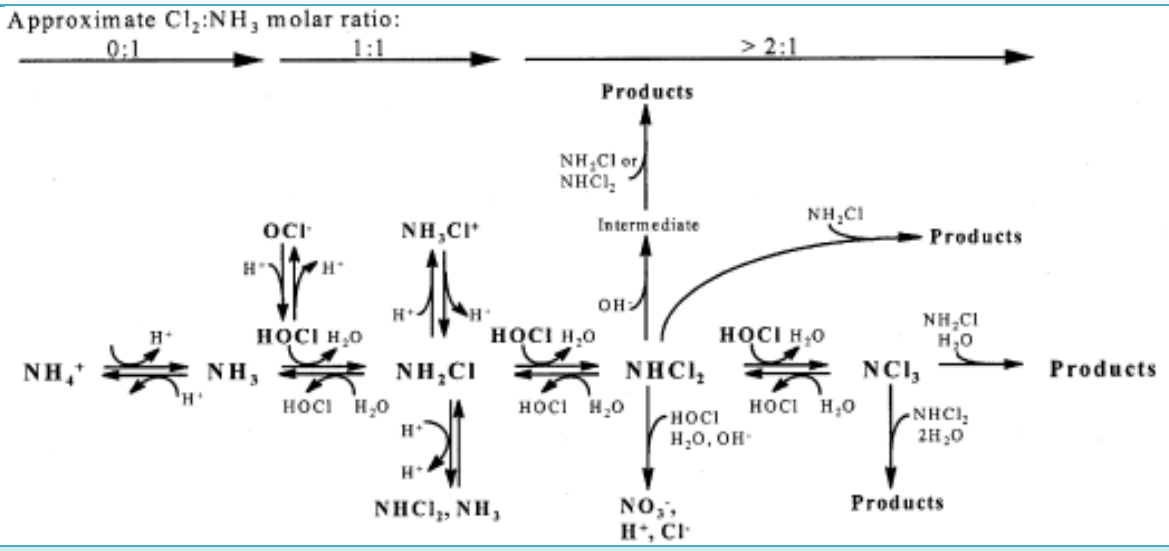


Figure (3-19) : Schéma résumant les réactions chlore-ammoniaque en fonction du rapport molaire. Produits = (N_2, H_2O, Cl^-, H^+, HOCl).

Source : [49].

4- Par conséquent, le rapport molaire initial Cl0 : N0 est un facteur déterminant dans le choix de l'agent désinfectant (chlore ou chloramine). En effet, la chloration nécessite un rapport molaire initial $Cl_0/N_0 > 1.5$, tandis que la chloramination implique un rapport molaire initial $Cl_0/N_0 \leq 1$.

5-La présence de la matière organique diminue l'efficacité de processus de chloration ; en d'autres termes, elle altère le rendement de la désinfection. C'est pour cette raison qu'il est souhaitable de procéder à une pré-oxydation de l'eau afin de réduire la concentration de la matière organique.

6-Deux types d'eaux ne présentent pas de Breakpoint :

- ✓ Une eau dépourvue de substances oxydables.
- ✓ Une eau qui n'a pas subi un prétraitement (eau souillée) et la valeur de son pH est hors de l'intervalle 6.5-9 (une eau qui n'est pas destinée à la consommation).

Chapitre 4

Modélisation des réactions de chloration au BREAKPOINT dans une conduite de distribution

Ce chapitre s'articule autour de quatre parties essentielles conçues pour une modélisation pratique. En fait, la première partie illustre d'une manière détaillée la démarche adoptée pour l'établissement de l'équation de transport de l'espèce. En réalité, cette dernière est issue d'une étude hydrodynamique. Par ailleurs, la seconde partie constitue la formulation du système d'équations formées à la base des informations collectées dans le chapitre précédent. En effet, le choix de l'ensemble des réactions ayant lieu au Breakpoint repose sur les conditions de potabilité des eaux. Ensuite, la troisième partie est consacrée à l'étude du profil de la concentration de l'espèce chlorée soumise aux phénomènes convectif et diffusif simultanément ainsi qu'à la consommation chimique et microbiologique dans le volume d'eau. En termes plus clairs, l'espèce est entrainée le long de la conduite par la combinaison des effets susdit, sans ignorer l'influence des facteurs imputables à la modification du profil de concentration du désinfectant tel que : le pH, la température, le rapport molaire initial Cl_0/N_0, la vitesse d'écoulement etc. Enfin, on termine par la présentation des résultats obtenus et leurs discussions.

4-1 Introduction

La détermination précise de la concentration en chlore libre et en chloramines est l'une des difficultés rencontrées lors de la désinfection par chloration au Breakpoint. Autrement dit, le suivi rigoureux de la concentration du désinfectant et sa connaissance tout le long de la conduite. Dans le cas d'un manque, on réinjecte du chlore et dans le cas d'un surdosage on a recours à une déchloration. Cet objectif peut vraiment être atteint avec succès en ayant recours avec finesse aux résultats du chapitre précédent, l'étude hydrodynamique du système et une maitrise de l'outil numérique[*], ces trois pylônes conduisent à envisager un profil exact de la concentration du désinfectant en fonction de la distance.

4-2 Approximations

1. La modélisation a été effectuée loin de l'entrée, après un mélange complet de chlore avec l'ammoniaque.
2. On peut considérer que la température est constante dans toute la conduite (système isotherme).
3. On tient compte que des réactifs moléculaires responsables de la formation des chloramines [63].
4. La réactivité des nitrates et des nitrites est négligeable par rapport à l'azote car ces deux composés sont des produits finaux secondaires.

[*] Comprend également la maitrise d'un langage de programmation.

5. Les ions chlorures ne sont pas pris en compte dans les expressions cinétiques chimiques.
6. Une conduite neuve en PVC.
7. On utilise un réacteur en écoulement piston (PFR) permanant.

4-3 Etude hydrodynamique

On s'intéresse à la cinématique de composé chloré contenu dans l'eau potable en écoulement dans une conduite cylindrique de dimensions définies (fig (4-1)). De même pour les constantes hydrodynamiques de l'eau sont données dans les tables bibliographiques.

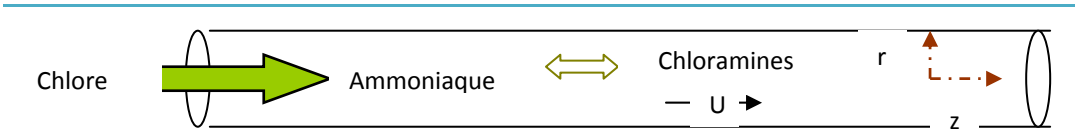


Figure (4-1) : schéma simplifié de système.

4-3-1 Description du système

Le chlore est injecté dans une conduite cylindrique contenant de l'eau potable. Cette dernière inclut évidemment de l'ammoniaque. La visée est donc de tenter à suivre les concentrations de chlore libre et combiné le long de la conduite à n'importe quel point repéré par les coordonnées z et r indépendantes du temps [8]. Pour y arriver, nous devrons en fait établir l'équation de transport de l'espèce chlorée.

4-3-2 Principe de continuité dans un tube de courant

L'un des principes connus dans la mécanique des fluides est la loi fondamentale de la continuité, qui en résulte du principe de conservation de la matière. Pour l'écoulement permanant, la masse du fluide traversant toutes les sections droites dans un tube de courant par unité de temps est la même [33]. On écrit :

$\rho_1 A_1 V_1 = \rho_2 A_2 V_2$ = Cte (Conservation du débit massique) (4-1)

Avec, ρ : Masse volumique en Kg /m^3.

A : Aire de la section en m^2.

V : Vitesse moyenne en m/s.

Etant donné que l'eau est un fluide incompressible, l'égalité suivante est tolérable :

$$\rho_1 = \rho_2 \quad (4\text{-}2)$$

On obtient donc :

$$Q = A_1 V_1 = A_2 V_2 \quad (4\text{-}3)$$

Où, Q : est le débit volumique en m^3/s.

Par conséquent, l'équation de continuité de l'écoulement permanent incompressible est :

$$A_1 V_1 = A_2 V_2 = \text{Cte} \quad (4\text{-}4)$$

4-3-3 Système en coordonnées cylindrique (r, θ, z)

Afin de décrire le système en coordonnées cylindrique, on a recours à un point quelconque dans l'espace par exemple le point A indiqué sur la figure (4-2) qui sera déterminé par ses coordonnées z,θ, r définies comme suit :

- La côte z : prise par rapport à un plan de référence perpendiculaire à l'axe de rotation Oz.
- θ et r : coordonnées polaires dans le plan de côte z.

Composantes de vitesses

Les composantes de vitesses $\vec{V}$ du point A seront alors :

$\vec{v}_z$ = dz / dt suivant l'axe Oz.

$\vec{v}_r$ = dr / dt suivant le rayon vecteur du point A.

$\vec{v}_u$ = r dθ / dt suivant la perpendiculaire au plan méridien de A (suivant la tangente au parallèle de A).

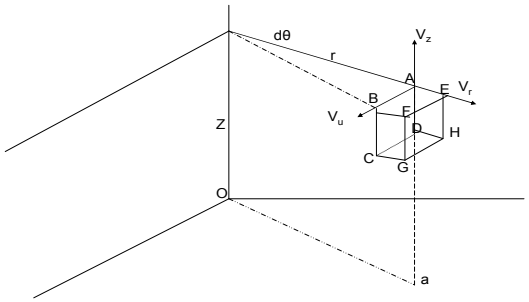


Figure (4-2) : Coordonnées cylindriques.

4-3-4 Equation de continuité

On considère la masse du volume élémentaire ABCDEFGH de dimension :

dr suivant la direction de V_r.

rdθ suivant la direction V_u.

dz suivant la direction V_z.

On applique l'équation de continuité. En effet, la masse d'eau qui entre par la face ABCD normal au rayon r, une masse de fluide égale à :

$$V_r\, r\, d\theta\, dz \qquad (4\text{-}5)$$

Il sort par la face opposée EFGH une masse de fluide égale à celle qui est entrée, augmentée de sa différentielle partielle par rapport à r. Or seuls V_r et r peuvent varier par rapport à r. La masse qui sort est donc :

$$[V_r\, r + \frac{\partial}{\partial r}(V_r\, r)dr]\, d\theta\, dz \qquad (4\text{-}6)$$

La différence entre (4-5) et (4-6) soit :

$$-\frac{\partial}{\partial r}(V_r\, r)\, dr\, d\theta\, dz \qquad (4\text{-}7)$$

L'équation (4-7) représente le gain en masse du volume élémentaire correspondant au mouvement du fluide à travers les deux faces envisagées.

On procède la même démarche pour les faces restantes. La somme des trois bilans pour chaque deux faces opposées donne l'équation simplifiée ainsi :

$$\frac{\partial}{\partial r}(r v_r) + \frac{\partial Vu}{\partial \theta} + r\frac{\partial Vz}{\partial z} = 0 \qquad (4\text{-}8)$$

Somme toute, l'équation (4-8) constitue l'expression de continuité d'un fluide incompressible en mouvement permanent.

Enfin si, en outre, le mouvement est non *giratoire* (asymétrique), c'est-à-dire indépendant de θ, le deuxième terme est nul et l'équation de continuité s'écrira :

$$\frac{\partial}{\partial r}(r v_r) + r\frac{\partial Vz}{\partial z} = 0 \qquad (4\text{-}9)$$

D'où :

$$\frac{\partial Vr}{\partial r} + \frac{\partial Vz}{\partial z} + \frac{Vr}{r} = 0 \qquad (4\text{-}10)$$

En premier lieu, par définition, un flux est un débit par unité de surface, ce qui revient à dire que le flux est une vitesse. En second lieu, on a déjà signalé qu'on a un phénomène diffusif sur la partie radiale et un phénomène convectif sur la partie axiale [8,54 et 63]. C'est pourquoi, on remplace le flux diffusif sur celle de la radiale et l'autre du flux convectif sur celle de l'axiale comme suit :

- L'expression du flux diffusif s'écrit selon la première loi de FICK [5] ainsi :

$$J_{Di} = -D_i \frac{dCi}{dr} \qquad (4\text{-}11)$$

Avec :

J_{Di} : Flux diffusif de l'espèce i qui est exprimé en mol s^{-1} Cm^{-2}.

D_i : Coefficient de diffusion de l'espèce i, en Cm^2 s^{-1}

C : concentration de l'espèce i exprimée en mol/Cm^3.

- De même, le flux convectif est exprimé ainsi [5] :

$$J_{Ci} = U_i C_i \qquad (4\text{-}12)$$

Où :

J_{Ci} : Flux convectif en mol s^{-1} Cm^{-2}.

U_i : Vitesse moyenne de l'écoulement de l'espèce i en Cm/s.

En dernier lieu, on peut aboutir à une équation exprimée en termes de flux par le remplacement des vitesses radiale et axiale par les relations des flux (4-11) et (4-12) correspondantes. On obtient :

$$\frac{\partial}{\partial r} J_{Di} + \frac{\partial}{\partial Z} J_{Ci} + \frac{J_{Di}}{r} = 0 \qquad (4\text{-}13)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(- D\frac{\partial C_i}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial Z}\left(U_i C_i\right) - \frac{D}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \qquad (4\text{-}14)$$

$$- D\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} - \frac{D}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r} + U_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \qquad (4\text{-}15)$$

On arrange l'équation (4-15) de telle sorte qu'on obtient le terme diffusif à gauche et le terme convectif à droite. Donc :

$$U_i \frac{\partial C_i}{dz} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r} \qquad (4\text{-}16)$$

On introduit le paramètre lié à la nature du régime d'écoulement noté « f(r) » [8 et 75], on écrit alors l'équation de transport purement physique :

$$U_i f(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r} \qquad (4\text{-}17)$$

4-3-5 Bilan complet de masse

Le développement précèdent s'applique pour un écoulement sans réaction chimique ; il manque donc, dans notre cas un terme qui désigne les transformations chimiques de chaque espèce à savoir les réactions chimiques et microbiologiques. Si on en tient compte, le bilan massique devient :

$$U_i f(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r}\frac{\partial C_i}{\partial r} + R_i \qquad (4\text{-}18)$$

Par souci d'ambiguïté, cette équation peut être réécrite sans développer la dérivée telle que l'équation rapportée dans les publications de nombreux scientifiques qui ont travaillé sur ce sujet [54, 63 et 75] et qui est démontrée par BISWAS et al (1993) [8] Ainsi :

$$U_i f(r) \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{D_i}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C_i}{\partial r}\right) + R_i \qquad (4\text{-}19)$$

4-3-6 Régime d'écoulement

On peut se servir pour déterminer la nature de l'écoulement du nombre de Reynolds (Re). Ce nombre sans dimension, représente le rapport des forces d'inertie aux forces de frottement visqueux [14,18, 33 et 98], son expression est ainsi :

$$R_e = {}^{UD}/_{\nu} \qquad (4\text{-}20)$$

Avec, U : vitesse moyenne en m/s.

D : diamètre de la conduite en m.

ν : viscosité cinématique en m^2/s.

Certes, le point de passage d'un régime à l'autre est assez imprécis et d'après la valeur du nombre de R_e on peut distinguer les cas suivants :

a. Si R_e est inferieur à 2100, le régime est tranquille ou laminaire.
b. Si R_e est compris entre 2100 - 4000, le régime est transitoire.
c. Si R_e est supérieur à 4000, le régime est turbulent.

En outre, La condition requise pour le régime laminaire peut s'écrire :

$$U < 2.000\ \nu / D \qquad (4\text{-}21)$$

C'est la « *vitesse critique inferieure* » [14].

Il est par ailleurs, facile de calculer la vitesse moyenne à partir du débit d'entré Q qui est égal dans notre condition à 120 cm^3s^{-1} et la viscosité cinématique de l'eau à 15 °C vaut à 1.139 10^{-6} m^2s^{-1}. Il s'ensuit que les dimensions de la conduite sont 1.9 cm pour le diamètre et 13200 cm pour la longueur. On sait que :

$$U = Q / A \qquad (4\text{-}22)$$

Où, A : est l'aire de la section de la conduite.

L'application numérique de la formule (4-22) fournit une valeur de U égale à 42.3cm/s. Alors, il en résulte que la vitesse moyenne calculée est supérieure à la vitesse critique inferieure (11,98 cm/s). Par conséquent, nous sommes en présence d'un régime turbulent.

À la rigueur, on peut également calculer le nombre de Reynolds à partir des données susmentionnées, on retrouve la valeur 7049 qui dépasse la valeur limite 4000. En effet, on a des distributions de vitesses plus uniformes. En outre, les fluctuations traversant les vitesses tendent à égaliser les vitesses beaucoup plus rapidement et le profil prend une forme plus aplatie [14] telle que le représente la figure (4-3).

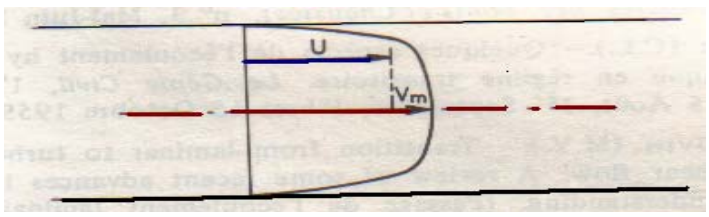


Figure (4-3) : Régime turbulent (V_m /U ≅ 1.2).

On a déjà défini le terme f(r) comme un paramètre lié à la nature de l'écoulement. En fait, ce paramètre peut être déterminé à partir de la connaissance de la valeur du nombre de

Reynolds [75], le tableau (4-1) met en évidence la corrélation de f(r) avec Re. Etant donné, que Re est supérieur à 3000 ; la valeur de f(r) est égale à l'unité et l'équation (4-18) se simplifie ainsi :

$$U_i \frac{\partial C_i}{dz} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \qquad (4\text{-}23)$$

Tableau (4-1) : Expression de f(r) en fonction du nombre de Reynolds.

Nombre de Reynolds	f(r)
$R_e < 2300$	$2\,[1 - (r/R)^2]$
$2300 < R_e < 3000$	$f^{1.2}\,(2.15 \log (y/R) + 1.43) + 1$
$R_e > 3000$	1

Source : [75].

Par ailleurs, en régime turbulent n'importe quelle particule subit une série de mouvements aléatoires. Ce processus est souvent référé au phénomène de diffusion tourbillon*, le plus important ici est que la valeur de la diffusivité Eddy (représentant la diffusivité turbulente) est nettement plus supérieure à la diffusivité moléculaire, [98]. Donc, la diffusivité Eddy l'emporte, [18 et 54].Le tableau (4-2) résume les relations entre ces coefficients. En résumé, le coefficient de diffusion est la somme du coefficient de diffusion moléculaire et du coefficient de diffusion Eddy ; Alors on a :

$$D_i = D_M + D_{Eddy} \qquad (4\text{-}24)$$

De plus, le coefficient de diffusivité d'après [8 et 63] est ainsi :

$$D_{eddy} = 1.233.\ 10^{-2}\ .U.R \qquad (4\text{-}25)$$

Avec, U : Vitesse moyenne d'écoulement en cm/s.

R : Rayon de la conduite en cm.

Donc, à 25°C, $D_{Eddy} = 0.495\ Cm^2s^{-1}$.

D'une manière générale, les coefficients de diffusion moléculaire du chlore et les chloramines sont approximativement proches de la valeur $1{,}44\ 10^{-5}\ Cm^2S^{-1}$ [87 et 88] qui sont réellement négligeables par rapport à $0.495\ Cm^2s^{-1}$ ce qui légitime notre approximation.

Tableau (4-2)

	Uniquement processus moléculaire	Transfert moléculaire et Eddy ensemble	Prédominance de transfert Eddy
Transfert de masse	$N_A = -D\ dC_A/dy$	$N_A = -(D + D_{Eddy})\ dC_A/dy$	$N_A = -D_{Eddy}\ dC_A/dy$

Avec : N_A : Transfert de masse ; D : diffusivité moléculaire ;

Et, on réécrit l'équation (4-23) sans transformations chimiques ainsi :

* En anglais : Eddy diffusion

$$U_i \frac{\partial C_i}{dz} = D_{Eddy} \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (4\text{-}26)$$

Et, avec réactions chimiques :

$$U_i \frac{\partial C_i}{dz} = D_{Eddy} \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + R_i \quad (4\text{-}27)$$

4-3-7 Réacteur en écoulement piston[*]

Dans le cas de cette étude, il est plus convenable de travailler dans des conditions d'écoulement piston. En fait, la masse d'eau est transportée par fraction ou par tranche et indépendante n'échange pas de matière, dans ces conditions la diffusion axiale est négligeable [95]. Par ailleurs, l'écoulement piston s'applique souvent à des réacteurs tubulaires où l'écoulement est très turbulent [89, 95]. Néanmoins, l'utilisation de ce modèle d'écoulement à un seul paramètre est possible à condition de raisonner sur des grandeurs moyennes tel est le cas pour la vitesse moyenne d'écoulement (vitesse moyenne U_{av} pour toutes les espèces envisagées au Breakpoint).

4-4 Système de réactions au Breakpoint

4-1 Réactions au Breakpoint

Le balayage effectuait pour tout le domaine de pH donnant une opportunité pour de nombreuses réactions d'êtres prédominantes et formant des produits stables. De plus, les concentrations initiales du chlore libre, d'ammoniaque et leur rapport ont un poids prépondérant sur la stabilité des entités produites au détriment des autres. Afin d'encercler les réactions concernées, il est impératif d'ajuster le pH et la température en rapport avec la potabilité de l'eau, en quelques mots, dans une gamme de pH 7.0 -8.5 et une température comprise entre 15°C-25°C. De surcroît, la chloration nécessite un rapport molaire voisin à 2:1. D'où, les réactions cernées sont schématisées sur la figure (4-4).

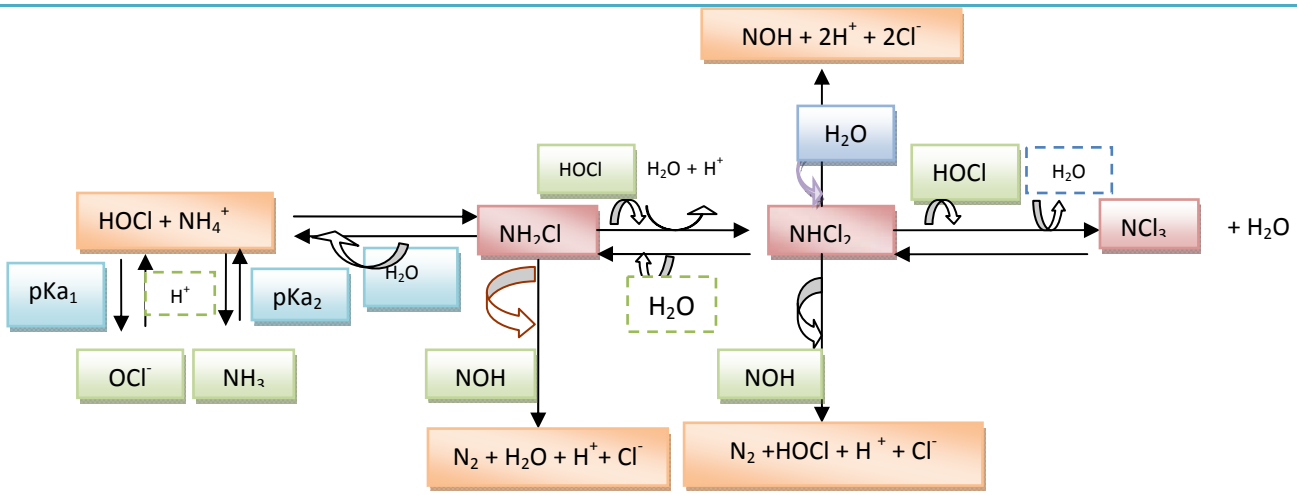


Figure (4-4) : Résumé des réactions au Breakpoint.

[*] En anglais : plug flow reactor

4-4-2 Classes des réactions du chlore avec l'ammoniaque

En fait, il est décisif qu'à pH dans la gamme de 6.5-8 la prédominance est aux ions ammonium et à l'acide hypochloreux ce qui renforce l'efficacité germicide de chlore tout en diminuant sa dose. Il est évident que les produits finaux (Cl^-, H^+, N_2) ont lieux au détriment des autres (NO_3^-, NO_2^-). Le rapport molaire initial Cl0/N0 dans la gamme de valeurs 1.5 : 1 – 2 : 1 facilite la substitution de la monochloramine en dichloramine et cette dernière en trichloramine. Par ailleurs, ce rapport favorise la réaction de substitution nucléophile de la dichloramine en donnant l'azote ammoniacal qui à pour affaire de détruire la mono et la dichloramine précédemment formées. Dans ce contexte, VALENTINE (1988) et al [93] ont classé les réactions de chlore avec l'ammoniaque dans l'eau ainsi :

1. Equilibres de protonation-déprotonation.
2. Equilibres de formation- hydrolyse.
3. Réaction de substitution nucléophile.
4. Réactions d'oxydo-réduction.

Tableau (4-3) : Classification des réactions du chlore avec l'ammoniaque.

Réaction	Nature
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$	protonation-déprotonation
$HOCl \rightleftharpoons OCl^- + H^+$	
$HOCl + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O + H^+$	Formation- hydrolyse ou Formation -décomposition
$HOCl + NH_2Cl \rightleftharpoons NHCl_2 + H_2O$	
$HOCl + NHCl_2 \rightleftharpoons NCl_3 + H2O$	
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NOH + 2Cl^- + 2H^+$	Substitution nucléophile
$NOH + NH_2Cl \rightarrow N_2 + H_2O + Cl^- + H^+$	Oxydo-réduction
$NOH + NHCl_2 \rightarrow N_2 + HOCl + Cl^- + H^+$	

4-4-3 Expressions des vitesses chimiques

Maintenant, en toute rigueur, on arrive à mettre en lumière nos réactions chimiques, et qui sont récapitulées dans le tableau (4-4).

Tableau (4-4) : séries de neuf réactions chimiques figurant dans la chloration au Breakpoint.

$HOCl + NH_4^+ \rightarrow NH_2Cl + H_2O + H^+$	k_{o1}	(1)
$NH_2Cl + H_2O \rightarrow HOCl + NH_3$	k_{o2}	(2)
$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 + H_2O$	k_{o3}	(3)
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NH_2Cl + HOCl$	k_{o4}	(4)
$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 + H_2O$	k_{o5}	(5)
$NCl_3 + H_2O \rightarrow NHCl_2 + HOCl$	k_{o6}	(6)
$NHCl_2 + H_2O \rightarrow NOH + 2H^+ + 2Cl^-$	k_{o7}	(7)
$NOH + NH_2Cl \rightarrow N_2 + H_2O + H^+ + Cl^-$	k_{o8}	(8)
$NOH + NHCl_2 \rightarrow N_2 + HOCl + H^+ + Cl^-$	k_{o9}	(9)

On utilise les notations ci-dessous afin de faciliter l'écriture des équations :

$$C1 = [HOCl] + [OCl^-] \; ; \; C2 = [NH_3] + [NH_4^+] \; ; \; C3 = [NH_2Cl]$$

C4 = [$NHCl_2$] ; C5 = [NCl_3] ; C6 = [NOH].

R_m : Expression de vitesse de composé chloré ou azoté noté m.

- L'acide hypochloreux C1 :

$$R1 = -k_{o1}\,C1\,C2 - k_{o3}\,C3\,C1 - k_{o5}\,C4\,C1 + k_{o2}\,C3 + k_{o4}\,C4 + k_{o6}\,C5 + k_{o9}\,C6\,C4 - k'_1 C1 \quad (4\text{-}28)$$

- L'ammoniaque C2 :

$$R2 = -k_{o1}\,C1\,C2 + k_{o2}\,C3 - k'_2 C2 \quad (4\text{-}29)$$

- La monochloramine C3 :

$$R3 = -k_{o2}\,C3 - k_{o3}\,C3\,C1 - k_{o8}\,C_6\,C3 + k_{o1}\,C1C2 + k_{o4}\,C4 - k'_3 C3 \quad (4\text{-}30)$$

- La dichloramine C4 :

$$R4 = -k_{o4}\,C4 - k_{o5}\,C4\,C1 - k_{o7}\,C4 - k_{o9}\,C6\,C4 + k_{o3}\,C3\,C1 + k_{o6}\,C5 - k'_4 C4 \quad (4\text{-}31)$$

- La trichloramine C5 :

$$R5 = -k_{o6}\,C5 + k_{o5}\,C4\,C1 - k'_5 C5 \quad (4\text{-}32)$$

- L'azote ammoniacal C6 :

$$R6 = -k_{o8}\,C3\,C6 - k_{o9}\,C4\,C6 + k_{o7}\,C4 - k'_6 C6 \quad (4\text{-}33)$$

Où, K'_m (m = 1, 2, 3, 4, 5, 6) représente la constante de vitesse de la réaction de composé chloré avec la matière organique et les microorganismes.

Etant donné que les produits finaux (Cl^-, N_2, H^+, NO_3^-, NO_2^-, etc.) ne réagissent pas avec le chlore et les chloramines, cela permet de ne pas envisager leurs équations cinétiques et ultérieurement leurs équations de transport.

Les expressions d'ARRHENIUS de chaque constante de réaction à 25°C sont résumées dans le tableau (4-5) ci-dessous.

Tableau (4-5) : Résumé des constantes de vitesse.

Constante de vitesse	Expression d'ARRHENIUS	Valeurs à 25 °C	Unité
K_{c1}	$6.6\ 10^8 \exp(-1510 / T)^*$	$4.20\ 10^6$	$M^{-1}\,S^{-1}$
K_{c2}	$1.38\ 10^8 \exp(-8800 / T)^*$	$2.10\ 10^{-5}$	S^{-1}
K_{c3}	$3.00\ 10^5 \exp(-2010 / T)^*$	$3.5\ 10^5$	$M^{-1}\,S^{-1}$
K_{c4}		$7.60\ 10^{-7}$	S^{-1}
K_{c5}	$2.00\ 10^5 \exp(-3420 / T)^*$	2.10	$M^{-1}\,S^{-1}$
K_{c6}	$5.10\ 10^3 \exp(-5530 / T)^*$	$4.50\ 10^{-5}$	S^{-1}
K_{c7}	$2.11\ 10^{10} \exp(-3623 / T)^{***}$	$1.10\ 10^5$	$M^{-1}\,S^{-1}$
K_{c8}	$5.53\ 10^7 \exp(-3020 / T)^{***}$	$2.20\ 10^3$	$M^{-1}\,S^{-1}$
K_{c9}	$6.02\ 10^8 \exp(-3020 / T)^{***}$	$2.39\ 10^4$	$M^{-1}\,S^{-1}$

*MORRIS et ISSAC (1985) [76].
** LEAO et SELLECK (1981) [63].
***WEI et MORRIS (1972) [53].

Bien que, les constantes exprimées en fonction de la température ne suffisent pas et leur application conduit directement à une véritable erreur et par la suite la démarche est vaine ; À ce titre, on doit les remplacer par les constantes observables qui rendent compte de la température, du pH et la concentration des réactifs mises en jeu. Leurs expressions sont rassemblées dans le tableau récapitulatif (4-6).

Tableau (4-6) : Constantes observable avec leurs expressions.

Constante observable	Expression	Source
K_{o1}	$\frac{K_{c1}}{[(1+{K_{a1}}/{[H^+]})(1+{k_{a2}}/{[H^+]})]}$	WEI et MORRIS (1972), [53] et SELLECK et SAUNIER (1976), [87]
K_{o2}	k_{c2}	MORRIS et ISSAC (1985), [76]
K_{o3}	$\frac{K_{c3}}{(1+\frac{K_{a1}}{[H^+]})}$	WEI et MORRIS (1972), [53] et SELLECK et SAUNIER (1976), [87]
K_{o4}	k_{c4}	MORRIS et ISSAC (1985), [63]
K_{o5}	$\frac{K_{c5}}{(1+{K_{a1}}/{[H^+]})}$	WEI et MORRIS (1972), [53]
K_{o6}	$k_{c6}[H^+]$	WEI et MORRIS (1972), [53]
K_{o7}	$K_{c7}[OH^-]$	HAND et MERGERUM (1983), [40]
K_{o8}	k_{c8}	WEI et MORRIS (1972), [53]
K_{o9}	k_{c9}	WEI et MORRIS (1972), [53]

Remarques :
1- Puisque, les constante k'_m (1-6) sont faibles par rapport aux constantes k_o (1-9) on peut les négliger sans commettre des erreurs significatives.

2- On n'a pas pris les valeurs de k_{o5} et k_{o7} du tableau ci-dessus, mais on a utilisé les valeurs écrites dans le tableau (4-9).

4-5 Modélisation

On reprend l'équation générale de transport du désinfectant

$$U_{av}\frac{\partial Cm}{\partial z} = \frac{D}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r\frac{\partial Cm}{\partial r}\right) + R_m \qquad (4\text{-}34)$$

Le terme à gauche représente le flux convectif de l'espèce chlorée transportée le long de la conduite, le premier terme à droite désigne le flux diffusif tandis que le second terme exprime la quantité de composé chloré qui va participer aux réactions chimiques [8, 54 et 75].

4-5-1 Conditions aux limites

On suppose qu'à l'entrée de la conduite, la concentration de chlore initiale est connue et égale à C0 et la quantité de l'ammoniaque initiale contenue dans l'eau vaut N0 où supposé également qu'ils sont parfaitement mélangés. On assume également que la concentration initiale des composés organochlorés est nulle. On écrit donc :

$Z = 0 \quad C1 = C0 ; C2 = N0 ; C_m = 0$ avec $(m = 3, 4, 5,6) \quad$ à $\quad 0 \leq r \leq R$

La symétrie axiale de la conduite qui impose un gradient de concentration nul et on le spécifie par le terme 'no-flux' et à r nul l'égalité :

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \qquad (4\text{- }35)$$

On récapitule les conditions aux limites* dans le tableau suivant :

Tableau (4-7) : condition aux limites.

À r = 0 :	$\frac{\partial C_1}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial C_2}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial C_{(3-6)}}{\partial r} = 0$	lorsque z ≥ 0	(4-36)
À r = R :	$D\frac{\partial C_m}{\partial r} = - V_{dj} C_j$ avec m = 1, 2, 3, 4, 5,6	lorsque z ≥ 0	(4-37)
À z = 0 :	C1 = C0 ; C2 = N0 ; C0 (3-6) = 0	lorsque 0 ≤ r ≤R	(4-38)

On définit la constante V_{dj} comme étant la vitesse de consommation de composé chloré sur les parois de la conduite. En outre, elle est proportionnelle au degré d'adsorption sur la surface de la conduite [63]. Le recours aux travaux de LU et al (1999) [65] montre que la formation des biofilms est associée à plusieurs facteurs tels : le matériau de la conduite et les conditions hydrauliques, les scientifiques rapportent également que la consommation de chlore et ses dérivés dans les conduites en PVC ou PE est faible par rapport aux conduites en fer ou en cuivre. De plus, l'âge et le diamètre de la conduite contribuent à favoriser ou défavoriser la formation de la biomasse. En résumé, puisque la matière de la conduite choisie est en PVC, et le régime d'écoulement est turbulent ; c'est alors tolérable de poser $V_{dj} = 0$. [8 et 63]. Donc, au contact des parois de la conduite la condition deviendra comme suit :

À r = R : $D\frac{\partial C_m}{\partial r} = 0$ avec m = 1, 2, 3, 4, 5,6 lorsque z ≥ 0

4-5-2 Discrétisation de l'équation de transport

$$U_{av}\frac{\partial C_m}{dz} = D_{Eddy}\frac{\partial^2 C_m}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r}\frac{\partial C_m}{\partial r} + R_m$$

La discrétisation se fait par rapport à z dans le cas de la convection et par rapport à r dans celui de la diffusion. Par ailleurs, on procède à la discrétisation de la manière suivante :

On pose :

$U_{av} = U$, $D_{eddy} = D$ et $z = i\,.\,\Delta z$

Δz est choisi dans l'intervalle (10^{-1} -10^{-3})

$\frac{\partial Cm}{\partial z}$ par pas avancé est exprimé ainsi :

$$\frac{\partial C_m}{\partial z} = \frac{C_m(i+1) - C_m(i)}{\Delta z} \qquad (4\text{-}39)$$

r = j.Δr avec une valeur du pas Δr dans l'intervalle (10^{-2} – 10^{-3})

$$\frac{\partial C_m}{\partial r} = \frac{C_m(i,j+1) - C_m(i,j-1)}{2\Delta r} \quad \text{(pas centré)} \qquad (4\text{-}40)$$

$$\frac{D}{r} = \frac{D}{j\,\Delta r} \qquad (4\text{-}41)$$

* [54] nomme la condition à r = 0 'NO-FLUX', c'est-à-dire : à l'entré de la conduite il n'y a pas gradient de concentration par rapport à r.

$$\frac{\partial^2 C_m}{\partial r^2} = \frac{C_m(i,j-1) - 2\,C_m(i,j) + C_m(i,j+1)}{\Delta r^2} \qquad (4\text{-}42)$$

La combinaison des équations (4-39), (4-40), (4-41) et (4-42) donne l'équation discrétisée suivante :

$$\frac{U}{\Delta z}\left[C_m(i+1, j) - C_m(i,j)\right] = \frac{D}{2j\Delta r^2}\left[C_m(i,j+1) - C_m(i,j-1)\right] + \frac{D}{\Delta r^2}\left[C_m(i,j-1) - 2\,C_m(i,j) + C_m(i,j+1)\right] + R_m(i,j)$$
avec $m \in (1\text{-}6)$ (4-43)

L'équation (4-43) est applicable à n'importe quel nœud appartenant au sein de maillage excepté à la limite r= 0 où s'exprime l'indétermination 0/0 qui peut être surmontée par l'usage par exemple de la règle de l'HOPITAL [79] .En effet, l'équation (4-43) se simplifie à r = 0 ainsi :

$$\frac{U}{\Delta z}\left[C_m(i+1, j) - C_m(i,j)\right] = \frac{D}{\Delta r^2}\left[C_m(i,j-1) - 2\,C_m(i,j) + C_m(i,j+1)\right] + R_m(i,j) \qquad (4\text{-}44)$$

Hors, des extrémités du maillage, on a à résoudre un système de six équations de type (4-43) avec les conditions aux limites définies. La résolution numérique du système a été faite par la méthode de différences finies à l'aide d'un programme en langage fortran 95.

En réalité, ce qui nous intéresse c'est de connaitre précisément la concentration exacte de désinfectant le long de la conduite ; autrement dit, on veut déterminer la concentration en fonction de z ($C_m(z)$). Pour ce faire : on procède comme suit :

Pour un z(i) donné, on calcule les concentrations selon r, puis on détermine une concentration moyenne radiale par la relation (4-45), ensuite on passe au nœud suivant en faisant z (i + Δz).

$$C_{av}(z) = \frac{\int_0^R C(r,z)Urdr}{\int_0^R Urdr} \qquad (4\text{-}45)$$

Avec, C_{av} : est la concentration moyenne radiale R en mol /l.

La simplification de l'équation (4-45) donne l'expression suivante :

$$C_{av}(z) = 2/R^2 \int_0^R C(i,j)rdr \qquad (4\text{-}46)$$

La résolution numérique de l'intégrale (4-46) est effectuée par la méthode de SIMPSON [80].

4-5-3 Conditions de modélisation

À vrai dire, les conditions de modélisation* doivent obéir à certains critères fondamentaux issues de ce qui a été investigué auparavant et que l'on peut classer selon :

1. Conditions de potabilité des eaux :
- Température comprise entre 15-25°C.
- pH compris dans l'intervalle des valeurs 6.5 - 8.5
2. Condition opérationnelle du processus de chloration :
- Rapport molaire chlore- ammoniaque réalise l'inégalité suivante :

* qui sont les mêmes pour la simulation

$1.5 :1 \leq C_0 / N_0 \leq 2.96 :1$, [76].

3. Autres considérations :

- Des fois les constantes observables ne sont disponibles que dans certaines valeurs de pH et températures tableau (4-9).
- On a exprès choisi la constante de dissociation de la dichloramine la plus élevée avec le rapport molaire qui réunit la concentration initial double du chlore avec celle de l'ammoniaque à pH proche du pKa de l'acide hypochloreux.

Somme toute, les conditions que nous avons retenu, répondant aux critères sont résumées dans le tableau (4-8).

Tableau (4-8) : Conditions de modélisation.

Numéro de la figure	pH	T, °K	Ni, mg / L	N0, mol/L	C_0/ N_0	C_0, mol /L
5	7.20	288.3	0.95	$6.786\ 10^{-5}$	1.97	$1.340\ 10^{-4}$
6	7.60	288.5	1.02	$7.286\ 10^{-5}$	2.77	$2.020\ 10^{-4}$
7	8.10	288.4	0.98	$7.000\ 10^{-5}$	1.94	$1.358\ 10^{-4}$

De même, les constantes d'équilibre incertaines de la formation de la trichloramine et de la substitution nucléophile de la dichloramine respectivement sont variables en fonction du pH comme l'indique le tableau (4- 9), [63].

Tableau (4- 9) : valeurs de k_{o5} et k_{o7} en fonction du pH.

Valeur du pH	K_{o5} $M^{-1}S^{-1}$	K_{o7} $M^{-1}S^{-1}$
7.20	20	$4.0\ 10^4$
7.60	40	$5.5\ 10^4$
8.10	100	$2.0\ 10^4$

Le tableau ci- dessus nécessite deux commentaires :

- ✓ La constante cinétique K_{o5} augmente avec le pH ; c'est ce qui confirme la présence du terme de concentration de l'hydroxyde dans l'expression de la vitesse cinétique de la formation de la trichloramine,[85].
- ✓ La valeur maximale de la constante k_{o7} est atteinte lorsque le pH est proche de la valeur du pKa (7.5) de l'acide hypochloreux.

4-6 Algorithme

On peut résumer la procédure de la résolution du système d'équations de transport à l'aide de l'algorithme suivant :

- Étape 1 : On fait entrer toutes les données du problème : le nombre de nœuds selon l'axe z, le nombre de nœuds selon l'axe r, le coefficient de diffusion, la vitesse moyenne d'écoulement, le rayon de la conduite, les concentrations initiales de chlore et de l'ammoniaque respectivement, le pH, la température et les valeurs des pas selon l'axe z et selon l'axe r.

- Étape 2 : On fait entrer également les dimensions des matrices des concentrations et les dimensions des vecteurs des constantes cinétiques et observables.

- Étape 3 : Cette partie regroupe les données de dimension des variables pour le calcul de l'intégrale par la méthode de Simpson.

- Étape 4 : On entre les expressions de pK_{a1} et pK_{a2} en fonction de la température.

- Étape 5 : On écrit les différentes conversions logarithmiques : $[H^+]$ en fonction de pH, K_{a1} et K_{a2} en fonctions des pK_{a1} et pK_{a2} respectivement.

- Étape 6 : On fait entrer la valeur de CI en fonction de C0, pK_{a1} et $[H^+]$ et de même pour NI (NI = f (N0, pK_{a1}, $[H^+]$).

- Étape 7 : On fait entrer les expressions d'Arrhenius pour chaque réactions chimique, puis on fait entrer les constantes observables correspondantes.

- Étape 8 : On écrit la condition à la limite à z = 0.

- Étape 9 : On construit deux boucles, une grande boucle effectue le calcul des concentrations selon un compteur i et une petite boucle selon le compteur j. On commence par la grande boucle avec i = 0 et j = 0, on introduit les conditions initiales à la limite r = 0 ; Ensuite, on calcule les concentrations radiales à l'aide de la petite boucle ; à cet égard, on est obligée d'introduire les conditions initiales à la limite r = R ; une fois le calcul des concentrations d'indice (0,j) terminé ; on sort de la grande boucle. On procède à la seconde itération commençant par la valeur de i = 1 et on procède de la même manière précédente jusqu'à calculer toutes les concentrations en fonction des deux compteurs (i et j).

- Étape 10 : Vu que les valeurs de concentrations des désinfectants sont faibles (10^{-5} – 10^{-13} mol/l), on les divise par la valeur de N0 afin de les addimensionner.

- Étape 11 : on calcule la concentration moyenne au niveau de chaque section (radiale) par l'usage de l'équation (4-46) de telle sorte à obtenir les concentrations uniquement en fonction de i [C_m(i)].

4-7 Validation du modèle

4-7-1 Résultats et discussions

La figure (4-5) met en exergue le profil de concentration de désinfectant en fonction de la distance axiale. La concentration de la monochloramine diminue tout le long de la conduite (fig (4-5)), la dichloramine se forme jusqu'à un certain maximum pour diminuer après, en parallèle on observe une légère formation de la trichloramine conformément aux résultats expérimentaux rapportées par LU et al (1993) [63]. Au début, le chlore libre diminue puis se stabilise. En réalité, cette quantité finale de chlore libre représente la concentration de chlore nécessaire à la désinfection. La courbe résultante de la somme des courbes de chlore libre et les courbes des chloramines constituent le tracé de chlore total.

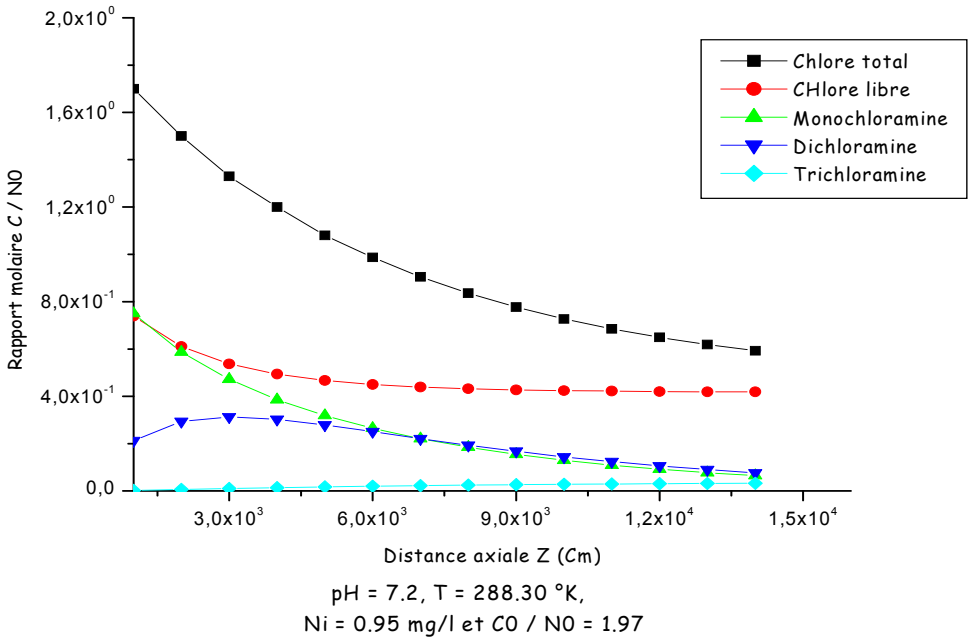


Figure (4-5)

La figure (4-6) représente les mêmes profils que la précédente. Cependant, l'augmentation du rapport molaire initial C0/N0 de 1.97 à 2.77 soit d'un facteur 1.4 donne des concentrations plus élevées en chlore total et en chlore libre. En revanche, celles des chloramines diminuent et tendent à s'annuler dés le milieu de la conduite vu à la valeur élevée de la constante k_{o7} qui a pour affaire la production de l'hydroxyde d'azote ; ce dernier va détruire la mono et la dichloramine, [87et 94] puis la persistance de la trichloramine avec le chlore libre est justifiée par la valeur doublée de k_{o5}. Enfin, ces facteurs amenuisent la concentration des chloramines et augmentent celle de chlore libre plus efficace à la désinfection.

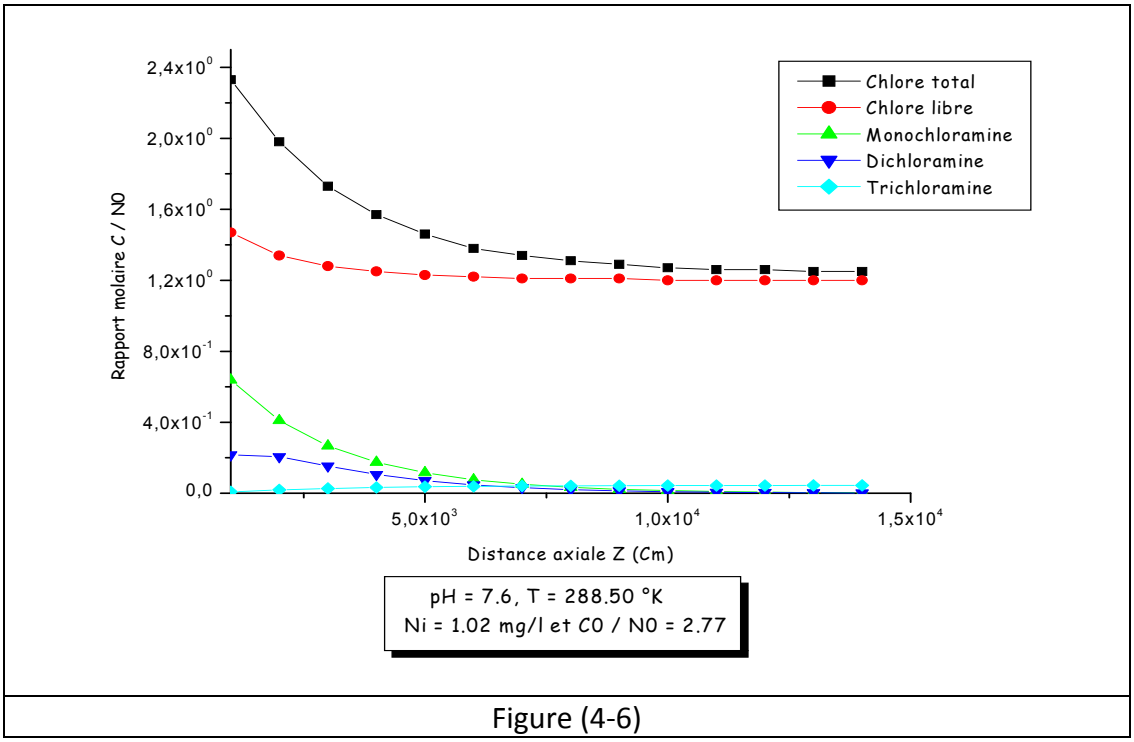


Figure (4-6)

La figure (4-7) montre une diminution de la di et trichloramine ainsi que celle de chlore libre, due à la valeur élevée de k_{o5} et à l'augmentation du pH. Cependant, la courbe représentant la monochloramine est largement décalée vert le haut ; ceci est causé notamment par l'augmentation du pH et la diminution du rapport molaire initial Cl0/N0 ce qui lui offre une certaine stabilité et minimise la formation des di et trichloramine.

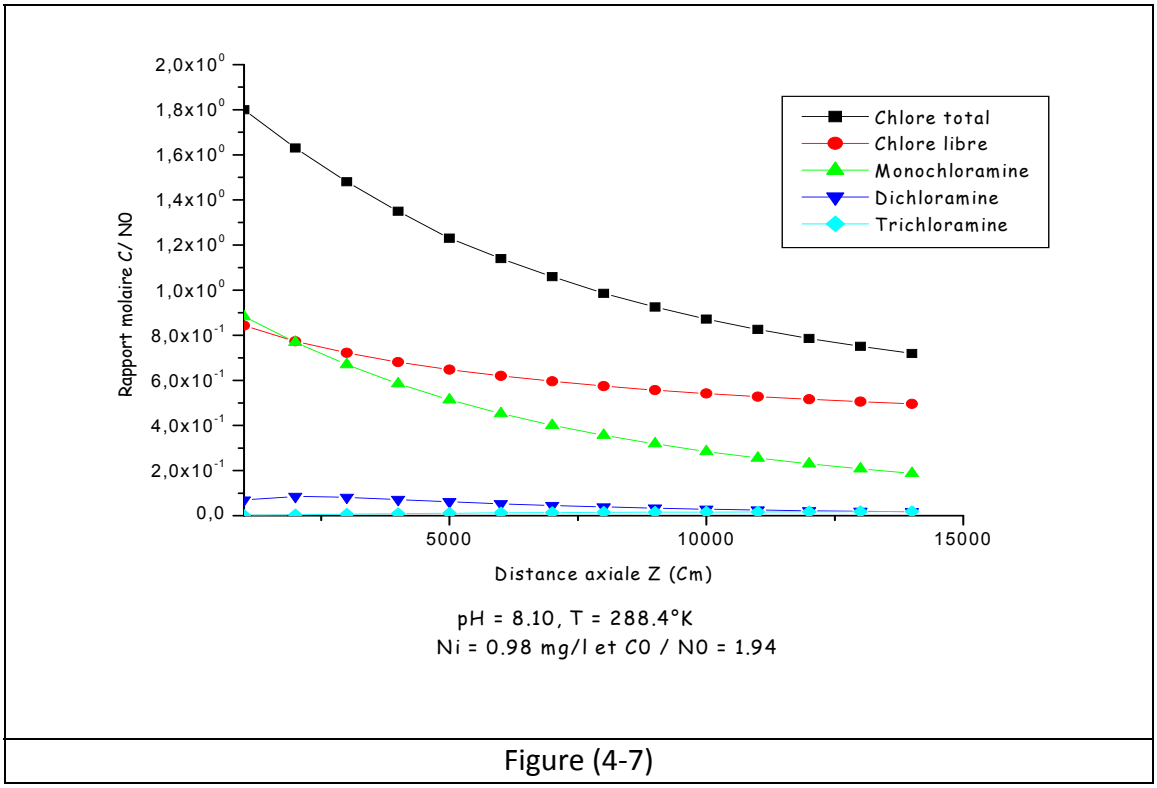


Figure (4-7)

4-7-1 Résumé

Les résultats précédents peuvent être résumés par les points suivants :

- Un pH dans la gamme 7-8 renforce la présence de chlore libre et diminue relativement la concentration de la monochloramine.

- Un excès de chlore est obtenu par un rapport molaire initial élevé. D'une part, il favorise le processus de substitution de la monochloramine jusqu'à la trichloramine d'autre part, il accroit la quantité de chlore libre destinée à la désinfection.

- Une élévation de pH entraine l'augmentation de la constante de formation de la trichloramine k_{o5}. C'est pour cette raison sa concentration n'est par tout à fait nulle en milieu basique.

- En ce qui concerne la constante de décomposition de la dichloramine, elle atteint sa valeur maximale à pH 7.6 et diminue après cette valeur.

- On n'a pas pris l'influence la température en considération dans nos interprétations car elle est maintenue presque constante.

- Un rapport molaire initial élevé pousse l'accomplissement de la chloration. C'est-à-dire, la chloration se poursuit jusqu'à son terme (où il figure au terme de la chloration que les produits finaux en parallèle avec la présence de chlore libre et de la trichloramine).

Remarque

Reste à savoir quel type de flux responsable de transport de la matière, on a intérêt d'introduire un nombre adimensionnel (similaire au nombre de Reynolds) appelé nombre de Péclet. Ce dernier sert à comparer, dans un système donné, l'importance du flux convectif à celui du flux diffusif. Alors, sa formule s'écrit [72 et 89] :

$$Pe = \frac{masse\ transportée\ par\ convection}{masse\ transportée\ par\ diffusion} \qquad (4\text{-}47)$$

$$Pe = \frac{L\,v}{D} \qquad (4\text{-}48)$$

Avec, L : Longueur caractéristique en (m).

v : vitesse d'écoulement en (m/s).

D : Coefficient de diffusion en (m^2/s).

L'application numérique de la formule (4-48) dans nos conditions donne une valeur égale à 178,8. Pour Pe ce résultat montre clairement que les effets convectifs prédominent sur les effets diffusifs. En effet, cet état est vérifiée dés que Pe est supérieur à 10 et on est très loin de cette valeur.

On en conclut donc qu'il est admissible de négliger le terme de diffusion dans l'équation de transport (4-27). Par ailleurs, on a bénéficié de cet opportun pour

comparer la validité des résultats obtenus. En fait, on a procédé à la résolution du système d'équations différentielles partielles (EDP) d'après le tableau (4-10) par la méthode de RUGE –KUTTA 4 [17]. En fin de compte, les calculs ont avéré que la négligence du terme de diffusion ne produit pas des erreurs significatives (la différence a été observée sur le troisième chiffre après la virgule).

Tableau (4-10) : Système équations différentielles partielles (EDP).

$$dC_1/dz = R1$$

$$dC_2/dz = R2$$

$$dC_3/dz = R3$$

$$dC_4/dz = R4$$

$$dC_5/dz = R5$$

$$dC_6/dz = R6$$

4-7-2 Conclusion

En conséquence, l'accroissement de la quantité de chlore libre destiné à la désinfection et la diminution de la concentration des chloramine constituent deux facteurs prépondérants de la bonne désinfection par chloration. En effet, les conditions propices sont réunies à pH égal à 7.6 et un rapport molaire 2,77.

4-8 Simulation

4-8-1 Paramètres influençant le profil de la concentration du désinfectant

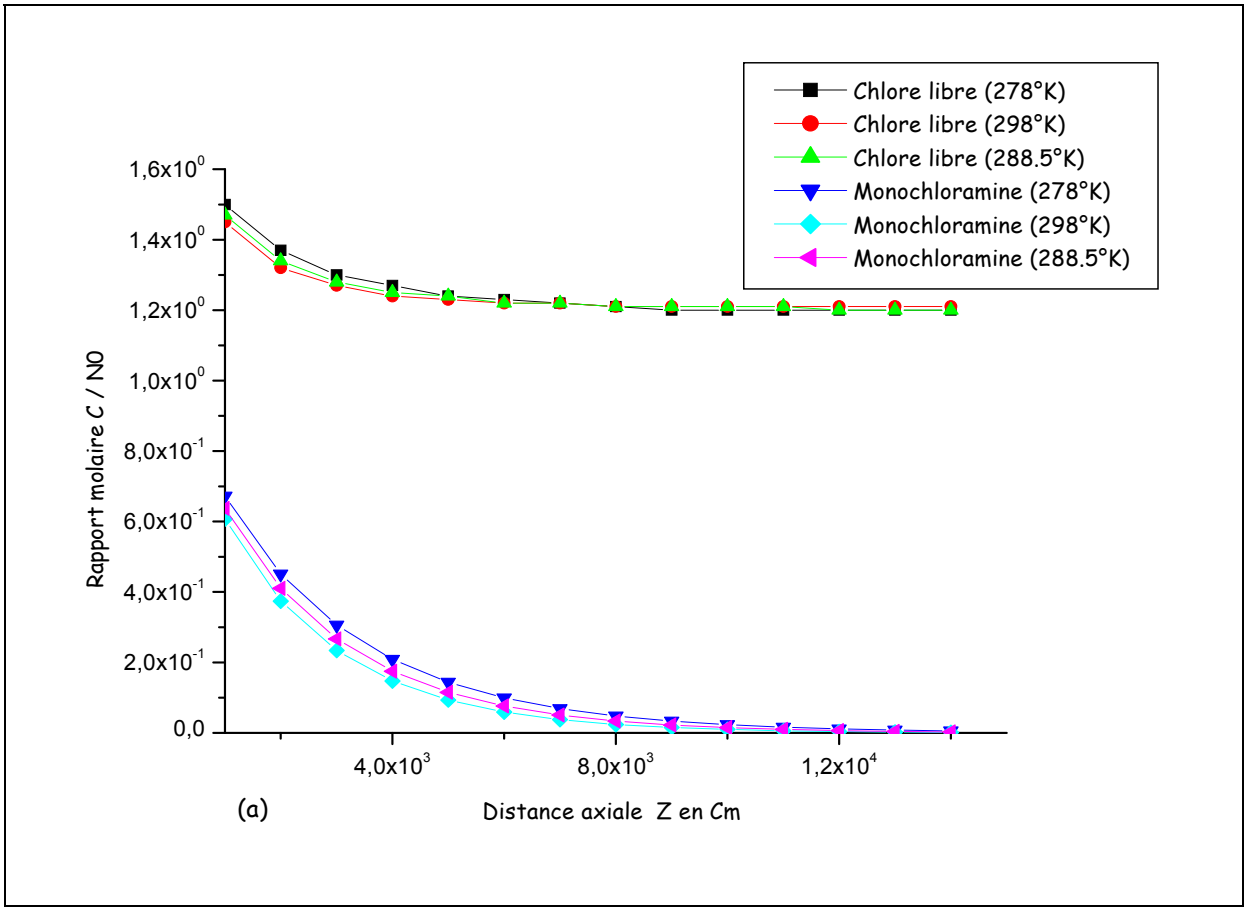
Nous avons essayé de connaitre l'influence précise des paramètres potentiels sur le processus de chloration ; c'est-à-dire, on change la valeur du paramètre désiré tout en fixant la valeur des autres de telle sorte qu'on obtienne son effet sur le profil de désinfectant ; ces paramètres sont :

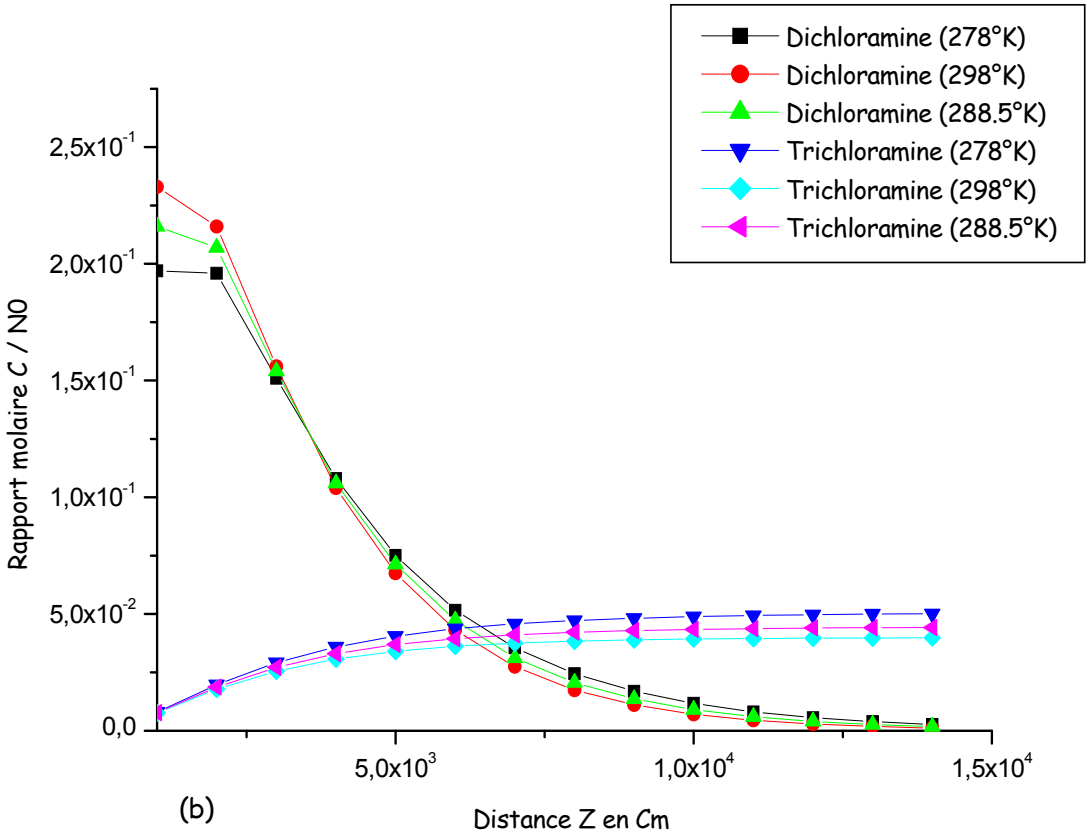
1. La température
2. Le pH
3. N_i
4. C_i
5. C_0 / N_0
6. La vitesse d'écoulent
7. Les constantes de vitesse (k_5 et k_7)

D'après les déductions antérieures, on est convaincu que les meilleures valeurs du pH et du rapport molaire initial Cl_0/N_0 du tableau (4-8) et sont représentées par la figure (4-6). Pour cette raison, nos résultats seront comparés et discutés par rapport à eux.

a) Influence de la température

La figure (4-8) montre clairement que la température n'agit pas de façon significative sur les concentrations de chlore libre (4-8a) et légèrement sur le chlore total (4-8c). Toutefois, l'augmentation de la température entraine une légère diminution de chlore combiné (mono, di et trichloramine) fig (4 – 8(a et b)). De ce fait, le chlore total diminue ; ces résultats sont en accord avec les études rapportées par LU et al (1993) [63]. D'une Façon générale, la température est inversement proportionnelle avec la constante de vitesse exprimée par la formule d'ARRHENIUS et conduit impérativement à la diminution de la concentration du composé chloré.





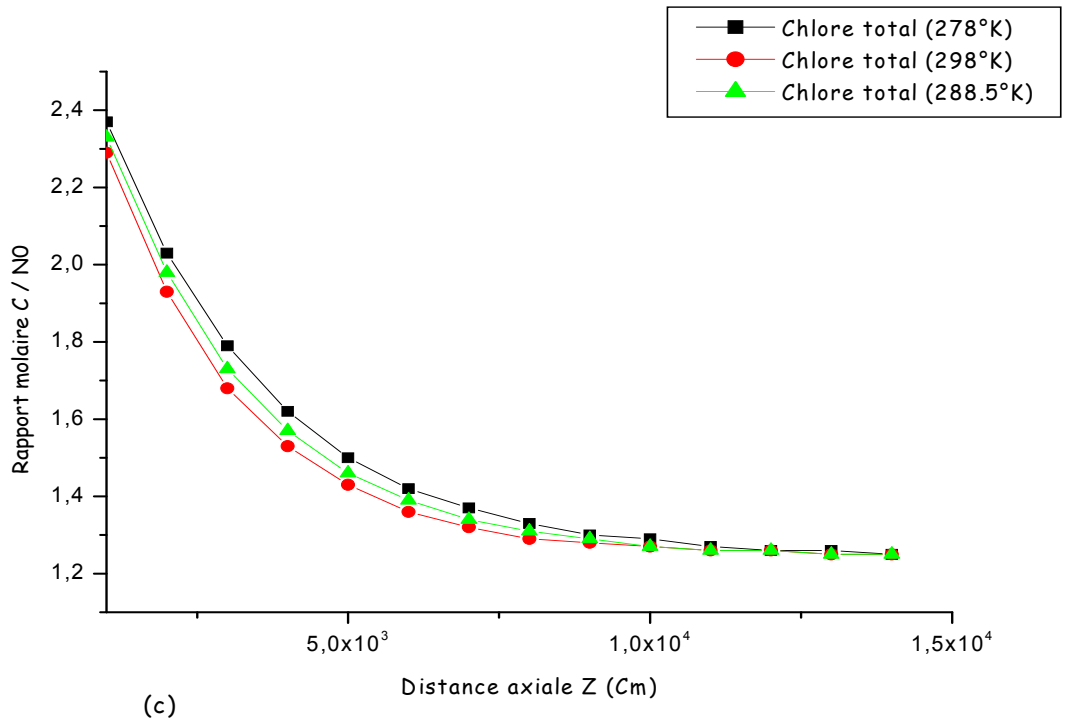
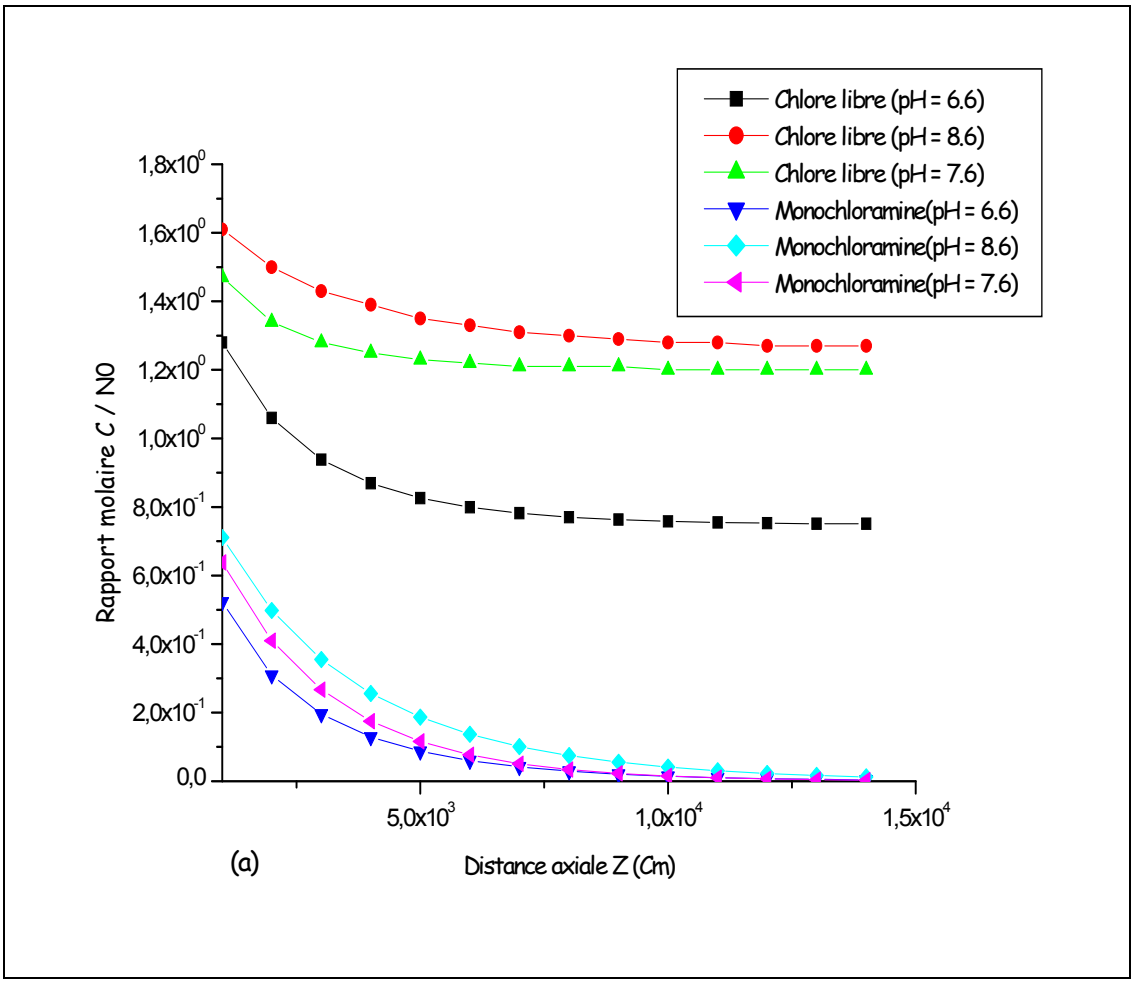


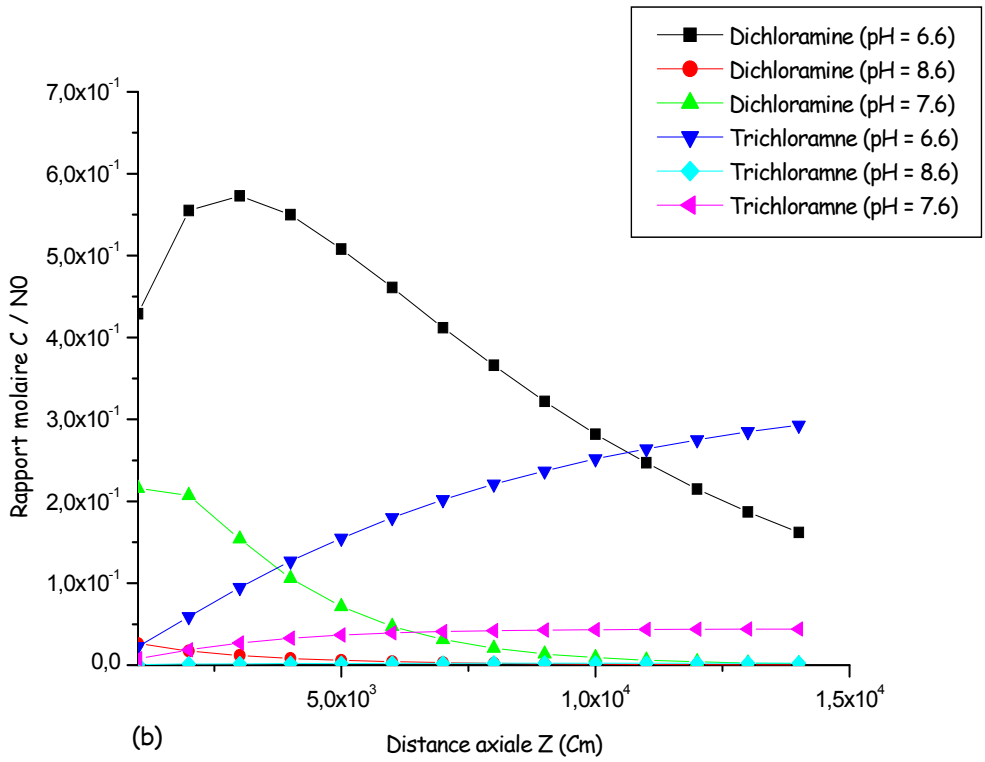
Figure (4-8) : influence de la température sur le profil de concentration du désinfectant.
(a) Chlore libre et la monochloramine, (b) Di et trichloramine et (c) chlore total.

b) *Influence du pH*

La figure (4-9) met en relief l'influence du pH sur le chlore libre, le chlore combiné ainsi que le chlore total. Nous faisons varier le pH d'une unité (6.6 – 7.6 – 8.6). En fait, nous remarquons à pH élevé des concentrations élevées en chlore libre et en monochloramine figure (4-9a) contrairement à la di et la trichloramine (fig (4-9b)), on peut expliquer ces constatations comme suit :

À pH élevé, la concentration en acide hypochloreux est faible par rapport à l'ion hypochlorite ; en outre, l'ion hypochlorite réagit très lentement avec l'ammoniaque en produisant de la monochloramine qui à son tour produit spontanément de la dichloramine puis de la trichloramine [63].Par ailleurs, la trichloramine réagit avec l'ammoniaque en produisant la monochloramine d'où son accroissement [100]. Tandis qu'un pH faible favorise d'une part l'augmentation de la concentration de la di et la trichloramine et d'autre part l'ammoniaque devient plus « chlorée » c'est-à-dire $NH_3 \rightarrow NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 \rightarrow NCl_3$. De ce fait, on retrouve une diminution de chlore total conformément à la figure (4-9c).





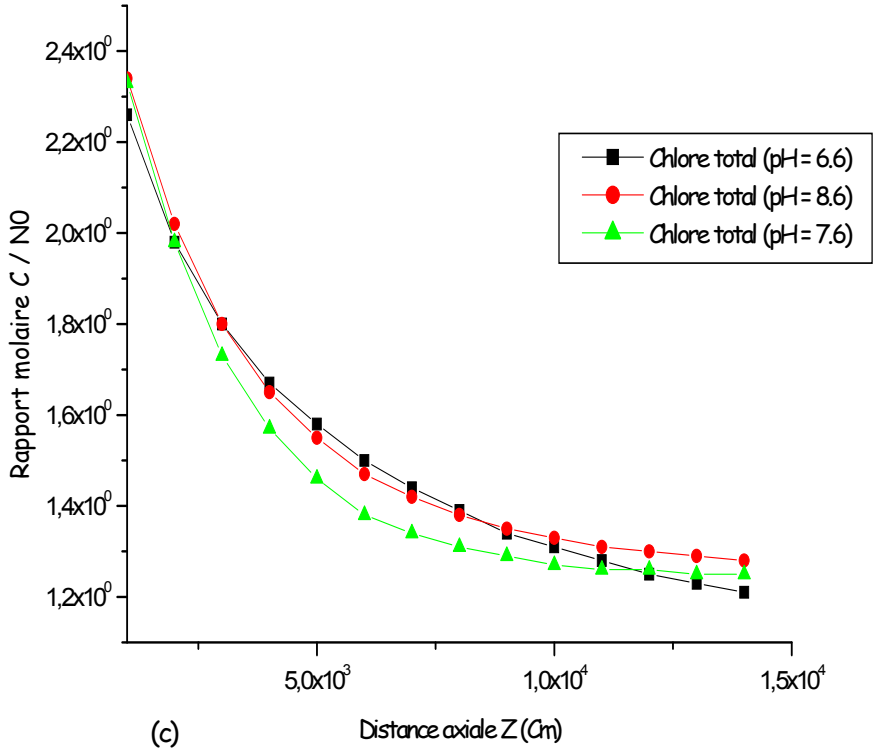


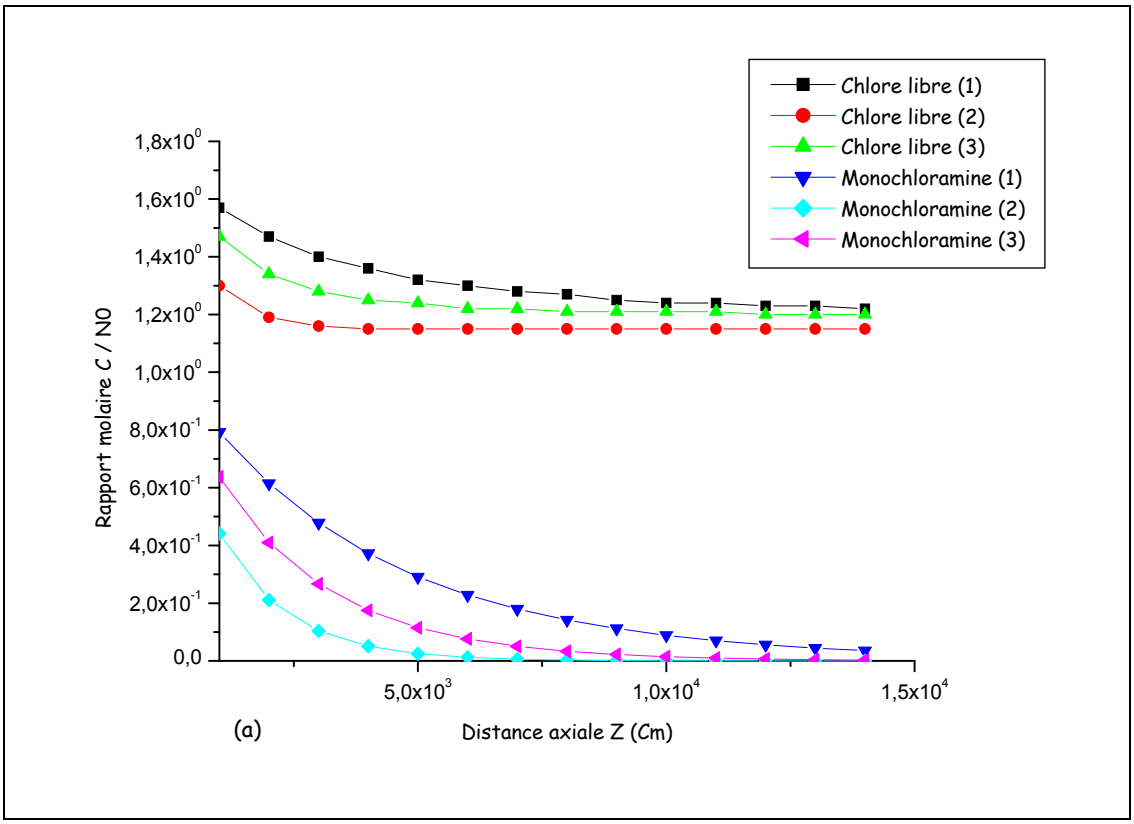
Figure (4-9) : influence de variation du pH sur le profil de concentration du désinfectant.

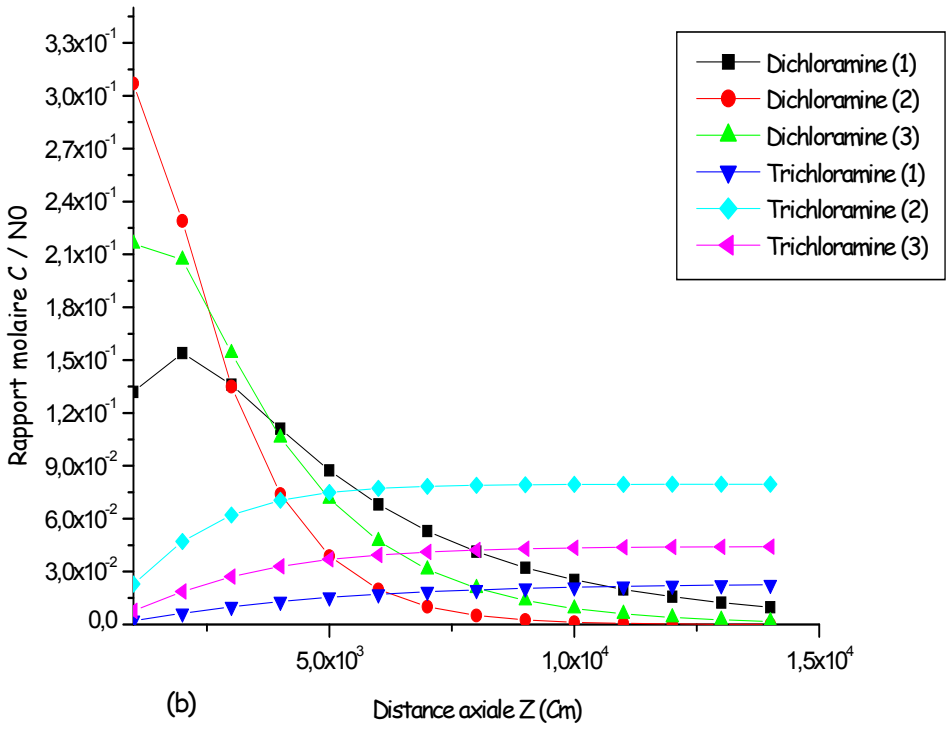
(a) Chlore libre et la monochloramine, (b) Di et trichloramine et (c) chlore total.

c) *Influence de N_i*

En variant la concentration molaire initiale de l'ammoniaque (0.51mg/l,2.04mg/l ,1.02mg/l) et en maintenant le rapport molaire Cl0 /N0 fixe égal à 2,77, les résultats sont représentés sur la figure (4-10).

On constate, d'après la figure (4-10a) qu'une valeur élevée de Ni produit une diminution dans les concentrations de chlore libre et de la monochloramine ; Il en va de même pour le chlore total (fig (4-10c)). En ce qui concerne la dichloramine, la figure (4-10b) enregistre après une certaine distance la même constatation que la figure (4-10a). Cependant, la concentration de la trichloramine croit avec l'augmentation la concentration initiale en Ni. En fait, Lu et al [63] expliquent ces résultats par l'ordre de la réaction ; autrement dit, la formation de la monochloramine à partir de l'acide hypochloreux suit une cinétique du second ordre bien que leur cinétique d'hydrolyse est du premier ordre cela agit sur la formation de la dichloramine. À cette première raison s'ajoute le fait que l'excès de la monochloramine dans la solution a pour conséquence d'accroitre sa concentration par la décomposition de la trichloramine qui suit une cinétique du troisième ordre affirme YIIN et MARGERUM (1989) [100]. En somme, une valeur élevée de Ni accroit les produits finaux principaux tels que N_2 et la trichloramine [71 ,76 et 85], qui sont des agents moins germicides que les autres chloramines. Ainsi, la production des chloramine peut augmenter en présence d'un niveau élevé d'ammoniac [59 et 60].





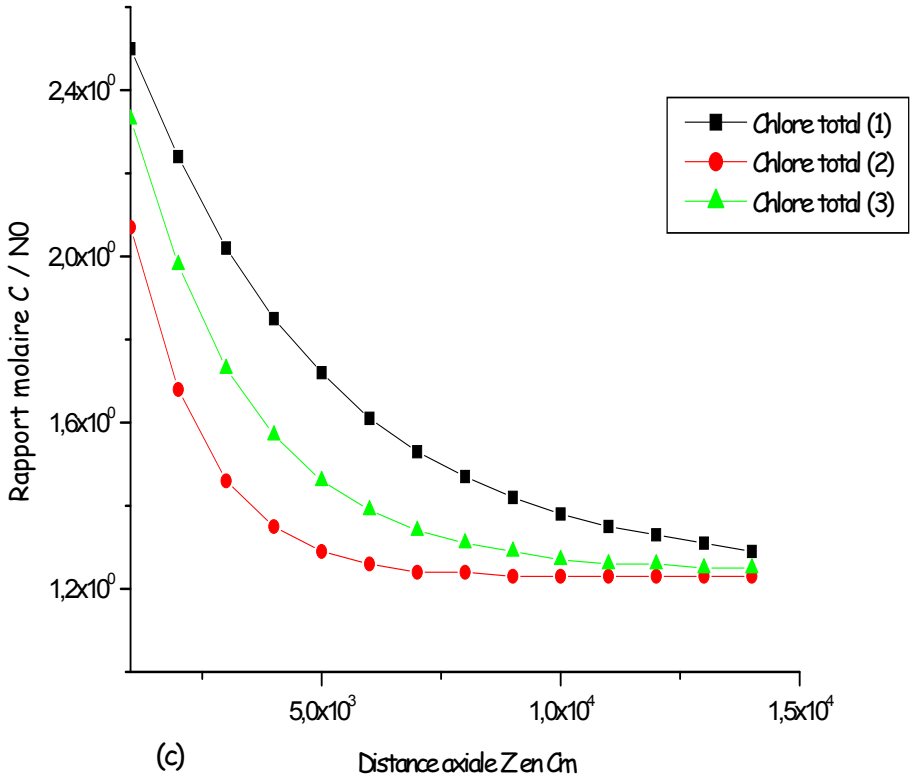


Figure (4-10) : influence de la concentration initiale de l'azote sur le profil de concentration du désinfectant.

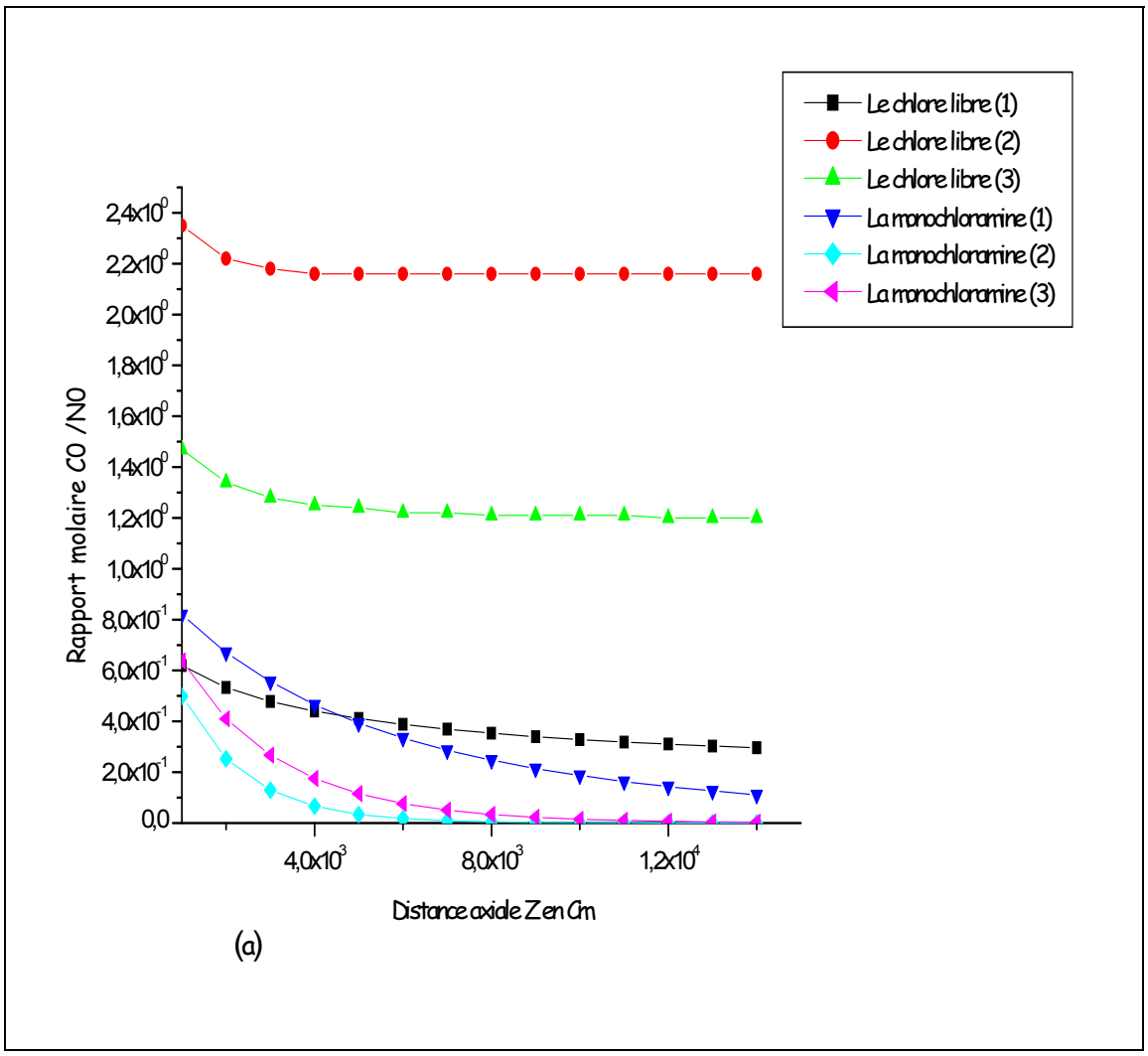
(a) Chlore libre et la monochloramine, (b) Di et trichloramine et (c) chlore total.

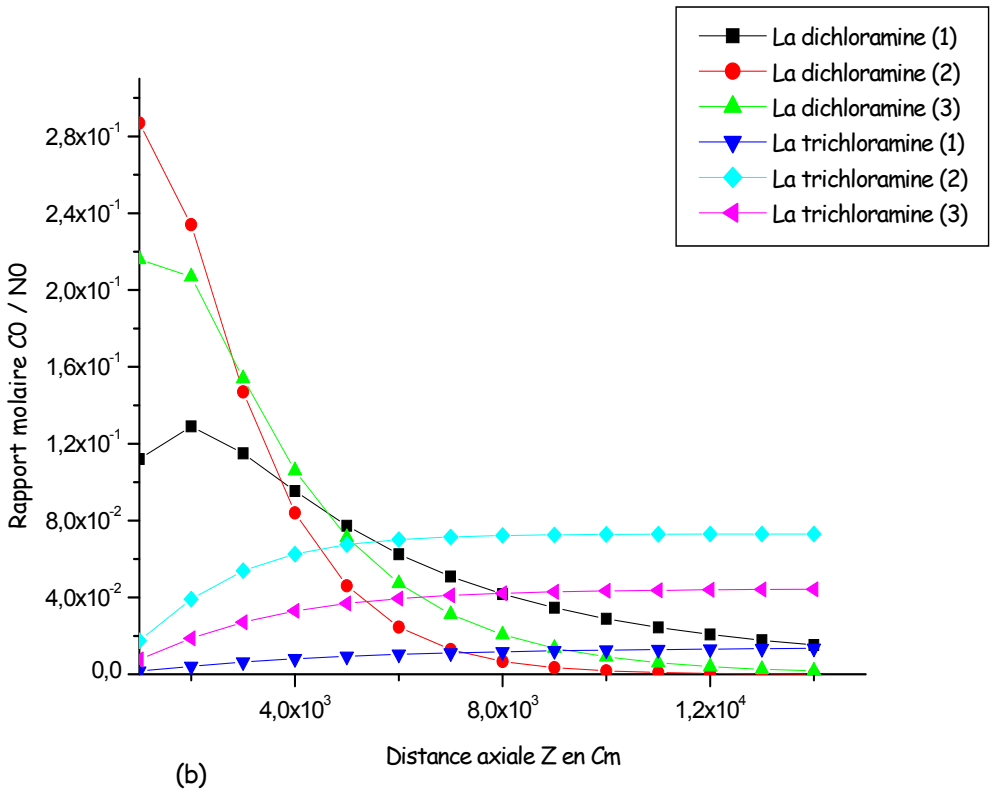
(1) Ni = 0.51 mg/l , (2) Ni = 2.04 mg/l, et (3) Ni = 1.02 mg/l

d) Influence de C_i

On fixe la valeur de N_i et on varie la concentration initiale de chlore pour différents rapports molaires initiaux (1.77 ,3.77, 2.77) tel est le cas de la figure (4-11).

Cette fois la concentration de chlore libre (fig (4-11a)), la dichloramine (après les premières distances) et la trichloramine (fig (4-11b)) ainsi que le chlore total (fig (4-11c)) sont en proportionnalités avec le rapport molaire C_0 / N_0. Cependant, la monochloramine ne l'est pas, la raison principale qui intervient ici est que le rapport molaire initial dépasse la stœchiométrie 1.5 figurée dans la réaction bilan de chloration au Breakpoint ce qui conduit à déstabiliser la monochloramine en présence d'une concentration élevée en C_i [93] ; ce qui favorise le processus de substitution de la monochloramine en dichloramine puis en trichloramine. À cet effet, leurs concentrations sont faibles dans la solution [48]. Il faut souligner qu'un rapport élevé fait augmenter la concentration de chlore libre ce qui inactive plus les microorganismes ainsi que le rapport molaire faible a pour rôle de contrôler la formation des biofilms sur les parois des conduites [63].





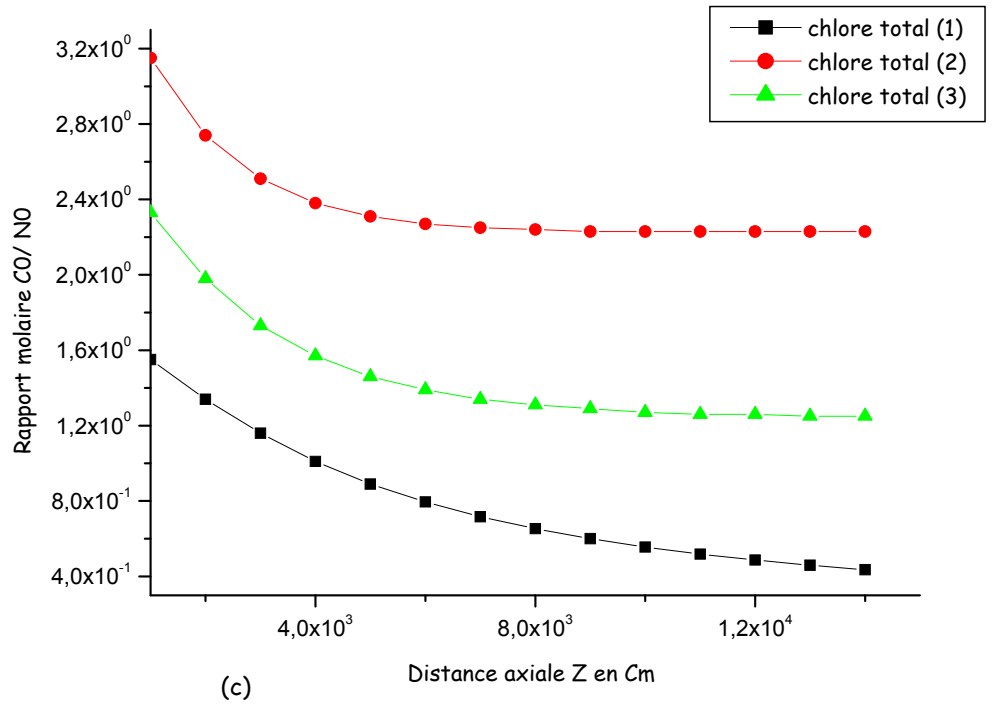


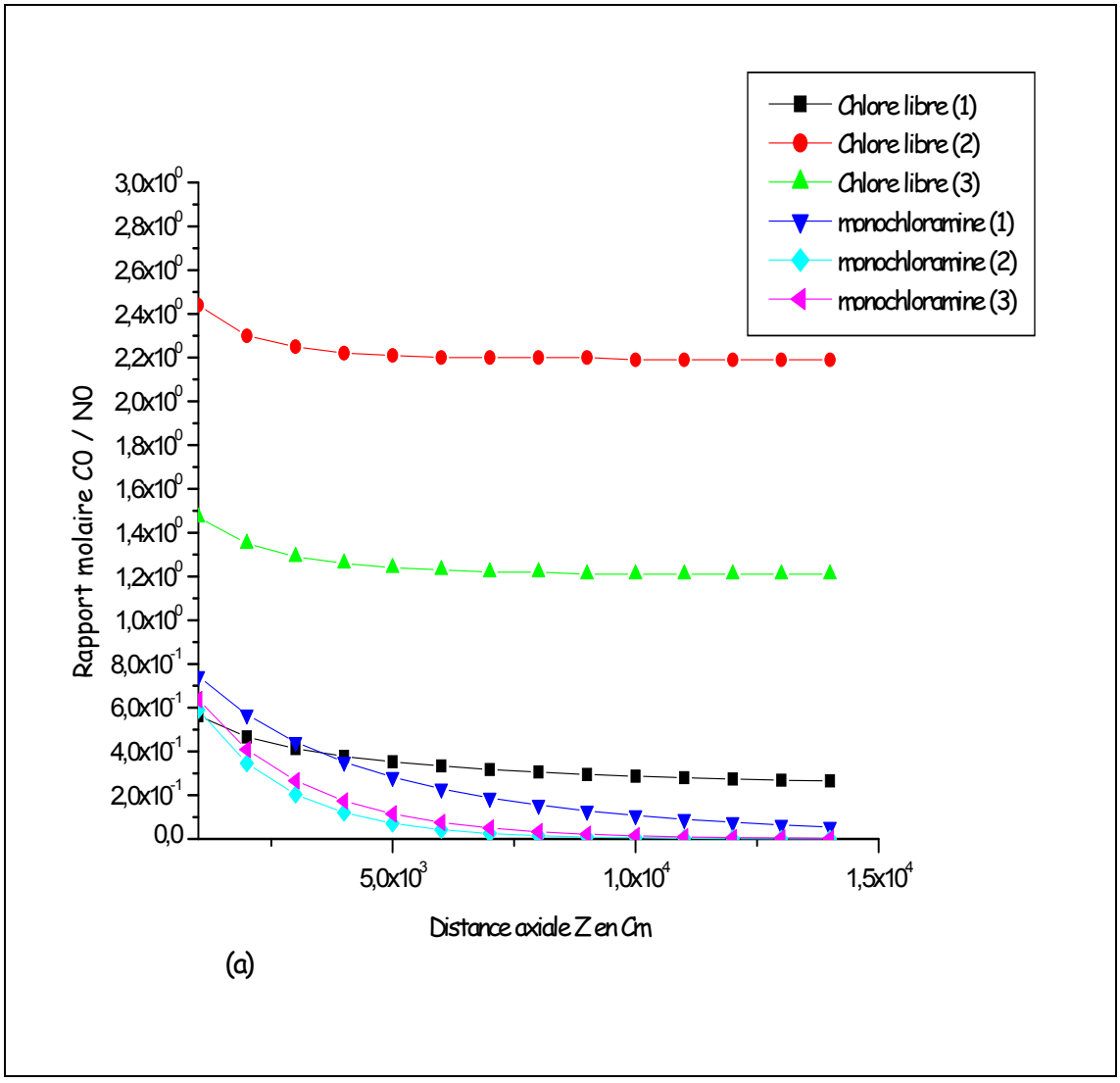
Figure (4-11) : Effet du rapport molaire initial Ci sur le profil de concentration du désinfectant.

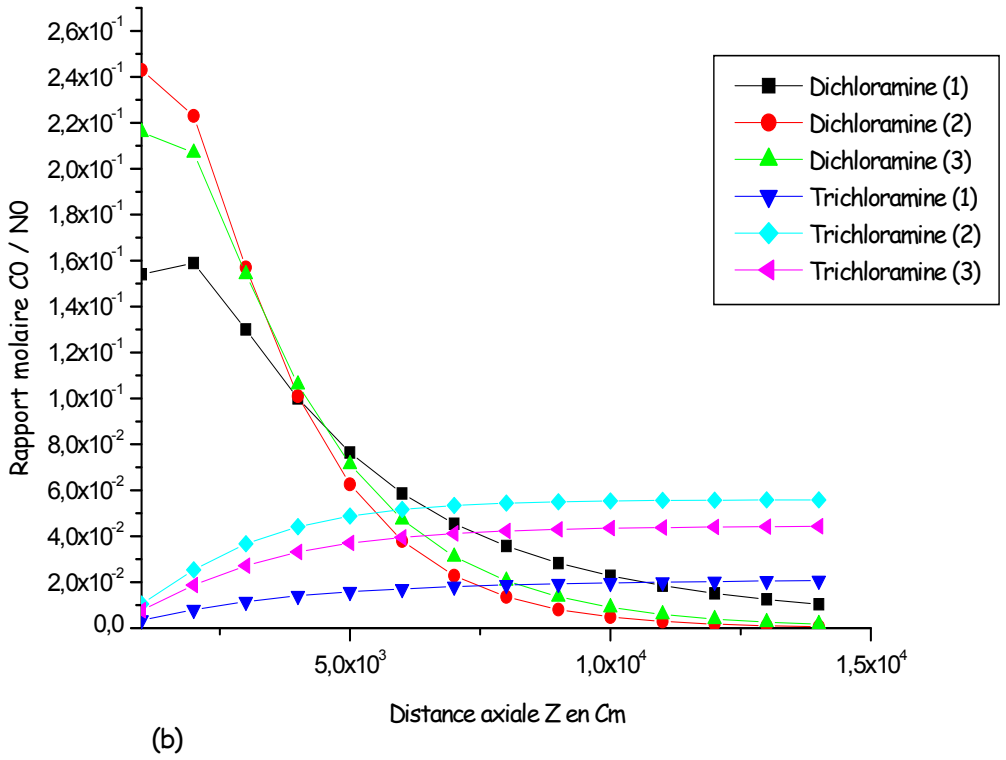
(a) Le chlore libre et la monochloramine, (b) la dichloramine et la trichloramine (c) le chlore total

(1) C0 / N0 = 1.77, (2) C0 / N0 = 3.77, (3) C0 / N0 = 2.77

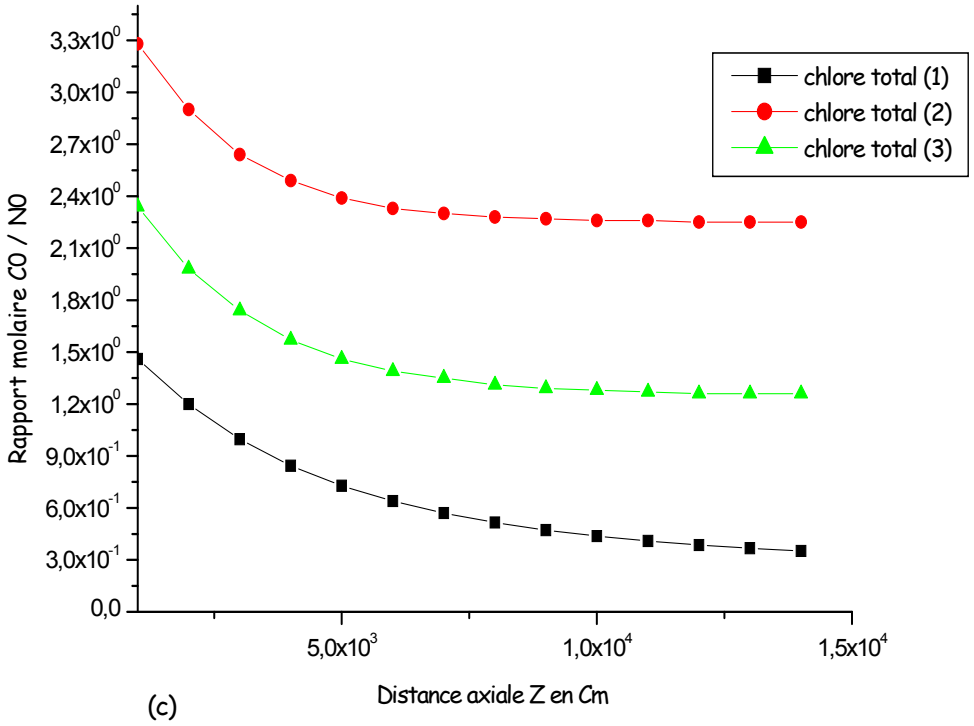
e) Influence du rapport C_0/N_0

Presque les mêmes résultats sont exprimés sur la figure (4-12) que ceux de la figure (4-11) .Cependant, on doit noter que sur la figure (4-12b) il y a un retard dans l'apparition de la trichloramine dans le cas d'une faible concentration en chlore initial c'est-à-dire à un rapport molaire bas [63]. Cette constatation peut être argumentée par la réaction de l'excès de l'ammoniaque avec la dichloramine afin de donner comme produit la monochloramine au détriment de la trichloramine qui est un produit de la réaction de substitution de la monochloramine [48]. Suivant les figures (4-10b, 4-11b, 4-12b), On remarque également qu'il y a « un retard » de diminution de la dichloramine quelle que soit à faible valeur de Ni (fig4-10b) ou à faible rapport molaire C_0/N_0 (fig (4-11b, 4-12b), de même dans le cas des valeurs élevées en Ni et C_0/N_0 illustrées sur ces figures par l'intersection des trois profils de la dichloramine de chaque graphe. En effet, cette rapide descente suivie par une lente diminution peut être expliquée par les valeurs élevées de Ni et C0/N0 dans la solution. En outre, lorsque Ni et C0/N0 augmentent, cela engendre un accroissement dans la concentration de la trichloramine dans le milieu aqueux [63]. Par ailleurs, la quantité du chlore total est accrue à C0/N0 élevé mais à Ni faible concordant aux figures (4-10c, 4-11c, 4-12c).





(b)



(c)

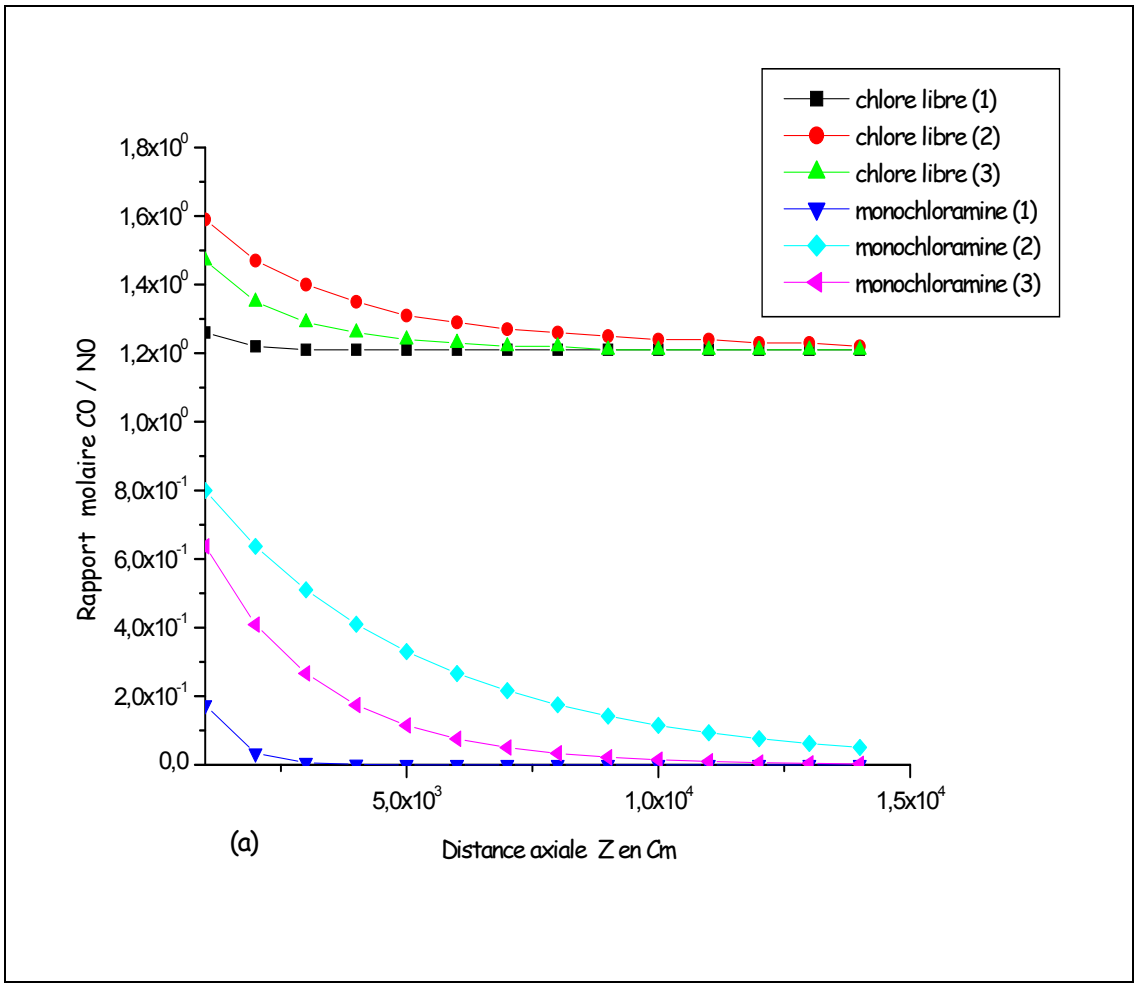
Figure (4-12) : Effet du rapport molaire initial sur le profil de concentration du désinfectant.

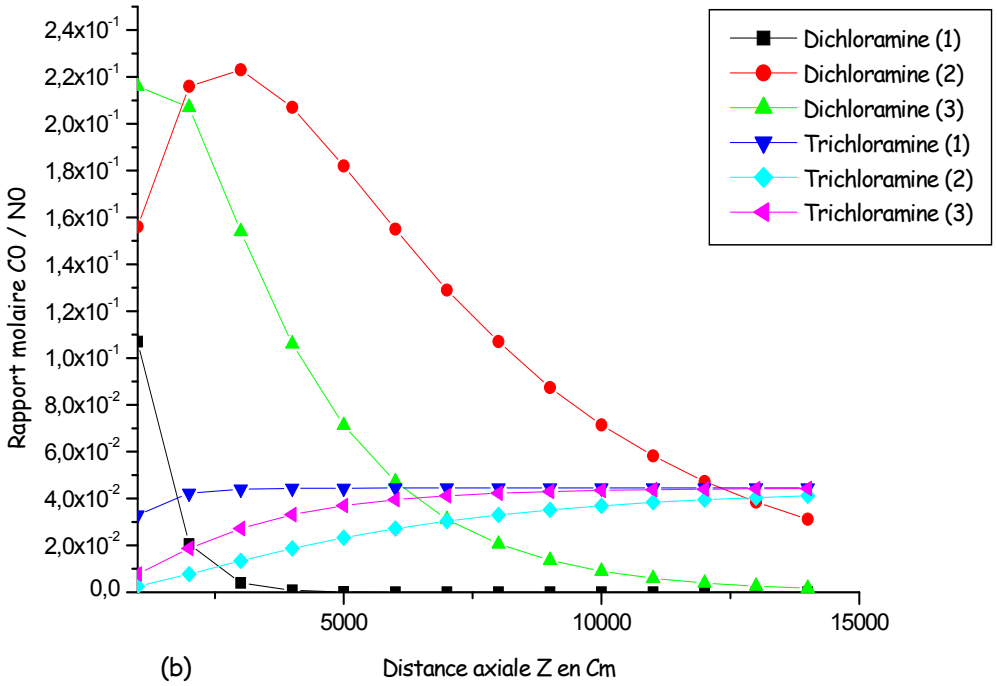
(a) Chlore libre et monochloramine, (b) Dichloramine et trichloramine, (c) chlore total

(1) C0/N0 = 1.77, (2) C0/N0 = 3.77, (3) C0/N0 =2.77

f) Influence de la vitesse d'écoulement

La figure (4-13) met en évidence une augmentation des concentrations de chlore libre, de la monochloramine, de la dichloramine et le chlore total avec l'accroissement de débit initial bien que la concentration de la trichloramine diminue. Les calculs avèrent que le nombre de Reynolds correspond à la valeur de débit 30 Cm^3S^{-1} est égal à 1766,5 qui est inferieur à la valeur limite (2000) de l'écoulement laminaire, alors on est certain qu'on se retrouve en présence d'un régime laminaire. Ainsi que les deux valeurs restantes de débit (120 et 240 cm^3s^{-1}) correspondent à l'écoulement turbulent. L'écoulement laminaire favorise la formation de biofilms et les dépôts de chlore (environ 55 % du chlore) [65]. De plus, l'écoulement laminaire rencontre une difficulté à transporter le désinfectant vers la sortie de la conduite. Néanmoins, le régime laminaire est recommandé dans les singularités [63] (coudes, élargissements, rétrécissements...) lorsqu'on veut diminuer les pertes de charge. La justification la plus appropriée concernant la trichloramine est qu'elle constitue le dernier substituant, en d'autres termes c'est le dernier « né » qui apparaît et une raison de plus elle est stable en présence du chlore libre. Cependant, à la fin de la conduite la nature de l'écoulement n'agit pas sur la trichloramine. En conséquence, le régime laminaire minimise la concentration des chloramines et influe peu sur le chlore libre.





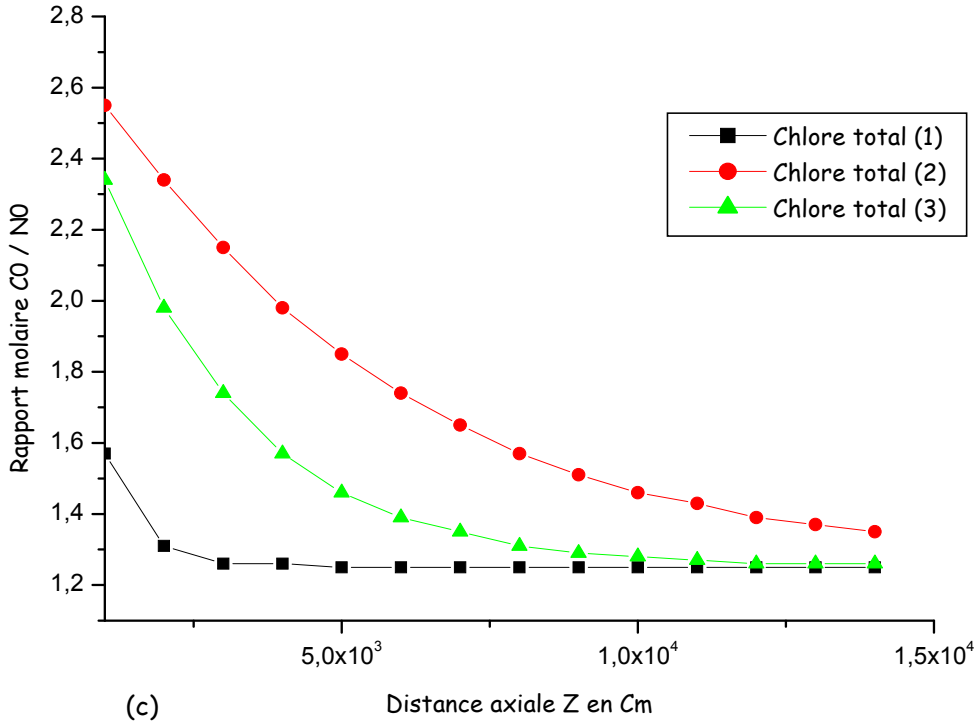


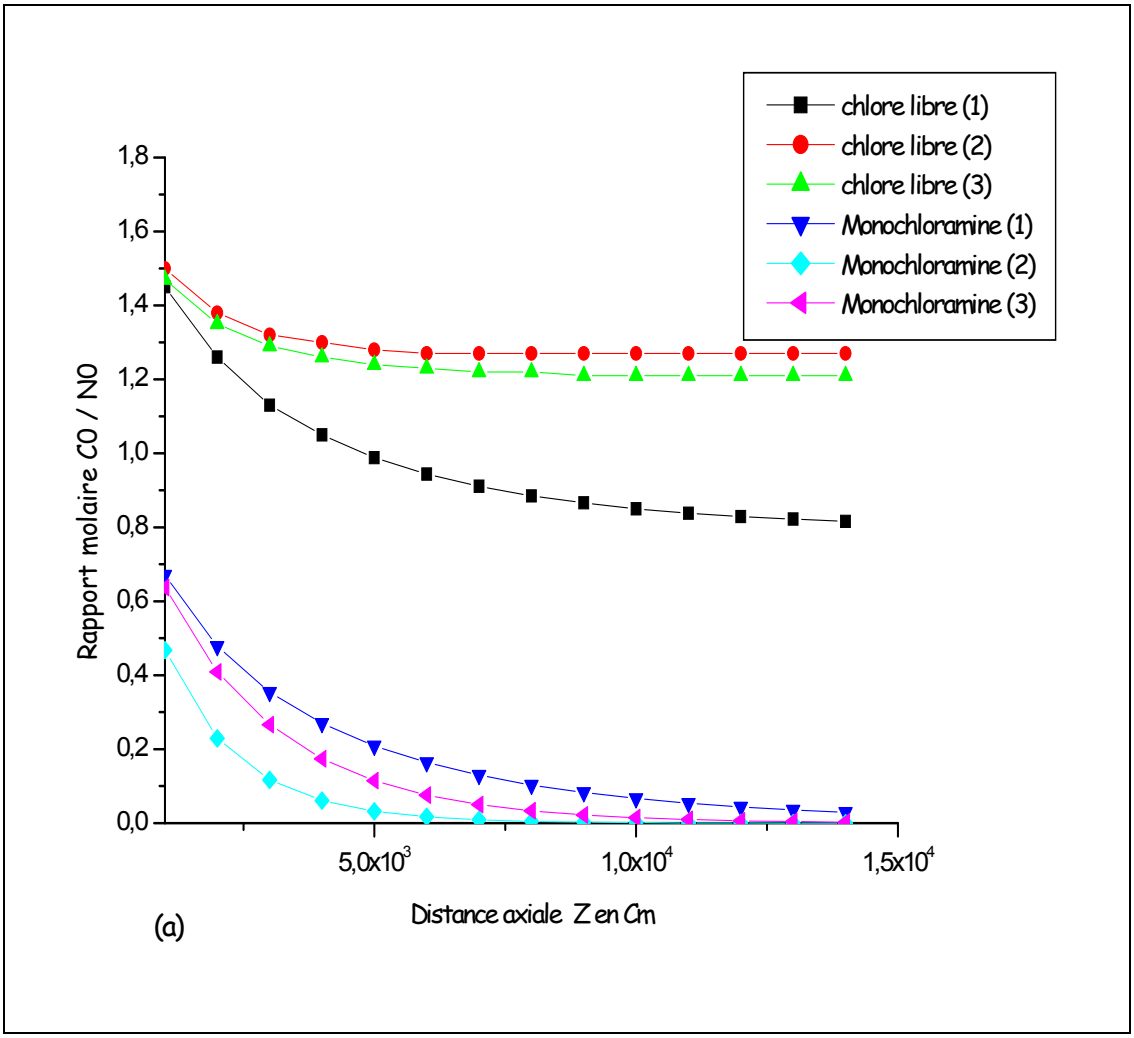
Figure (4-13) : influence du débit initial sur le profil de concentration du désinfectant.

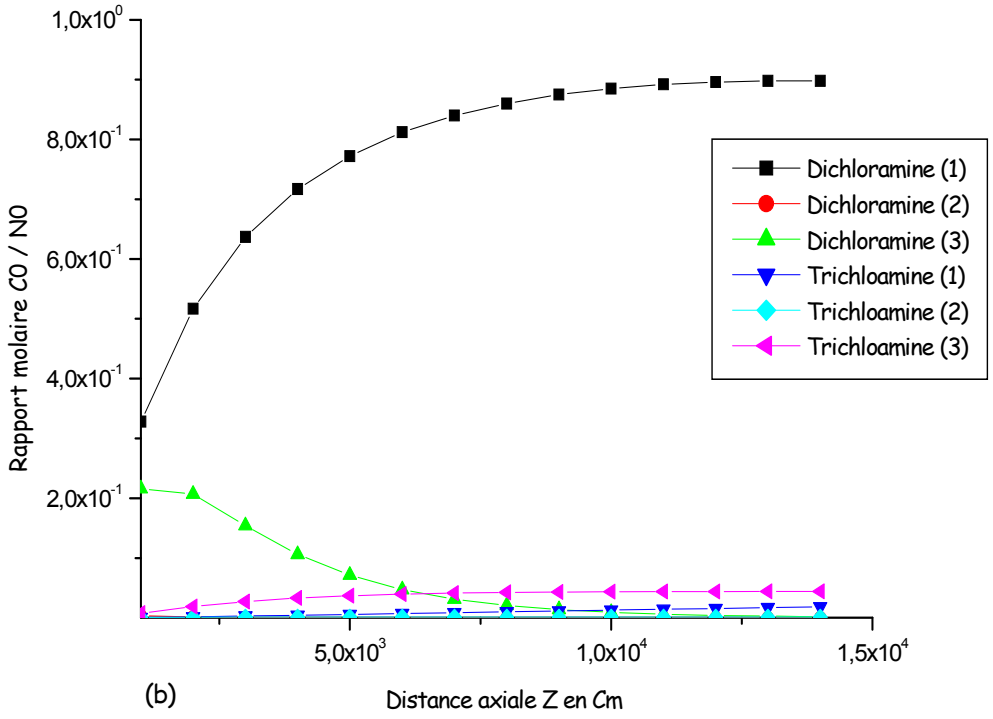
(a) Chlore libre et monochloramine, (b) Dichloramine et trichloramine et (c) chlore total

(1) Q = 30 cm^3s^{-1}, (2) Q = 240 cm^3s^{-1}, (3) Q = 120 cm^3s^{-1}

g) Influence des constantes k_{o5} et k_{o7}

En toute évidence, les constantes k_{o5} et k_{o7} évoquent les recherches laborieuses des scientifiques afin de déterminer leurs valeurs approximatives. Cependant, ces résultats diffèrent d'un article à l'autre selon les conditions expérimentales faites et la démarche de raisonnement suivie. Alors, on ne trouve pas une similitude des valeurs k_{c5} et k_{c7} dans les tables récapitulatives des constantes cinétiques à cause de la complexité du mécanisme de la réaction de substitution de la dichloramine ainsi que sa dépendance du pH, il en est de même pour la formation de la trichloramine. En outre, on a choisi d'autres valeurs de k_{o5} et k_{o7} et leur application aux équations conduit aux profils des concentrations présentées sur la figure(4-14).En effet, l'influence de ces constantes est flagrante car l'emploi de ces valeur à modifier complètement le profil de concentration de désinfectant ; les valeurs élevées des k_{o5} et k_{o7} entrainent une concentration faible en chlore total (fig(4-14c)) et la chloramine ainsi qu'une augmentation de la concentration de chlore libre [63].





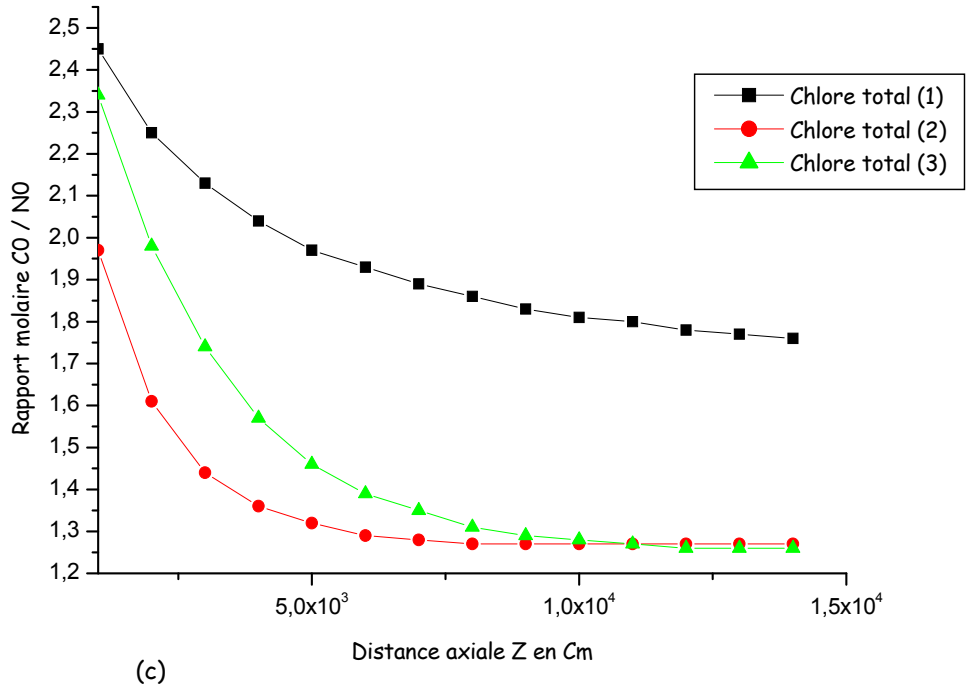


Figure (4-14) : Influence des constantes d'équilibres sur le profil de concentration du désinfectant.

(a) Chlore libre et monochloramine, (b) Dichloramine et trichloramine, (c) chlore total

(1) k(5) =2.1 $M^{-1}S^{-1}$, k(7) = 2.77 10^2 $M^{-1}S^{-1}$, (2) k(5) = 100 $M^{-1}S^{-1}$, k(7) = 5.5 10^6 $M^{-1}S^{-1}$, (3) k(5) = 40. $M^{-1}S^{-1}$, k(7) = 5.5 $10^4 M^{-1}S^{-1}$.

4-8-2 Résumé

Les facteurs influençant le profil de concentration ont permit de récapituler les points essentiels suivants :

- Les variations modérées de la température ne sont pas considérables sur la concentration du désinfectant bien que les températures élevées favorisent la cinétique des réactions d'oxydation de chlore par les métaux exprimée par la loi de NERNST à savoir le rendement des produits. De plus, elles accélèrent la prolifération des biomasses contenues dans les conduites d'alimentation d'eau potable.

- On ne peut pas du tout nier le rôle du pH. Etant donné que chaque concentration de désinfectant est liée au pH exprimé dans la constante observable. De ce fait, la chloration requiert une concentration élevée en chlore libre résiduel dans le milieu et une faible concentration en chloramine cela n'est possible qu'à pH compris entre 7,2 et 7,6. Il faut faire attention aux risques : de corrosion, des CBPs et le nombre des plates de l'hétérotrophe(HP) dû à la prédominance du chlore libre.

- Les concentrations initiales de chlore et de l'ammoniaque respectivement et leur rapport molaire Cl0/N0 agissent sur les proportions des désinfectants dans l'eau potable. En effet, une concentration élevée d'ammoniaque initiale stabilise la monochloramine en limitant la réaction de substitution en dichloramine puis en trichloramine. Pour cette raison, la concentration de chlore résiduel libre déterminée à la désinfection est faible. Néanmoins, une concentration élevée en chlore initial a pour rôle de minimiser la concentration des chloramines et d'augmenter la concentration de chlore résiduel libre. Enfin, le rapport molaire initial Cl0/N0 élevé assure la présence de chlore résiduel libre et apporte les risques des dépôts de chlore sur les parois des conduites (55 % dans les conduites synthétiques [65]) et accroît la formation des biofilms. Ainsi il est préférable de prendre précaution contre la corrosion des conduites. En outre, le rapport molaire faible sert à réduire le nombre de plate hétérotrophe(NPH) sur les surfaces intérieures des conduites et bien sûr minimiser la production des CBPs.

- Chaque régime d'écoulement a des aspects positifs et négatifs. À ce titre, il est recommandé de travailler dans des conditions de faible écoulement afin de minimiser la concentration des chloramines. Cependant, cela il peut conduire à une stagnation de chlore qui a pour but d'augmenter les facteurs de corrosion et la formation des biofilms.

- Les constantes observables incertaines entrainent un écart entre les résultats théoriques et expérimentaux. Par conséquent, il est recommandé de choisir les constantes cinétiques qui ont pour but d'augmenter le processus de substitution nucléophile et la formation de la di et de la trichloramine.

4-9 Conclusion

Pour achever, l'essor du processus de la désinfection par chloration des eaux potables dans les conduites de distribution nécessite tout d'abord de trouver un compromis entre les concentrations initiales en chlore et en ammoniaque pour ne pas encourager le phénomène de corrosion ou la formation des biomasses. Ensuite, le pH proche de la valeur 7.5 favorise la disparition notamment de la di et de la trichloramine dans la solution. Par ailleurs, la valeur optimale de rapport molaire initial C_0 / N_0 doit être supérieure à 2 afin d'amener la réaction bilan de chloration au Breakpoint à terme ; ce qui veut dire que pour assurer que la réaction de chloration soit quantitative. En outre, la détermination précise des expressions des constantes d'équilibres des réactions de chloration renforce la chance de la superposition des profils : expérimentale et théorique. Enfin, la notion de la nature d'écoulement entre en considération notamment dans les réseaux de distribution des eaux.

Conclusion générale

En conclusion, on est arrivé à travers ce travail à déterminer la concentration de chlore et des chloramines inorganiques à n'importe quel point de la conduite de distribution d'eau potable. Cette étude peut être généralisée dans le cas des réseaux d'alimentation. La connaissance exacte de la concentration de composé organochloré permet de prendre une décision pour procéder à :

- Réinjecter le chlore (dans le processus de chloration) ou de l'ammoniaque (dans le processus de la chloramination) dans le cas d'insuffisance de l'un des réactifs.
- Une déchloration dans le cas de surdosage en chlore.
- Une préammoniation dans le cas d'un déficit en ammoniaque pour procéder à une désinfection par la monochloramine.

La mise en application de ces considérations garantit :

- Une eau arrivant au consommateur bien ajustée en chlore ou en monochloramine.
- Une longévité des conduites contre la corrosion par le chlore ce qui diminue le coût onéreux des renouvellements du réseau.
- Une diminution de la formation des THMs.

Parfois, en distribution, la teneur en chlore résiduel constitue un témoin du degré d'efficacité de la désinfection. C'est-à-dire, on prête attention à son absence car elle peut indiquer une défaillance dans la filière de traitement (par exemple : la présence de la matière organique…) ou un défaut d'entretien des conduites (par exemple : phénomène de corrosion).

En ce qui concerne les perspectives :

- Malgré, la délicatesse du travail et la recherche laborieuse du système de réactions adéquates au Breakpoint et les difficultés trouvées dans cette confusion des expressions des constantes d'équilibres. En perspective, nous souhaiterons ajouter un terme à l'équation de transport explicitant la cinétique de désinfectant avec le microorganisme, autrement dit, les réactions chimiques impliquées pour chaque désinfectant avec le germe pathogène majoritaire dans l'eau destinée à la désinfection. En outre, les paramètres hydrodynamiques du microorganisme apparaissent obligatoires afin d'optimiser les résultats de la recherche.
- Élargir cette étude non seulement sur une conduite de longueur donnée, mais sur un réseau de distribution d'eau d'une petite collectivité. En fait, un réseau peut être assimilé à un véritable réacteur dans lequel l'eau et son contenant (conduite...) sont le siège d'interactions physico-chimiques et biologiques qui restent à découvrir et à maitriser.

Références

[1] AFNOR. (1994). Qualité de l'eau. Recueil de normes françaises.

[2] Al-JASSER, A.O. (2007). ' Chlorine decay in drinking- water transmission and distribution systems : pipe service age effect '. *Water research*., **41/ 2** ,387-396.

[3] ARMESTO, X. L., CANLE, M. L., GARCIA, M. V. and SANTABALLA, J. A. (1998). 'Aqueous chemistry of N-halo-compounds '. *Chemical Society Reviews*., **27**, 453-460.

[4] ATLAS, D., COOMBS, J. and ZAJICEK, O.T. (1982). 'The corrosion of copper by chlorinated drinking waters'. *Water Res*., **16/5** , 693-698.

[5] BARD, A. J and FAULKNER, L. R. (1983). *Électrochimie principes, méthodes et application*. Masson, Paris.

[6] BASALO, C. (1987). *Les canalisations d'eau et de gaz : corrosion, dégradation et protection*. Edition Technique et documentation, Lavoisier, Paris.

[7] BERRY, B. , XI,C. and RASKIN,L. (2006). ' Microbiological ecology of drinking water distribution systems'. *Environmental biotechnology*., **17/3**, 297 – 302.

[8] BISWAS, P., LU, C. and CLARK, R.M. (1993). ' A model for chlorine concentration decay in pipes '. *Wat.Res*., **27/12**, 1715-1724.

[9] BOULAY, N. and EDWARDS, M. (2001). ' Role of temperature, chlorine, and organic matter in copper corrosion by-product release in soft water '. *Wat.Res*., **35/3**, 683690.

[10] BRAGHETTA, A., JACANGELO, J., TRUSSELL, R. R. and MEHEUS, J. (1997). 'The practice of chlorination: Application, Efficacy, Problems and Alternatives'. The blue pages: the IWSA information source on drinking water issues.

[11] BRANDT, D.C. (1995). ' An electrolytic chlorination system for pretreatment and post-treatment in desalination systems '. *Desalination*., **102/1-3**,321-324.

[12] BROOKS, M. A. (1999). Breakpoint chlorination as an alternate means of ammonia-nitrogen removal at a water reclamation plant. *Thesis for the degree of Master of Science, Virginia Polytechnic institute.*

[13] Canadian Environnemental. Protection Act. (1999). Inorganic chloramines. Priority substances list assessment report, Canada.

[14] CARLIER, M. (1972). *Hydraulique générale et appliquée*. Eyrolles, Paris.

[15] CASSON, L. W. Water and wastewater disinfection using on –site generated hypochlorite. Journal page.

[16] CHALES, C.R. (1967). *Techniques et contrôle du traitement des eaux*. Organisation Mondiale de la santé, Genève.

[17] CHAPRA, S.C and CANALE, R. P. (1998). *Numerical methods for engineers with programming and software applications* (3rd Edn). McGraw-Hill, New York.

[18] COULSON, J. M. and RICHARDSON, J. F. (1996). *Chemical engineering* (5 rd Edn). Volume 1. Butterworth-Heinemann Ltd. London.

[19] DAS, T.K. (2002).' Evaluating the life cycle environmental performance of chlorine disinfection and ultraviolet technologies'. *Clean Techn Environ Policy*., **4**, 32- 43.

[20] DEGRÉMENT. (1978). *Mémento technique de l'eau* (8rd Edn).

[21] DESJARDINS, R. (1997). *Le traitement des eaux* (2 rd End). Éditions de l'école polytechnique de Montréal.

[22] DONNERMAIR, M. M. and BLATCHLEY 3, E. R. (2003). ' Disinfection efficacy of organic chloramines '. *Wat. Res*., **37/ 7**, 1557-1570.

[23] DUIRK, S.E., GOMBERT, B., CHOI, J.and VALENTINE, R.L. (2002).' Monochloramine loss in the presence of humic acid '. *Environ.Monit*.,**4**, 85-89.

[24] DUVIVIER, L. (2001). La monochloramine, un désinfectant alternatif pour le conditionnement des circuits de réfrigération industriels, partie 1 : aspects théoriques. *Études & mémoires*.

[25] EDWARD, M. and SPRAGUG, N. (2001). ' Organic matter and copper corrosion by-product release : a mechanistic study'. *Corrosion science*., **43/ 1** , 1-18.

[26] EILBECK, W.J. (1984). ' Redox control in Breakpoint chlorination of ammonia and metal amine complexes'. *Water Res*., **18/1**, 21- 24.

[27] EPA guidance manual. (1999). Chloramines. Alternative Disinfectants and Oxidants.

[28] FAVA, J.A. and THOMAS, D.L. (1978). 'Use of chlorine to control OTEC biofouling '. *Ocean Engng*., **5/4**, 269-288.

[29] FRANK, W., TILLEY and CHAPIN, R.M. (1930). ' Germicidal efficiency of chlorine and the N-chloro derivatives of ammonia, methyl-amine and glycine against anthrax spores'. *J. Bacterio*l., **19/4**, 595-302.

[30] GALAT-GORCHEV, H. (1996). ' Chlorine in water disinfection'. *Pure & appl. Chem*., **68/9**, 1731-1735.

[31] GANGOPADHYAY, R.K. and DAS, S.K. (2007). ' Chlorine emission during the chlorination of water- case study '. *Environ Monit Assess*., **125,**197-200.

[32] GARFIELD, E. (1985). 'Water chlorination part 1. Water, water almost everywhere, but it is fit to drink? '. *Essays of an information scientist*., 18, 339-347.

[33] GILES, R. V., EVETT, J. B. and LIU, C. (1995). *Mécanique des fluides et hydraulique*. McGraw-Hill, New York.

[34] GOMELLA, C. et GUERRÉE, H. (1973). *Le traitement des eaux de distribution*. Eyrolles, Paris.

[35] GOPAL, K., TRIPATHY, S.S., BERSILLON, J.L. and DUBEY, S.P. (2007). 'Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water'. *Journal of Hazardous materials*., **140/1-2**, 1-6.

[36] GRONDIN, P. M. (2005). Chloration en milieu rural dans les pays en voie de développement. Actes de la réunion organisée par le pS-eau.

[37] GUNTEN, U.V. *Oxydation and disinfection processes in water treatment.*

[38] HAAS, C.N. and KARRA, S.B. (1984). ' Kinetics of microbial inactivation by chlorine -1. Review of results in demand-systems '. *Wat Res*., **18/11**, 1443-1449.

[39] HAAS, C.N. and KARRA, S.B. (1984). ' Kinetics of microbial inactivation by chlorine -2. Kinetics in the presence of chlorine demand '. *Wat Res* ., **18/11**, 1451-1454.

[40] HAND, V.C. and MARGERUM, D.W. (1983). ' Kinetics and mechanisms of the decomposition of dichloramine in aqueous solution'.*Inorg. Chem*.,**22/10**, 1449-1456

[41] HARP, D. L. (2002). Current technology of chlorine analysis for water and wastewater. Technical information series. Booklet No. **17**.

[42] Health and ecological criteria division office of science and technology office of water. (1994). *Drinking water criteria document for chloramines*.

[43] HONG, P.K.A. and MACAULEY, Y. (1998). ' Corrosion and leaching of copper tubing exposed to chlorinated drinking water'. *Water, Air and Soil pollution*., **108**, 457 – 471.

[44] HUISMAN, L., AZVEDO NETTO, J.M., SUNDRESAN, B. B. et LANOIX, J. N. (1983). *Alimentation en eau des petites collectivités, technologie appropriées pour les petites installations d'alimentations en eau dans les pays en voix de développement*. Doc & Tec, Paris.

[45] IRIARTE, U., ÁLVAREZ-URIARTE, J.I., LÓPEZ-FONSECA, R. and GONZÁLEZ-VELASCO, J.R. (2003). ' Trihalomethane formation in ozonated and chlorinated surface water '. *Environ Chem Lett*., **1**, 57-61.

[46] ISAAC,R.A. and MORRIS , J.C. (1983). ' Transfer of chlorine from chloramine to nitrogenous organic compounds.1.Kinetics'. *Environ. Sci. Technol*.,**17/12**, 738-742.

[47] IVES, M.B., LU, Y.C. and LUO, J.L. (1991). ' Cathodic reactions involved in metallic corrosion in chlorinated saline environments '. *Corrosion Science*., **32/1**, 91-102.

[48] JAFVERT, C.T. and VALENTINE, R.L. (1987). ' Dichloramine decomposition in the presence of excess ammonia'. *Wat.Res*., **21/8** , 967- 973.

[49] JAFVERT, C.T. and VALENTINE, R.L. (1992). ' Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water '. *Environ. Sc. Techno*., **26/3**, 577-586.

[50] JIMENEZ, M.C.S., DOMÍNGUEZ, A.P. and SILVERIO, J.M.C. (1993). 'Reaction kinetics of humic acid with sodium hypochlorite'. *Wat.Res*., **27/5**, 815- 820.

[51] JOHN DE ZUANE, P. E. (1990). *Handbook of drinking water quality: standards and controls*. Van Nostrand Reinhold, Ney York.

[52] KIM, J., CHUNG, Y., SHIN, D., KIM, M., LEE, Y., LIM, Y. and LEE, D. (2002). 'Chlorination by-products in surface water treatment process'. *Desalination*., **151/1**,1-9.

[53] KIM, J.H. and STENSTROM, M. H. (1997). ‘ Modeling and parameter studies for optimal chlorination. Environmental and biological engineering division.

[54] KIRKPATRICK, J. P., MCINTIRE, L. V. and CHARACKLIS, W. G. (1980). ‘ Mass and heat transport in a circular tube with biofouling ‘. *Wat Res*., **14/2**, 117-127.

[55] LANGLAIS,B.,RECKHOW,D. A. and BRINK, D.R. (Eds.), (1991). Ozone in water treatment : Application and engineering. Lewis Publishers, Michigan.

[56] LEGRAND, L. et POIRIER, G. (1976). *Chimie des eaux naturelles : Agressivité, corrosivité, application numérique*. Edition Eyrolles, Paris.

[57] LEHTOLA , M.J. , MIETTINEN ,I.T.,LAMPOLA,T. and HIRVONEN,A. (2005).’ Pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution systems’. *Water Research*., **39/10**, 1962- 1971.

[58] LENNTECH disinfectants. Chlorine as disinfectant for water.

[59] Les chloramines (10/95). (1996).

[60] LEUNG, S.W. and VALENTINE, R.L. (1994). ‘ An unidentified chloramine decomposition product-1.Chemistry and characteristics ‘. *Wat.Res*., **28/6**, 1475-1483.

[61] LI, B., QU, J., LIU, H. and HU, H. (2007). ‘ Effect of copper (2) and copper oxides on formation in copper pipes ‘. *Chemosphere*., **68/11** , 2153-2160.

[62] LINDSAY, L. (2004). ‘Chlorination’. *Tech Brief*., **4/2**, 1-4.

[63] LU, C., BISWAS, P. and Clark, R.M. (1993).’Modeling of Breakpoint reaction in drinking water distribution pipes ’. *Environment international*., **19/6** ,543-560.

[64] LU, C., BISWAS, P. and Clark, R.M. (1995). ‘ Simultaneous transport of substrates, disinfectants and microorganisms in water pipes ‘. *Wat.Res*., **29/3**, 881-894.

[65] LU, W., KIÉNÉ, L. and LÉVI, Y. (1999). ‘ Chlorine demand of biofilms in water distribution systems ‘. *Wat Res*., **33/3**, 827-835.

[66] MARLET, N. (1986). Contribution à l’étude du mécanisme de formation des Trihalomethanes des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles. *Thèse de doctorat, université de Poitiers*. **426**.

[67] MASSCHELEIN, W.J. (Ed.), (1991). *Ozone et ozonation des eaux* (2rd Edn).Tec & Doc, Paris.

[68] MATSON, J.V., ANDREWS, J.F. and GARRETT, M.T. (1982).’ Reduction in chlorine requirements by control of nitrification in an oxygen activated sludge process ‘. *Wat Res*., **16/ 7**, 1091-1982.

[69] METCALF and Eddy, Inc. (2003). *Wastewater engineering, treatment and reuse* (4 rd End). McGraw-Hill, New York.

[70] MINEAR, R.A. and AMY, G. L. (Eds.), (1996). Disinfection by-products in water treatment: the chemistry of their formation and control. Lewis Publishers, New York.

[71] MONTGOMERY, J.M. (1985). *Water treatment principles and design*. Wiley-Interscience Publication, New York.

[72] MORTON, K. W. (1996). Applied mathematics and mathematical 12, numerical solution of convection-diffusion problems. Chapman et hall London.

[73] MUNICIPAL TECHNOLOGY BRANCH. (1999). *Combined sewer overflow technology fact sheet, chlorine désinfection*. U.S.EPA 832-F-99-034.

[74] NIKOLAOU, A.D., LEKKAS, T.D. and GOLFINOPOULOS, S.K. (2004). ' Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters'. *Chemical Engineering Journal*., **100/ 1-3**, 139-148.

[75] OZDEMIR, O.N. and GER, A. M. (1998). ' Realistic numerical simulation of chlorine decay in pipes '. *Wat.Res*., **32/11**, 3307- 3312.

[76] PONTIUS, F. W. (Ed.), (1990). *Water quality and treatment – A handbook of community water supplies* (4 rd Edn). McGraw, New York.

[77] POURBAIX, M. (1963). *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Gauthier-Villars, Paris.

[78] PRETORIUS, P. and PRETORIUS, W. (1999). ' Disinfection of purified sewage effluent with monochloramine '. *Water SA*., **25/4**, 463-471.

[79] QUINET, J. (1969). *Cours élémentaire de mathématiques supérieures*. Tome 2. Dunod, Paris.

[80] QUINET, J. (1969). *Cours élémentaire de mathématiques supérieures*. Tome 4. Dunod, Paris.

[81] RIDGWAY, H.F. and OLSON, B.H. (1982). ' Chlorine resistance patterns of bacteria from two drinking water distribution systems'. *Applied AND Environmental Microbiology*., **44/4**, 972- 987.

[82] RODIER, J. (1996). *L'analyse de l'eau : eau naturelles, eaux résiduaires et eau de mer* (8rd Edn). Dunod, Paris.

[83] SCARPINO, P.V., BERG, G., CHANG, S.L., DAHLING, D. and LUCAS, M. (1972). ' A comparative study of the inactivation of viruses in water by chlorine '. *Wat Res*., **6/8**, 959-965.

[84] SIGG, L., BEHRA, P. and STUMM, W. (2000). *Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. (3rd End). Dunod, Paris.

[85] SNOEYINK, V. L. and JENKINS, D. (1980). *Water chemistry*. John Wiley & Sons, Inc.

[86] STANFIELD, G., LECHEVALLIER, M. and SNOZZI, M. (2002). Microbial treatment efficiency. Chapter 5, page 159.

[87] STENSTROM, M. K. and TRAN, H. G. (1984). 'A theoretical and experimental investigation of the dynamic of Breakpoint chlorination in dispersed flow reactors'. *A report to the university of California water resources center Davis, California*.

[88] STENSTROM, M.K. and ANDREWS, J.F. (1977). ' Dynamic modeling of the chlorine contact basin in a wastewater treatment plant '. *Paper presented at the JACC conference.*, San Francisco, California.

[89] THEMELIS, N. J. (1995). *Transport and chemical rate phenomena*. Gordon and Breach science Publishers.

[90] THOMAZEAU, R. (1981). *Stations d'épuration : eaux potables, eaux usées*. Tec & Doc, Paris.

[91] URANO, K. U., WADA, H. and TAKEMASA. (1983). ' Empirical rate equation for Trihalomethane formation with chlorination of Humic substances in water'. Wat Res., 17/12, 1797-1802.

[92] VALENTINE, R.L., BRANDT, K.I. and JAFVERT, C.T. (1986). ' A spectrophotometric study of the formation of an unidentified monochloramine decomposition product'. *Wat.Res*., **20/8**, 1067-1074.

[93] VALENTINE, R.L., JAFVERT, C.T. and LEUNG, S.W. (1988). ' Evaluation of a chloramine decomposition model incorporating general acid catalysis '. *Wat Res*., **22/9**, 1147-1153.

[94] VIKESLAND, P.J, OZEKIN, K. and VALENTINE, R.L. (2001). ' Monochloramine decay in model and distribution system waters '. *Wat.Res*., **35/7**, 1766 -1776.

[95] VILLERMAUX, J. (1982). *Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement des réacteurs*. Technique et documentation Lavoisier, Paris.

[96] WARD, N.R., WOLFE.R.L. and OLSON, B.H. (1984). ' Effect of pH, application technique, and chlorine –to-nitrogen ratio on disinfectant activity of inorganic chloramine with pure culture bacteria'. *Applied and environmental .Microbiology* ., **48/3**, 508-514.

[97] Washington state Department of Health. (2004). Chlorination of drinking water. *Helping to ensure safe and reliable drinking water*.

[98] WELTY, J.R., WICKS, C. E. and WILSON, R.E. (1984). *Fundamentals of momentum, heat and mass transfer* (2rd Edn). John Wiley & Sons, New York.

[99] YAMAMOTO, K., FUKUSHIMA, M. and ODA, K. (1988). ' Disappearance rates of chloramines in river waters '. *Wat.Res*., **22/1**, 79-84.

[100] YIIN, B.S.and MARGERUM, D.W. (1989). ' Non-metal redox kinetics : Reactions of trichloramine with ammonia and with dichloramine'. *Inorganic Chemistry*., **29/11**, 2135-2141.

[101] YVES, R. (1987). *Vade-mecum du chef d'usine de traitement d'eau destinée à la consummation*. Technique et documentation (Lavoisier), Paris.

[102] ZERTAL, A. (1994). *Détermination du potentiel de formation des composés organochlorés de l'eau de la retenue de HAMMAM-CROUZ-mécanisme d'élimination des précurseurs de Trihalomethanes (THM) par le permanganate de potassium.* Thèse de magister en chimie. Université de Constantine.

Table des matières

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES DESINFECTANTS 5

1-1 INTRODUCTION 5
1-2 CARACTERISTIQUES D'UN DESINFECTANT IDEAL 5
1-3 METHODES ET MOYENS DE DESINFECTION 6
1-4 DIOXYDE DE CHLORE 6
1-4-1 Propriétés physico-chimiques 6
1-4-2 Pouvoir désinfectant 6
1-4-3 Mécanisme de désinfection 7
1-4-4 Sous produits 7
1-4-5 Procédés de production 7
1-5 OZONE 8
1-5-1 Propriétés 8
1-5-2 Chimie de l'ozone 8
1-5-3 Mécanisme de désinfection 10
1-5-4 Cinétique 10
1-5-5 sous produits 11
1-5-6 Mise en œuvre 12
1-6 RADIATIONS ULTRA-VIOLETTES (UV) 12
1-6-1 Description 12
1-6-2 Mécanisme 13
1-6-3 Dose d'UV 13
1-6-4 Cinétique 14
1-7 COMPARAISON 15
1-8 CONCLUSION 15

CHAPITRE 2 : DESINFECTION PAR CHLORATION DES EAUX POTABLES 16

2-1 INTRODUCTION 16
2-2 HISTORIQUE 17
2-3 CHLORE 18
2-4 MICROORGANISMES 19
2-5 MECANISMES DES DESINFECTANTS 20
2-6 FACTEURS INFLUENÇANT L'ACTION DU DESINFECTANT 21
2-6-1 Temps de contact 21
2-6-2 Concentration de désinfectant 22
2-6-2-1 Anomalies 23
2-6-3 Température 24
2-6-4 Type de microorganisme 25
2-6-5 Autres considérations 26
2-7 METHODES D'ANALYSE DU CHLORE ET DES CHLORAMINES 27
2-7-1 Les méthodes DPD 27
2-7-2 Méthode de titration ampérométrique 28
2-7-3 Méthode de titration iodométrique 28
2-7-4 Autres méthodes 28
2-8 PRODUCTION DU CHLORE 29

2-9 SOUS PRODUITS DE CHLORATION 30
2-9-1 Définition *30*
2-9-2 Classes des CBPs *33*
2-9-3 Effets toxicologiques des CBPs *33*
2-9-4 Effet des paramètres physicochimiques sur la formation les CBPs *33*
2-9-4-1 Effet de la température 33
2-9-4-2 Effet des ions bromures 33
2-9-4-3 Effet des concentrations des AH et AF 34
2-9-4-4 Effet de la concentration du chlore 35
2-9-4-5 Effet du pH 36
2-9-4-6 Effet du cuivre 36
2-10 CONTROLE DE LA CORROSION DES CONDUITES 38
2-10-1 Ions Cl^- et NH_4^+ *39*
2-10-2 Influence du pH *39*
2-10-3 Corrélation des effets *40*
2-10–4 Effet de la matière organique *42*
2-11 CONCLUSION 43

CHAPITRE 3 : CHIMIE DE CHLORATION AU BREAKPOINT 44

3-1 INTRODUCTION 44
3-2 DEFINITIONS 45
3-3 REACTIONS DU CHLORE DANS L'EAU 48
3-3-1 Equilibre gaz-liquide *48*
3-3-2 Hydrolyse du chlore *48*
3-3-3 Ionisation de l'acide hypochloreux *49*
3-3-4 Influence du pH *49*
3-4 IONISATION DE L'AMMONIAQUE 50
3-5 REACTIONS DE DEMANDE EN CHLORE 52
3-5-1 Réactions de l'acide hypochloreux avec l'ammoniaque *52*
3-5-1 la monochloramine (NH_2Cl) *52*
a) Etude thermodynamique 53
b) Etude cinétique 54
c) Influence du pH *54*
d) Influence des concentrations initiales (C_0 et N_0) *56*
3-5-2 Chloramines inorganiques *57*
3-5-2-1 La Dichloramine ($NHCl_2$) *57*
a) Etude thermodynamique 57
b) Etude cinétique 58
c) Influence du pH 58
d) Influence des concentrations initiales (C_0 et N_0) 59
3-5-2-2 Equilibre monochloramine-dichloramine *60*
3-5-2-3 La trichloramine (NCl_3) *62*
a) Etude thermodynamique 62
b) Etude cinétique 63
c) Influence du pH 63
d) Influence du rapport molaire Cl_0/N_0 65
3-5-3 Chloramines organiques *66*
3-5-4 Autres considérations *66*
3-6 CHLORATION AU BREAKPOINT 67
3-6-1 Courbe de Breakpoint *67*
3-6-2 Chimie de chloration au Breakpoint *67*
3-6-3 Produits finaux « end Product » *69*
- *Effet du pH* 72

3-6-4 Effet des métaux ... *73*
3-6-5 Influence du pH sur l'allure du Breakpoint ... *73*
3-6-6 Influence de la matière organique sur l'allure de la courbe ... *74*
3-7 Résumé ... *75*
3-8 Conclusion ... *79*

CHAPITRE 4 : MODELISATION DES REACTIONS DE CHLORATION AU BREAKPOINT DANS UNE CONDUITE DE DISTRIBUTION ... **81**

4-1 INTRODUCTION ... 81
4-2 APPROXIMATIONS ... 81
4-3 ETUDE HYDRODYNAMIQUE ... 82
4-3-1 Description du système ... *82*
4-3-2 Principe de continuité dans un tube de courant ... *82*
4-3-3 Système en coordonnées cylindrique (r, θ*, z)* ... *83*
4-3-4 Equation de continuité ... *83*
4-3-5 Bilan complet de masse ... *85*
4-3-6 Régime d'écoulement ... *85*
4-3-7 Réacteur en écoulement piston ... *88*
4-4 SYSTEME DE REACTIONS AU BREAKPOINT ... 88
4-1 Réactions au Breakpoint ... *88*
4-4-2 Classes des réactions du chlore avec l'ammoniaque ... *89*
4-4-3 Expressions des vitesses chimiques ... *89*
4-5 MODELISATION ... 91
4-5-1 Conditions aux limites ... *91*
4-5-2 Discrétisation de l'équation de transport ... *92*
4-5-3 Conditions de modélisation ... *93*
4-6 Algorithme ... *94*
4-7 VALIDATION DU MODELE ... 95
4-7-1 Résultats et discussions ... *95*
4-7-1 Résumé ... *98*
4-7-2 Conclusion ... *99*
4-8 SIMULATION ... 99
4-8-1 Paramètres influençant le profil de la concentration du désinfectant ... *99*
a) Influence de la température ... 100
b) *Influence du pH* ... 102
c) *Influence de* N_i ... 104
d) Influence de C_i ... 106
e) Influence du rapport C_0/N_0 ... 108
f) Influence de la vitesse d'écoulement ... 110
g) Influence des constantes k_{o5} *et* k_{o7} ... 112
4-8-2 Résumé ... *114*
4-9 CONCLUSION ... 115

CONCLUSION GENERALE ... **116**

REFERENCES ... **117**