

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université de Constantine-3

Faculté de génie des procédés

Département de génie de l'environnement



Numéro d'ordre :.....

Numéro de Série :

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité : Génie de l'environnement

Par

KHADIDJA DRISS BOUKHERBACHE

THEME

MODELISATION DES REACTIONS DE CHLORATION DANS
UNE CONDUITE TRANSPORTANT DE L'EAU POTABLE

Devant le jury

Mr S. Boudebous	Pr	Université de Constantine-3	Président
Mr M. Bouhelassa	Pr	Université de Constantine-3	Rapporteur
Mr K.E. Bouhidel	Pr	Université de Batna	Examineur
Mr K. Derbal	MCA	Ecole polytechnique de Constantine	Examineur
Mme N. Khellaf	MCA	Université d'Annaba	Examinatrice
Mr M. Chikhi	MCA	Université de Constantine-3	Examineur

Soutenue le 07/ 03 /2016

À ma chère grand-mère,

À mes parents,

À mon mari et à mon enfant

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à notre directeur de thèse, Monsieur Mohammed Bouhelassa professeur à l'université de Constantine-3, d'abord pour m'avoir acceptée dans son équipe de recherche et ensuite d'avoir donné de précieux conseils tout au long de ces années d'étude et enfin pour l'énorme effort fourni pendant la correction de la thèse.

Je suis très honorée de la présidence de ce jury par Monsieur Saadoun Boudebous, Professeur à l'université de Constantine-3. Je le remercie aussi de m'avoir guidé dans mes premières tentatives de programmation.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Kammel-eddine Bouhidel, Professeur à l'université de Batna d'avoir accepté examiner ce travail. Qu'il soit ici remercié pour les connaissances et la rigueur qu'il m'a transmises tout le long de ma formation en graduation et post-graduation.

Je tiens également à remercier Monsieur Moustafa Chiki et Monsieur Karoum Derbal, Maitres de conférences à l'université de Constantine-3, et à l'école polytechnique d'avoir accepté de jurer cette thèse.

Je suis très reconnaissante envers Madame Nabila Khellaf, Maitre de conférence à l'université d'Annaba, d'avoir accepté d'être une examinatrice pour le présent travail.

Je tiens à remercier Monsieur Abdsellam Menai, Professeur à l'université de Constantine-3, doyen de département de la faculté des génies des

procédés, pour toute l'aide qu'il m'a apporté durant mes études à l'université de Constantine.

Je ne saurais terminer sans dire un grand merci à mon adorable enseignante Madame Safia Samra pour son aide et ces conseils précieux.

Abstract

The chlorination at Breakpoint of drinking water has several rules which must be respected in order to ensure to the consumer water the bacteriology and chemistry quality, consisted of bacteria proliferation, THM formation and corrosion products. The study aim is to find the concentration species presented in distribution pipe of Breakpoint chlorination of drinking water. Where, the bulk and wall chlorine reactions are not well known. The Arrhenius expressions and observable constant rates of chlorine and chloramine reactions are quite scattered, where we encounter the difficulty. To overcome this disagreement, this study is conducted in potability conditions where the pH range 6.5 – 8.5, the temperature between 15°C - 25 ° C, ammonia concentration close to 1 mg/l, initial molar ratio of chlorine to ammonia between 1.5 to 3 and ionic strength from 0.001 to 0.2, the model reactions at Breakpoint have deducted. Then, the modeling of Breakpoint model reactions in plug flow reactor has been realized by finite difference method and programmed by FORTRAN 95 language to determine the chlorine and chloramine concentrations during the addition of chlorine until the pipe end. These found concentrations permit to value the chlorination state, drinking water shortage or excess in effective chlorine and /or monochloramine, or changing of chlorination process to chloramination mode.

Keywords: Breakpoint chlorination, model reactions, chloramine, Modelling

Résumé

La désinfection par le chlore ou la chloration reste toujours le procédé de désinfection le plus utilisé dans la plupart des stations d'épuration d'eau potable. Cependant l'application correcte de ce procédé n'a pas encore atteint son objectif. C'est-à-dire, former de chlore efficace au traitement microbiologique en temps de contact court avec moins : de chloramine (dichloramine et trichloramine) et de produits finaux tels les nitrates, les nitrites et minimiser la production des organochlorés tel les THM. Pour ce faire, il faut tenir en compte les paramètres influençant sur la chloration au Breakpoint qui sont : le pH, la température, la force ionique, les concentrations initiales de chlore et d'ammoniaque et le rapport chlore-ammoniaque. Le modèle de réactions chimiques étudié dans la phase eau et sur les parois de la conduite est réalisé à pH entre 6.5 et 8.5 et à température entre 15°C – 25 °C, la concentration initiale de l'ammoniaque 1 mg/l, le rapport molaire initial chlore ammoniaque de 1.5 à 3, et la force ionique varie entre 0.001 à 0.21. L'étude hydrodynamique des espèces présentes dans une conduite de distribution d'eau potable où la consommation de chlore est due aux réactions de chlore dans le volume d'eau et sur les parois de la conduite. Ce système d'équations non linéaire est résolu par la méthode des différences finies ensuite programmé par un langage de Fortran 95, dont la solution a permis de suivre la cinétique du chlore et les chloramine le long de la conduite et donc la surveillance de la qualité microbiologique de l'eau produite où on peut ajouter ou éliminer le chlore ou chloramine en fonction du cas envisagé.

Mots-clés : Désinfection, Breakpoint, système de réactions, modélisation

Sommaire

Introduction générale

Partie I : Revue bibliographique

Chapitre I : Désinfection par chloration

Chapitre II : Séjour de chlore dans une conduite

Partie II : Modélisation et simulation

Chapitre III : Système de réactions présent à la chloration au Breakpoint

Chapitre IV : Modélisation

Conclusion générale

Annexe

Symboles et abréviations

AOC : Carbone organique assimilable.

BPDCs : Sous-produits de désinfection par chloration.

C : Concentration en chlore en mol/l (M).

C₀ : Concentration initiale de chlore en mol/l (M).

C₀ : Concentration initiale du chlore libre en mol/l, $C_0 = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$.

C_{av} : Concentration moyenne, mol/l (M).

C_{eff} : Concentration effective du chlore en mol/l (M).

COA : Carbone organique assimilable.

CODB : Carbone organique dissous biodégradable.

COT : Carbone organique total.

C_{res} : Concentration du chlore résiduelle en mol/l (M).

D : Coefficient de diffusion global en (Cm²/s).

d : Diamètre de la conduite en(Cm).

D_{ddy} : Coefficient de diffusion de turbulence en (Cm²/s).

D_{mol} : Coefficient de diffusion moléculaire en (Cm²/s).

EPA : Agence de Protection de l'Environnement

f : Coefficient de frottement.

F : Faraday égal à 23,06 kCal/V.mol

HAAs: Acides halo-acétiques.

I : Force ionique (mol/l)

k : Constante cinétique du premier ordre lg⁻¹h⁻¹.

K_{a1} : Constante d'acidité de l'acide hypochloreux.

K_{a2} : Constante d'acidité de l'ammoniaque.

k_b: Constante cinétique de réaction dans le volume d'eau (S⁻¹).

k_c : Constante cinétique inverse en l/mol.s (second ordre) et S⁻¹ (premier ordre).

k_c : Constante cinétique en l/mol.s (second ordre) et S^{-1} (premier ordre).
 K_H : Constante d'Henry en atm.l/mol.
 k_{-o} : Constante observable inverse l/mol.s (second ordre) et S^{-1} (premier ordre).
 k_o : Constante observable l/mol.s (second ordre) et S^{-1} (premier ordre).
 k_{Total} : Constante cinétique totale (S^{-1}).
 k_w : Constante cinétique de réaction avec les parois (S^{-1}).
 N : Densité bactérienne dans l'eau l^{-1} .
 N_0 : Concentration initiale de l'ammoniaque en mol/l, $N_0 = [NH_3] + [NH_4^+]$.
 N_0 : Densité bactérienne initiale dans l'eau l^{-1} .
OMS : Organisation mondiale de la santé.
 Pe_a : Nombre de Péclet axial adimensionnel ($= \frac{L \times U}{D}$)
 Pe_r : Nombre de Péclet radial adimensionnel ($= \frac{L \times D}{r_0^2 U}$).
 Q : Débit molaire (m^3/s), ($Q = \text{vitesse de fluide} \times \text{section offerte au fluide}$)
 r : Distance radiale en (m).
 r : Vitesse direct en mol/l.s
 r_0 : Rayon de la conduite (Cm).
 r_{-1} : Vitesse inverse, mol/l.s
 Re : Nombre de Reynolds sans dimension ($= \frac{v \times d}{\nu}$)
 R_k : Terme de la vitesse cinétique du composé k.
 R : Constante des gaz parfaits égale à 1.987×10^{-3} kCal /K.mol
 S_0 : Concentration des substances consommées par le désinfectant.
 T : Température en °K.
 t : Temps en seconde (s)
THMs : Trichlorométhanes.
 v : Vitesse instantanée en (Cm/s).
 v : Vitesse moyenne en (Cm/s).

V : Volume (m^3).

x : Distance axiale en (m).

Y : Distance, cm ($= r-r_0$).

Y_0 : Concentration initial des bactéries après un temps de contact (t).

Y_t : Concentration des bactéries après un temps de contact (t).

Z : Charge de l'espèce i

α : Fraction molaire.

λ : Constante de vitesse d'inactivation $lg^{-1}h^{-1}$.

μ : Constante de vitesse pour la prolifération bactérienne h^{-1} .

τ : Temps de séjour (S).

% CA : Pourcentage massique en chlore actif.

ν : Viscosité cinématique de l'eau en (m^2/s) ($= 1.139 \times 10^{-6} m^2/s$ à $15^\circ C$).

η : Viscosité dynamique de l'eau en (Pa.s), ($\eta = \nu \times \rho$).

ρ : Masse volumique de l'eau (kg/m^3).

$^\circ Chl$: Degré chlorométrique.

L'indice 0 : Exprime une grandeur initiale

Liste des figures

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page
Chapitre I		
Figure (I.1)	Exemple comparatif d'évolution du comptage de particules, de la turbidité et de la concentration en oocystes.	15
Figure (I.2)	Reviviscence en réseau en fonction du CODB.	16
Figure (I.3)	Efficacité de divers désinfectants dans l'élimination de la bactérie Escherichia coli.	21
Figure (I.4)	Efficacités comparées du chlore sur deux micro-organismes	22
Figure (I.5)	Comparaison d'eaux de Javel 12.5° chlo et à 50° chlo conservées à 40°C	30
Figure (I.6)	Évolution du pourcentage de chlore en fonction du temps	31
Figure (I.7)	Eau de Javel 12.5 °chlo conservée à différentes températures	34
Figure (I.8)	Extrait de Javel de 50°chlo conservée sous différentes températures	35
Figure (I.9)	Evolution de la teneur en chlorate en fonction du temps	37
Chapitre II		
Figure (II.1)	Types de réacteurs avec indication de l'évolution des concentrations	44
Figure (II.2)	Modèles idéaux d'écoulement	44
Figure (II.3)	Distribution des temps de séjour pour différents types de réacteurs.	45
Figure (II.4)	Evolution de T_{10}/τ en fonction du rapport L/I dans un réacteur de chloration	46
Figure (II.5)	Représentation des éléments de volume pris comme unité pour le bilan d'un réacteur tubulaire	47
Figure (II.6)	Profils de vitesse pour divers régimes d'écoulement dans un réacteur tubulaire	49
Figure (II.7)	Comparaison des courbes de répartition des temps de séjours pour différents régimes dans un réacteur tubulaire	51

Figure (II.8)	Dépendance de la dispersion axiale avec le nombre de Reynolds	52
Figure (II.9)	Cycle de formation d'un biofilm	55
Figure (II.10)	Schéma des réactions de chlore dans l'eau et sur les parois d'une conduite	57
Figure (II.11)	Variation de la demande en chlore par biomasse en fonction du rapport S/V	60
Chapitre III		
Figure (III.1)	Allure générale de la courbe de la demande en chlore	63
Figure (III.2)	Concentration d'ions nitrate-nitrite en fonction de Cl/N	65
Figure (III.3)	Lecture d'une courbe de Breakpoint	66
Figure (III.4)	Courbe explicative de Breakpoint	68
Figure (III.5)	Diagramme de distribution des espèces chlorées en fonction du pH, $[Cl^-] = 2.020 \times 10^{-4} M$	72
Figure (III.6)	Dissolution de l'acide hypochloreux dans l'eau en fonction de pH et de la température	73
Figure (III.7)	Diagramme E-pH de chlore, $[Cl_2] = 2 \times 10^{-4} M$	75
Figure (III.8)	Répartition des espèces ammoniacales en fonction du pH	76
Figure (III.9)	Distribution des espèces carbonatées en fonction du pH	78
Figure (III.10)	Diagramme de répartition des espèces phosphatées en fonction du pH	79
Figure (III.11)	Distribution de Cl_3^- , $Cl_{2(aq)}$ et HOCl, $[Cl]_T = 0.2 M$ a : $[NaCl] = 1.0 M$, b : $[NaCl] = 0.2 M$.	81
Figure (III.12)	Mise en évidence de THM (chloroforme) lors d'un test d'absorption de chlore au Breakpoint	84
Figure (III.13)	Formes de chlore dans l'eau	85
Figure (III.14)	Variation de la constante apparente de la monochloramine en fonction du pH	88
Figure (III.15)	Zone de coexistence de chlore, d'ammoniaque et de la monochloramine	89
Figure (III.16)	Diagramme E-pH de la monochloramine à 25°C	93
Figure (III.17)	Variation de la constante observable de vitesse de formation de la dichloramine en fonction du pH à 25°C	97

Figure (III.18)	Schéma réactionnel de formation de la trichloramine	99
Figure (III.19)	Variation de la constante observable de vitesse de la trichloramine en fonction du pH à 25°C	101
Figure (III.20)	Distribution des chloramines en fonction du pH	106
Figure (III.21)	Formation des sous produits de désinfection après 24 h	108
Figure (III.22)	Modèle de réactions chlore –ammoniaque proposé par Saunier et Selleck (1979)	117
Figure (III.23)	Modèle de réactions proposé par Jafvert et Valentine (1992)	118
Figure (III.24)	Quelques données requises pour l'évaluation d'une constante réactionnelle	122
Figure (III.25)	Intervalles des paramètres pour la sélection des réactions au Breakpoint	123
Chapitre IV		
Figure (IV.1)	Profils de concentrations de la monochloramine pour les expressions d'Arrhenius de tableau(III.8)	136
Figure (IV.2)	Profils de concentrations de la trichloramine pour les trois modèles proposés	137
Figure (IV.3)	Profils de concentrations pour deux modèles	138
Figure (IV.4)	Profils de concentrations de chlore totale, de chlore libre et des chloramine en fonction du temps	140
Figure (IV.5)	Profils de concentrations de chlore et des chloramine en fonction de C/N0	142
Figure (IV.6)	Profils de concentrations de chlore et des chloramine	143
Figure (IV.7)	Profils de concentration de chlore et des chloramine en fonction de C/N0	144
Figure (IV.8)	Profils de concentrations de chlore et des chloramine en fonction de CI/N0	145
Figure (IV.9)	Profils de concentration de chlore et des chloramines en fonction de rapport molaire CI/N0	146
Figure (IV.10)	Profils de concentration de chlore et des chloramines en fonction de rapport molaire C/N0	147
Annexe		
Figure (D.1)	Diagramme E-pH des chloramines dans l'eau	167

Liste des tableaux

Numéro du tableau	Titre du tableau	Page
Chapitre I		
Tableau (I.1)	Réglementation de quelques pays et organisation	07
Tableau (I.2)	Classification des maladies d'origine hydrique	09
Tableau (I.3)	Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine selon CE	11
Tableau (I.4)	Références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine selon CE	12
Tableau (I.5)	Principaux sous produit de chloration (SPCs)	17
Tableau (I.6)	Principaux modèles cinétiques	19
Tableau (I.7)	Valeurs de CT en mg. min / L pour l'inactivation des virus par le chlore	22
Tableau (I.8)	Nombre de germe en fonction de la dose et des formes de chlore	23
Tableau (I.9)	Formules de calculs	24
Tableau (I.10)	Correspondance entre les définitions	26
Tableau (I.11)	Effet de l'alcalinité sur la stabilité d'hypochlorite de sodium	33
Tableau (I.12)	Impacts d'une mauvaise chloration de l'eau et mesures à prendre	40
Chapitre III		
Tableau (III.1)	Quelques substances responsables de la demande en chlore	67
Tableau (III.2)	Equilibres du chlore en solution à 25°C	70
Tableau (III.3)	Constantes cinétiques observables des protons et des espèces carbonatées et phosphatées	80
Tableau (III.4)	Nombre d'oxydation des chloramines	82
Tableau (III.5)	Valeurs seuils de perception de chlore et des chloramine	82
Tableau (III.6)	Valeurs des doses massiques Cl /N	83
Tableau (III.7)	Temps de transformation de 99 % du chlore en monochloramine	88
Tableau (III.8)	Expressions d'Arrhenius de la monochloramine	90
Tableau (III.9)	Résumé les couples redox de la monochloramine	92

Tableau (III.10)	Expressions des constantes observables de formation de la dichloramine	96
Tableau (III.11)	Expressions des constantes de formation et d'hydrolyse de la trichloramine	103
Tableau (III.12)	Constantes de formation et d'hydrolyse de la trichloramine à pH=7.5 et à T= 293.15°K	104
Tableau (III.13)	Principales sous produits de chloramination	107
Tableau (III.14)	Expressions des constantes cinétiques et observables de formation de l'hydroxyde d'azote	111
Tableau (III.15)	Valeurs des constantes cinétiques et observables à pH= 7.5 et à 25°C	111
Tableau (III.16)	Modèle de réactions chimiques proposées à la chloration au	116
Tableau (III.17)	Breakpoint proposé par Wei and Morris (1972)	119
Tableau (III.18)	Modèle de réactions révisé, proposé par Leung et Valentine (194)	120
Tableau (III.19)	Modèle de Diyangdoglu (1994)	125
	Modèle de réactions proposé à la chloration au Breakpoint	
Chapitre IV		
Tableau (IV.1)	Caractéristiques de l'eau de robinet	127
Tableau (IV.2)	Valeurs des coefficients de diffusion moléculaire	129
Tableau (IV.3)	Valeurs de vitesse de consommation de chlore sur les parois V_w (m s ⁻¹)	134
Tableau (IV.4)	Expressions des constantes d'Arrhenius	139
Tableau (IV.5)	Constantes observables	139
Tableau (IV.6)	Expressions des constantes observables	140
Tableau (IV.7)	Conditions de la modélisation	141
Tableau (IV.8)	Expressions des constantes observables	142
Tableau (IV.9)	Expressions des constantes observables	144
Tableau (IV.10)	Pourcentage d'erreurs	147
Annexe		
Tableau (B.1)	Normes Algériennes des paramètres physicochimiques et bactériologiques de l'eau de consommation	164
Tableau (C.1)	Valeurs de CT (en mg.min/l) pour une activation à 90% (1log) des	168

	Kystes de Giardia Lamblia par le chlore libre à 25 °C	
Tableau (C.2)	Valeurs de CT (en mg.min/l) pour une inactivation à 90 % (1log) des virus par le chlore pour des pH variant de 6.0 à 10.0	168
Tableau (C.3)	: Valeurs de CT (en mg.min/l) pour inactivation à 90% (1log) des Kystes de Giardia Lamblia par la monochloramine pour des pH variant de 6.0 à 9.0	169

INTRODUCTION GENERALE

Le chlore doté d'un pouvoir oxydant et bactéricide très important, est le réactif traditionnellement le plus utilisé. Une eau chlorée destinée à la consommation humaine doit contenir, à la sortie du poste de chloration, une concentration en chlore libre résiduel d'au moins 0,2 mg/L, pendant soixante minutes après l'application du chlore. Un excès de chlore confère à l'eau le goût de « chlore » peu apprécié par les consommateurs.

Une désinfection efficace doit donc rester la priorité numéro un du traiteur d'eau. En outre, si des critères de nature chimique ou autre conduisent à abandonner un désinfectant, ce dernier doit obligatoirement être remplacé par un autre moyen de désinfection.

Dans le domaine des eaux d'alimentation, le risque microbiologique représente le risque à court terme, d'autres risques peuvent apparaître à long terme causés par les sous produits de chloration. Une dose de chlore optimale est donc essentielle pour minimiser ces risques.

La qualité microbiologique de l'eau se définit comme étant l'état de l'eau caractérisée par un niveau de présence de micro-organisme (virus, bactéries, protozoaires...etc.) pouvant induire un risque sanitaire plus au moins grave. Sa maîtrise repose sur des mesures de contrôle et de surveillance des paramètres microbiologiques et la mise en place d'une maintenance préventive. Une bonne qualité microbiologique des eaux d'alimentation est essentielle afin de limiter l'apparition des pathologies telles que les gastro-entérites.

1. Objectif:

L'objectif principal de ce travail est d'établir un modèle mathématique pour prédire les concentrations : de chlore libre, de chlore total et des chloramine (monochloramine, dichloramine et trichloramine) d'une eau contenant de l'ammoniaque s'écoulant dans une conduite de distribution d'eau potable dans des conditions d'une chloration au Breakpoint. Pour tenter de valider le modèle mathématique proposé, on s'est basé sur

les résultats expérimentaux de Saunier et Selleck (1979) [1] dont les conditions expérimentales couvrent un intervalle correspondant à la production d'eau potable.

Un travail pareil est effectué par l'équipe de Lu et al (1993) [2]. Ils ont proposé un modèle mathématique pour prédire les doses de chlore et des chloramine pour comparer leurs résultats théoriques avec les résultats expérimentaux de Saunier et Selleck (1979). Cependant, leurs profils de concentrations théoriques et expérimentaux sont différents d'où vient l'idée de ce travail.

2. Résumé bibliographique des travaux similaires :

Pour ce faire, on a fait, en premier lieu, un survol bibliographique des travaux effectués dans ce contexte de 1929 à 2015. Le suivi des études sur la demande en chlore nous a permis de revoir les conditions d'obtention des constantes cinétiques des différentes espèces chlorées. Tandis que, la présence du chlore et des chloramine est dépendante aux conditions de la chloration au break point d'eaux potables. En d'autres termes, l'application des expressions d'Arrhenius ou des constantes apparentes obtenues par un processus différent des conditions de production d'eau potable provoque une confusion dans la détermination des réactions qui ont lieu à la chloration au Breakpoint d'eau potable. Cette notion est la base pour choisir les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu effectivement au point de rupture, c'est ce qu'on appelle un modèle de réactions chimiques ou un système de réactions chimiques, présent à la chloration au Breakpoint.

Ainsi, les travaux de Hallam et al (2002) [3] ont été concentrés sur la consommation du chlore sur les parois d'une conduite. Les études de Rossman et al (2006)[4] étaient focalisées sur la consommation du chlore sur des conduites métalliques. En outre, l'impact de la formation des biomasses ou les biofilms sur la demande en chlore a été investi par Pedersen (1990) [5], ThØgersen and Dahi (1996) [6], Lu et al (1999) [7], Niquette et al (2000) [8], Batté et al (2003)[9] et Tsvetanova (2006) [10]. L'estimation de la constante de vitesse de chlore était l'objet d'étude de Jonkergouw et al (2009) [11]. En plus, l'étude de l'influence du matériau de la conduite, la qualité d'eau et les effets hydrauliques sur le chlore combiné était mise en évidence par Mutoti et al (2007) [12]. Par ailleurs, l'influence de la concentration de chlore initiale C_0 et la température sur la consommation du chlore dans le volume d'eau a été menée par Hua et al (1999) [13].

Les travaux de modélisation de transport du chlore et de simulation restent l'objet important de plusieurs recherches soit pour évaluer des constantes de vitesse de chlore ou pour suivre la demande en chlore, la différence réside dans les paramètres pris en compte à savoir les conditions expérimentales et les hypothèses imposées, telles les publications de Demir (2015) [14], Muslim et al (2007) [15], Cozzolino et al (2005) [16], Munavalli and Kumar (2004) [17], OSMAN et al (1998) et (1999) [18, 19] , Dossier-Berne et al (1997) [20], Rossman et al (1994) [21], Lu et al (1993) et (1995) [2, 22], Biswas et al (1993) [23], Jadas-Hécart et al (1992) [24], et Zhang et al (1992) [25]. Ces modèles ont été proposés dans des conditions hydrauliques différentes influées par des phénomènes de diffusion ou/et dispersion pour des régimes d'écoulement laminaire ou turbulent, dans un réacteur donné. Dans un état stationnaire ou non stationnaire, les réactions de chlore ont lieu sur les parois du réacteur ou /et dans le volume d'eau. Aussi, ces modèles sont proposés pour le transport du chlore libre résiduel, ou / et le chlore combiné ou total dont les coefficients de diffusion sont pris en considération ou négligés, et le processus chimique étudié met en évidence une chloration ou une chloramination. D'ailleurs, les constantes de vitesse proposées, ne sont pas similaires dans les travaux de Wei and Morris (1972) cité par Stenstrom and Tran (1984) [26] , Saunier and Selleck (1976) [1], Leao (1981) cité par [2], Morris and Issac (1985) [27], Hund and Margerum (1983) [28], Kumar et al (1987) [29], Jafvert et Valentine (1992) [30], Qiang et Adams (2004) [31] en fin Xin (Cindy)Huang (2008) [32].

La résolution de ces modèles mathématiques pour déterminer la quantité du chlore consommée a pris également part dans les travaux des chercheurs, elle est effectuée par deux voix essentielles soit analytiquement tels les travaux de Biswas (1993) [23], numériquement avec programmation comme les travaux de Osman (1998) [18] et F. Demir (2015) ou par l'usage d'un logiciel par exemple : PICCOLO-QUALITY ; EPANET 2 Rossman (2000) [33, 34] ou EPANET – MSX, Shang et al (2007) [35, 36] et USEPA (2009) [37].

Devant la complexité dans les conditions des recherches, ce travail se veut aussi une contribution pour une revue bibliographique contenant les paramètres influant sur les réactions présentes lors d'une chloration au break point, la production des chloramine et le transport de chlore total dans une conduite distribution d'eau potable.

3. Structure de la thèse

Ce travail est articulé autour de quatre chapitres importants :

Le premier chapitre expose des informations essentielles sur les critères de qualité d'une eau de boisson et les diverses maladies hydriques conséquentes à une carence dans le traitement. La prévention microbienne est soumise à des normes précises qui doivent être appliquées scrupuleusement. Aussi, un aspect important dans le perfectionnement des procédés de traitement est d'augmenter le rendement du procédé de la Javellisation.

Le deuxième chapitre a pour objectif d'expliquer des notions physique et chimique élémentaires intervenant dans le transport et la consommation du désinfectant dans un canal de conduction d'eau potable. Les différentes définitions et les principes d'hydrodynamiques seront présentés. Par ailleurs, la consommation de chlore sur les parois sera également détaillée.

Le troisième chapitre traite la chimie des éléments impliqués à la chloration des eaux. C'est une étude détaillée, basée sur les fondements de la chimie analytique qui contribuent à la compréhension des comportements réactionnels des substances mises en jeu dans une chloration au Breakpoint dans des conditions larges données mêmes en dehors des conditions de production d'eau potable. Ensuite, le chapitre abordera une comparaison soulevant les différences entre les modèles de réactions les plus connus. Cette recherche permettra de mettre en évidence un ensemble de réactions qui peuvent avoir lieu lors d'une chloration au Breakpoint selon notre étude.

Le quatrième chapitre consiste à établir les équations de transport pour chaque espèce en présence ; suivi des résultats des profils de concentration obtenus à partir de la résolution du système d'équations par la méthode des différences finies. Ces résultats seront discutés et comparés aux résultats expérimentaux de Saunier et Selleck (1979) proches de nos conditions de calculs.

Le manuscrit sera terminé par une conclusion générale qui récapitulera les résultats essentiels trouvés le long de ce travail et les perspectives ambitionnées.

Une annexe constituée : des définitions des termes essentiels à la compréhension du manuscrit, des tableaux des normes de potabilité d'eau selon les lois Algériennes et des tableaux des valeurs des CT utilisables dans la chloration.

CHAPITRE I

DESINFECTION PAR CHLORATION

I.1. Objectifs

Nous allons voir dans ce chapitre, les exigences devant se prêter les eaux naturelles pour qu'elles soient buvables. En premier lieu, on passe en revue sur les valeurs consignées des paramètres physico-chimiques de l'eau de boisson. En second lieu, nous insistons sur la surveillance bactériologique, qui consiste un risque à court terme. D'où ces normes physicochimiques et bactériologiques sont soigneusement stipulées par les autorités et strictement suivies par les traités et informées au client en cas du besoin. Ensuite, on étudiera d'une manière détaillée les principes de la désinfection par le chlore ou la chloration. Puisque la plupart des filières de post-chloration d'eau potable utilisent le chlore sous forme d'eau de Javel, nous nous proposerons une étude approfondie sur ce liquide fameux. En fin, on présentera un protocole de Javellisation recommandé de le suivre au cours de la désinfection dans les stations d'épuration.

I.2. Introduction

Les réglementations concernant la qualité d'eau potable changent selon les pays, c'est à dire selon les habitants. Un peuple est généralement caractérisé par système immunitaire semblable, en d'autres termes, une population donnée possède la même sensibilité et la réaction contre une certaine substance ou contaminant présent dans l'eau. D'où vient cette différentie dans les normes de potabilité des eaux entre les pays et les organisations. En plus, ces normes ne sont pas fixes, elles changent avec la vulnérabilité de la substance au cours du temps.

I.3. Qualité d'eau de boisson

I. 3.1. Critères de potabilité

L'eau est l'élément essentiel pour la vie, le corps humain adulte comprend 60 % d'eau. C'est l'élément vital, l'eau liée aux activités humaines, doit être de bonne qualité sanitaire, afin d'éviter la survenue de maladies hydriques. C'est pourquoi, on se propose de présenter la gamme des valeurs des paramètres physico-chimiques d'eau potable selon les législations des pays et les organisations mondiales de la santé. Un exemple des valeurs sont reportées dans le tableau (I.1). En effet, ces valeurs changent avec les populations, dont la vulnérabilité des gens différent d'un pays à un autre. Le tableau (1B) est le récapitulatif des normes algériennes pour les eaux destinées à l'alimentation humaines [38].

Tableau (I.1): Réglementation de quelques pays et organisation.

Paramètres	France 1995	CE 1998	OMS	États-Unis	Remarques
Aluminium [$\mu\text{g/L}$ (Al)]	200	200(1)	200(2)	50 à 200	(1) Paramètre indicateur. (2) Substance qui peut donner lieu à plainte.
Bromures [$\mu\text{g/L}$ (Br^-)]	10	25		
Cyanures [$\mu\text{g/L}$ (CN^-)]	50	50	70	200	
Fluorures [$\mu\text{g/L}$ (F)]	1,5	0,7 à 1,5 (1)	1,5	4	(1) Suivent la température
Plomb [$\mu\text{g/L}$ (Pb)]	50 → 25 → 10 (1)	50	10	10	(1) 50 $\mu\text{g/L}$ → fin 2003 25 $\mu\text{g/L}$ → fin 2013 10 $\mu\text{g/L}$ à partir du 2014
Nitrates [$\mu\text{g/L}$ (NO_3^-)]	50	50 (1)	50 (2)	10	(1) Substance indésirable (2) ou 10 mg/L en N
Nitrites [$\mu\text{g/L}$ (NO_2^-)]	0,5 (1)	0,1	3	1	(1) 0,1 mg/L au départ des installations de traitement
Pesticides (1) $\mu\text{g/L}$	0,1 (2)	0,1	1 à 30 (3)	Selon le produit (4)	(1) Aldrine, heptachlore... = 0,03 $\mu\text{g/L}$ (2) Pesticides, produits apparentés métabolites (3) Selon les produits : Atrazine = 2 $\mu\text{g/L}$ (4) Atrazine = 3 $\mu\text{g/L}$
THM (Trihalométhanes) (1)	100	60 à 200 (2)		(1) Somme des composés

(µg/L)					(2) Selon les composés
pH	6,5 à 9,5	6,5 à 9	(1)	6,5 à 8,5	(1) Éviter les pH > 8 pour que la désinfection par le chlore soit efficace
Chlorures (1) [µg/L (Cl ⁻)]	250	200	250	250	(1) Paramètre indicateur
Sulfates (1) [µg/L (SO ₄ ²⁻)]	250	250	250		(1) Paramètre indicateur
Fer [µg/L (Fe)]	200	200	300	300	
Manganèse [µg/L (Mn)]	50	50	50	50	
Sodium [µg/L (Na ⁺)]	200	200	200		
Ammonium [µg/L (NH₄⁺)]	0,5	0,5	1,5		
Couleur (1) (UCV)	Acceptable pour la consommation	15	15	15	(1) UCV : Unité de couleur vraie
Turbidité (1) (NTU)	1 (2)	2	5	0,5 à 1	(1) NTU : Unités néphélométriques (2) Au départ des installations
Dureté (°F)		≥ 15 (1)			Pour les eaux adoucies
Source : [39]					

I.3.2. Maladies d'origine hydrique

On se propose de présenter les différentes maladies d'origine hydrique. Du fait que chaque année, dans le tiers-monde, des millions d'hommes sont privés d'eau qui leur serait nécessaire, et meurent encore pour avoir consommés de l'eau non traitée. Le tableau (I.2) apporte plus d'informations sur les maladies issues d'eau que soit due à la présence des substances chimiques ou à la présence des germes pathogènes, afin de sensibiliser le traiteur et le consommateur de l'importance de traitement et la gravité d'accès de tels polluants au corps humain.

Tableau (I.2) : Classification des maladies d'origine hydrique	
<p><i>1. Maladies liées à des substances chimiques dissoutes dans l'eau</i></p> <p>1.1 Risques à long terme par carence ou surcharge :</p> <ul style="list-style-type: none"> — Goitre endémique : carence d'iode ; — Carie : défaut de fluor ; — Fluorose : excès de fluor ; — Maladies cardiovasculaires ; — Méthémoglobinémie infantile : Excès d'ions nitrite (NO_2^-), lui-même souvent provoqué par un excès d'ions nitrate (NO_3^-) réduits le plus souvent par des bactéries nitrato-réductrices fréquentes en l'absence d'hygiène stricte. <p>1.2 Risques à moyen terme par accumulation</p> <ul style="list-style-type: none"> — Corps minéraux : — Saturnisme : excès de plomb ; — Maladie d'Itai-Itai : excès de cadmium ; — Hydrargyrisme, maladie de Minamata : excès de mercure ; — Arsenicisme : excès d'arsenic ; 	<p>Typhoparatyphoïdes : Présence de salmonelles (bacille d'Eberth, para A, para B, para C).</p> <p>Choléra : vibrion cholérique.</p> <p>Légionellose : bactérie Legionella.</p> <p>Autres parasites à surveiller : Giardia (protozoaire responsable de la lambliaose), Cryptosporidium (protozoaire responsable d'une infection intestinale appelée cryptosporidiose).</p> <p>2.2 Maladies à transmission indirecte</p> <p>Leptospiroses (spirochetoses) : transmission d'un tréponème, du genre Leptospira, et infections transcutanées au contact de l'eau contaminée.</p> <p>Bilharziose (schistosomiase) : Transmission par mollusque du genre Bulinus, infection par voie transcutanée au contact de l'eau contaminée.</p> <p>Distomatoses hépatiques (fascioloses) : Transmission par une limnée, infection par ingestion de cresson baignant dans une eau contaminée.</p> <p>Filarioses (dracunculose) : Transmission par cyclops, hôte de Dracunculus medinensis ou « ver de Guinée » ; infection par ingestion d'une eau de</p>

<p>— Intoxication chromique : excès de chrome hexavalent ;</p> <p>— Argyrisme, argyrie, argyrose : excès d'argent (stérilisation par l'argent)</p> <p>- Produits phytosanitaires (pesticides, herbicides, insecticides, nématicides, rodenticides, fongicides) : intoxication par excès.</p> <p>amides (Alachlore...), triazines (Atrazine, Simazine...), urées substituées (Diuron...). Plutôt dangereux : aryloxyacides (2,4D, Mécoprop...), pyréthrinoïdes de synthèse (Deltaméthrine...).</p> <p>Dangereux à très dangereux : carbamates (Aldicarbe...), dicarboximides (Captane...), organochlorés, phénols nitrés (Dinoterbe...).</p> <p>-Haloformes volatils, induits par l'oxydation de composés organiques présents dans la matrice de l'eau brute, notamment par chloration, excès de chloroforme, etc., appelés THM.</p> <p>2. <i>Maladies hydriques dues aux bactéries, aux virus, aux protozoaires, etc.</i></p> <p>2.1 Maladies à transmission directe</p> <p>Dysenteries :</p> <p>— Dysenterie bacilliforme : Présence de bacilles de Shiga, Strong, Hiss, Flexner ;</p> <p>— Dysenterie à protozoaires : Présence d'amibes (ou de kystes) ;</p> <p>— Dysenterie avec complications méningo-encéphalitiques : Amibes libres du groupe Limax.</p>	<p>boisson contenant ce petit crustacé.</p> <p>Parasitoses communes à nématodes (ascaridioses, oxyuroses, tricocéphaloses) sont causées par l'ingestion de produits souillés, soit directement, soit par l'intermédiaire d'aliments, soit par de l'eau souillée.</p> <p>2.3 Maladies à virus où l'eau n'est pas le véhicule principal</p> <p>Poliomyélite : cette infection qui peut être aiguë, peut être transmise par plusieurs voies, dont les eaux d'égouts ; un rejet d'eaux usées en amont d'un puisage en vue de fournir une eau pour la consommation humaine présente donc un risque réel ; toutefois, les études épidémiologiques n'ont pas montré que l'eau ait un rôle important dans la transmission du virus.</p> <p>Hépatite infectieuse : Elle existe à l'état endémique dans certaines régions ; les voies de transmissions sont nombreuses; plusieurs études ont mis en évidence une transmission du virus A, notamment par de l'eau souillée.</p> <p>3. <i>Corps radioactifs</i></p> <p>Dans les eaux naturelles, les taux de radioactivité sont très inférieurs aux limites de sécurité fixées elles-mêmes avec de forts coefficients de sécurité. Dans les zones à activité nucléaire, les rejets sont particulièrement suivis.</p>
<p>Source : [39]</p>	

I.3.3. Surveillance microbiologique

I.3.3.1. Exigences de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

Le contrôle sanitaire prévoit des analyses bactériologiques notamment en production d'eau potable, à la sortie des stations et essentiellement en distribution d'eau dans le réseau. Une eau sanitaire est soumise à deux types d'exigence de qualité qui sont : les limites de qualité et les références de qualité.

- Les limites de qualité microbiologique de l'eau destinée à la consommation humaine portent sur des paramètres dont la présence dans l'eau est susceptible de provoquer des effets nocifs sur la santé. Elles sont strictes et leur respect doit permettre d'assurer la garantie sanitaire de l'eau consommée. En effet, la stratégie de contrôle sanitaire repose sur la recherche de bactéries dites « germes témoins de contamination fécale » faciles à détecter, non directement pathogènes, mais dont la présence laisse supposer l'existence de germes pathogènes pour le consommateur [40]. Les limites de qualités fixées pour les paramètres microbiologiques indicateurs de contamination fécale que sont *Escherichia coli* et les entérocoques. L'absence de ces deux entités dans 100 ml d'eau de consommation prélevée dans le cadre de contrôle sanitaire signifie la conformité aux limites de qualité microbiologique, signalées dans le tableau (I.3). À titre d'exemple, 144 enfants âgés moins de cinq ans, ont été touchés par une diarrhée due à la présence de trois germes d'*Escherichia coli* par 100 ml d'eau au niveau de réservoir de distribution dans un village au Pakistan[41].

Tableau (I.3) : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine selon CE.

Germes	Concentration
<i>Escherichia coli</i>	Absent dans 100 ml
Entérocoques	Absent dans 100 ml

Source : [42]

- Les références de qualité : Concernent d'autres indicateurs bactériologiques qui sont : les bactéries coliformes, les germes aérobies revivifiables, les bactéries anaérobies sulfite-réductrices, sans incidence directe sur la santé aux

concentrations habituellement rencontrées dans l'eau, mais qui peuvent mettre en évidence une présence importante d'un paramètre au niveau de la ressource et un dysfonctionnement éventuel des installations de traitement et de distribution. Les concentrations de tels indicateurs sont reportées dans le tableau (I.4). Les bactéries coliformes constituent de bons indicateurs de fonctionnement des systèmes de distribution et de l'état d'entretien des installations. La recherche des spores de bactéries anaérobies sulfito-réductrices renseigne sur l'efficacité des systèmes de traitement par filtration. Le comptage des germes aérobies revivifiables est réalisé pour évaluer toute variation d'un rapport de 10 par rapport à la valeur habituelle [43].

Tableau (I.4) : Références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.	
Germes	Concentration
Bactéries sulfito-réductrices	Absent dans 100 ml
Bactéries coliformes	Absent dans 100 ml
Germes revivifiables à 22 °C et 37°C	Numération
Source : [43]	

I.4. Chloration

I.4.1. Dilemme du chlore

Pendant le XIX siècle, des microorganismes aquatiques, vecteurs de maladies, contaminaient souvent l'eau de boisson des Etats Unies. La découverte du pouvoir désinfectant du chlore a permis aux hommes du XX siècle de boire de l'eau sans craindre d'attraper la typhoïde, le choléra, ou la dysenterie. La chloration de notre alimentation en eau a certainement sauvé des millions de vies.

Néanmoins, quand le chlore réagit avec certaines molécules organiques, sa concentration diminue dans le réseau de distribution, et il perd son pouvoir désinfectant. Des germes pathogènes peuvent alors se développer. De plus, cette réaction forme des sous produits que l'on suspecte d'être responsables de plusieurs types de cancer (rectum, pancréas, et vessie), de risque accru de fausse couche, et peut-être de rares cas de malformations à la naissance, [44-49]. Il y a donc débat sur les coûts et les bénéfices

de la chloration de l'eau potable. Le problème est de savoir si de faibles taux de chlore dans l'eau potable présentent un danger à long terme.

Parce qu'il existe peu d'alternative à la chloration, l'EPA était au début réticent pour réduire le taux de chloration acceptable dans l'eau, en dépit de l'évidence de risques potentiels. L'EPA ne voulait pas qu'il arrive aux Etats Unies le drame malheureux du Pérou. En 1991, une épidémie de choléra épouvantable a balayé une grande partie du Pérou. Elle a infecté plus de 300 000 personnes et en a tué au moins 3500. Cette épidémie s'est produite quand le gouvernement Péruvien a décidé d'arrêter de chlorer la majorité de l'eau potable du pays après avoir appris le risque de cancer du à la chloration. Depuis, le Pérou a recommencé à chlorer son eau potable.

Après une étude détaillée des liens entre le chlore et certains cancers, l'EPA a proposé en 1994 que les usines de traitement d'eau potable réduisent le taux maximum autorisé de chlore. L'une des alternatives à la chloration est l'utilisation des chloramine (la monochloramine), un désinfectant obtenu par réaction chimique du chlore sur l'ammoniaque. Les chloramine ne produisent pas des sous produits potentiellement dangereux bien que les premières études montrent que leur utilisation peut provoquer une augmentation des taux de plomb dans les réseaux d'eau potable. Les chloramine peuvent rendre solubles dans l'eau les atomes de plomb qui constituent certaines canalisation [50-52]. Une autre alternative est de filtrer l'eau sur des lits de charbon actif ; on diminue d'un tiers les doses de chlore dans l'étape finale. Une grande partie de l'Europe a adopté une alternative à la chloration en désinfectant avec des rayonnements UV.

I.4.2. Définition

C'est l'opération d'élimination ou au moins l'inactivation des germes pathogènes afin de produire une eau de consommation humaine n'est pas une source de maladies hydriques [53]. C'est l'étape à laquelle s'ajoute une dose de chlore préalablement estimée. D'où vient l'appellation « désinfection par le chlore » ou tout court « chloration » et habituellement confondue avec la Javellisation. Pourtant, tous les deux sont composés du chlore.

I.4.3. Types de désinfection

À vrai dire, toute étape de traitement est une sorte de désinfection, l'élimination des particules colloïdales et la matière en suspension constitue une sorte de désinfection « physique » parce qu'elle contribue à la clarification de l'eau potable. Par contre, la désinfection « active » qui assure l'élimination des germes pathogènes au cours de l'étape de désinfection avant l'adduction de l'eau dans le réseau. En outre, on peut suivre la désinfection « active » par une autre « passive » qui consiste à maintenir une concentration minimale de désinfectant dans le réseau pour assurer sa qualité biologique pendant son séjour dans les conduites [54].

Le chlore peut être utilisé le long des étapes de traitement d'eau en contribuant à la clarification de l'eau. Le chlore et ses variétés se montrent utiles aussi dans les cas suivants [55]:

- Contrôle des odeurs et des goûts
- Prévention dans la croissance des algues
- Elimination du fer et du manganèse
- Destruction de l'acide sulfhydrique
- Elimination des colorants organiques
- Amélioration de la coagulation par silice.

I.4.4. Effets désinfectant et rémanent

Effet désinfectant, effet bactéricide, effet virulicide ou effet biocide sont des termes synonymes. C'est la capacité de détruire les germes responsables des maladies. Cependant, l'effet rémanent, c'est l'action du désinfectant qui se maintient dans le réseau de distribution, permettant la garantie de sa qualité biologique. Donc, cela conduit à distinguer qu'uniquement certains oxydants sont dotés des effets biocide et rémanent [54].

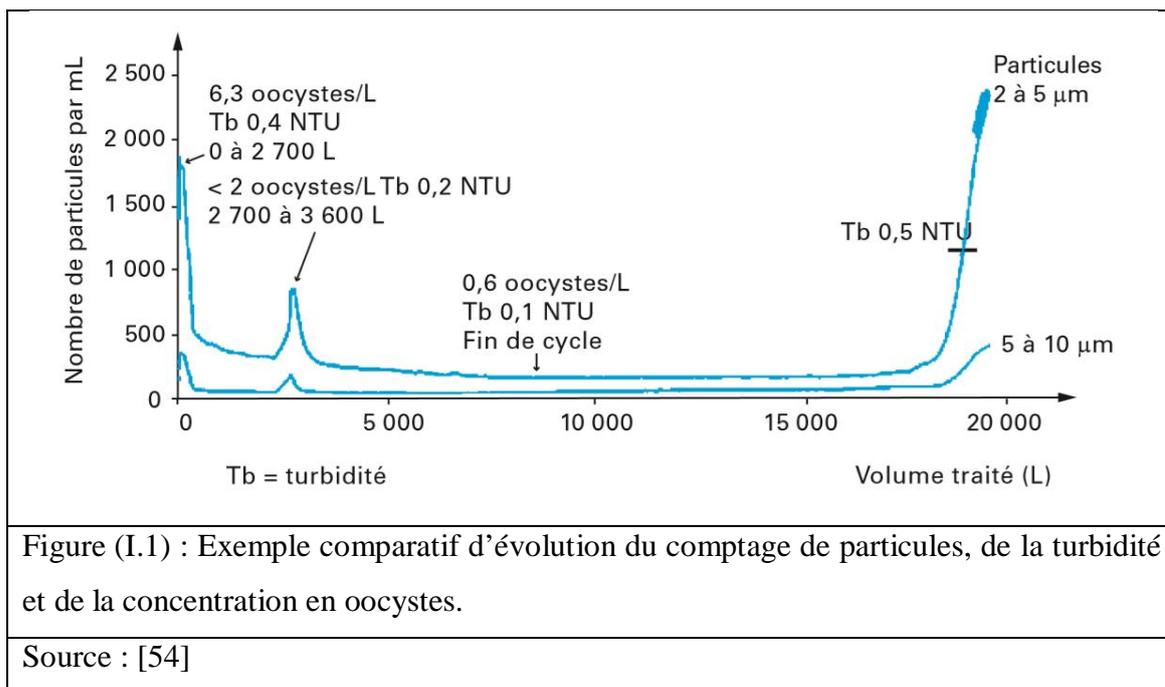
I.4.5. Clarification préliminaire

Avant la désinfection, il est nécessaire de procéder préalablement à un traitement de l'eau pour que la désinfection soit efficace [56]. En réalité, ce n'est pas toutes les eaux ne nécessitent pas un traitement, c'est-à-dire l'ajout unique d'un désinfectant comme les eaux naturelles qui conforment aux normes physico-chimiques de portabilité, telles

quelles sont données par exemple dans le tableau (I.1) ; dans ce cas, on vérifie que la qualité bactériologique. D'où, d'une part, des agrégats de germes pathogènes résistent différemment à la chloration que les germes pathogènes en suspension dispersés. D'autre part, le rendement de la chloration diminue avec le nombre de cycle de chloration due à la résistivité de microorganisme en présence [57]. C'est pourquoi, pour rassurer la réussite du processus de la désinfection par chloration le passage par une clarification préalable est toujours avantageux et recommandé [58].

I.4.6. Influence de la turbidité

Aux doses usuelles, les particules colloïdales protègent les bactéries qui leur sont agglomérées contre l'action des désinfectants. Une bactérie fixée est beaucoup plus résistante qu'une bactérie libre. Donc, la force du désinfectant est réduite et devenue liée au niveau de limpidité de l'eau [59], dans laquelle la turbidité et la teneur en matières en suspension (MES) devraient être en permanence inférieure à un NTU et un mg/l respectivement [60]. Des études ont montré qu'une élévation de la turbidité de un NTU à dix NTU réduisait d'un facteur de huit l'efficacité de la désinfection par chloration [61]. Par exemple, des colloïdes figurent des spores d'algues ou de bactéries, des œufs et des kystes de micro-invertébrés ...etc. Ces formes de résistance, de reproduction ou de dissémination peuvent ensuite coloniser le réseau et donc contaminer le consommateur, parce que la désinfection n'en détruit pas la totalité. C'est pourquoi, des chercheurs américains sont contre la possibilité de distribuer une eau de surface même limpide sans filtration et rejoignent ainsi la conception européenne qui tend à suivre le traitement multi- barrière [56]. La figure (I.1) montre un exemple de relation pouvant exister entre pointe de turbidité /comptage de particules et détection de kystes de Giardia.



I.4.7. Influence de la matière organique

Le chlore réagit avec la matière organique pour générer des sous-produits appelés organochlorés, une liste exhaustive des molécules découvertes est présentée dans le tableau (I.5) dont les plus connus sont les trihalométhanes (THMs) et les acides haloacétiques (HAAs), pour chacun des sous-produits de chloration, des études menées prétendent une véritable limitation dans leur présence [62]. C'est pourquoi, la teneur en matière organique doit être la plus faible possible pour de multiples raisons [54]:

- Les matières organiques consomment la quantité présente du désinfectant, il faut donc rajouter plus pour obtenir un résiduel persistant après traitement.
- L'interaction désinfectant /COT est souvent nuisible, elle contribue à la formation de sous-produits indésirables.
- La fraction biodégradable du COT est une source de nutriment pour les germes qui persistent dans le réseau d'où le phénomène de reviviscence qu'il faut éviter au maximum. Il faut donc abaisser les teneurs en carbone organique assimilable COA ou en carbone organique dissous biodégradable CODB, sous peine de trouver une disparition rapide du chlore libre résiduel et la reviviscence des bactéries, figure (I.2).

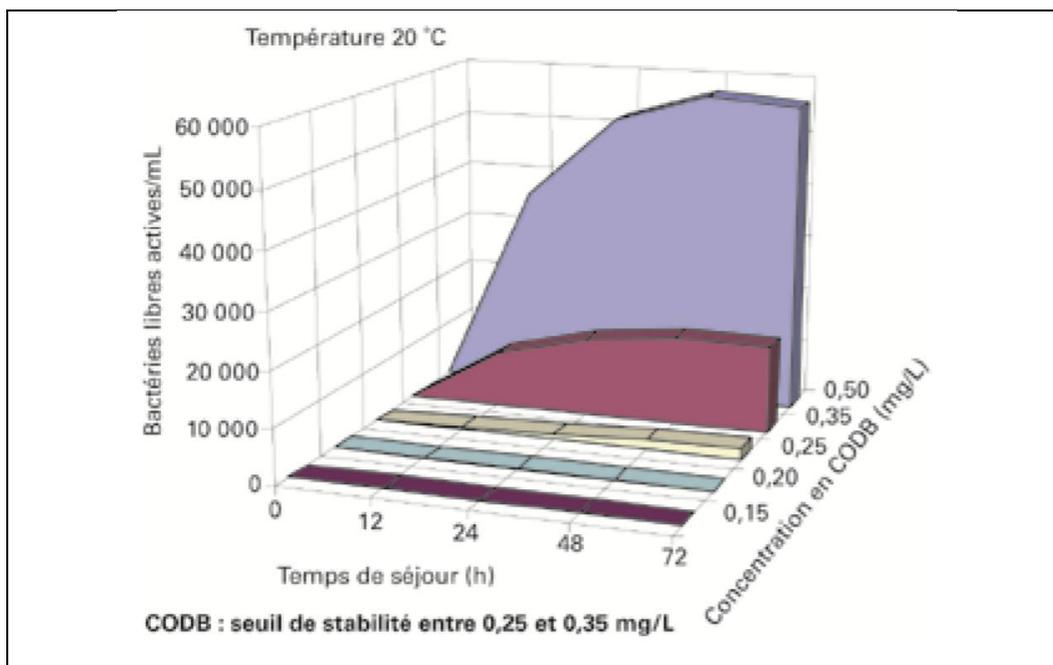


Figure (I.2) : Reviviscence en réseau en fonction du CODB.

Source : [54]

Tableau (I.5) : Principaux sous produit de chloration (SPCs)		
Famille	Composés	Pourcentage %
Trihalomethanes (THMs)	<ul style="list-style-type: none"> - Trichloromethane - Tribromomethane - Bromodichloromethane - Dibromochloromethane 	37% - 58%
Acides haloacétique (HAAs)	<ul style="list-style-type: none"> - Acide monochloroacetic - Acide dichloroacetic - Acide trichloroacetic - Acide bromochloroacetic - Acide bromodichloroaceticque - Acide dibromochloroaceticque - Acide monobromoaceticque - Acide dibromoaceticque - Acide tribromoaceticque 	22 % - 36%
Haloacetonitriles	<ul style="list-style-type: none"> - dichloroacetonitrile - dibromoacetonitrile 	3 % -7%

(HANs)	<ul style="list-style-type: none"> - bromochloroacetonitrile - trichloroacetonitrile 	
Halohaldehydes	<ul style="list-style-type: none"> - Chloroacetaldehyde - Dichloroacetaldehyde - Trichloroacetaldehyde (Chloralhydrate) 	2 % - 4 %
Halokenones (HKs)	<ul style="list-style-type: none"> - 1,1,1- Trichloropropanone - 1,1,3,3-Tetrachloropropanone - Hexachloropropanone - 1,1-Dichloropropanone 	1 % -3 %
Halonitromethanes	Trichloronitromethane (Chloropicrin)	~
Halonitriles	Cyanogen chloride and bromide	~
Halophenols	<ul style="list-style-type: none"> - 2,4-Dichlorophenol - 2,4,6-Trichlophenol - 2-Hydroxyphenol 	~
Halofuranones	<ul style="list-style-type: none"> - 3-Chloro-4-(Dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) - E-2-Chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid (E-MX) 	~
Source : [63]		

En conclusion, la désinfection par le chlore est toujours l'étape ultime, elle est placée après les étapes de clarification (décantation / filtration) qui diminuent les matières en suspension MES et abaissent la proportion en matière organique dissoute et les étapes d'affinage (ozone / carbone actif) qui participent également à la diminution des concentrations en carbone organique dissous (COD).

I.4.7. Désinfection physico-chimique

I.4.7.1. Modèles cinétiques

Beaucoup d'études ont mis en évidence l'influence [64, 65]:

- De la concentration d'un désinfectant ;
- Du temps de contact entre le désinfectant et le type de germe sur la vitesse d'inactivation de germe.

Les principaux modèles cinétiques trouvés dans la littérature sont présentés dans le tableau (I.6) [53, 66, 67].

Tableau (I.6) : Principaux modèles cinétiques	
CHICK (1908)	$\ln N/N_0 = -kt$
WATSON	$\ln N/N_0 = -\sigma C^n t$
GARD (1957)	$-(dN/dt) = \frac{kN}{(1 + aCt)}$
PADUSKA, HERSHEY, HOM (1975)	$dN/dt = -kNt^m C^n$
Avec : N nombre de germes au temps t, N0 nombre de germes au temps t ₀ a, k , n, m constantes	

I.4.7.2. Concept de CT

L'évaluation de l'efficacité de la désinfection repose sur le concept de CT. Ce concept stipule que l'inactivation d'un microorganisme donné est proportionnelle au produit du temps de contact et de la concentration résiduelle mesurée de désinfectant à la sortie de système [68]. La relation entre l'inactivation et le produit (concentration temps) est la suivante [69]:

$$\text{Log d'inactivation} = \frac{CT_{disponible}}{CT_{requis}} \quad \text{équation (I.1)}$$

Avec : CT est en mg.min/l.

I.4.7.3. Calcul de $CT_{\text{disponible}}$

Le $CT_{\text{disponible}}$ est la valeur de CT obtenue pour une configuration donnée de bassin de contact, opéré dans des conditions données. La valeur de $CT_{\text{disponible}}$ est calculée par l'équation suivante [69]:

$$CT_{\text{disponible}} = C_{\text{résiduelle}} \times \frac{V_u}{Q_{\text{MAX}}} \times \frac{T_{10}}{T} \quad \text{équation (I.2)}$$

Où :

$C_{\text{résiduelle}}$: Est la concentration de désinfectant mesurée à la sortie du réservoir.

Q_{MAX} : Est le débit de pointe à la sortie du réservoir.

V_u : Est le volume utile dans le réservoir et non la capacité de réservoir.

T_{10}/T : Est le facteur d'efficacité hydraulique (entre 0 et 1).

Le calcul du $CT_{\text{disponible}}$ peut être fait pour deux besoins distincts :

- La vérification de l'efficacité de la désinfection dans le cadre de l'opération d'une installation existante ;
- La conception d'une nouvelle installation.

I.4.7.4. Calcul du CT_{requis}

Le CT_{requis} est une valeur fournie au concepteur via des tableaux compilés par l'USEPA (1991 ; 1999) [70] et qui indique la valeur de CT requise pour inactiver un « log » d'un micro-organisme donné (Virus, Giardia ou Cryptosporidium) dans une eau de caractéristiques connues. Afin d'obtenir le CT_{requis} , il est nécessaire de connaître :

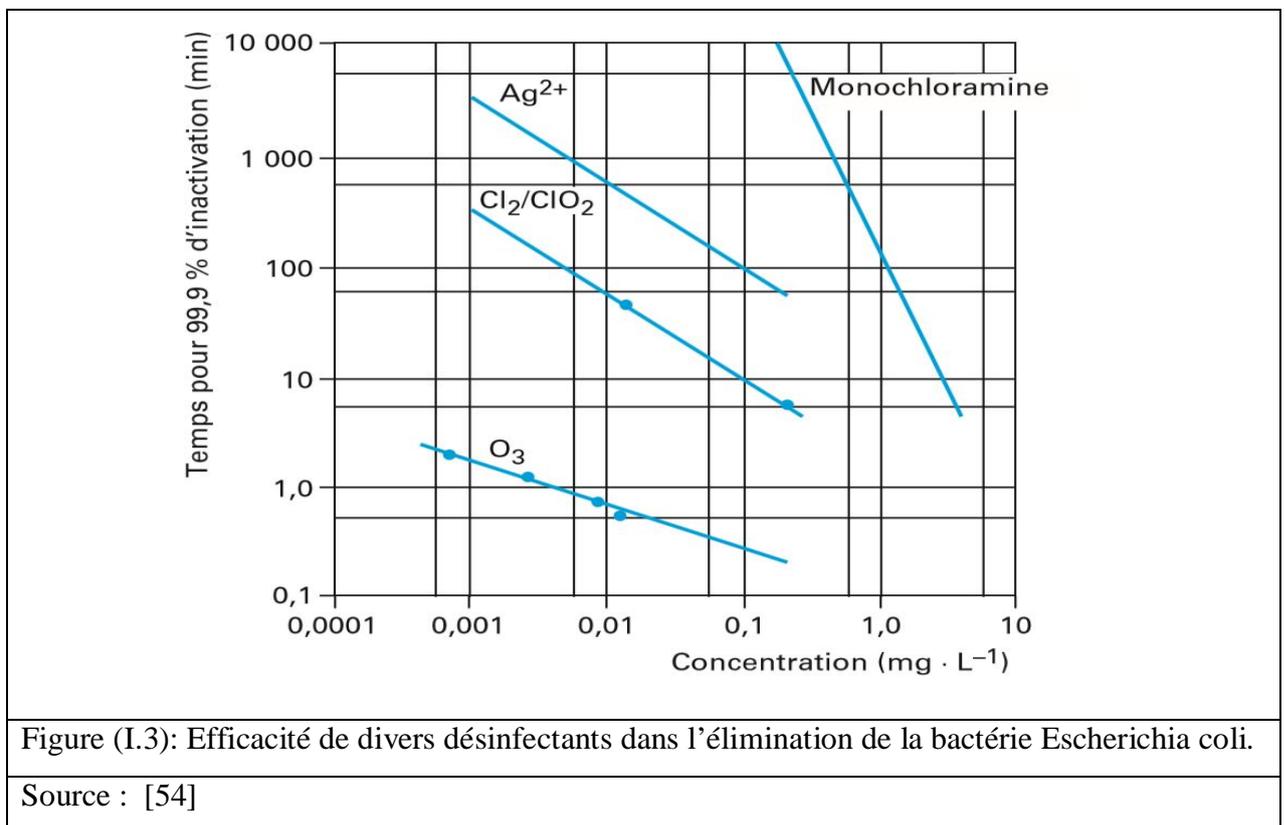
- Le micro-organisme cible ;
- Le désinfectant utilisé ;
- La température de l'eau ;
- Le pH de l'eau ;
- La concentration résiduelle de chlore libre.

Une fois ces informations sont connues, il s'agit de consulter le tableau approprié décrivant l'efficacité d'inactivation (en termes de CT_{requis} pour 1 log d'inactivation) des divers microorganismes selon les conditions de désinfection.

I.4.7.5. Emplois du CT

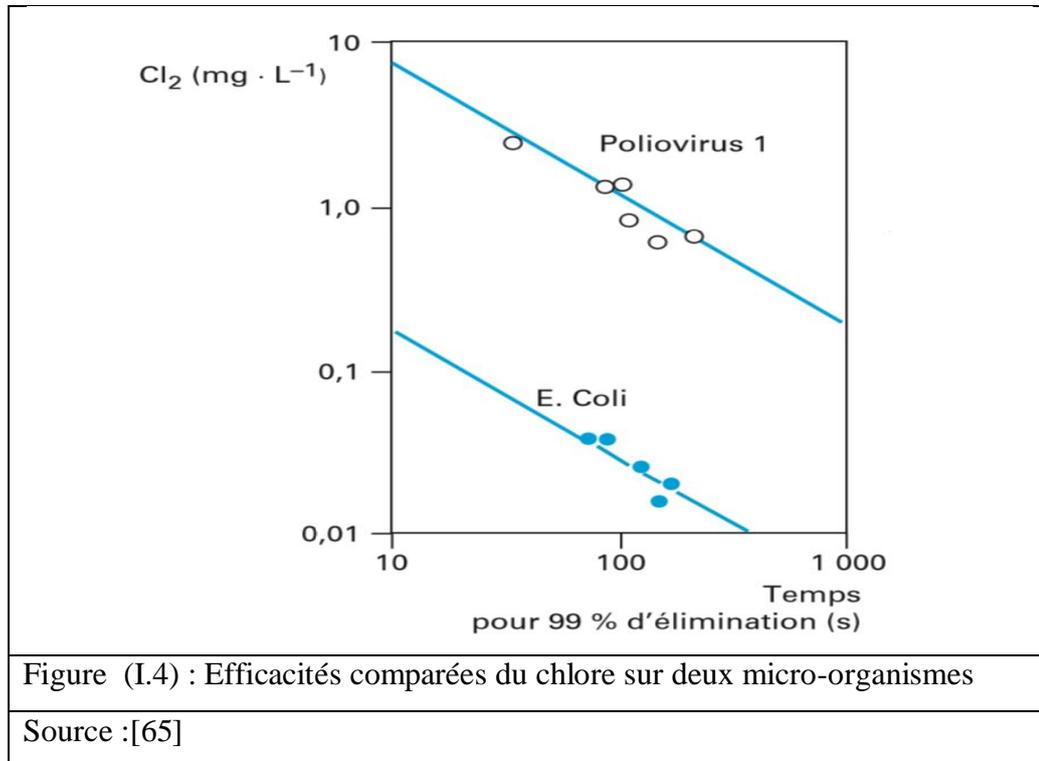
L'importance des études basées sur ce principe permettent :

- Soit de classer les divers désinfectants par ordre d'efficacité vis-à-vis d'un micro-organisme déterminé comme l'indique la figure (I.3), on remarque que pour l'inactivation de 99,9 % (3lg) d'une population d'Escherichia coli, l'ozone apparaît comme le désinfectant le plus rapide et la monochloramine comme le plus lent.



- Soit pour comparer la sensibilité de divers micro-organismes à un même désinfectant, la figure (I.4) met en relief que le poliovirus apparaît beaucoup plus résistant au chlore que la bactérie Escherichia coli. Par ailleurs, pour situer des ordres de grandeurs, si un CT de 1 mg. min / l est suffisant pour éliminer 99 % (2lg) des bactéries par le chlore dans des concentrations données, le même degré d'inactivation nécessite un CT de 10 pour les virus et de 100 pour les

kystes de cryptospridium. Le tableau (I.7) représente les effets de la température et du pH sur le CT à appliquer pour inactiver 2, 3 et 4 lg de virus par le chlore.



Cependant, d'autres estiment que la relation $C^n T^m$ est beaucoup plus représentative que celle de CT pour rendre compte de l'efficacité d'un désinfectant [64].

Tableau (I.7) : Valeurs de CT (mg. min / l) pour l'inactivation des virus par le chlore

Température (°C)	2 log d'inactivation		3 log d'inactivation		4 log d'inactivation	
	pH		pH		pH	
	6 à 9	10	6 à 9	10	6 à 9	10
0,5	6	45	9	66	12	90
5	4	30	6	44	8	60
10	3	22	4	33	6	45
15	2	15	3	22	4	30
20	1	11	2	16	3	22
25	1	7	1	11	2	15

Source : [70]

I.4.7.6. Inactivation des germes totaux et des coliformes totaux

Dans le but de comparer des effets biocides du chlore et de la monochloramine, les valeurs du tableau (I.8) indiquent que le chlore et les chloramines ont des actions bactéricides complètes sur les coliformes totaux et réduisent le nombre de germes totaux. En effet, Ces résultats mettent en exergue que les chloramine détruisent efficacement les coliformes totaux. En outre, les doses en chlore (F2 et F3) produisent progressivement des quantités augmentées en chloramines sous forme de monochloramine. Cette dernière a éliminé complètement les coliformes totaux. La monochloramine réduit totalement les coliformes totaux, mais ne réduit pas certains germes totaux qui seront probablement des formes résistantes même au chlore libre résiduel puisque le nombre de germes totaux reste pratiquement constant après des doses au-delà du Breakpoint. Ces résultats indiquent que l'usage unique de chlore est suffisant pour désinfecter les eaux contaminées des germes totaux et des coliformes totaux et de fournir un résiduel de désinfection pour prémunir contre les contaminations occasionnelles [71].

Dose de chlore ou formes de chlore	Nombre de germes totaux (UFC)			Nombre de coliformes totaux (UFC)		
	Puits n°1	Puits n°10	Puits n°11	Puits n°1	Puits n°10	Puits n°11
Témoin sans chlore (F1)	9500	310	23	10	6	3
Moitié chloramine(F2)	400	120	15	4	2	0
Maximum des chloramine (F3)	110	20	10	0	0	0
Breakpoint (F4)	81	10	8	0	0	0
25 % au-delà de Breakpoint (F5)	81	10	5	0	0	0

Source : [71]

I.4.7.7. Méthodes de calcul à l'aide d'équations

Il est également possible d'évaluer le log d'inactivation en utilisant les équations qui décrivent implicitement les variations de CT requis selon les caractéristiques de l'eau à traiter. Ces équations sont reportées dans le tableau (I.9). Dans le cas particulier de

l'inactivation des virus par la monochloramine, il est nécessaire d'utiliser ces équations (semi-empiriques) puisque l'inactivation obtenue n'est pas directement proportionnelle au CT disponible. Ceci constitue cependant un cas particulier.

Tableau (I.9) : Formules de calculs de l'inactivation		
Désinfectant	Inactivation des kystes de Virus (log)	Inactivation de Giardia (log)
Monochloramine	$I = \frac{[CT_{disponible} \times e^{0.071 \times température}] + 410.7}{849.5}$	$I = \frac{CT_{disponible}}{858.5 - (24.3 \times température)}$
Chlore libre	$I = \frac{[CT_{disponible} \times e^{0.071 \times température}] - 0.42}{2.94}$	$I = \frac{CT_{disponible}}{(0.2828 \times pH^{2.69} [Cl_2]^{0.15} \times 0.933^{(température - 5)})}$
Source : [69]		

I.4.8. Résumé

On peut retenir que la chloration ne peut plus être considérée comme une étape ultime du traitement qui consisterait à injecter une dose de chlore dans l'eau avant sa distribution. Elle est le fruit de l'efficacité conjuguée de chacune des étapes du traitement :

- Certaines en retenant des matières en suspension (MES), éliminent des abris potentiels ;
- Certaines en diminuant les concentrations de matières organiques dissoutes réduisent la demande immédiate et améliore la stabilité du chlore dans le temps ;
- D'autres en retenant les particules de la taille des germes participent effectivement à la chloration ;
- Tous les désinfectants proprement dits luttent directement par leur caractère germicide.

Si l'on souhaite distribuer de l'eau potable dans des réseaux qui ont des temps de séjour élevés, il faudra toujours soutenir l'ajout d'un désinfectant à effet rémanent long, en particulier, aux points les plus éloignés du réseau.

En fin, l'application du concept « multi-barrières » est souvent conseillée. Ce concept préconise la mise en œuvre de plusieurs étapes en séries plutôt que de se focaliser sur une étape unique de traitement.

I.5. Javellisation

I.5.1. Hypochlorite de sodium

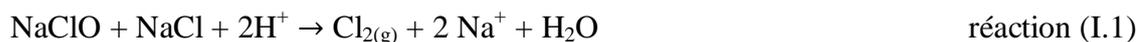
Il s'agit de l'eau de Javel, qui tire son nom d'un quartier à Paris où elle a été découverte. Les utilisations de l'eau de Javel sont nombreuses par leur caractère désinfectant, désodorisant, blanchissant dans les usages ménagers, le traitement des eaux, le traitement de la pâte à papier ainsi que dans le domaine de désinfection. Les mesures restrictives concernant l'emploi du chlore à savoir sa manipulation, son stockage et son transport ont apporté un regain d'intérêt aux solutions d'eau de Javel malgré leur coût plus élevé. L'eau de Javel doit être conservée dans des récipients opaques en polyéthylène ou PVC et non métalliques [72].

I.5.2. Composition

C'est un mélange d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium dans un excès de soude en solution aqueuse. Un tel produit est caractérisé par sa concentration exprimée en équivalent-chlore (Cl_2), c'est-à-dire on utilise en général, du dichlore ou de l'ion hypochlorite. Un taux de traitement est toujours donné en mg de Cl_2 par L d'eau (ou en g.m^{-3}).

I.5.3. Modes d'expression de la quantité de chlore

C'est la quantité de chlore dégagée lors de la réaction de l'eau de Javel avec une substance acide, on écrit alors la réaction d'acidification d'eau de Javel :



On remarque qu'une mole d'ions hypochlorite (OCl^-) correspond à une mole de dichlore (Cl_2), représentant la quantité de chlore utilisée pour sa fabrication. Il existe deux méthodes pour exprimer la concentration d'une eau de Javel [73]:

a. Degré chlorométrique (°chl)

Expression classique, utilisée essentiellement dans les pays francophones, correspond au nombre de litres de chlore gazeux à 20 °C que peut être dégagé, à 0 °C et à la pression atmosphérique (101,3 kPa). Un litre de solution sous l'action d'un acide, cela veut dire qu'un degré chlorométrique équivaut alors à une concentration en dichlore de 3,17 g.l⁻¹.

b. Pourcentage pondéral de chlore actif (C.A)

Qui est maintenant la définition unique qui a été retenue au niveau européen. La relation entre ces deux grandeurs ne peut pas être rigoureuse, car pour un même degré chlorométrique, le pourcentage exact de chlore actif (C.A) dépend de la masse volumique de l'eau de Javel, qui elle-même dépend du mode de préparation. À partir du pourcentage de chlore actif on peut déduire le poids de chlore disponible dans un kilogramme d'eau de Javel, qui est, en g Cl₂.kg⁻¹, égal à (% chlore actif) × 10.

Le tableau (I.10) illustre la manière de conversion de degré chlorométrique au pourcentage de chlore actif.

	Extrait de Javel	Eau de Javel
Degré chlorométrique	48	12
Pourcentage de chlore actif (%)	12,51 à 12,97	3,61 à 3,65
Chlore actif	152,16 g/l	38,04 g/l
Densité moyenne	1,216 à 1,173	1,043 à 1,054
pH	12,5	11,5
Source : [74]		

I.5.4. Aspects désinfectant et antiseptique

Par confusion, on attribue parfois le pouvoir bactéricide d'un réactif à son pouvoir oxydant. Or, il n'y a pas de corrélation entre les deux notions. À titre d'exemple, les ions iodate, oxydants forts mais ne sont pas bactéricides alors que le bleu de méthylène oxydant faible mais un désinfectant, ce qui signifie que le pouvoir

oxydant ne suffit pas. Il faut que le réactif se prête à traverser les membranes cellulaires pour endommager la structure cellulaire [74]. Toutefois, la distinction entre ces propriétés implique la bonne application de la substance [75].

I.5.4.1. Mécanisme

Les membranes cellulaires des animaux, des végétaux et des micro-organismes sont constituées d'une double couche de lipides, en particulier de phospholipides qui par son caractère apolaire, isole l'entité cellulaire du milieu aqueux environnant.

La perméabilité de ces membranes est la clé des échanges indispensables entre les milieux intra et extra cellulaires pour les molécules apolaires, elle repose sur la simple diffusion à travers cette barrière lipidique. Pour les molécules polaires ou chargées, l'échange n'est possible que par l'intervention de systèmes protéiques spécialisés renfermés dans les membranes, connus comme des transporteurs ou des canaux chélatants.

Un des paramètres du pouvoir bactéricide est donc le coefficient de transfert d'un composé apolaire entre le milieu aqueux et la membrane lipidique. Aussi, la charge d'un composé polaire ou chargé est prise en compte car la surface exposée par les micro-organismes et les virus porte des charges électriques négatives en densité plus ou moins importante qui s'opposent à l'approche des anions. C'est pourquoi, dans le cas de l'acide hypochloreux (HOCl), acide faible, très peu dissocié donc soluble dans les membrane, soit de l'ordre de cent fois plus bactéricide que l'ion hypochlorite (OCl⁻). Le pouvoir désinfectant d'une eau de Javel dépend donc de son pH dont la valeur optimale est entre 5 et 6, pH difficilement utilisable. Bien qu'en solution acide, la stabilité de l'eau de Javel est réduite et les risques de dégagement de dichlore importants. En revanche, à pH basique, l'eau de Javel reste un désinfectant puissant. In vitro, une eau de Javel à 12 °chl diluée cent fois, détruit toutes les bactéries en trente secondes [74].

I.5.4.2. Pouvoirs désinfectants de l'acide hypochloreux et d'ions hypochlorite

Afin de comparer la force désinfectante de l'acide hypochloreux et son conjugué, on distingue que l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite sont appelés l'un et l'autre chlore efficace et l'acide hypochloreux est communément appelé chlore libre actif [76].

D'ailleurs, l'acide hypochloreux est un désinfectant beaucoup plus puissant que l'ion hypochlorite [77], et ce fait pourrait être en rapport avec l'absence de charge dans la molécule de l'acide hypochloreux. Du fait qu'il s'agit d'une molécule neutre, il lui serait plus facile de pénétrer la paroi bactérienne avec le résultat d'une activité bactéricide.

I.5.5. Procédés de fabrication

L'eau de Javel peut être obtenue industriellement par deux procédés principaux : procédé chimique et procédé électrochimique.

a. Procédé chimique

Il s'agit d'une réaction chimique entre la soude et le chlore gazeux, suivant la réaction globale suivante :



Avec $\Delta H = -103 \text{ kJ/mol}$

Etant donné que la réaction (I.2) est exothermique, Il est utile que la température de réacteur réactionnel ne dépasse pas 35°C à 40°C pour limiter la réaction de décomposition l'eau de Javel produite.

Le procédé chimique est mis en marche par l'un des deux procédés :

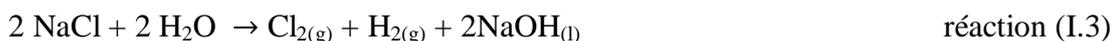
- Procédé standard : Il fait réagir le chlore avec une solution de soude à 20 % et conduit à une eau de Javel à 13 % de chlore actif (50°chl). Toute la quantité de chlorure de sodium (NaCl) engendrée reste dissoute dans la solution.
- Procédé Haut Titre (HT): Procédé original breveté par Arkema, il fait réagir le chlore avec une solution de soude (NaCl) à 50 % conduisant à une eau de Javel à 24 -26 % de chlore actif (105°chl), dans laquelle la moitié du sel est éliminée par précipitation. Des solutions diluées sont ensuite préparées à titres voulus.

Les eaux et extraits de Javel obtenues par le procédé «HT» offrent plusieurs avantages :

- Ils sont préparés à partir de matières premières de haute pureté. Étant donné que les teneurs en métaux ont une influence négative sur la stabilité des eaux de Javel, sont fortement diminuées. Aussi, la teneur en ions bromates est très faible.
- Ils ont une densité inférieure à ceux issus d'un procédé standard car ils sont partiellement débarrassés de leur sel. À masse égale, l'utilisateur dispose alors d'une quantité supérieure de chlore actif.
- Ils ont une stabilité supérieure aux autres extraits de Javel obtenus par le procédé standard [78].

b. Procédé électrochimique

L'électrolyse en courant continu de solutions aqueuses de chlorure de sodium permet d'obtenir du chlore, de la soude et de l'hydrogène, la réaction chimique globale est la suivante [79]:



Dans lequel une solution de chlorure de sodium (NaCl) contenue dans une saumure ou dans une eau de mer alimente des électrolyseurs [80]:

- En présence d'un séparateur, le chlore (Cl₂) à l'anode et la soude (NaOH) à la cathode sont mélangés dans le réacteur.
- En absence d'un séparateur, on produit de l'eau de Javel in situ, suivant la l'équation chimique [79]:



Ce procédé est caractérisé par l'obtention de solutions diluées à moins de 10 g / l de chlore actif [72].

I.5.6. Stabilité des solutions d'eau de Javel

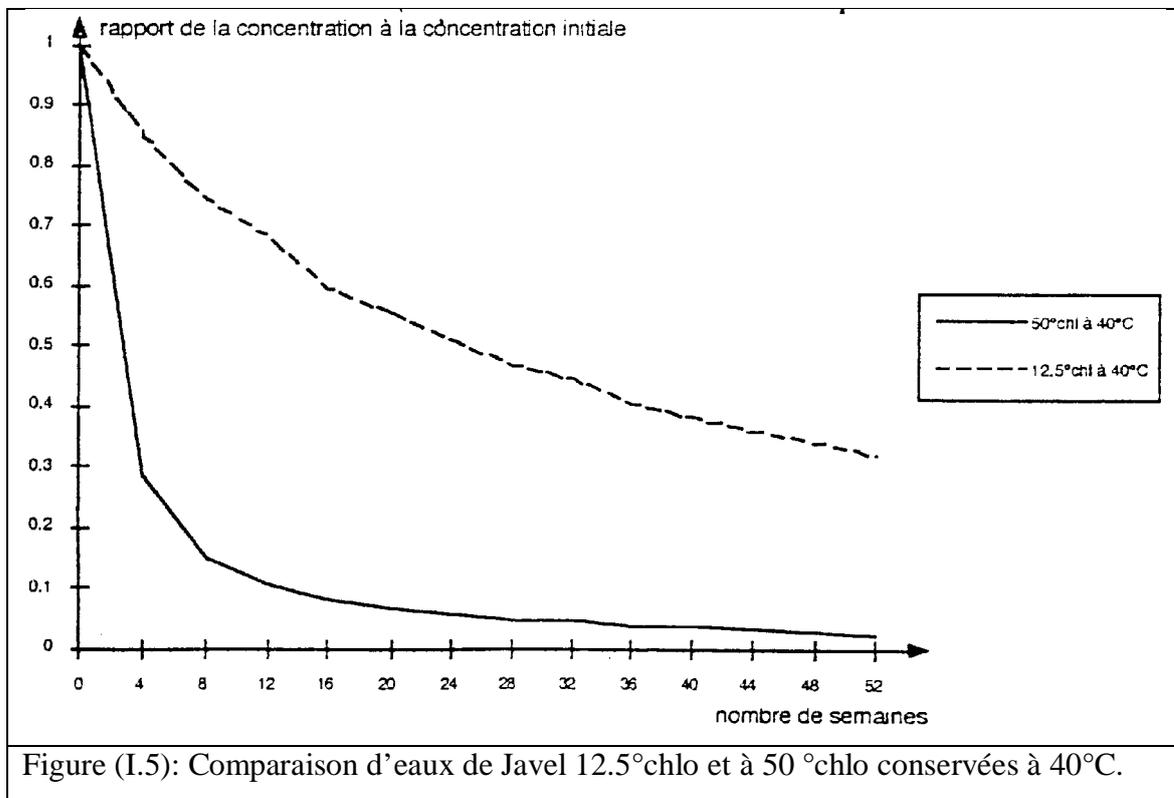
Les solutions de l'eau de Javel se décomposent lentement à température ambiante en libérant d'oxygène et / ou production d'ions chlorate. Cette décomposition est favorisée par [81]:

- L'augmentation de la concentration en ions hypochlorite ;
- La présence des sels de métaux comme : Ni, Co, Fe...etc. à l'état de traces.
- Effet de la teneur en chlorure de sodium ;

- Alcalinité de la solution ;
- Température de la solution ;
- Exposition à la lumière.

I.5.6.1. Effet de la concentration

Les solutions concentrées d'eau de Javel sont plus exposées à la dégradation qu'aux solutions diluées. En outre, les extraits de Javel ont une durée de vie limitée par rapport aux solutions d'eau de Javel en raison de leur réactivité. La figure (I.5) démontre qu'une eau de Javel de 12.5°chl se décompose lentement par rapport à un extrait de Javel de titre égal à 50°chl sous une température égale à 40°C.

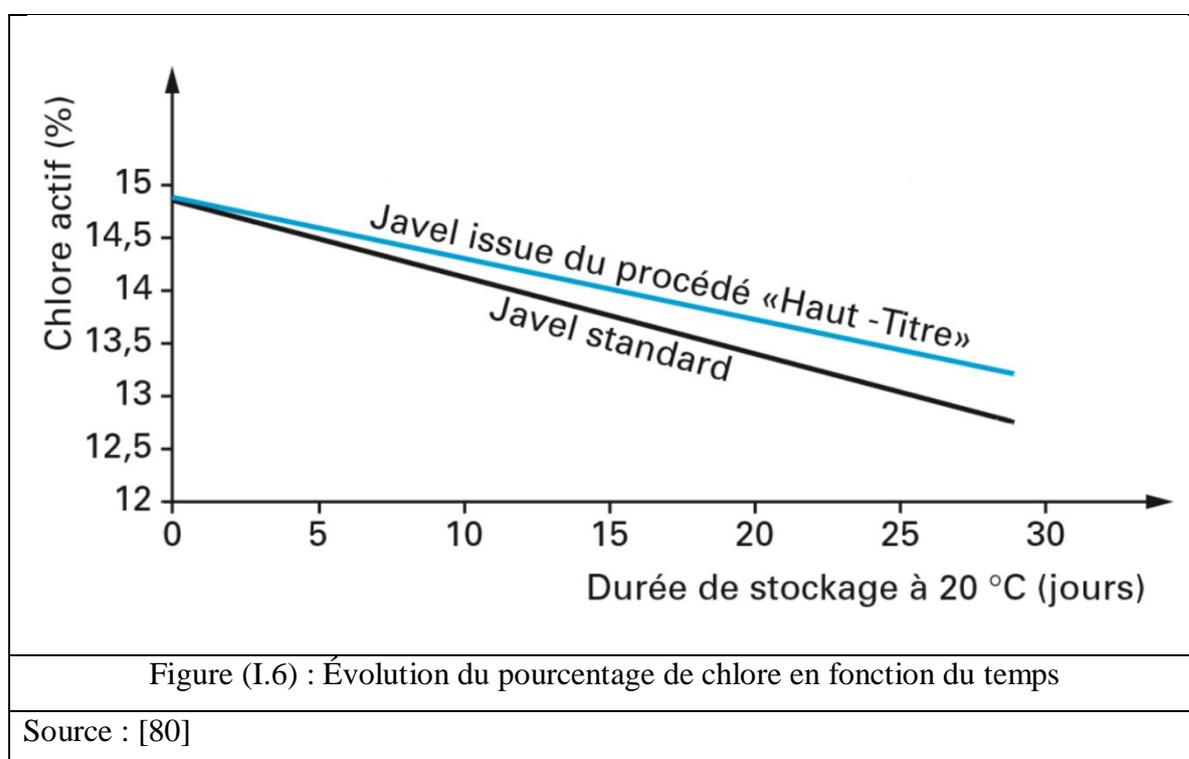


I.5.6.2. Effet des catalyseurs

La présence de certains métaux notamment le cobalt, le nickel et le cuivre provenant des matières premières de préparation ou d'une contamination occasionnelle pendant le conditionnement ou le stockage conduit à la dégradation de l'eau de Javel. Ces métaux jouent le rôle de catalyseurs dans le processus de décomposition d'eau de Javel [81].

1.5.6.3 Teneur en chlorure de sodium

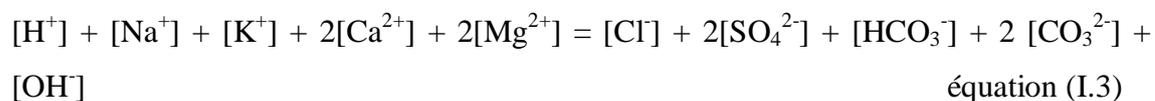
L'influence de la teneur en chlorure de sodium (NaCl) sur la stabilité des solutions de l'eau de Javel montre que la diminution du pourcentage de chlore actif pour des solutions de 14,8 % de chlore actif (55 °chl) lors du stockage à température ambiante. La figure (I.6) illustre l'influence du type de procédé de préparation de l'eau de Javel en fonction du pourcentage de chlore résiduel avec la durée de stockage. À titre d'exemple, une eau de Javel standard contenant environ 160 g/l de chlorure de sodium (NaCl) est dégradée plus rapidement d'une eau de Javel de même titre issue de procédé « Haut Titre » contenant environ 70 g/l de chlorure de sodium (NaCl) [78].



1.5.6.4. Effet de l'excès d'alcalinité

1.5.6.4.1. Alcalinité

Une eau naturelle contient principalement les ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} et HCO_3^- . Les concentrations de ces ions sont unies par l'équation d'électro-neutralité ainsi [82]:



$$\underbrace{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}]}_{\text{Réserve alcaline}} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

équation (I. 4)

Dans le premier terme de l'équation (I. 4) de la réserve alcaline, on regroupe tous les ions qui n'ont pas de propriétés acido-basiques, non concernés par les variations de pH, de température ou de pression. Le second terme regroupe, quant à lui les espèces acides et basiques constituant l'alcalinité totale (T.A.C), la concentration en ions hydroxyde (OH) est négligeable face à la concentration en espèces carbonatées et dans la plupart des eaux naturelles (6 < pH < 8.5). Le T.A.C correspond en première approximation à la teneur en bicarbonates.

I.5.6.4.2. Excès d'alcalinité

Des études ont été menées sur la comparaison de la stabilité des solutions d'eaux de Javel de teneurs différentes en alcalinité. En effet, les variations de concentrations en d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) ont conduit aux résultats du tableau (I.11). La solution mère d'hypochlorite de sodium est divisée en trois solutions filles, dont la première est traitée avec une solution de la soude (NaOH) pour assurer l'élimination de la totalité d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃), la seconde est traitée avec une solution de carbonate de sodium (Na₂CO₃) et la troisième est traitée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃). Les résultats obtenus du tableau (I.11) montrent qu'au fur et à mesure que les concentrations en hydrogénocarbonate de sodium diminuent le temps de demi-vie de la solution d'eau de Javel augmente. En conséquence, l'alcalinité des eaux potables diminue l'efficacité de la Javellisation dans les réseaux de distribution [81].

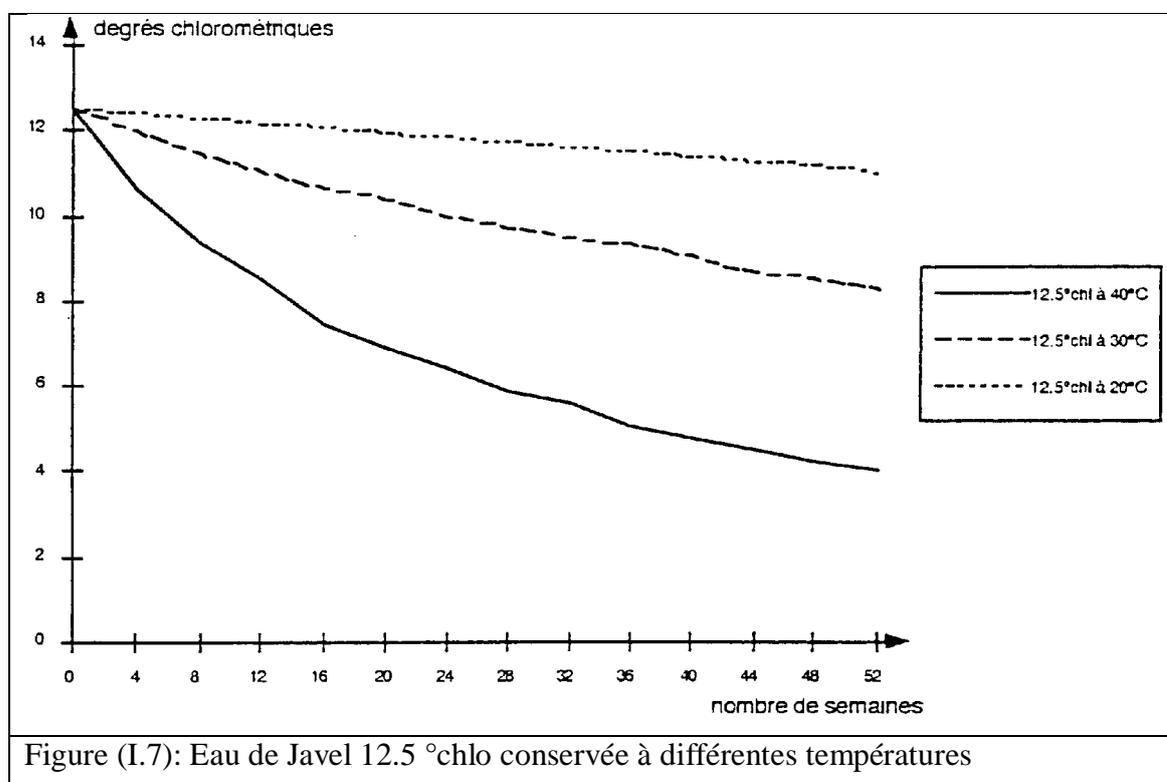
Tableau (I.11) : Effet de l'alcalinité sur la stabilité d'hypochlorite de sodium				
Concentration en chlore g/l	NaOH g/l	Na ₂ CO ₃ g/l	NaHCO ₃ g/l	Demi-vie (Jours)
212	14.6	6.6	0	44
212	0	45.3	0	19
212	0	45.3	Excès	0.3
113	7.5	3.4	0	200
113	0	23.2	0.84	20
113	0	23.2	excès	0.5
57	3.7	1.7	0	800
57	0	11.5	0.59	200
57	0	11.5	57.7	0.6
29	1.9	0.84	0	2000
29	0	5.8	0.25	600
29	0	5.8	28.8	3.2
5	0.17	0.16	0	8500
5	0	0.6	0.01	800
5	0	0.6	5.9	200
Source : [81]				

I.5.6.5. Effet de la température

L'eau de Javel se dégrade par décomposition spontanée par effet de la température et de la concentration. En effet, une augmentation de 5°C accélère la vitesse de la réaction de décomposition par deux. En plus une élévation de température au-dessus de 40 °C se traduit par une dismutation du chlore dans les ions hypochlorite en ions chlorure et chlorates selon la réaction suivante [74]:



La figure (I.7) illustre la vitesse de décomposition d'une solution d'eau de Javel de 12.5°chl sous des températures croissantes 20°C, 30°C et 40°C.



D'autre part, le suivi de la dégradation d'extrait d'eau de Javel de 50°chl, sous les mêmes températures évoquées précédemment conduit aux résultats présentés par les courbes de la figure (I. 8). En conséquence, les extraits de Javel se décomposent plus rapidement que les solutions d'eau de Javel sous les mêmes températures.

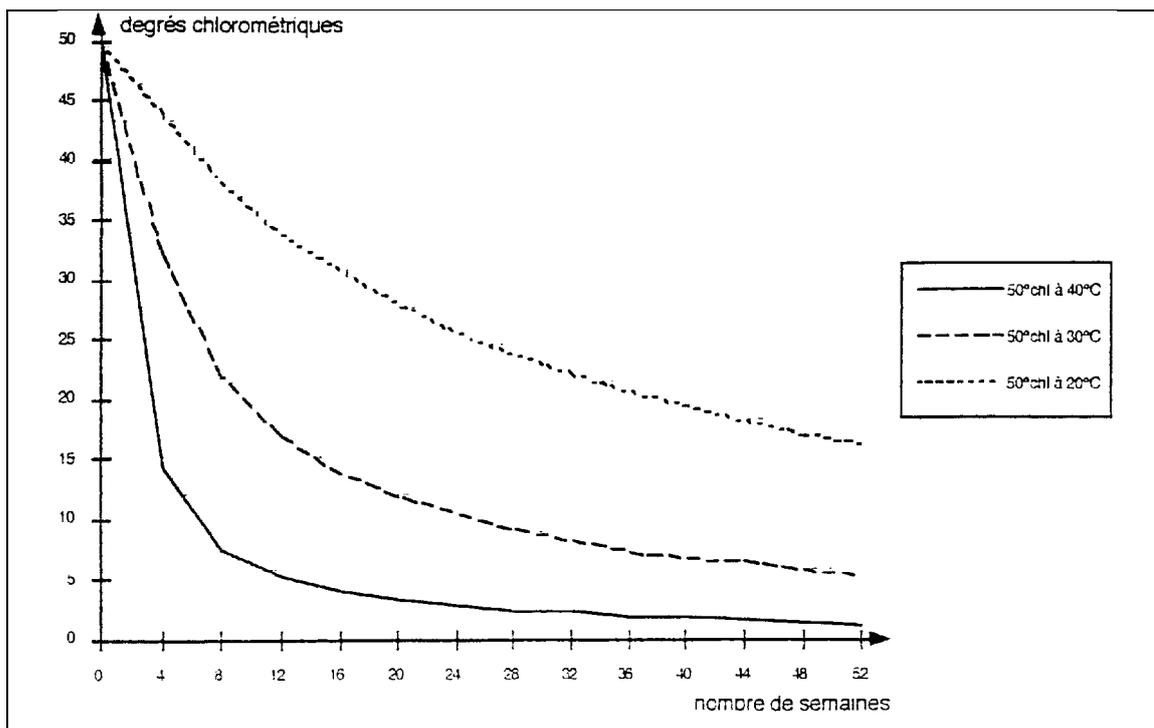


Figure (I.8): Extrait de Javel de 50°chl conservé sous différentes températures

I.5.6.6. Effet de la lumière

Cet effet est observé lors du stockage de deux échantillons d'eau de Javel de même titre, l'un à l'abri de la lumière et l'autre est en contact. Après une durée de temps, l'échantillon d'eau de Javel exposé à la lumière est décoloré par rapport à celui stocké à l'ombre ce qui explique sa dégradation.

I.5.6.7 Produits de dégradation

A. Libération de l'oxygène

La décomposition de l'eau de Javel entraîne le dégagement d'oxygène suivant la stœchiométrie [78]:



Cette réaction est favorisée par la présence de certains métaux tels Co, Ni, Cu...etc. Afin d'éviter leur présence, d'une part, il est préférable de fabriquer l'eau de Javel à partir de matière première de haute pureté. D'autre part, la fabrication et le stockage de l'eau de Javel doivent être dans des matériaux adaptés tels que les matières plastiques ou un métal inerte.

Le phénomène de gonflement provoqué par l'action de l'oxygène dégagé, réaction (I.5), lors du stockage de l'eau de Javel est régulièrement soumis à un test appelé « test de gonflement ». Ce dernier permet de détecter la présence des métaux influant sur la stabilité. Ce test consiste à faire subir l'eau de Javel à un vieillissement accéléré, le dégagement gazeux observé est représentatif d'un stockage à température ambiante pendant une longue durée.

B. Formation des ions chlorate

La dégradation de l'eau de Javel conduit à la formation d'ions chlorate selon la réaction bilan suivante :



Cette réaction de décomposition se déroule en deux étapes élémentaires :

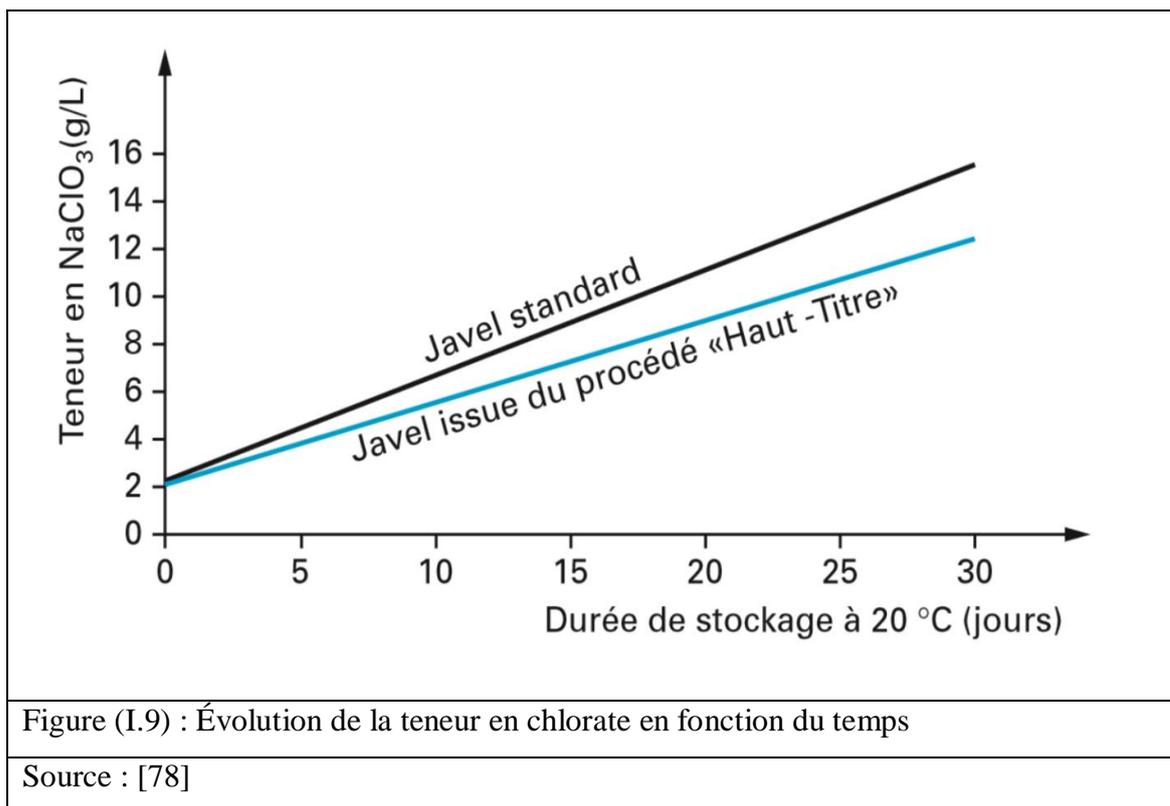


Ensuite,



La première étape, la réaction (I.7a) est lente alors que la seconde étape, réaction (I.7b) est rapide. Puisque la solution est très concentrée, la vitesse de décomposition est fonction de la force ionique du milieu réactionnel. Elle est de second ordre par rapport à la concentration en ions hypochlorite [83].

La figure (I.9) montre qu'une diminution du pourcentage de chlore actif s'accompagne d'une augmentation de la concentration en ions chlorate. Par ailleurs, à température ambiante et après une durée d'un mois de stockage d'une eau de Javel préparée par le procédé « Haut Titre » possède un pourcentage de chlore actif supérieur de 0,5 % (3 °chl) à celui d'une eau de Javel fabriquée par « procédé standard » de même titre et contient 3 g/l de chlorate de sodium (NaClO_3) de moins qu'une eau de Javel formée par « procédé standard » de même titre et de même teneur initiale en ions chlorate [78].



I.5.7. Dosage

Dans l'eau, le chlore est principalement présent sous forme d'un mélange d'acide hypochloreux (HClO) et d'ions hypochlorite (ClO⁻). Il est exprimé en « chlore libre ». Il peut aussi se retrouver sous une forme « combinée » avec des produits azotés (monochloramine, dichloramine et trichloramine) ou d'autres composés organiques (haloformes, chlorophénols...etc.) [79].

Il existe de nombreuses méthodes de dosage du chlore et des composés chlorés avec des différences dans la spécificité, la sensibilité et la reproductibilité. Le choix de la méthode dépend notamment de la forme de chlore voulue quantifiée.

En ce qui concerne, la détermination du chlore résiduel total (dans le cas des concentrations supérieures à un mg/L), on utilise la méthode iodométrique (oxydation de l'iodure de potassium en milieu acétique et le titrage de l'iode libéré par une solution de thiosulfate de sodium 0,1 N) [84, 85].

Dans le cas de présence de faibles concentrations en chlore, on a recours préférentiellement à un dosage spectrophotométrique. En l'occurrence, la méthode qui

rend compte aux propriétés réductrices de l'arsénite de sodium, et surtout la méthode au NN - diéthylparaphénylène- diamine DPD qui donne avec le chlore libre un complexe rouge mesuré au spectrophotomètre à 515 nm (pH est compris entre 6,2 et 6,5). L'addition d'un excès d'iodure de potassium KI permet, par la suite, de mesurer le chlore combiné et donc de retrouver la concentration de chlore total.

I.5.8. Protocole de chloration (ou Javellisation)

D'une manière générale, on peut établir un protocole de chloration constitué des étapes suivantes:

Etape 1 : Détermination théorique ensuite expérimentale de la demande en chlore au point de rupture. Cette étape permet d'établir la dose de chlore qui doit être fournie pour obtenir une désinfection complète de l'eau.

Etape 2 : détermination de la valeur de CT avec laquelle nous devons travailler. Le produit permettra d'aménager le temps de contact entre l'ion hypochlorite et les micro-organismes de telle façon que nous obtiendrons une eau de bonne qualité bactériologique. Habituellement, le dosage de désinfectant se fait dans un réservoir du réseau de distribution pour permettre une homogénéisation optimale de l'eau. Les dimensions des réservoirs de traitement devront prendre en considération le paramètre CT pour permettre un temps de permanence approprié au traitement. En pratique, on considère qu'avec un pH inférieur à 8, il suffit un temps de contact de trente minutes. On recommande que le temps de permanence de l'eau dans le réservoir soit inférieur à quarante huit heures. Si le réservoir était en fonctionnement déjà avant de commencer la chloration, et il était infra dimensionné, il pourrait arriver que le temps de permanence de l'eau ne soit pas suffisant, ce qui donnerait comme résultat une mauvaise désinfection. Dans ces cas-ci, pour maintenir le paramètre CT il serait nécessaire d'augmenter la dose de chlore pour le traitement.

Etape 3 : Vérification à l'aide d'un kit de détermination de la concentration du chlore résiduel, que la quantité de chlore résiduel dans le point le plus éloigné du réseau de distribution soit dans les limites accordées par les autorités compétentes. Dans le cas où ceci soit trop bas, il faudrait augmenter la dose du chlore fournie après la désinfection. Au contraire, si la dose est trop haute, l'ajout d'un réducteur comme le bisulfite de

sodium ou le métabisulfite permettrait l'élimination du chlore résiduel jusqu'au niveau approprié.

Etape 4 : Quand le chlore atteint les valeurs résiduelles exigées. On peut effectuer une mensuration du potentiel redox du système, car ceci nous servira de contrôler le système, pourvu qu'il n'y ait de grandes variations dans la qualité de l'eau d'alimentation du système [55].

I.6. Conclusion

On conclut que, la chloration est une méthode de désinfection de l'eau potable sans pareil, très populaire. Elle est efficace pour les bactéries et les virus. Il faut diminuer le souci des sous produits de chloration bien qu'elle reste la méthode la plus appliquée, la plus sûre et la plus rentable.

La Javellisation est un sous groupe de la chloration, elle est très utilisée due au prix acceptable et grâce à son application facile soit à grande échelle, dans les stations de capacité énorme ou à petite échelle au niveau des personnes, pendant la désinfection de leur eau de puits ou eau de pluie dans leurs édifices.

On termine cette partie de rappeler les conséquences d'une mauvaise chloration d'eau potable et quelles sont les mesures essentielles et urgentes à prendre pour corriger la désinfection. Le tableau (I.12) explique les causes possibles de la présence d'une faible quantité en chlore résiduel et la présence des trihalométhanés avec des solutions adéquates à procéder.

Tableau (I.12) : Impacts d'une mauvaise chloration de l'eau et mesures à prendre.

Analyses	Causes possibles	Mesures à prendre
Faible concentration de désinfectant résiduel (Cl ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - Dosage / désinfectant résiduel inadéquat. - Mauvaise qualité de la source d'eau (concentration élevée en carbone organique dissous C O D) - Mauvaise traitement de l'eau - Temps de séjour trop long - Pénétration de contaminants - Mauvaises méthodes d'entretien et de réparation - Mauvaise conception de réseau de distribution - Réseau de distribution vieillissant. - Contamination des conduites causée par de mauvaises pratiques de transport, de stockage et d'installation. 	<ul style="list-style-type: none"> - Vérification de système de traitement. - Augmentation de la dose de chlore. - Vidange de système. - Mise en œuvre d'un programme de contrôle des biofilms. - Exploitation adéquate des installations de stockage. - Exploitation et réparation satisfaisantes du réseau de distribution. - Réhabilitation / remplacement des conduites principales. - Utilisation des méthodes de désinfection appropriées pour les nouvelles conduites principales et les réparations. - Installation de postes de rechloration ou ajout d'ammoniaque pour créer

		des chloramines.
Sous- produits de la désinfection (THM)	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement de l'eau inadéquat (précurseurs, matière organique) - temps de séjour trop long. - Utilisation excessive de chlore - pH élevé - Point d'injection de chlore inadéquat. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elimination de la matière organique naturellement présente dans l'eau. - Utilisation d'autre désinfectant primaire à l'ajout d'ammoniaque après un temps de contact suffisant pour créer des chloramines. - Optimisation de l'ajustement du pH pour équilibrer la prévention de la corrosion. - Exploitation adéquate des installations de stockages de l'eau pour assurer une circulation de l'eau satisfaisante.
Source : [61]		

CHAPITRE II

SEJOUR DE CHLORE DANS UNE CONDUITE

II.1. Objectif

Le présent chapitre traite deux volets essentiels pour décrire les paramètres influant sur le transport et la consommation de chlore pendant son séjour dans une conduite de distribution d'eau potable. Une étude physique basée sur les différents principes de l'hydrodynamique responsables de déplacement du chlore en tout point de la conduite. Ensuite, ce chapitre n'aborde que la demande en chlore sur les parois du conduit. C'est pourquoi, la formation des biofilms et les produits de corrosions générés par les réactions du chlore sera tenue en considération.

II.2. Introduction

Un réseau de distribution est défini comme un réacteur alimenté par un flux discontinu de matière organique, d'oxydant et de cellules conduisant systématiquement à la formation d'un écosystème microbien relativement stable (biofilm) à l'interface solide-liquide et à la modification des caractéristiques de l'eau distribuée [86]. Par ailleurs, la formation des biofilms est responsable de nombreux effets indésirables liés à l'altération de la qualité d'eau distribuée notamment lorsqu'il sert de protection des micro-organismes. L'utilisation des membranes, très peu appliquée, diminue leur formation mais augmente le coût de traitement. Par conséquent, les stratégies de contrôles de ces biofilms restent l'une des alternatives de solutions dans la désinfection par chloration [87].

II.3. Rappel hydrodynamique

II.3.1. Types des réacteurs chimiques

Un réacteur chimique est tout appareillage dans lequel la réaction chimique a lieu, de transformer des espèces moléculaires en d'autres. Il est intéressant en premier lieu, de se rappeler les types de réacteurs chimiques utilisés pour mener les différentes réactions chimiques. Il y a deux modèles de réacteurs [88]:

- a. Discontinu (avec la variante semi-continue) ;
- b. Continu :
 - (1) Tubulaire ;
 - (2) Parfaitement agité ;
 - (3) Étagé.

La différenciation au niveau de l'évolution des concentrations dans les divers types de réacteurs est schématisée sur la figure (II.1) en se référant à un système monophasique.

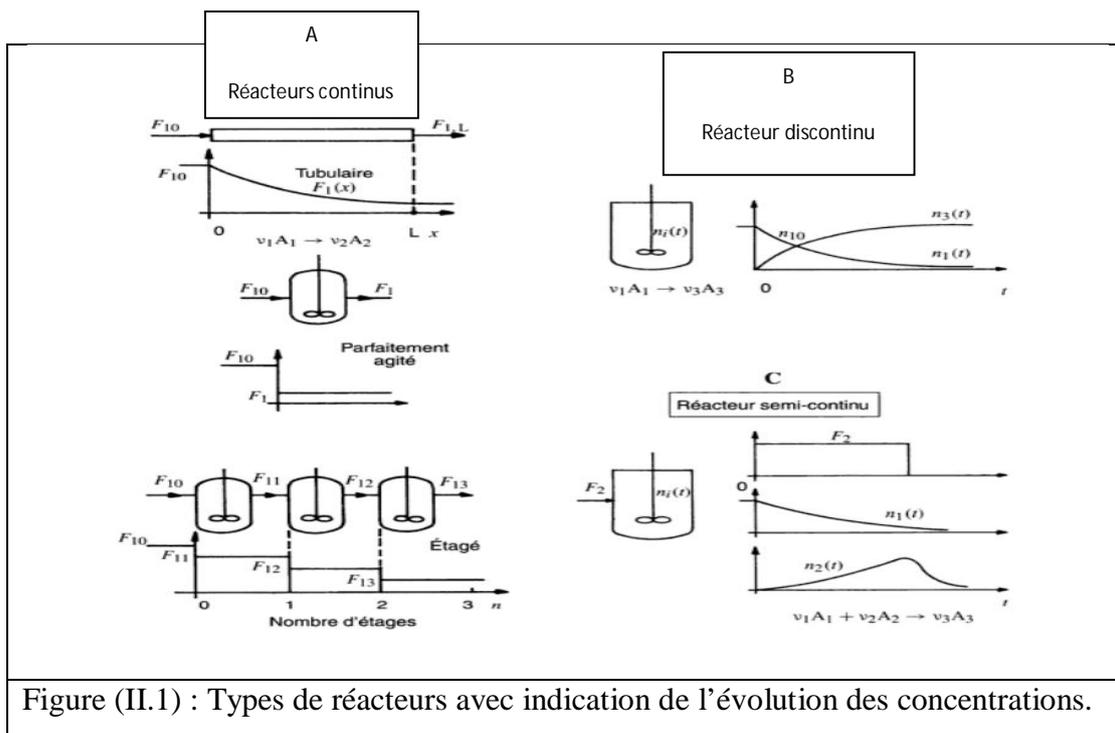


Figure (II.1) : Types de réacteurs avec indication de l'évolution des concentrations.

Dans la pratique, le contact entre l'eau et le désinfectant a lieu dans un réacteur qui est traversé par le fluide à traiter. On définit deux types extrêmes de réacteurs illustrés par figure (II.2) :

- Les réacteurs infiniment mélangés : C'est assimilé à une cuve parfaitement agitée, pour l'ensemble du milieu réactionnel contenu dans le réacteur, les concentrations des différentes espèces chimiques sont uniformes. Le réactif entrant dans le réacteur se trouve brusquement plongé dans un milieu réactionnel, qui a une composition identique à celle de flux sortant du réacteur. Au niveau de l'entrée du réacteur, on a une discontinuité des concentrations dans le flux entrant.

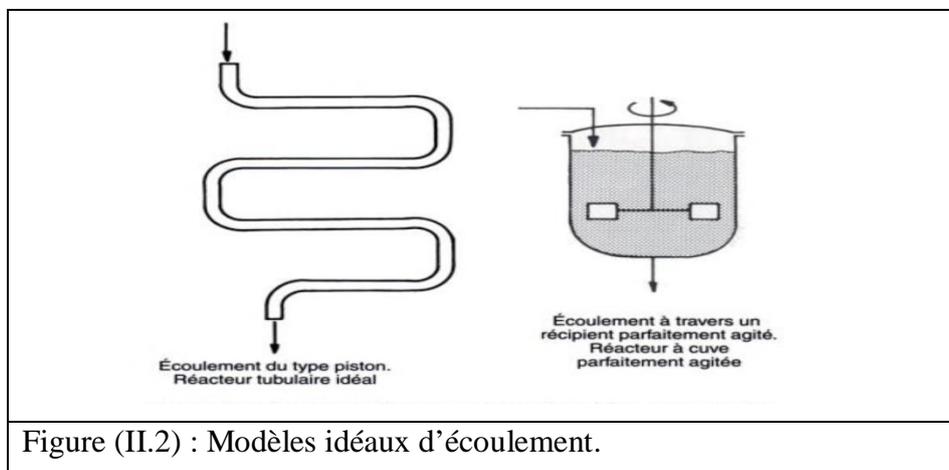
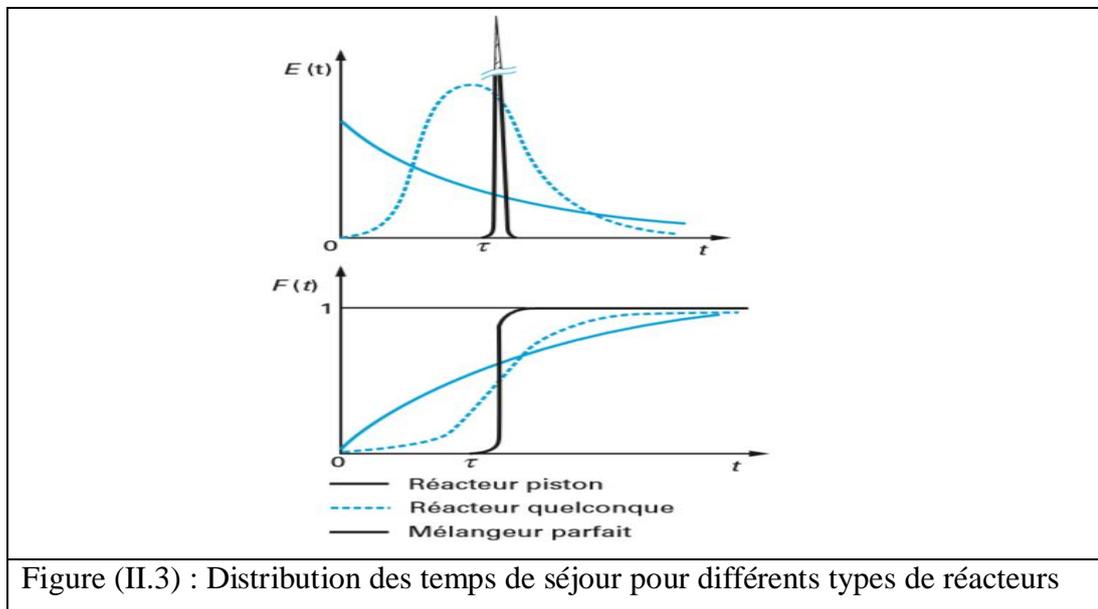


Figure (II.2) : Modèles idéaux d'écoulement.

- Les réacteurs pistons : Qui se caractérisent par la variation de la concentration d'un traceur injecté ponctuellement à l'entrée du réacteur conformément aux courbes représentées sur la figure (II.3) où τ est le temps de séjour hydraulique, $E(t)$ la concentration du traceur en fonction du temps et $F(t)$ représente le rapport C/C_0 .

Dans le cas d'un réacteur tubulaire, l'espèce chimique va progresser en même temps que son environnement (milieu réactionnel) tout le long du tube en se transformant progressivement afin d'établir un profil continu et décroissant de concentration du réactif considéré entre l'entrée et la sortie du réacteur d'où l'appelle parfois de ce modèle de réacteur, réacteur à gradient de concentration.



II.3.2. Similitude de l'écoulement turbulent avec l'écoulement piston

Par ailleurs, il existe un moyen pour mettre en évidence les ressemblances entre l'écoulement piston et l'écoulement turbulent dans un réacteur tubulaire est le temps de séjour. En effet, la répartition des temps de séjours pour chaque réacteur est illustrée par la figure (II.3), les réponses à une impulsion de concentration pour chacun des écoulements, là encore la similitude de l'écoulement turbulent avec l'écoulement piston est évidente.

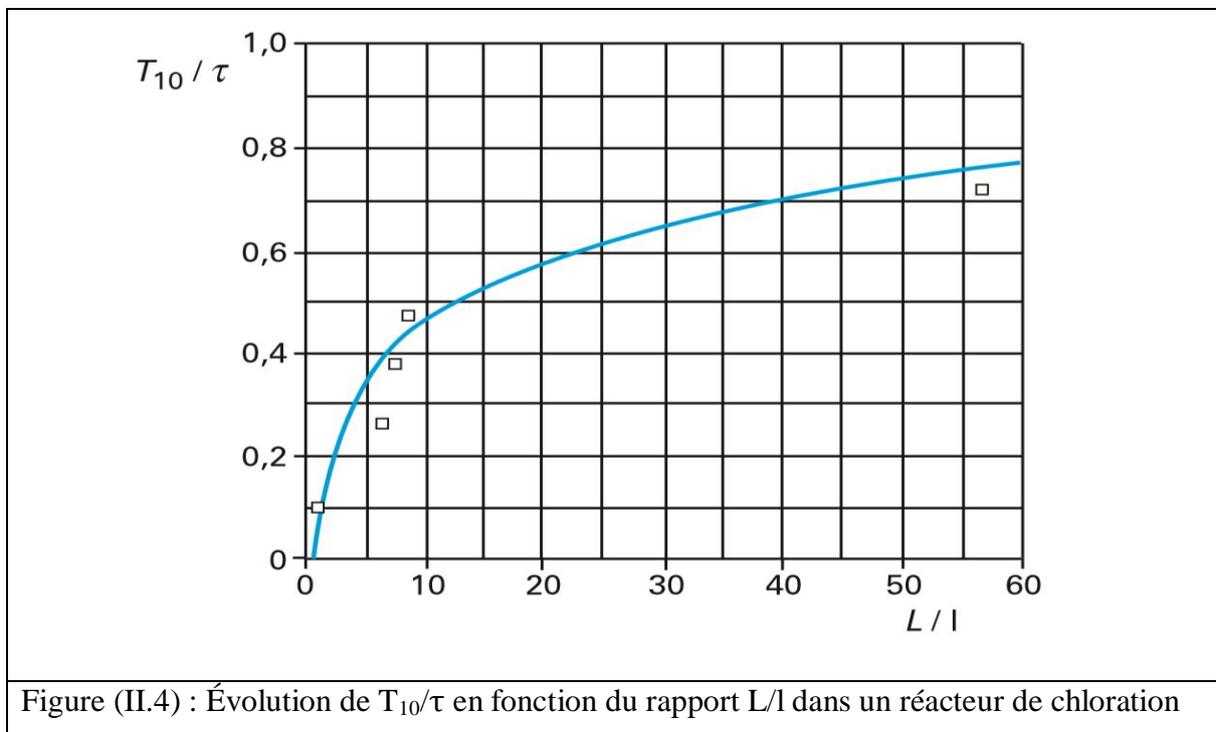
II.3.3. Impact du réacteur sur le concept CT

En ce qui concerne la désinfection, le réacteur piston est le plus efficace car le temps de résidence du fluide correspond exactement au temps théorique obtenu en divisant le volume par débit.

Dans une station de traitement, on procède à des traçages qui permettent de déterminer le temps T_{10} pendant duquel 10 % de l'eau entrant dans le réacteur sont sortis du réacteur, c'est-à-dire 90 % de cette eau sont restés dans le réacteur. On tient ainsi compte d'une fraction de l'eau moins bien traitée, en définissant le rapport entre :

- Le temps « réel » appelé T_{10} et
- Le temps « hydraulique » τ , calculé en divisant le volume du réacteur par le débit d'eau.

Le rapport T_{10}/τ est très variable en fonction de la géométrie des bassins, il varie de 0,1 ou 0,2 pour une citerne sans chicanes à 0,5 voire 0,7 pour des réacteurs optimisés, comme le montre la figure (II.4), où (L) est la longueur d'un trajet « moyen » et (l) la largeur d'un canal correspondant à ce trajet [54].



II.3.4. Bilan de masse d'un réacteur tubulaire idéal

II.3.4.1. Equation générale

La formule générale d'un bilan massique sur un volume de réacteur pour un système monophasique est comme suit [89]:

Débit entrant dans un volume (ΔV) + Débit de production par la réaction = débit sortant du volume (ΔV) + Accumulation (Temps) équation (II.1)

On fait un bilan sur l'espèce i de volume (V), on peut écrire :

$$F_{i,a} \pm r_i \Delta V = F_{i,s} \pm \frac{dn_i}{dt} \quad \text{équation (II.2)}$$

Chaque terme de l'équation (II.2) est un flux molaire en (mol/s), où :

$$F_i = Q_i \times C_i \quad \text{équation (II.3)}$$

Les termes de production et d'accumulation peuvent être positifs ou négatifs.

On peut exprimer l'équation (II.2) comme suit :

$$\frac{dn_i}{dt} = F_{i,s} - F_{i,e} + r_i \Delta V \quad \text{équation (II.4)}$$

II.3.4.2. Application sur un réacteur tubulaire

Par définition, l'écoulement dans un réacteur tubulaire, figure (II.5) est tel qu'un élément de fluide le traverse sans aucun mélange avec les éléments fluides qui le précèdent ou le suivent. Par ailleurs, tous les éléments fluides sont supposés avoir la même vitesse linéaire, quelque soit leur position radiale. Ainsi le long d'un tel réacteur, la composition de la phase réactionnelle varie d'un point à un autre, alors que radialement est caractérisée par une homogénéité des concentrations. L'élément ΔV à prendre en compte est infinitésimal et égal à dV .

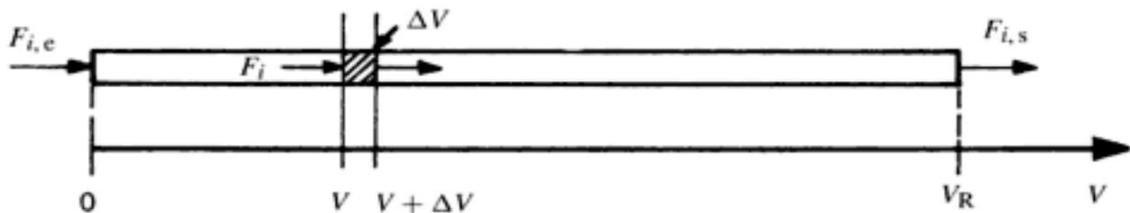


Figure (II.5) : Représentation des éléments de volume pris comme unité pour le bilan d'un réacteur tubulaire

L'équation (II.4) s'écrit ainsi :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial V} + r_i \quad \text{équation (II.5)}$$

Pour connaître le régime stationnaire, il suffit d'annuler la dérivée par rapport au temps, dans ce cas l'équation (II.5) devient :

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i = \sum v_i \frac{d\xi_i}{dV} \quad \text{équation (II.6)}$$

Le volume de réacteur nécessaire pour traiter un débit d'entrée $F_{i,e}$ et aboutir à un débit de sortie $F_{i,s}$ est calculé à l'aide de l'intégrale suivante :

$$V_r = \int_{F_{i,e}}^{F_{i,s}} \frac{dF_i}{r_i} \quad \text{équation (II.7)}$$

Cette intégrale est utilisable seulement en condition isotherme.

II.3.5. Types d'écoulement

En réalité, un réacteur tubulaire à écoulement piston qualifié comme modèle idéalisé. Cependant, on doit confronter ce modèle idéal avec les régimes d'écoulement connus afin de délimiter son domaine d'application.

Lorsqu'un fluide s'écoule à l'intérieur d'un tube, trois régimes d'écoulement peuvent être distingués [89]:

— Le régime laminaire, caractérisé par un nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \left(\frac{v d_T \rho}{\mu} \right) < 2\,000$$

— Le régime transitoire (rare dans les réacteurs tubulaires):

$$2\,000 < \text{Re} < 4\,000$$

— Le régime turbulent :

$$\text{Re} > 4\,000$$

II. 3. 5. 1. Profils de vitesse

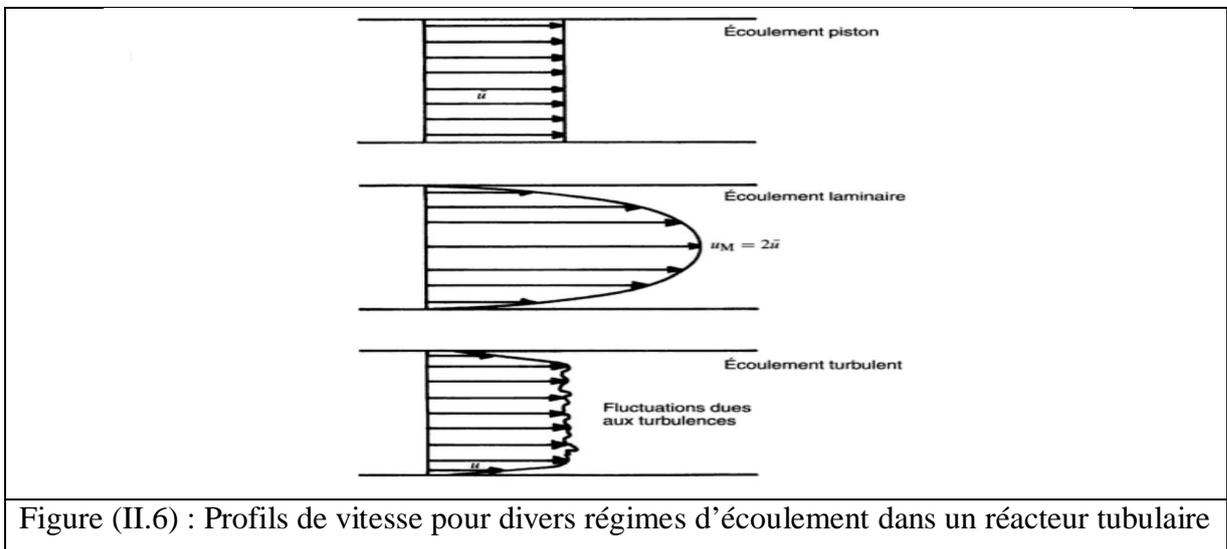
Les forces d'interaction entre les molécules de fluide et celles de la paroi créent un profil de vitesse indiqué sur la figure (II.6).

- Pour l'écoulement laminaire, le profil des vitesses $f(r)$ est de forme parabolique, c'est-à-dire la vitesse linéaire d'un élément fluide situé à distance r a pour expression :

$$f(r) = 2 \left[1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad \text{équation (II.8)}$$

- Pour l'écoulement turbulent le profil des vitesses linéaires est relativement plat dans le centre de la conduite. Le profil s'aplatit encore lorsque le nombre de Reynolds croît.

La figure (II.6) représente les profils de vitesse pour chaque régime d'écoulement pour un modèle tubulaire idéalisé. Il est clair que le régime turbulent est celui qui a plus de similitude pour l'écoulement piston pris comme modèle. Ceci sera d'autant plus vrai que l'écoulement sera plus turbulent, c'est-à-dire le profil de vitesse tend à devenir de plus en plus plat quand le nombre de Reynolds augmente.



Sur le long de l'axe $r = r_0$, la vitesse centrale notée v_c est reliée à vitesse moyenne par le type de l'écoulement. Dans le cas de l'écoulement laminaire la vitesse centrale est le double de la vitesse moyenne. Toutefois, en écoulement turbulent, les deux vitesses sont proches et le rapport est représenté ainsi :

$$\frac{v_c}{v} = 1.43 \sqrt{f} + 1 \quad \text{équation (II.9)}$$

II. 3.6. Viscosité

Représente la résistance à la déformation sous l'effet d'un stress de cisaillement, la viscosité est associée au comportement pendant l'écoulement. Elle est assimilable à la friction du fluide. Pour certains liquides, la viscosité dépend de la pression et de temps (liquides Newtoniens). Elle a comme relation [89]:

$$\text{Viscosité } (\nu) = \frac{\text{Contrainte de cisaillement}}{2 \times \text{Taux de déformation associé au cisaillement}}$$

La force de frottement est exprimée en fonction de la viscosité ainsi :

$$F = -\nu S \frac{dv}{dz} \quad \text{équation (II.10)}$$

Avec :

F : Force de frottement ;

dv : Différence de vitesse des couches ;

S : Surface

dz : Distance entre deux couches

II. 3. 7. Nombre de Peclet axial

Pour un élément de volume :

$$\Delta V = S \Delta x \quad \text{équation (II.11)}$$

Le bilan molaire relatif à l'espèce i dans un tube en absence de toute réaction chimique, nous avons :

$$(F_i)_x - (F_i)_{x+\Delta x} - DS \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_x + DS \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) S \Delta x \quad \text{équation (II.12)}$$

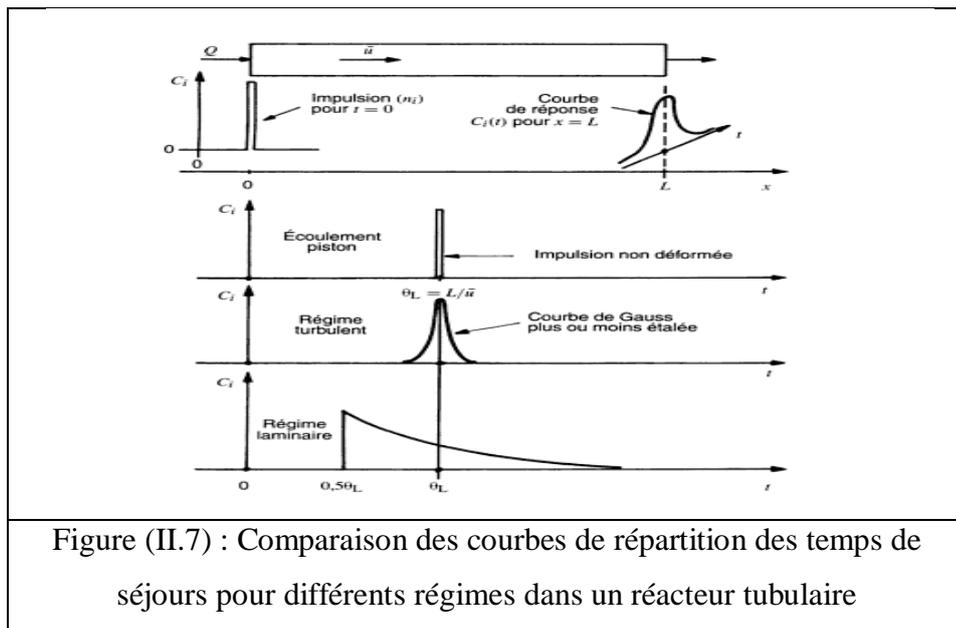
En divisant par $S \Delta x$ et $\Delta x \rightarrow 0$, on obtient :

$$-\frac{Q}{S} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D \times \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad \text{équation (II.13)}$$

L'intégration de l'équation (II. 13) dans les conditions limites, où $t=0$ pour $x= 0$ et $C_i = 0$, on obtient :

$$\left(\frac{C_i(t)}{C_0}\right)_{x=L} = \frac{1}{2\sqrt{\pi\frac{D}{vL}}} \exp\left[-\frac{\left(1-\frac{t}{\theta_L}\right)^2}{4\frac{D}{vL}}\right] \quad \text{équation (II.14)}$$

La courbe $C_i(t)$ en fonction de temps représente la fonction de répartition des temps de séjour, comme c'est illustré par la figure (II.7).



La représentation de cette expression donne une courbe de Gauss dont le maximum intervient à :

$$t = \theta_L = S \times L / Q \quad \text{équation (II.15)}$$

Dont la variance s'exprime de la manière suivante :

$$\sigma^2 = 2 \frac{D}{vL} \quad \text{équation (II.16)}$$

Le nombre $\frac{D}{vL}$ caractéristique de la dispersion axiale, le produit de deux termes ainsi :

$$\frac{D}{vL} = \underbrace{\left(\frac{D}{vd}\right)}_{\text{Intensité de la dispersion}} \times \underbrace{\left(\frac{d}{L}\right)}_{\text{Facteur géométrique}} \quad \text{équation (II.17)}$$

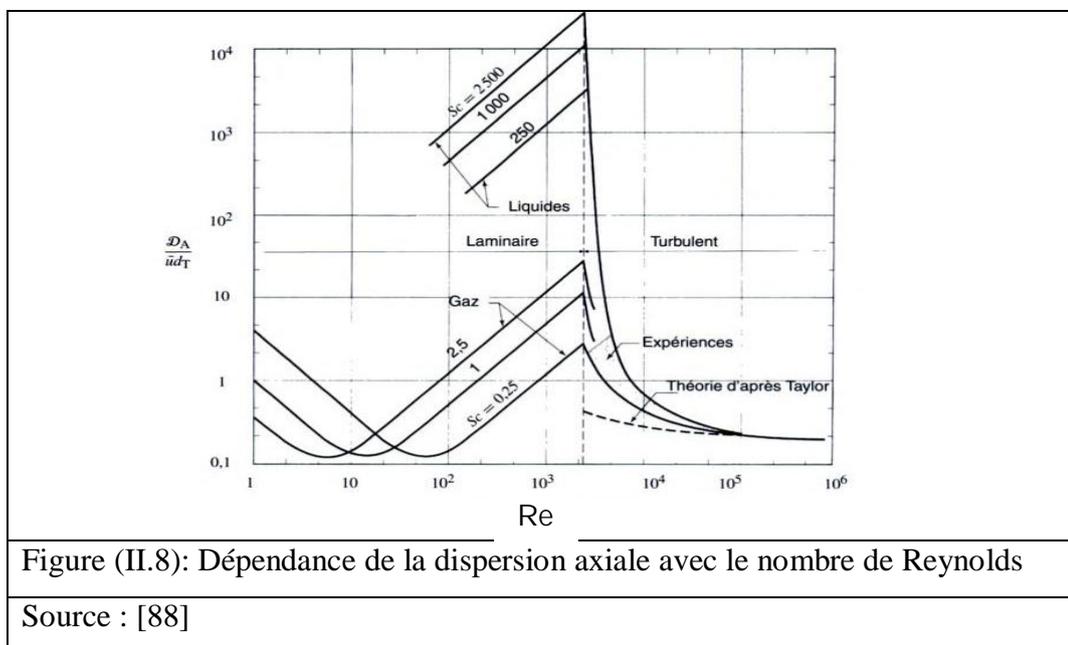
(Intensité de la dispersion) \times (Facteur géométrique)

Le nombre sans dimension ($\nu L/D$) est appelé nombre de Péclet axial (Pe_a). On peut relier le nombre de Péclet aux conditions d'écoulement, c'est-à-dire de connaître sa dépendance avec le nombre de Reynolds ainsi :

$$Re = \frac{v \times d}{\nu} \quad \text{équation (II.18)}$$

Les courbes de la figure (II.8) expliquent la grande différence du phénomène de dispersion entre le régime laminaire et turbulent. En régime turbulent la dépendance du paramètre vis-vis du nombre de Reynolds peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\frac{D}{\eta d} = \frac{3 \cdot 10^7}{(Re)^{2,1}} + \frac{1,35}{(Re)^{0,125}} \quad \text{équation (II.19)}$$



Les valeurs de $\left(\frac{D}{\nu d}\right)$ données par les courbes de la figure (II.8) correspondant à un tube rectiligne. On peut noter que l'équation (II. 14) est une représentation de la distribution des temps de séjour, où $(D / \nu L) < 10^{-2}$ cette condition est réalisée pour : $Re > 10^4$ et $L/d > 50$ ainsi qu'on peut le remarquer en se reportant à figure (II.8) [88].

II. 3.8. Conditions aux limites

II.3.8.1. Cas d'une paroi solide

Pour une paroi solide orientée vers un plan b, la vitesse vérifie les deux conditions suivantes :

- Condition de non-pénétration : Le fluide ne peut pas traverser le solide, donc la composante normale de vitesse est nulle :
- Condition d'adhérence : Le fluide adhère à la paroi solide, donc la composante tangentielle doit être nulle.

En outre, la vitesse est nulle le long de la paroi solide, c'est la condition aux limites cinématique.

Pour la condition aux limites dynamique : Il y a équilibre d'interface, donc d'après le principe d'action et de réaction, on a :

$$\sum \text{Fluide} = -\sum \text{Solide}$$

II. 3.8. 2. Types des conditions aux limites

Les conditions aux limites peuvent être :

- Condition de Dirichlet : Cette condition consiste à imposer une valeur à la frontière ainsi :

$$C(x=0) = C_0$$

- Condition de Neuman : exprimée sous forme de dérivée : $\partial C / \partial x = C_{te}$
- Condition mixte consiste à imposer une constante et une dérivée : $\partial C / \partial x + bC = C_{te}$

II.4. Rappel sur les biofilms

II.4.1. Définition

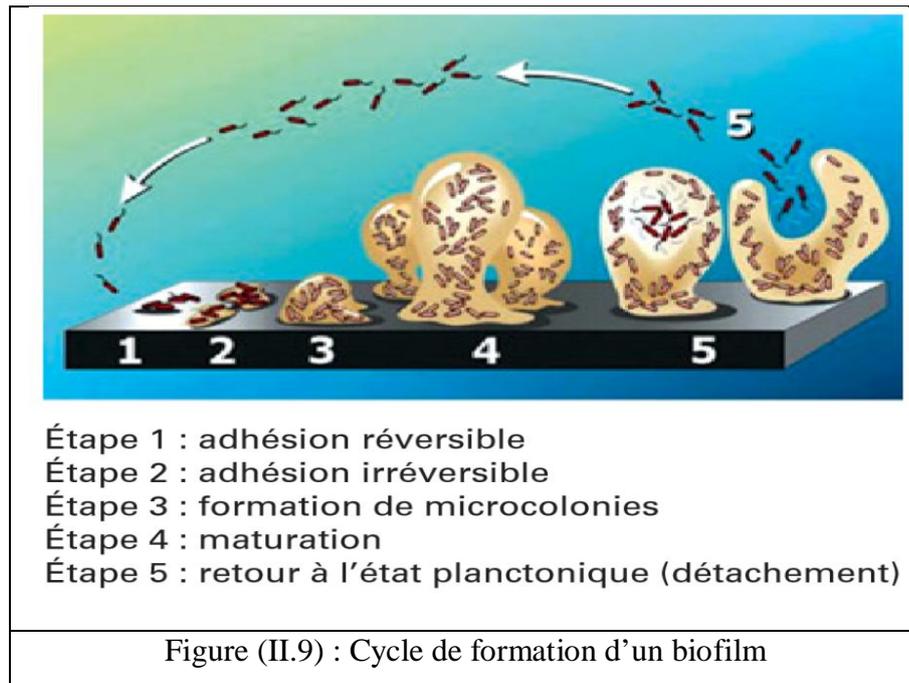
Un biofilm bactérien est défini comme un ensemble de micro-colonies bactériennes engluées dans leurs propres exo-polymères et adhèrent à une surface inerte ou vivante. L'unité structurale du biofilm est la micro-colonie (petit amas de cellules bactériennes identiques). La composante bactérienne représente 10 à 25 % de biofilm, les 75 à 90 % restants étant principalement composés par la gangue polymère. Un biofilm peut être formé d'une seule bactérie mais, le plus souvent un grand nombre d'espèces coexistent au sein de la structure. Le biofilm est parcouru par une multitude de pores et canaux aqueux qui constitue un système circulatoire primaire, assurant ainsi l'acheminement des nutriments jusqu'aux bactéries et l'évacuation des produits de dégradation. Au sein

des biofilms, des gradients très marqués apparaissent. Ces gradients d'oxygène, de substances, pH....etc, conduisent au développement et à la juxtaposition de communautés bactériennes clairement délimitées et différentes sur le plan physiologique menant à des processus biologiques et physico-chimiques multiples et une complexité structurale. Des études ont montré qu'il y avait plus de bactéries vivantes sur les surfaces d'un récipient que dans le liquide qu'il contient [90].

II.4.2. Métamorphose

La formation d'un biofilm passe généralement par cinq principales étapes schématisées sur la figure (II.9). La description de la progression de formation de biofilm est comme suit :

- Les deux premières étapes présentent des bactéries planctoniques isolées évoluant librement dans un milieu liquide s'adhèrent sur une surface et s'agglomèrent sous forme d'amas.
- La troisième étape au cours de laquelle les bactéries s'ancrent de façon irréversible sur la surface via des appendices cellulaires et les exopolymères.
- La quatrième étape présente la maturation de biofilm, par l'aide des traversées des courants des liquides comprenant les nutriments et autres.
- La cinquième étape consiste en détachement cellulaire, en fin de maturation, un certain nombre de cellules retournent à l'état planctonique et peuvent former plus loin un nouveau biofilm.



L'adhérence fait intervenir que les processus physiques tels : interactions électrostatiques, électrodynamiques..etc. Elle dépend de la nature du support et de son conditionnement préalable par exemple la présence de tubercules de corrosion, les bactéries se détachent facilement par les contraintes exercées. Cependant, l'adhésion est la fixation irréversible des bactéries faisant appel au métabolisme bactérien. La sécrétion d'exo polymères par les microorganismes, leur permet de consolider leur adhésion à la surface [91].

II.4.3. Rigidité

La résistance des biofilms est due aux phénomènes complexes dont les plus importants sont : l'effet de la gangue polymère, la création de microenvironnement au sein des biofilms et enfin, l'émergence d'un phénotype persistant chez les bactéries immobilisées [90]. En effet, la surproduction et la réorientation des biofilms représentent une sorte de résistance contre les forces de cisaillement « stretching ». La formation des liaisons électrostatiques ou liaisons hydrogènes entre les polymères permet de renforcer la structure des biofilms [92].

II. 4.4. Inconvénients des biofilms

Différents problèmes s'engendrent à cause de la formation et au développement des biofilms dans les canalisations de distribution d'eau potable. Ces conséquences peuvent porter sur :

- 1) Le réseau de distribution lui-même exprimées par :
 - La diminution des capacités de distribution par l'augmentation des forces de résistances induites par la présence des biofilms
 - La présence de certaines bactéries est responsable des phénomènes de corrosions (bio-corrosion),
 - Certaines bactéries peuvent induire par leur présence et par leur activité métabolique, une augmentation de la turbidité.
- 2) La consommation de l'eau issue des conduites contaminées : provoque des maladies hydriques aux consommateurs [91].

II.4.5. Inhibition

Vu aux problèmes imposés par la présence des films biologiques sur les parois des canalisations d'adduction de l'eau potable, il est impératif de suivre des solutions d'inhibition leur formation par plusieurs méthodes. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- Développement de surfaces antiadhésives :

La modification physique de la surface est le moyen le plus simple pour réduire l'interaction de la bactérie avec un support. Idéalement, la surface doit être la plus lisse possible, la rugosité favorise la colonisation microbienne. Une autre propriété importante est le caractère hydrophile. Ainsi, de nombreux cathéters possédant un revêtement hydrophile anti-fouling ont été proposés et sont actuellement commercialisés tels les cathéters veineux centraux Hydrocath (en polyuréthane recouvert d'un film de poly-(N-vinylpyrrolidone)). La protection des surfaces peut aussi être obtenue par des modifications physico-chimiques (traitement plasma, ozonation) ou par greffage de têtes lipidiques comme la phosphorylcholine, son groupe polaire (qui possède une forte affinité pour l'eau) limitant l'adhésion irréversible des protéines sur la surface.

- Surfaces à revêtements antimicrobiens :

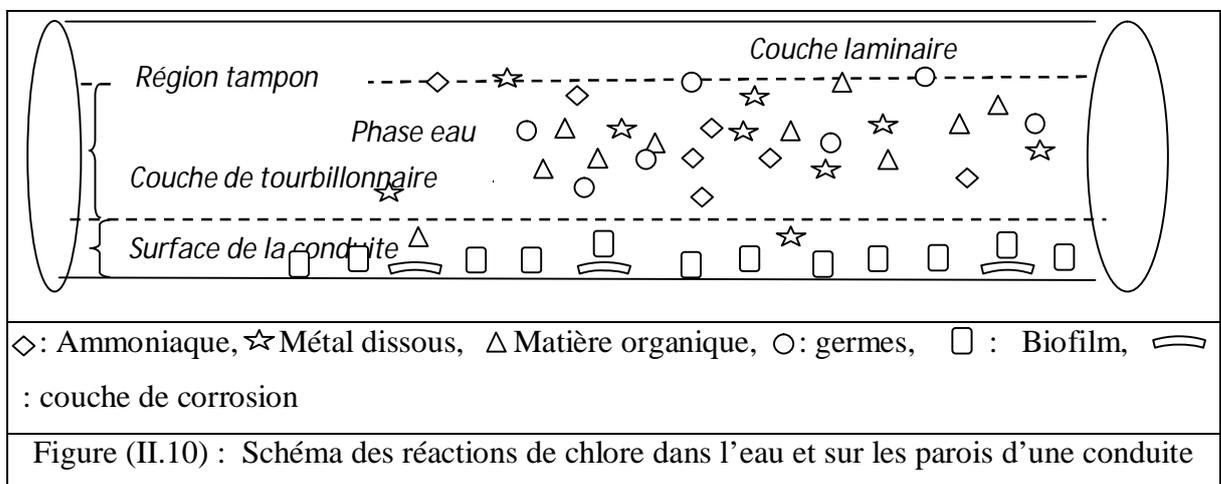
Consiste à élaborer des polymères mixtes ou copolymères possédant une queue hydrophobe pouvant adhérer fortement à la surface et une tête hydrophile limitant les interactions avec les protéines. Récemment, certaines études ont proposé l'utilisation de poly(éthylèneoxyde) ou de poly(éthylèneglycol) (PEO ou PEG). Ces polymères non chargés ne sont ni toxiques ni immunogènes. Connus pour leur caractère hydrophile, ils

sont capables de former des brosses moléculaires flexibles. Une diminution significative de l'adhésion bactérienne a également été obtenue avec des hydrogels, polymères hydrophiles présentant une forte capacité de gonflement. Lorsque la quantité d'eau dans l'hydrogel est comprise entre 10 et 98 %, ce gonflement induit la formation d'un film d'eau à la surface qui devient donc plus lisse. Insolubles dans l'eau, ces hydrogels peuvent être utilisés dans les fluides biologiques [90].

II.5. Demande en chlore

L'addition du chlore à l'eau ammoniacale coulée dans une conduite d'un réseau de distribution d'eau potable engendre plusieurs réactions chimiques avec différentes substances comprise dans l'eau et sur les parois. La figure (II.10) met en lumière les substances pouvant réagir avec le chlore. Ces réactions se réfèrent à la demande en chlore qui en comprend deux types :

- la consommation de chlore au sein du volume d'eau, « bulk consumption k_b ». Cette partie sera détaillée en chapitre III.
- la consommation de chlore sur les parois du réacteur, « wall consumption , k_w »



II.5.1. Consommation du chlore sur les parois

L'eau traitée doit partir dans le réseau avec une concentration résiduelle de 0,1 à 0,2 mg/l en chlore libre. Cette teneur est ajustée de façon à ce que l'on trouve au moins des traces de chlore libre aux points les plus éloignés du réseau pour le protéger contre les reviviscences bactériennes productrices des biomasses sur les parois des conduites et les

réservoirs et contre le développement de micro-invertébrés dont certains présentent des formes adultes qui résistent au chlore. Cette notion est applicable également pour les eaux souterraines, qui peuvent véhiculer des ferro-bactéries et / ou des bactéries réductrices des sulfates (génératrices d'eaux colorées et de corrosion), des nématodes... etc. Dans le cas où le réseau est très étendu, il est possible d'injecter une dose supplémentaire de chlore dans des points critiques.

a. Avec le matériau du conduit

La densité de la biomasse bactérienne est fonction du matériau de construction de la conduite. La densité bactérienne est trouvée de 10 à 45 en fonte grise plus élevée en conduite de plastique [8]. Par surcroit, les ions métalliques s'accumulent à l'intérieur des films biologiques, ces ion métalliques sont issus du matériau du conduit en particulier le molybdène, le nickel, le chrome et le fer [93]. La concentration en ions métalliques est élevée dans les biofilms étalés sur des conduites de fonte ce qui augmente la surface de contact direct avec le chlore résultant leur réduction. Par ailleurs, les conduites à base de fer présentent une grande réactivité des biofilm par rapport aux conduites plastique (PVC, PE) ; ces résultats sont expliqués par la facilité de transfert de chlore aux parois dans les conduites plastiques [3] . En outre, une relation empirique dérivée de la relation d'Arrhenius montre les effets inhibiteurs de la quantité de chlore et la diminution de la température sur la croissance de biofilms [94] :

$$b_f = r \exp[n C_{Cl_2}] \exp [-E/R(T + 273)] \quad \text{équation (II.20)}$$

Avec :

b_f : Quantité de biofilm (pg ATP/Cm²)

C : concentration en chlore libre résiduel (mg/l)

n : Constante de désinfection par chloration.

r, E/R, n sont des constantes expérimentales.

b. Avec les bactéries

La diminution de chlore et de la chloramine dans l'inactivation bactérienne, pendant la désinfection d'eau, a été suivie cinétiquement par la relation suivante [6].

$$N = N_0(1 + kC_0t)^{-\lambda/k} e^{\mu t} \quad \text{équation (II. 21)}$$

Cette relation est caractérisée par dépendance de la densité bactérienne (N), des constantes suivantes : la constante de vitesse de la prolifération bactérienne (μ), la constante de vitesse de l'inactivation bactérienne (λ) et la constante de vitesse de diminution de désinfectant (k). Cette dernière est du premier ordre par rapport à la concentration de désinfectant et la densité bactérienne. et. Les constantes de vitesse de chlore et de la monochloramine sont trouvées égales à $114 \text{ l.g}^{-1}\text{h}^{-1}$ et $1.84 \text{ l.g}^{-1}\text{h}^{-1}$ respectivement.

II.5.2. Facteurs influençant sur la formation des biofilms

II.5.2.1. Vitesse d'écoulement

Le régime d'écoulement dans les conduites influe sur la densité bactérienne. En régime laminaire, la colonisation bactérienne est rapide sur les surfaces au fur et à mesure que la concentration en chlore chute rapidement [10].

II.5.2.2. Influence du rapport surface /volume

La demande en chlore en biomasse est proportionnelle avec le rapport S/V. La figure (II. 11) présentent des profils de concentration en chlore libre en fonction de temps pour des rapports molaires S/V entre $150 - 2250 \text{ Cm}^2.\text{l}^{-1}$. La demande en chlore croit quand le rapport varie entre $150 - 1500 \text{ Cm}^2/\text{l}$. Lorsque le rapport S/V dépasse la valeur $750 \text{ Cm}^2.\text{l}^{-1}$, les profils de chlore seront superposés après une période de $90 - 150 \text{ min}$, cela signifie que la demande en chlore par la biomasse ne dépend plus des valeurs élevée de rapport S/V. les conduites en faibles diamètres sont les plus élevés en demande de chlore [7].

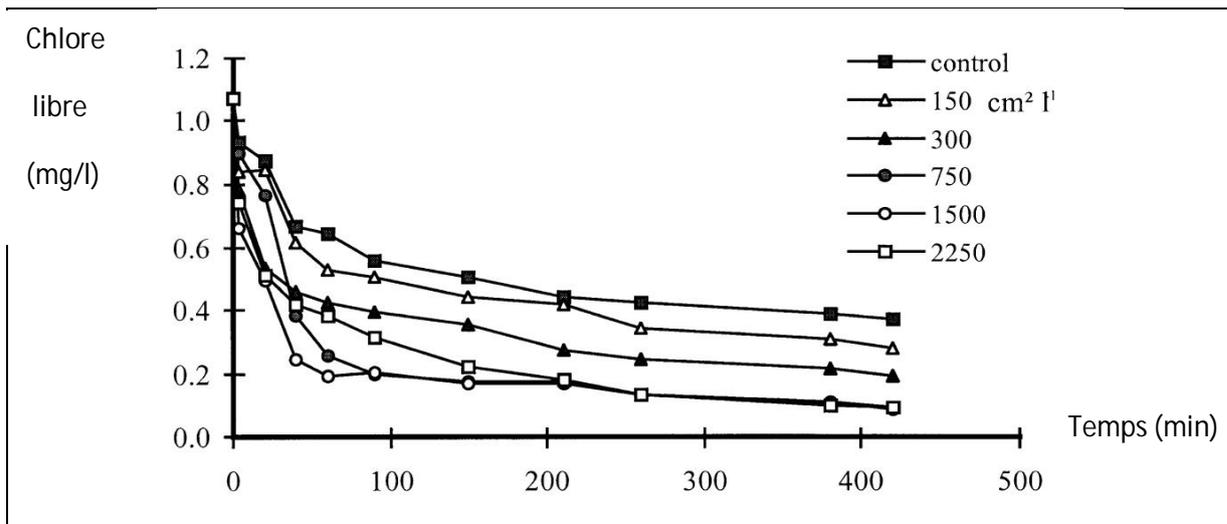


Figure (II. 11) : Variation de la demande en chlore par biomasse en fonction du rapport S/V

II.5.2.3. Influence des ions phosphate

L'ajout d'ions phosphate dans l'eau a pour but de limiter les phénomènes de corrosion provenant de chlore dans les conduites. Les inhibiteurs à base phosphates forment au niveau de la surface corrodée une couche protectrice ralentit le processus de corrosion, mais en même temps ils changent la physiologie microbienne et donc la prédominance bactérienne vis-à-vis les produits de corrosion [9].

II.5.2.4. Influence de rugosité

L'attachement de biofilm sur les surfaces ridés est assuré par des débris de piégeages constituant un abri en renforcent leur fixation aux parois, le détachement des biofilms du aux forces de cisaillement est réduit sur une surface rugueuse car les cellules sont protégées contre l'écoulement.

II.6. Influence des paramètres hydrodynamiques sur les biofilms

Pour un liquide en mouvement, la vitesse et le régime d'écoulement engendrent des forces hydrodynamiques, appelées forces de cisaillement parallèles à la surface. Ces forces agissent sur le développement des biofilms. Les conditions hydrodynamiques influent sur la structure et la morphologie du biofilm, son activité ainsi que la répartition des micro-colonies. L'activité des biofilms est fonction de la quantité de biomasses fixées, de sa densité, sa porosité, du transfert de nutriments, qui sont eux-mêmes influencées par les données hydrodynamique du milieu.

La vitesse du liquide à l'interface solide-liquide est faible, et une couche limite se forme. L'épaisseur de la couche limite dépend du régime d'écoulement. Ainsi, en régime laminaire, la couche limite s'épaissit et l'adhésion des bactéries est freinée. En revanche, en écoulement turbulent, le phénomène d'adhésion est important, et les vitesses d'écoulement élevées déterminent les forces de cisaillement sur le biofilm qui provoquent le détachement des cellules bactériennes.

Les écoulements turbulents à sous couche visqueuse, donnent des biofilms denses et favorisent le transfert des nutriments depuis le liquide extérieur vers le biofilm en diminuant l'épaisseur de la couche diffuse. Une fois le biofilm devient dense, va retarder la diffusion des nutriments au sein du film biologique ce qui peut altérer son activité [92].

II.7. Conclusion

L'étude hydrodynamique, nous a permis de mettre en lumière les types de réacteurs et leurs caractéristiques. Aussi, les divers régimes d'écoulement et les phénomènes de transfert de masse (convection et / ou diffusion) présents dans les réacteurs sont définis par des nombres adimensionnels. De plus, l'établissement des conditions aux limites rend compte à l'état du système aux extrêmes. On peut alors décrire avec les équations mathématiques un réacteur contenant de l'eau potable en mouvement. Par ailleurs, cette dernière contenant des réactifs chimiques qui vont réagir entre eux et entre les parois du réacteur pour réaliser des transformations chimiques.

Chapitre III

SYSTEME DE REACTIONS PRESENT A LA CHLORATION AU BREAKPOINT

III.1. Objectif

Ce chapitre a pour but de proposer un modèle de réactions présent à la chloration au Breakpoint. Pour ce faire, on expliquera le principe de la chloration au Breakpoint. De ce fait, il est important en premier lieu de passer en revue sur le processus de chloration au Breakpoint y compris la réaction maitresse qui a lieu et comprendre la signification des différentes parties de la courbe de la demande en chlore. En second lieu, la présentation de la chimie des substances régisseuses du processus de chloration dans des conditions différentes de pH, rapport molaire Cl/N, température, concentrations initiales en chlore et en ammoniaque...etc , met en lumière toutes les réactions possibles. Cependant, l'ensemble de réactions proposées au Breakpoint est choisi selon les conditions de production d'eau potable.

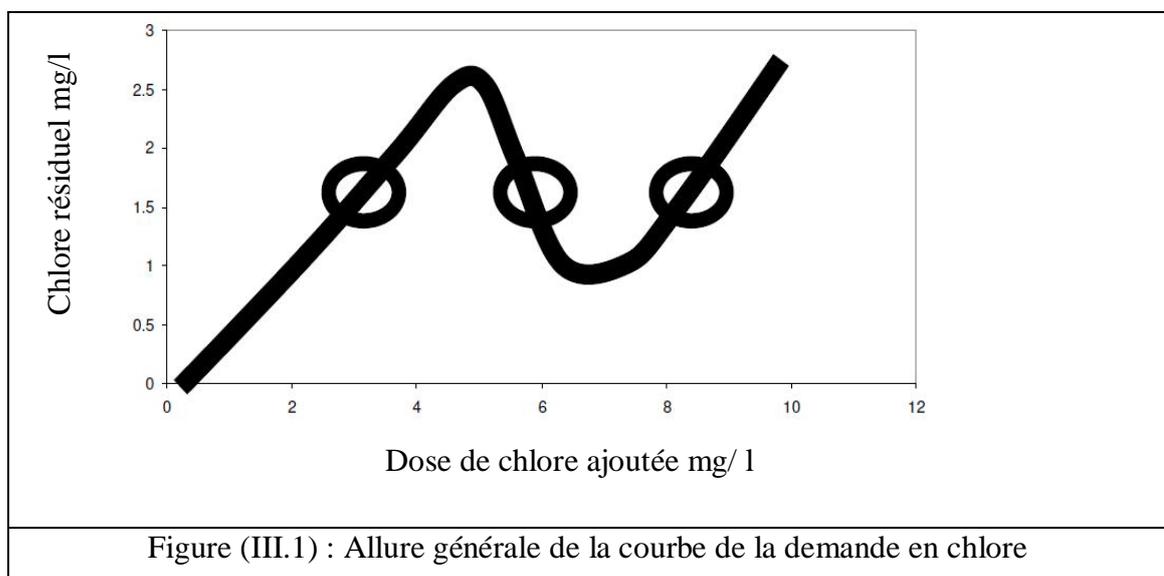
III.2. Introduction

La désinfection des eaux par chloration est une discipline très étudiée du faite de son importance qui touche directement la santé humaine. Étant donné, que l'excès et le déficit en quantité de chlore sont dangereuse pour le consommateur. Donc, la solution n'est pas retirée le chlore de la liste des désinfectants utilisés mais d'intensifier les études dans cet axe de recherche, vue à son implantation dans de nombreuses stations de traitement. Pour se débarrasser des microorganismes pathogènes et les composées organochlorés, il faut trouver les règles « optimales » de la chloration au Breakpoint c'est-à-dire se situer où persiste du chlore actif.

III.3. Breakpoint

III.3.1. Définition

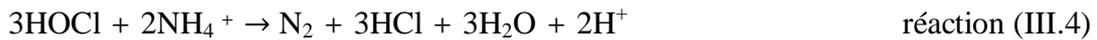
C'est le point bas de la courbe de la figure (III.1), obtenu en portant en ordonnées les teneurs de chlore résiduel et en abscisses les doses ajoutées de chlore. À partir de ce point apparaît une quantité de chlore libre résiduel proportionnelle à la quantité de chlore ajoutée [76, 95]. Ce point est appelé « point de rupture » ou « point d'inversion » ou « point critique » et en langue anglaise « Breakpoint » ou « Break-point ».



III.3.2. Réaction chimique au Breakpoint

C'est une réaction complexe qui a lieu au Breakpoint. En réalité, cette réaction dépend des réactifs mis en contact, du rapport molaire chlore-ammoniacque et de la nature des produits finaux résultant de la réaction au Breakpoint. Beaucoup de réactions sont proposées d'être une réaction au Breakpoint :

- Les réactions chimiques qui peuvent se produire entre le chlore et l'ammoniacque, où apparaît une stœchiométrie idéale égale à Cl/N de 1.5 sont [79, 96-98]:



- La réaction chimique qui a lieu entre l'acide hypochloreux et la monochloramine avec un rapport molaire Cl/N égal à 2, suivant la stœchiométrie [99]:



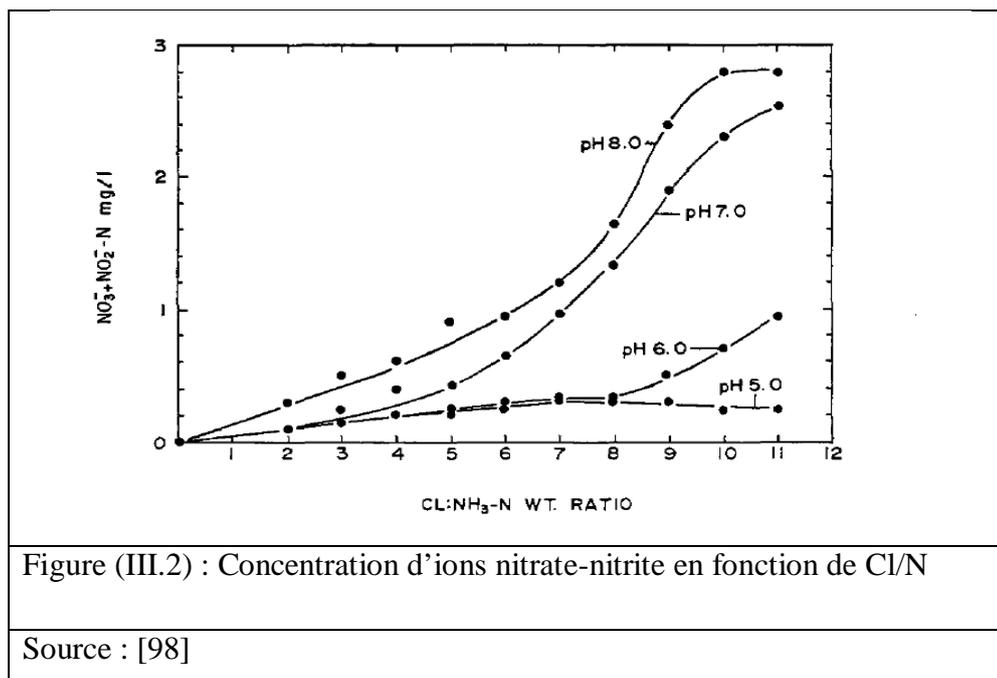
La réaction chimique entre l'acide hypochloreux et l'ion ammonium avec un rapport molaire Cl/N égal à 4 est [64]:



Toutes ces réactions de Breakpoint sont des réactions d'oxydation de : l'ammoniaque, la monochloramine ou l'ion ammonium par le chlore ou l'acide hypochloreux. Par ailleurs, le changement des réactifs conduit au changement du rapport molaire chlore-ammoniaque et implique des produits finaux différents.

II.3.2.1. Produits finaux

Les produits finaux des réactions au point de rupture sont répartis en produits finaux stables tels : l'azote moléculaire (N_2), l'eau (H_2O)..etc, qui sont inoffensifs, et produits finaux instables tels les nitrates (NO_3^-), les nitrites (NO_2^-)...etc qui sont nuisibles à la santé humaine. Leur spéciation est fonction de pH et de rapport molaire Cl/N. La figure (III.1) illustre l'impact de la variation du rapport massique chlore-ammoniaque pendant la mesure de la demande en chlore à différentes valeurs de pH en fonction des ions nitrates et nitrites. D'après la figure (III.2), il est évident qu'au fur et mesure que le rapport massique chlore-ammoniaque augmente la concentration d'ions nitrites et nitrates accroît et le pH diminue.



II.3.2.2. Choix de la réaction

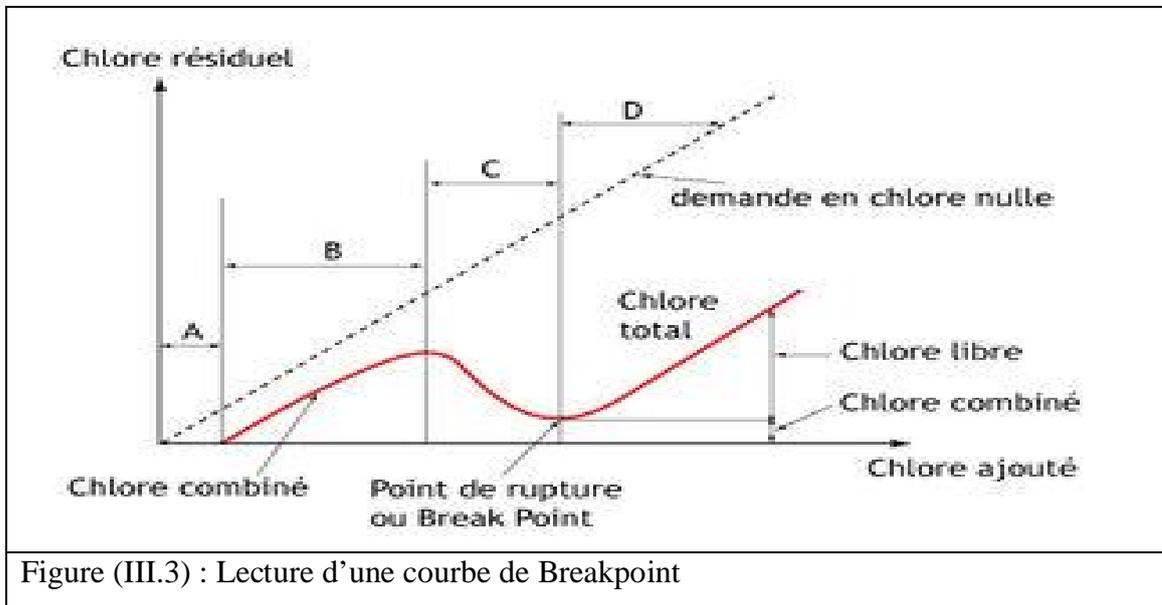
La bonne réaction au Breakpoint est celle qui demande moins de chlore et forme plus des produits finaux stables. À partir de cette définition, les réactions (III.1 à III.4) requièrent moins de chlore, envisagé par le rapport molaire théorique Cl/N égal à 1.5, et forment de l'azote moléculaire, par contre la réaction (II.6) demande plus de chlore selon le rapport molaire Cl/N égal à 4 et forme des ions nitrate. Dans ce cas la réaction (II.5) répond bien à la définition de la bonne réaction de Breakpoint car les réactifs sont des désinfectants et l'azote moléculaire est le produit de réaction. En conséquence, afin de favoriser la réaction (III.5) au Breakpoint implique un rapport chlore-ammoniaque 2 et un pH neutre.

III.3.3. Courbe de la demande en chlore

Afin de comprendre la courbe de Breakpoint, il est commode de la subdiviser en zones ainsi illustrée par la figure (III.3). Chaque zone renseigne sur la formation d'un composé et la destruction d'un autre [64].

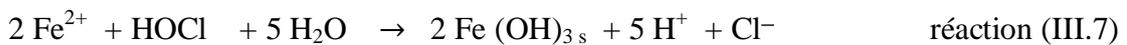
- Zone A : Réduction du chlore par les composés minéraux (fer, manganèse...);
- Zone B : Formation des composés chlorés organiques et de la monochloramine,
- Zone C : Destruction de la monochloramine et formation de la dichloramine et de la trichloramine par ajout d'une quantité de chlore supplémentaire; Point de rupture, où la monochloramine et la dichloramine sont pratiquement disparues.

- Zone D : Prédominance de chlore actif ou résiduel. Toute la quantité ajoutée de chlore sera sous forme d'acide hypochloreux (HOCl) et d'ions hypochlorite (OCl⁻). Toutefois, il reste du chlore combiné sous forme de trichloramine et autres sous-produits de désinfection.

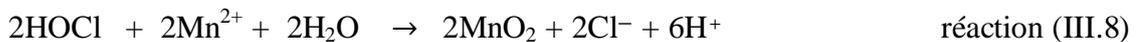


III.3.4. Principales réactions chimiques avec le chlore

- Le fer donnera à l'eau un goût métallique indésirable. En réagissant avec l'acide hypochloreux pour donner un précipité d'hydroxyde de fer, ce dernier peut être enlevé avec un procédé de filtration durant le traitement d'eau [100]:



- Avec le manganèse [101] :



- Le sulfure d'hydrogène est une molécule toxique. Sa présence dans l'eau donne une odeur désagréable. Il réagit avec l'acide hypochloreux suivant la réaction :



- Le brome est un composé peu désiré, il est présent sous forme d'ions bromure. Les ions bromure réagissent avec l'acide hypochloreux pour donner l'acide

hypobromeux, ces deux acides donnent en présence de la matière organique des sous-produits halogénés [79].

- Le chlore réagit également avec des phénols pour donner des composés de substitution chloré (monochlorophénol, dichlorophénol et trichlorophénol) qui ont un goût et une odeur désagréables à des niveaux bas. Ces composés synthétiques se trouvent naturellement dans des déchets d'animaux organiques en décomposition [102].

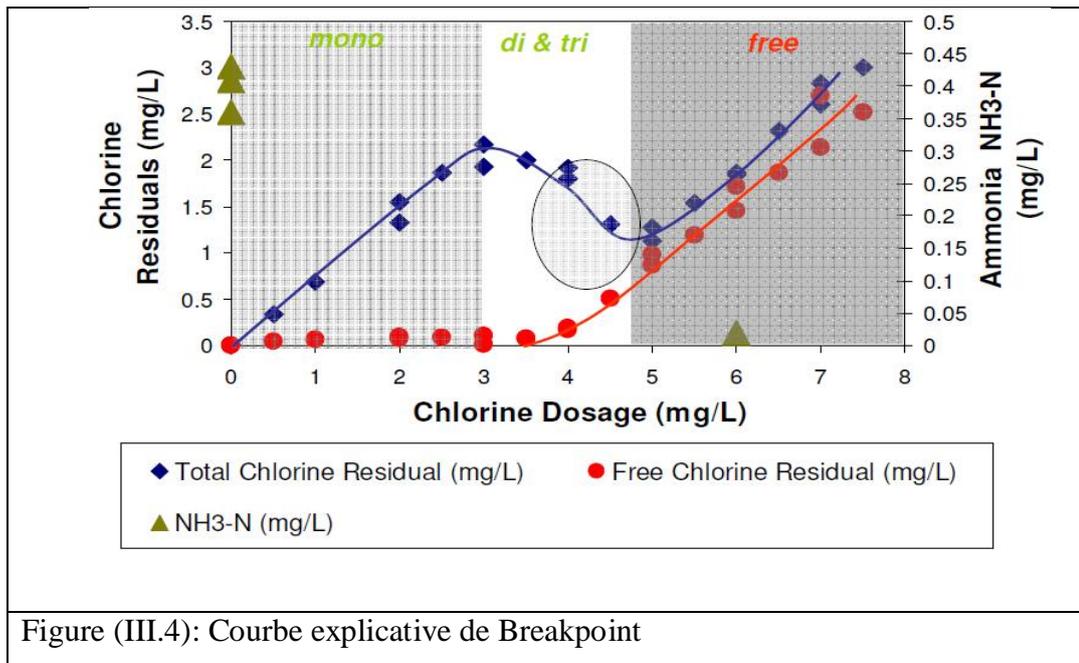
III.3.5. Etablissement de la courbe de Breakpoint

Une méthode simple pour obtenir la courbe de Breakpoint consiste de procurer un kit de Jar test dans lesquels contenus de l'eau à analyser. On ajoute des doses croissantes de chlore. Ensuite, on détermine dans chaque flacon la quantité du chlore libre résiduel. Le changement d'allure est lié aux concentrations : des métaux, des non-métaux, de l'ammoniaque et de la matière organique, trouvés dans l'eau. La règle générale de rapport molaire du chlore /ammoniaque stipule que la dose de chlore requise est théoriquement dix fois la concentration de l'ammoniaque. Par exemple, la concentration de l'ammoniaque dans l'eau égale à 0.4 mg/L, la valeur prédite de la dose de chlore au Breakpoint est égale à 4.0 mg/l [103]. Une liste proposée par (AWWA) fournit la demande en chlore de quelques substances regroupées dans le tableau (III.1).

Tableau (III.1) : Quelques substances responsables de la demande en chlore	
Substance	Facteur de multiplication de la demande en chlore
Ammoniac-N	× 10 mg / L
Fer	× 0.6 mg / L
Manganèse	× 1.5 mg / L
Sulfure d'hydrogène	× 2.1 mg / L
Nitrite-N	× 5.0 mg / L
Organique-N	× 1.0 mg / L
COT	× 0.1 mg / L
Source : [103]	

À titre d'exemple, une analyse d'eau a donné une concentration en ammoniaque d'environ 0.4 mg/l, cela implique que le Breakpoint est suspecté à une dose de chlore vaut théoriquement à 10 /1 qui est 4.0 mg/l. Or, le suivi expérimental de la demande en

chlore a donné la courbe de la figure (III.4). Le tracé illustre que dans l'intervalle des doses de chlore entre 3.0 et 5.0 mg/l favorise la formation de la dichloramine et de la trichloramine en causant la production d'odeur et de couleur à l'eau. Tandis que, la valeur expérimentale du point de rupture vaut 4.75 mg/l. On conclut qu'à partir d'une dose de chlore de 5.0 mg/l, le chlore est sous forme libre.



III.3.6. Méthodes de calcul

La relation générale qui donne le rapport molaire chlore –azote, très utilisé dans le calcul de spéciation des chloramine, est définie comme le rapport entre les concentrations en espèces chlorées et les concentrations en espèces azotées [53, 97]:

$$\frac{Cl}{N} = \frac{2[Cl_{2aq}] + [HOCl] + [OCl^-] + [NH_2Cl] + 2[NHCl_2] + 3[NCl_3]}{[NH_4^+] + [NH_3] + [NH_2Cl] + [NHCl_2] + [NCl_3]} \quad \text{équation (III.1)}$$

C'est pourquoi, selon la réaction (III.2) au Breakpoint que le chlore moléculaire et l'ion ammoniacal sont présents, donc les autres espèces chlorées et azotées sont simplifiées de l'équation (III.1), et on écrit simplement [53, 79]:

$$\frac{Cl}{N} = \frac{2[Cl_{2aq}]}{[NH_4^+]} \quad \text{équation (III.2)}$$

Toutefois, on peut trouver également que le rapport molaire chlore – ammoniacal est défini comme la quantité en chlore exprimée en chlore moléculaire (Cl_2) sur la quantité d'ammoniacal exprimée en azote ammoniacal.

II. 4. Chimie de chlore

Le chlore est le désinfectant le plus utilisé à travers le monde entier depuis ses premières applications en traitement des eaux. En effet, entre 1930 et 1950, la plupart des pays développés ont introduit le chlore dans leurs procédés de désinfection [40]. Cet oxydant a permis de franchir une grande étape technologique en permettant à moindre frais avec une efficacité redoutable d'atteindre un niveau d'hygiène et de qualité faisant reculer les grandes épidémies hydriques propagées dans monde entier notamment entre les années 1854 et 2009 [87] et malheureusement ces maladies hydriques ne cessent pas à apparaître vue à l'absence ou à l'insuffisance de du procédé de désinfection.

III.4.1. Formes d'utilisation

Le chlore en tant que désinfectant peut être utilisé sous forme :

- De chlore gazeux Cl_2 liquéfié en bouteilles ou en tanks, utilisé par prélèvement direct en phase gazeuse, ou en phase liquide par l'intermédiaire d'un évaporateur et introduit dans l'eau après dosage et mis en solution dans un appareil appelé chloromètre.
- D'hypochlorite [77]:
 - ◆ De sodium : NaOCl liquide (eau de javel),
 - ◆ De calcium : Ca(OCl)_2 poudre.

III.4.2. Hydrolyse

Dans le cas d'ions hypochlorites, il se produit une dissolution totale des deux sels d'accords avec les réactions suivantes :



III.4.3. Equilibres dissolution-hydrolyse

La transformation du chlore gaz en chlore aqueux suit la loi d'Henry [79]:



$$K_H = \frac{[\text{Cl}_{2(aq)}]}{P_{\text{Cl}_{2(g)}}} = 6.2 \times 10 \text{ atm.l/mol} \quad \text{équation (III.3)}$$

L'expression de la constante d'Henry en fonction de la température est :

$$K_H = (6,554 \times 10^5)(e^{-3163,7/T}) \quad \text{équation (III.4)}$$

— Diagramme de répartition

Lorsque le chlore gaz se dissout dans l'eau, il est rapidement hydrolysé en produisant un mélange d'acides. En fait, un acide faible qui est l'acide hypochloreux (HOCl) et un acide fort qui est l'acide chlorhydrique (HCl) [104] .



$$K = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_{2(aq)}]} = 4 \times 10^{-4} \text{ (mol/l)}^2 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{équation (III.5)}$$

Les constantes cinétiques de la réaction directe et inverse à 25°C sont respectivement :

$$k_f = 22.3 \text{ s}^{-1} \text{ et } k_r = 4.3 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ [105].}$$

En revanche, il y a d'autres réactions du chlore dans l'eau, dominantes à pH inférieur à 4 sont récapitulées dans le tableau (III.2).

Tableau (III.2) : Equilibres du chlore en solution à 25°C. Cité par [101].	
Réactions	Constantes d'équilibre à 25 °C
$\text{H}_2\text{OCl}^+ \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{H}^+$	$K_{\text{H}_2\text{OCl}^+} = 10^{-3} - 10^{-4}$
$2\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{Cl}_2\text{O}} = 8.7 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$	$K_{\text{Cl}_3^-} = 0.191$

D'une manière générale, toutes les formes d'eaux de javel produisent de l'acide hypochloreux, suivant l'équilibre chimique suivant [106]:



$$K_a = \frac{[\text{OCl}^-][\text{H}^+]}{[\text{HOCl}]} = 2.90 \cdot 10^{-8} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad \text{équation (III.6)}$$

L'expression correcte de la constante d'équilibre s'exprime en fonction de l'activité plutôt que la concentration ainsi :

$$K_a = \frac{(a_{\text{H}^+})(a_{\text{ClO}^-})}{(a_{\text{HOCl}})} \quad \text{équation (III.7)}$$

La loi de la conservation de la matière de l'acide hypochloreux est donnée par l'égalité suivante :

$$C_0 = [\text{Cl}_{2(\text{aq})}] + [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] \quad \text{équation (III.8)}$$

L'équation de la conservation des charges est :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{OCl}^-] \quad \text{équation (III.9)}$$

On réécrit l'équation (III.8) en fonction de la concentration en acide hypochloreux ainsi :

$$C_0 = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{K} + [\text{HOCl}] + \frac{[\text{HOCl}]K_a}{[\text{H}^+]} \quad \text{équation (III.10)}$$

Ensuite, on obtient :

$$C_0 = [\text{HOCl}] \left(\frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{K} + 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{HOCl}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-] + K[\text{H}^+] + K K_a}{K [\text{H}^+]} \right) \quad \text{équation (III.11)}$$

L'expression de la concentration de l'acide hypochloreux en fonction des concentrations en chlore totale, ions chlorure, ions hydronium et les constantes thermodynamiques K et K_a est :

$$[\text{HOCl}] = \left(\frac{C_0 K [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-] + K[\text{H}^+] + K K_a} \right) \quad \text{équation (III.12)}$$

De même, on peut obtenir la concentration d'ions hypochlorite ainsi :

$$[\text{OCl}^-] = \left(\frac{C_0 K K_a}{[\text{H}^+]^2[\text{Cl}^-] + K[\text{H}^+] + K K_a} \right) \quad \text{équation (III.13)}$$

Enfin, la concentration de chlore aqueux est donnée par la relation suivante:

$$[Cl_{2(aq)}] = \left(\frac{c_0 [H^+]^2 [Cl^-]}{[H^+]^2 [Cl^-] + K[H^+] + K K_a} \right) \quad \text{équation (III.14)}$$

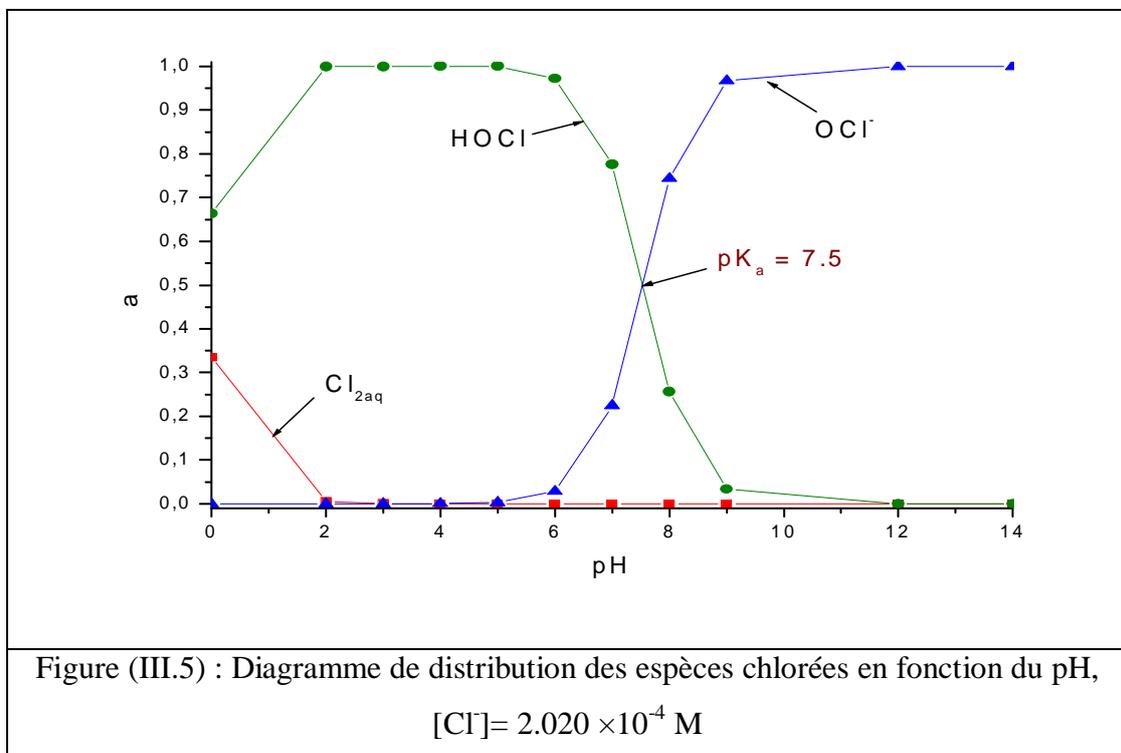
Il serait plus pratique d'exprimer les équations (III.12, III.13 et III.14) sous forme des fractions molaires. On écrit :

$$\alpha_{Cl_{2(aq)}} = \frac{[Cl_{2(aq)}]}{c_0} = \frac{[H^+]^2 [Cl^-]}{[H^+]^2 [Cl^-] + K[H^+] + K K_a} \quad \text{équation (III.15)}$$

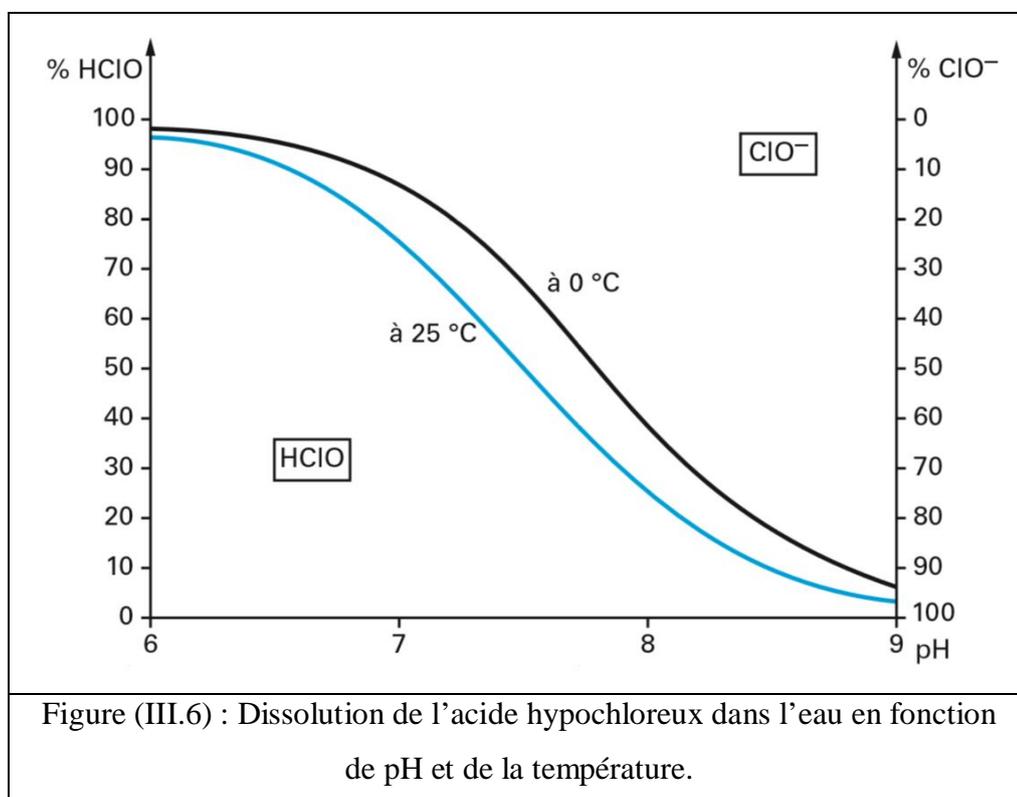
$$\alpha_{HOCl} = \frac{[HOCl]}{c_0} = \frac{K[H^+]}{[H^+]^2 [Cl^-] + K[H^+] + K K_a} \quad \text{équation (III.16)}$$

$$\alpha_{OCl^-} = \frac{[OCl^-]}{c_0} = \frac{K K_a}{[H^+]^2 [Cl^-] + K[H^+] + K K_a} \quad \text{équation (III.17)}$$

À l'aide des équations (III.15 – III.17), on peut établir un diagramme de distribution des espèces chlorées, représenté par la figure (III.5). Il est clair qu'au-dessus de pH égal à 3, il n'existe pratiquement plus de chlore sous forme diatomique, entre le pH 3 et 6 l'espèce dominante est l'acide hypochloreux, aux pH supérieurs à 9, les ions hypochlorite qui dominent. Toutefois, l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite coexistent dans l'intervalle de pH 6.5–8.5 et leurs concentrations sont égales à pH = pK_a (7.5) [107].



La figure (III.6) met en évidence l'influence du pH des eaux naturelles et de la température sur la répartition du chlore libre. La désinfection par le chlore est donc beaucoup moins efficace en milieu alcalin et à haute température qu'à froid et à pH faible [77].



— Diagramme E–pH

Toutes les formes de chlore libre résiduel sont des oxydants forts. Les demi-réactions de réduction du chlore à l'état gaz et aqueux sont [108] :

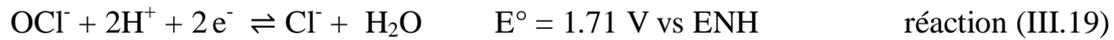


On observe que le chlore aqueux requiert plus d'énergie potentiel pour sa réduction en ions chlorure que le chlore gaz cela revient probablement aux forces de liaison caractérisant les deux états gaz et liquide.

La formation des ions chlorure et du chlore aqueux à partir de la réduction de l'acide hypochloreux dans un milieu acide a lieu selon les demi-réactions de réduction [108] :



La formation de l'ion chlorure à partir de la réduction de l'ion hypochlorite en milieu acide est ainsi:



Tandis que, la réaction de formation d'ions chlorure en milieu basique est [50, 109] :



La réaction de formation du chlore aqueux à partir de la réduction d'ions hypochlorite en milieu acide est ainsi :

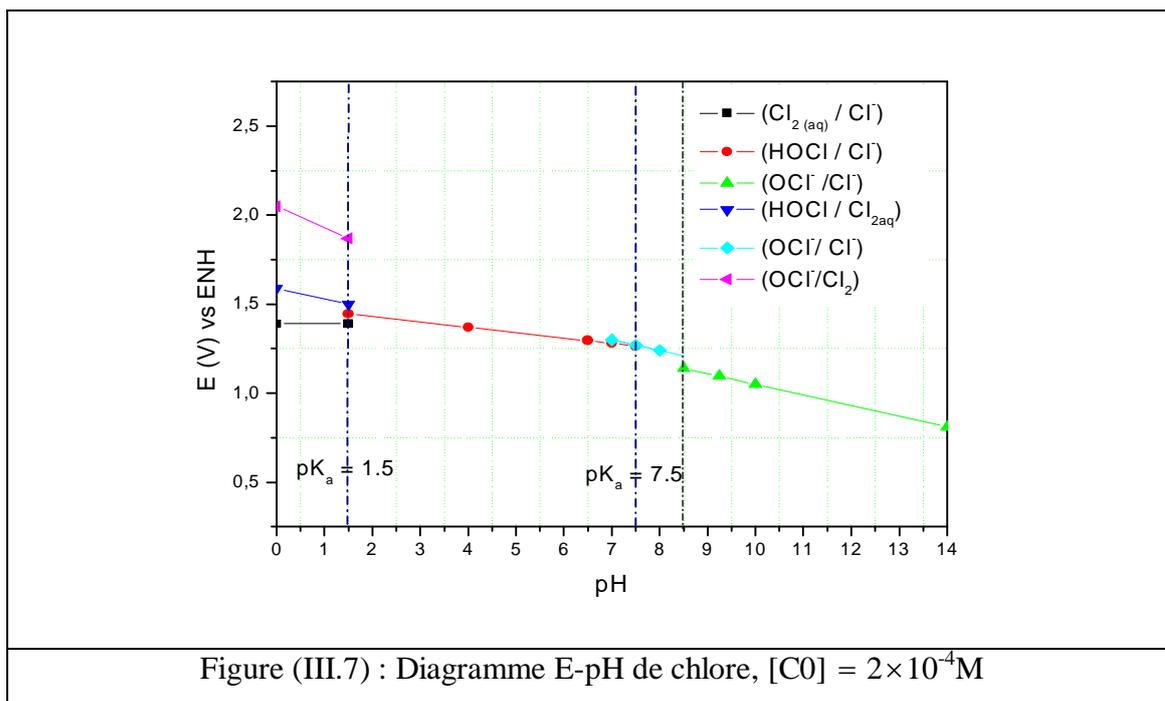


La valeur du potentiel standard de la réaction (III.20) est calculée à l'aide des expressions de l'enthalpie libre [110]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{équation (III.18)}$$

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad \text{équation (III.19)}$$

Les solutions sont suffisamment diluées de telle sorte que l'activité est assimilable à la concentration, et les concentrations des espèces sont prises unitaires. Les droites de Nernst correspondantes aux identités ($\text{Cl}_{2(\text{g})}$, $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, Cl^- , HOCl et OCl^-) obtenues dans les conditions normales de pression et de température sont représentées sur la figure (III.7)



III. 5. Chimie de l'ammoniaque

L'ammoniac est un gaz incolore, possédant une odeur forte caractéristique et suffocante. Il est soluble dans l'eau. L'ammoniaque est la forme liquide de l'ammoniac et l'ion ammonium et la forme ionisée de l'ammoniaque. L'ammoniaque est fréquemment présente dans les sources d'eaux anaérobiques. L'ammoniaque provient essentiellement des plantes et d'animaux en décomposition, de l'agriculture et de l'industrie. D'où la valeur recommandée de l'ammoniaque par les autorités est préalablement fixée selon sa vulnérabilité à la population ciblée (tableaux I.1 et 1B).

III. 5. 1. Equilibres dissolution-hydrolyse

L'ammoniaque est obtenue par dissolution de l'ammoniac dans l'eau [111]:



$$K_H = \frac{[NH_{3(aq)}]}{P_{NH_{3(g)}}} = 1.6 \times 10^{-2} \text{ atm.l/mol à } 25^\circ C \quad \text{équation (III.20)}$$



$$K_a = \frac{[H^+][NH_{3(aq)}]}{[NH_4^+]} \quad pK_a = 9.25 \text{ à } 25^\circ C \quad \text{équation (III.21)}$$

L'équation de conservation de la masse est :

$$N_0 = [\text{NH}_{3(\text{aq})}] + [\text{NH}_4^+] \quad \text{équation (III.22)}$$

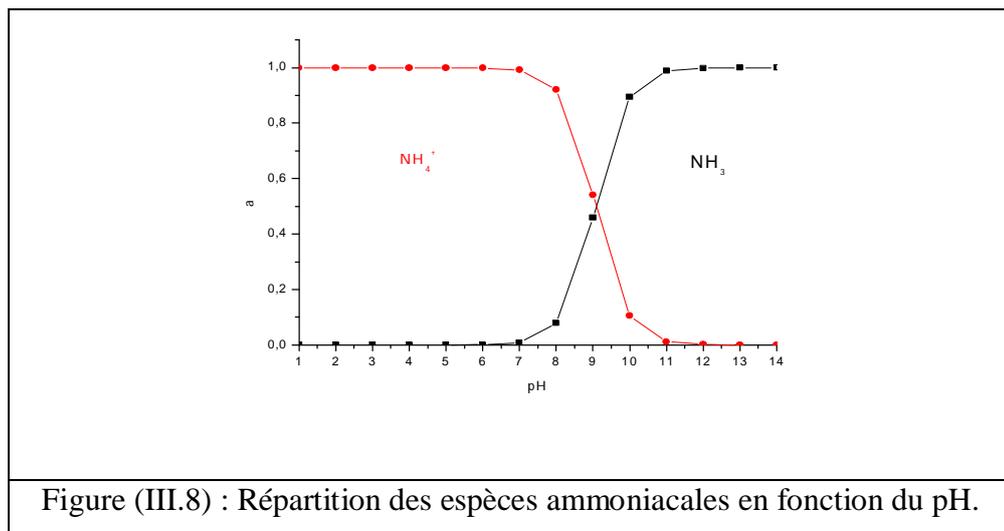
— Diagramme de répartition

Les expressions des fractions molaires des l'ammoniaque et de l'ion ammonium sont :

$$\alpha_{\text{NH}_3} = \frac{K_{a\text{NH}_3}}{K_{a\text{NH}_3} + [\text{H}^+]} \quad \text{équation (III.23)}$$

$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a\text{NH}_3} + [\text{H}^+]} \quad \text{équation (III.24)}$$

Les équations (III.23 et III.24) permettent la construction du diagramme de répartition des espèces ammoniacales en fonction du pH. Les courbes tracées sont présentées par la figure (III.8). L'ion ammonium est l'espèce majoritaire au dessous la valeur de pH = pKa ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9.5$) après cette valeur l'ammoniaque est l'espèce dominante.



III. 6. Effets des substances minérales

Des études menées sur la chloration et la chloramination de l'eau sont tamponnées soit par l'acide carbonique ou par l'acide phosphorique. À vrai dire, ces composés ont des caractéristiques acido-basiques contribuant à la protonation ou la déprotonation des substances réactionnelles. En effet, leur effet apparait clairement dans les différences remarquées dans les schémas réactionnels proposés au Breakpoint et dans l'estimation des valeurs des constantes réactionnelles. Par ailleurs, la présence des ions minéraux

tels que les bromures, les nitrates et les nitrites déroutent les mécanismes escomptés de chloration. Dans ce cas, il est utile de prendre en compte :

- La stabilité du chlore et des chloramine vis-vis la présence des composés minéraux pour la prévision des réactions qui ont lieu au Breakpoint.
- La force ionique et le pH dans la détermination des constantes réactionnelles apparentes (observables) au lieu des constantes cinétiques d'Arrhenius dans les expressions de vitesse des réactions.

III.6.1. Effet des ions carbonates

Des travaux ont montré que la concentration des ions carbonates influe sur la stabilité des chloramines. En effet, les ions carbonates catalysent la dégradation de la monochloramine, l'augmentation de la concentration en carbonate implique une accélération de la vitesse de décomposition de la monochloramine [112].

Les expressions d'Arrhenius des espèces carbonatées sont données comme suit [82]:

$$K_{H_2CO_3} = 2.52 \times 10^{25} \exp\left(-\frac{33500}{1.987 \times T}\right) \quad \text{équation (III.25)}$$

$$K_{HCO_3^-} = 8.68 \times 10^{-1} \exp\left(-\frac{1000}{1.987 \times T}\right) \quad \text{équation (III.26)}$$

Les réactions acido-basiques des espèces carbonatées avec les expressions des constantes d'équilibres sont [82]:



$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad \text{à } 25 \text{ °C et } 1 \text{ atm} \quad \text{équation (III.27)}$$



$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad \text{à } 25 \text{ °C et } 1 \text{ atm} \quad \text{équation (III.28)}$$

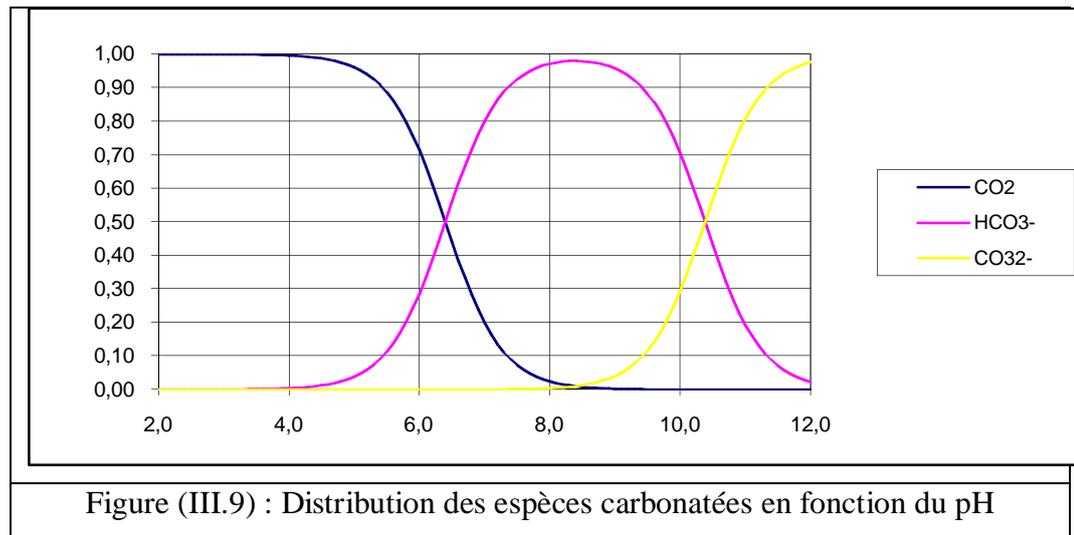
Ensuite, les expressions des fractions molaires pour ces espèces carbonatées sont :

$$\alpha_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad \text{équation (III.29)}$$

$$\alpha_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad \text{équation (III.30)}$$

$$\alpha_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad \text{équation (III.31)}$$

Le diagramme de distribution des espèces carbonatées en fonction du pH est illustré par la figure (III.9).



L'expression de la constante observable dans un milieu tampon acide par les ions carbonate est donnée ainsi [112] :

$$k_{obs} = k_{H^+}[H^+] + k_{H_2CO_3}[H_2CO_2] + k_{HCO_3^-}[HCO_3^-] \quad \text{équation (III.32)}$$

Les valeurs de ces constantes sont reportées dans le tableau (III.2).

III.6.2. Effet des ions phosphates

Valentine et Jafvert (1988) [113] ont mis en évidence l'influence du tampon phosphate, ce dernier favorise de la protonation de la monochloramine pour donner l'ion chloroammonium. Par ailleurs, pour des pH acides (3 à 4), la monochloramine est instable et se transforme rapidement en dichloramine qui est une espèce stable dans cet intervalle de pH. Tandis que, les phosphates n'agissent pas sur la stabilité de la dichloramine [114]. Les équilibres acido-basiques de l'acide phosphorique sont [82]:



$$K_a (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.11 \times 10^{-3} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{équation (III.33)}$$



$$K_a (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.32 \times 10^{-8} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{équation (III.34)}$$



$$K_a (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.5 \times 10^{-13} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad \text{équation (III.35)}$$

Les expressions des fractions molaires des espèces phosphatées sont :

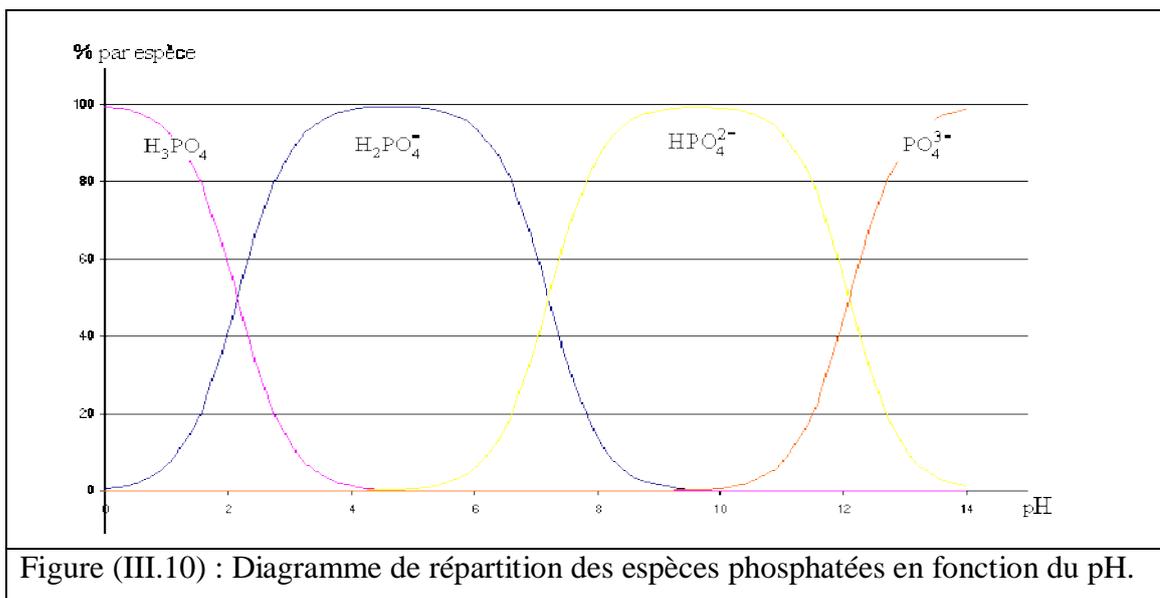
$$\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad \text{équation (III.36)}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad \text{équation (III.37)}$$

$$\alpha_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad \text{équation (III.38)}$$

$$\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad \text{équation (III.39)}$$

À l'aide des équations (III.36 – III.39), on peut établir le diagramme de répartition des espèces phosphatées en fonction du pH. La figure (III.11) met en exergue le pourcentage en espèce phosphatée en fonction du pH.



L'expression de la constante observable dans un milieu tampon acide par les ions phosphate rapportée des travaux de Valentine et Jafvert (1988) [113] est donnée ainsi :

$$k_{obs} = k_{H^+}[H^+] + k_{H_3PO_4}[H_3PO_4] + k_{H_2PO_4^-}[H_2PO_4^-] + k_{HPO_4^{2-}}[HPO_4^{2-}]$$

équation (III.40)

Les valeurs des constantes de l'équation (III.39) sont données dans le tableau (III.3)

Tableau (III.3) : Constantes cinétiques observables des protons et des espèces carbonatées et phosphatées			
Constante	Force ionique (M) à 25°C	Valeur (M ⁻² .h ⁻¹)	Référence
k_{H^+}	0.45	2.6×10^7	Cité par [115]
	0.5	9.9×10^7	Cité par [115]
	0.2	2.3×10^7	[113]
		2.5×10^6	[112]
	0.002 à 0.01	1.6×10^7	[115]
k_{OH^-}		1.18×10^{13}	[30]
$k_{H_3PO_4}$	0.2	3.2×10^6	[113]
$k_{H_2PO_4^-}$	0.2	1.4×10^3	[113]
$k_{HPO_4^{2-}}$		5.72×10^7	[30]
$k_{H_2CO_3}$		4×10^4	[112]
$K_{HCO_3^-}$		800	[112]
$k_{CO_3^{2-}}$		2.16×10^{10}	[30]
k_{OCl^-}		3.45×10^8	[30]

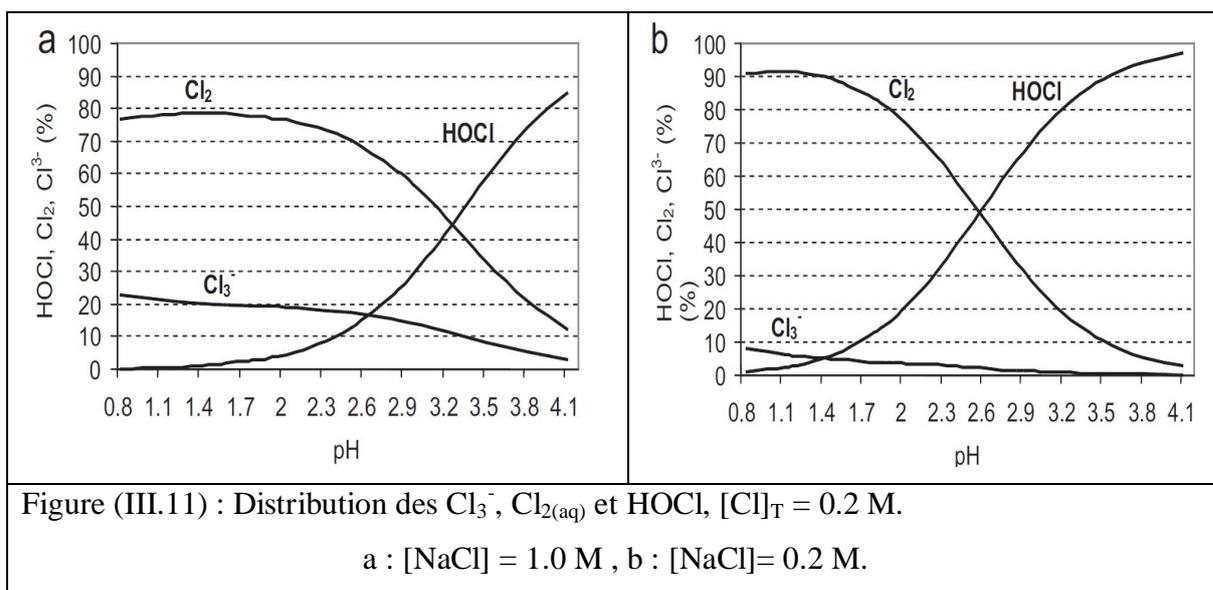
Remarque

Il est important de noter que les expressions des fractions molaires (α) de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'acide phosphorique sont indépendantes des concentrations initiales des espèces ammoniacales, carbonique et phosphorique respectivement tandis que les expressions des fractions molaires (α) de l'acide hypochloreux sont liées à la concentration des ions chlorure. À pH inférieur à 4, zone de

dominance de chlore et en présence des ions chlorure favorisent la formation de Cl_3^- [116]. Dans ce cas, l'équilibre qui a lieu :



La figure (III.11) illustre les zones de répartitions des espèces chlorées Cl_3^- , Cl_2 et HOCl en fonction de pH. D'après la figure (III.11a), les pourcentages de Cl_2 et HOCl diminuent avec l'augmentation de la concentration de NaCl favorisant la formation des ions trichlorure et l'inverse est remarqué par la figure (III.11b).



III.7. Chimie des chloramines

Elles présentent l'avantage, vis-à-vis du chlore, d'avoir une durée de vie plus longue ce qui accroît leur intérêt pour les eaux chaudes et dans les cas des réseaux de distribution longs et maillés, pour lesquels on ne souhaite pas procéder des rechloration après la sortie de la station de traitement. Par contre, la dégradation des chloramine est plus lente car ces composés sont plus stables. L'aération peut éliminer jusqu'à 15 % de la monochloramine et 20 % de la dichloramine, tandis que la trichloramine peut être éliminée complètement par une légère aération vue à sa faible constante d'Henry ($K_{\text{H}} = 1.07 \times 10^{-2} \text{ atm.l/mol}$) qui est inférieure à celle de l'ammoniac [117].

En règle générale, on utilise donc le chlore ou tout autre désinfectant à fort potentiel pour la désinfection et les chloramines pour assurer la rémanence dans le réseau. En effet, le nombre d'oxydation (n.o) de l'azote augmente avec le degré de chloration des chloramine suit au tableau (III.4).

Chloramine	Nombre d'oxydation
Ammoniac (NH ₃)	-3
Monochloramine (NH ₂ Cl)	-1
Dichloramine (NHCl ₂)	+1
Trichloramine (NCl ₃)	+3

Par ailleurs, l'inconvénient des chloramine c'est qu'elles donnent à l'eau à des concentrations relativement faibles, excepté pour la monochloramine, des odeurs et des saveurs désagréables caractéristiques de leurs présences. En plus, la présence de chlore libre ou / et les chloramines masque la présence des autres polluants en présences [118]. En effet, les concentrations permises de chlore résiduel libre 0.2-0.5 mg/l en Cl₂ et de 1 mg/l de chloramine, qui sont des concentrations largement supérieures à celles fournies par le tableau (III.5), d'où le désaccord sur la sureté microbiologique et le coté organoleptique de l'eau.

	Descripteur	Odeur mg/l en Cl ₂	Goût mg/l en Cl ₂
Acide hypochloreux	Chlore	0.28	0.24
Ion hypochlorite	Chlore	0.36	0.30
Monochloramine	Piscine	0.65	0.48
Dichloramine	Piscine	0.15	0.13
Trichloramine	Géranium	0.02	-
Source : [118]			

III.7.1.1. Préparation

Les chloramine peuvent être formées par chloration d'une eau qui contient déjà d'ions ammonium, en introduisant une dose de chlore inferieur au Breakpoint. Plus généralement, on injecte des sels d'ammonium, ou de l'ammoniac gazeux, au même

temps de l'addition de chlore, dans un rapport molaire $\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$ de 2 à 4. Le tableau (III.6) résume les doses théoriques de chlore et d'ammoniaque requises pour la formation des chloramine et d'autres produits courants de chloration.

Tableau (III.6) : Valeurs des doses massiques Cl/N	
Composé	mg Cl_2 / mg NH_3
Monochloramine (NH_2Cl)	4.2
Dichloramine (NHCl_2)	8.4
Trichloramine (NCl_3)	12.5
Azote moléculaire (N_2)	6.3
Nitrate (NO_3^-)	16.7
Source : [119]	

III.7.1.2. Mise en contact

L'effet bactéricide des chloramines étant très faible, on utilise obligatoirement en conjonction avec un autre désinfectant plus efficace : chlore ou ozone, lequel assure la désinfection proprement dite suivant les critères définis précédemment, et c'est uniquement leur effet bactériostatique qui sera recherché, grâce à leur forte rémanence, pour assurer la sécurité microbiologique dans le réseau de distribution. Les chloramines sont impérativement élaborées in situ, en introduisant simultanément dans l'eau :

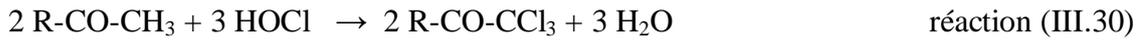
- Du chlore s'il n'y a pas un résiduel suffisant ou si c'est un autre réactif qui a été utilisé en amont ;
- De l'ion ammonium (NH_4^+), dans la proposition stœchiométrique pour former NH_2Cl (rapport pondéral $\text{Cl}_2 / \text{NH}_4$ de l'ordre 4), sous forme d'une solution de sel d'ammonium ou d'ammoniaque, ou encore de gaz ammoniac (NH_3).

L'expérience de la chloration des eaux contenant de l'azote ammoniacal montre que dans la pratique, pour un pH supérieur à 7 cas des eaux naturelles ou potables il se

forme presque uniquement de la monochloramine. Lorsque celle-ci est terminée, un excès de chlore détruit la monochloramine formée.

III.7.2. Réactions du chlore avec la matière organique

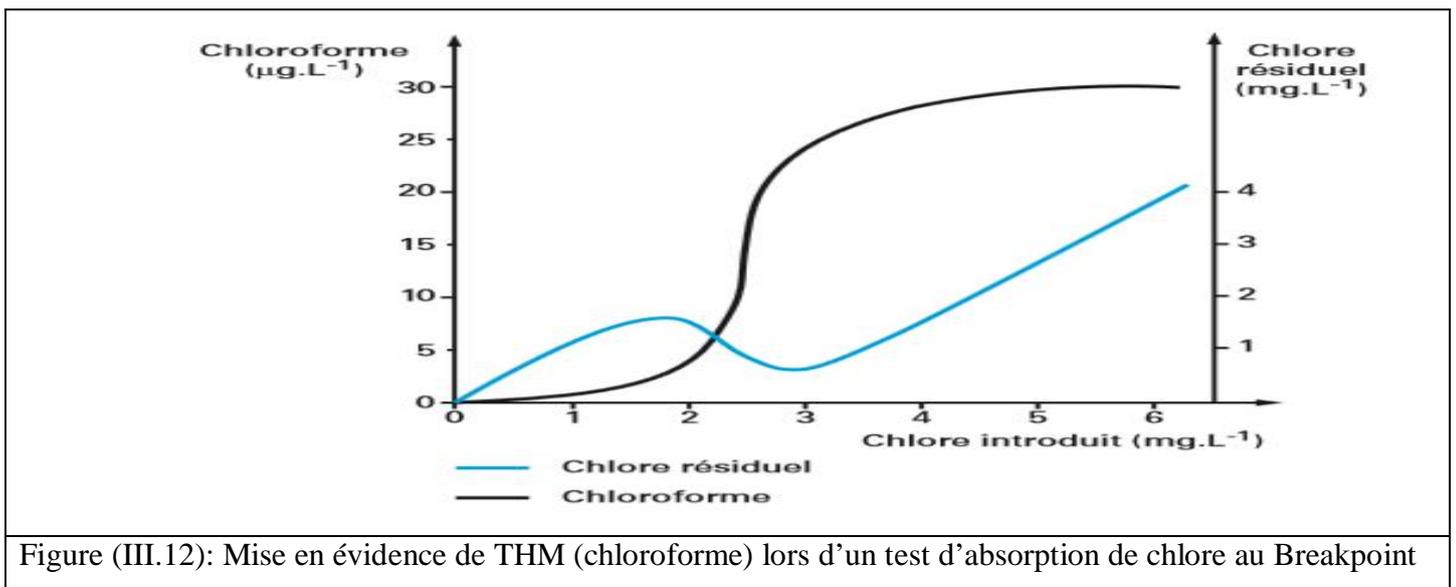
Le chlore réagit également avec de nombreuses molécules organiques dissoutes comme l'indique la réaction ci-après [63]:



Suivie par une réaction d'hydrolyse :



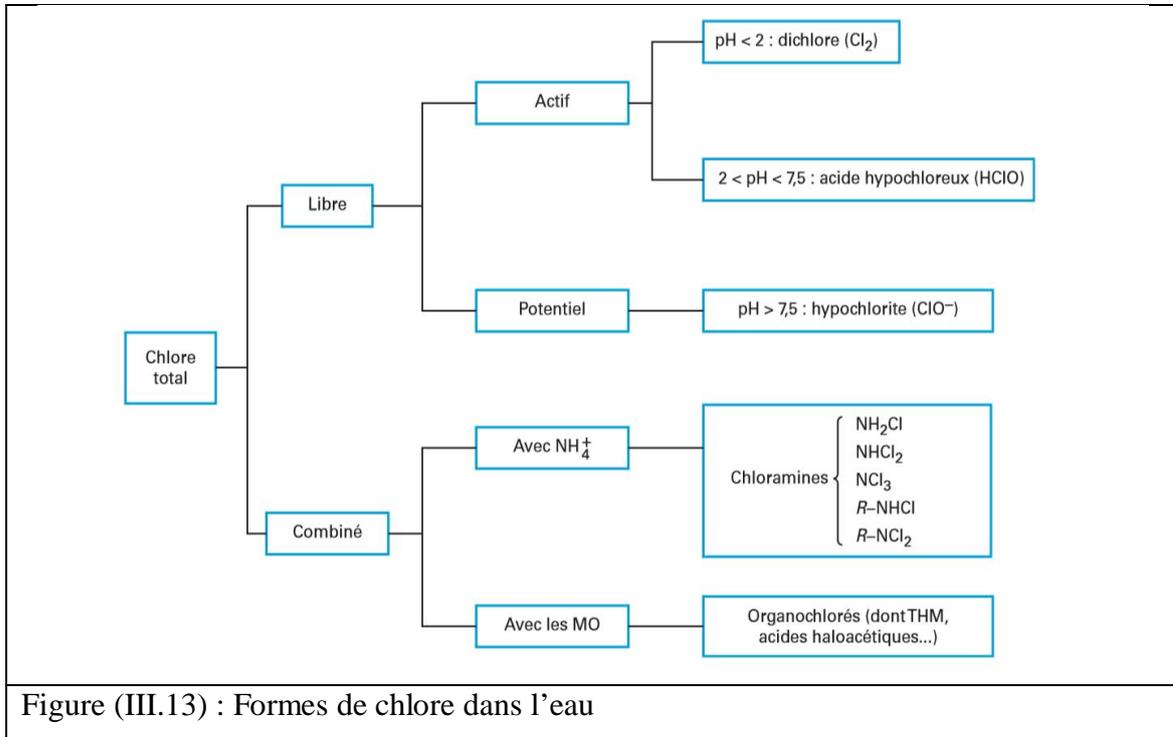
Les haloformes ne sont produits qu'à partir de chlore libre résiduel, alors que les chloramines n'en donnent pas, ainsi il apparaît sur la figure (III.12).



La formation de ces composés halogénés est régie par trois paramètres principaux [63]:

- Présence de précurseurs (matière organique) ;
- Présence de chlore (taux de traitement au-dessus du point critique) ;
- Temps de contact important.
- pH alcalin.

On peut récapituler que le chlore dans l'eau se trouve sous l'une des formes décrites par la figure (III.13). Il apparaît que le pH et la matière organique agissant sur la forme dominante sous laquelle le chlore demeure.



III.7.3. Monochloramine

On utilise la monochloramine comme désinfectant secondaire pour maintenir une concentration résiduelle de désinfectant dans le réseau d'alimentation. En plus, la monochloramine ne réagit pas autant que le chlore libre résiduel avec les substances organiques pour former les trihalométhanes [120]. Des études ont démontré que la monochloramine est plus efficace pour l'élimination des films biologiques grâce à sa grande capacité à les pénétrer [121]. Aussi, des études ont été menées sur l'utilisation de la monochloramine comme agent coagulant pour améliorer plus les procédés de traitement [122].

III.7.3.1. Thermodynamique et cinétique des réactions de formation et d'hydrolyse

D'après l'étude précédente de la distribution des espèces de chlore et d'ammoniaque en fonction du pH. La formation qualitative de la monochloramine a lieu entre deux

espèces acides à savoir l'acide hypochloreux et l'ion ammonium. Dans ces conditions la réaction de formation de la monochloramine est la suivante [99]:



L'expression de la vitesse de formation de la monochloramine en fonction des activités est :

$$\frac{da_{\text{NH}_2\text{Cl}}}{dt} = k_{c1} a_{\text{HOCl}} a_{\text{NH}_4^+} \quad \text{équation (III.41)}$$

Par ailleurs , les expressions d'Arrhenius de la constante cinétique de formation de la monochloramine ont été proposées dans des conditions expérimentales différentes, des valeurs de pH allant de 4.5 à 11 et la force ionique entre 0.0001 à 0.21 [32]. Elles sont récapitulées dans le tableau (III.8).

D'après la relation de l'activité [110]:

$$a_i = \gamma_i [i] \quad \text{équation (III. 42)}$$

L'équation (III.46) devient :

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_{c1} [\text{HOCl}] [\text{NH}_4^+] \frac{\gamma_{\text{HOCl}} \gamma_{\text{NH}_4^+}}{\gamma_{\text{NH}_2\text{Cl}}} \quad \text{équation (III.43)}$$

On peut réécrire l'expression de vitesse comme suit :

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = k_{c1} \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{OCl}^-}}{\gamma_{\text{HOCl}} K_{\text{aHOCl}} + \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HOCl}} [\text{H}^+]} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{NH}_4^+}}{\gamma_{\text{NH}_4^+} K_{\text{aNH}_3} + \gamma_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \right) \left(\frac{\gamma_{\text{HOCl}} \gamma_{\text{NH}_3}}{\gamma_{\text{NH}_2\text{Cl}}} \right) C_0 N_0 \quad \text{équation (III.44)}$$

Dans le cas des solutions diluées, les coefficients d'activité des espèces non chargées ou neutres sont égaux à l'unité, c'est-à-dire : γ_{HOCl} , γ_{NH_3} et $\gamma_{\text{NH}_2\text{Cl}}$ valent un. Alors que, les coefficients d'activité des espèces chargées sont calculés à l'aide de la relation de DEBYE-HUCKEL [110]:

$$-\text{Log } \gamma_i = \frac{0.51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3 r_i \sqrt{I}} \quad \text{équation (III.45)}$$

Où :

r_i est le rayon hydraté de l'ion i en (nm).

Par ailleurs, la force ionique est calculée à l'aide de la loi suivante [123]:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad \text{équation (III. 46)}$$

Après la simplification de l'équation (III.49), on obtient :

$$\frac{d[NH_2Cl]}{dt} = k_{c1} \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+]\gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right) \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \times \gamma_{NH_4^+}}{\gamma_{NH_4^+}K_{aNH_3} + \gamma_{NH_4^+}\gamma_{H^+}[H^+]} \right) C_0 N_0 \quad \text{équation (III.47)}$$

Ensuite, on aura :

$$d[NH_2Cl]/dt = k_o C_0 N_0 \quad \text{équation (III.48)}$$

Où :

$$k_{o1} = k_{c1} \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \times \gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right) \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \times \gamma_{NH_4^+}}{\gamma_{NH_4^+}K_{aNH_3} + \gamma_{NH_4^+}\gamma_{H^+}[H^+]} \right) \quad \text{équation (III.49)}$$

La constante observable de formation de la monochloramine est fonction de la température, du pH, et de la force ionique. De plus, l'expression de vitesse de formation de la monochloramine est fonction des concentrations initiales de chlore et d'ions ammonium.

Par ailleurs, la variation de la constante observable de formation de la monochloramine en fonction du pH est décrite par le graphique de la figure (III.14). À pH_M (8.4), la valeur de la constante de vitesse est maximale parce que la formation de la monochloramine a lieu quantitativement dans la zone de pH d'intersection de prédominance de l'acide hypochloreux et l'ion ammonium.

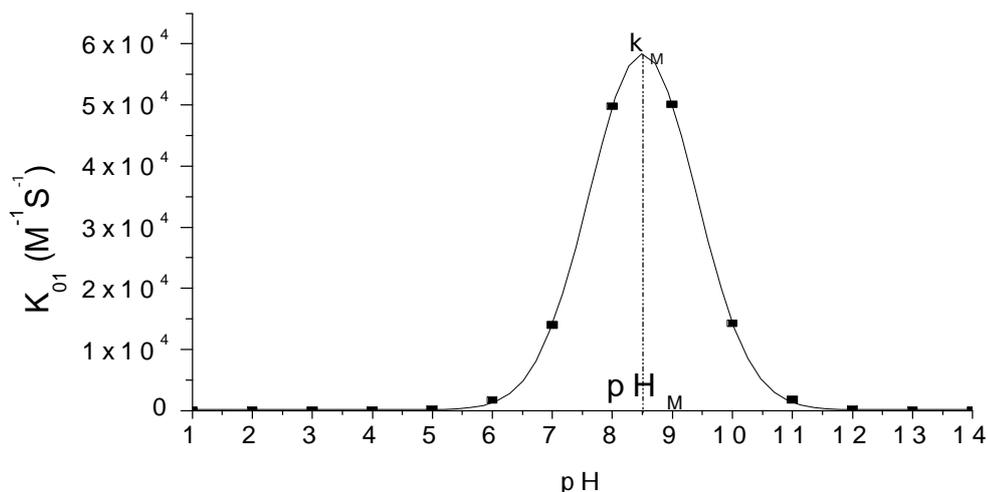


Figure (III.14) : Variation de la constante apparente de la monochloramine en fonction du pH.

Le tableau (III.7) représente les temps de réaction nécessaires pour une température de 25°C et un rapport chlore /ammoniaque est égal à 3/1. Effectivement, dans l'intervalle de pH entre 7 et 8.3, la formation de la monochloramine a lieu en fraction de seconde.

Tableau (III.7) : Temps de transformation de 99 % du chlore en monochloramine	
pH	Temps (en secondes)
2	421
4	147
7	0.2
8.3	0.069
12	33.2
Source : [79]	

Par ailleurs, la superposition des tracés des figures (III.5, III.8 et III.14) forme le nouvel tracé de la figure (III.16). Il est évident que les ions ammonium réagissent avec le couple acide hypochloreux / ions hypochlorite dans la gamme de pH 6.5-8.5 afin de former en majorité la monochloramine exprimée par une constante de formation élevée.

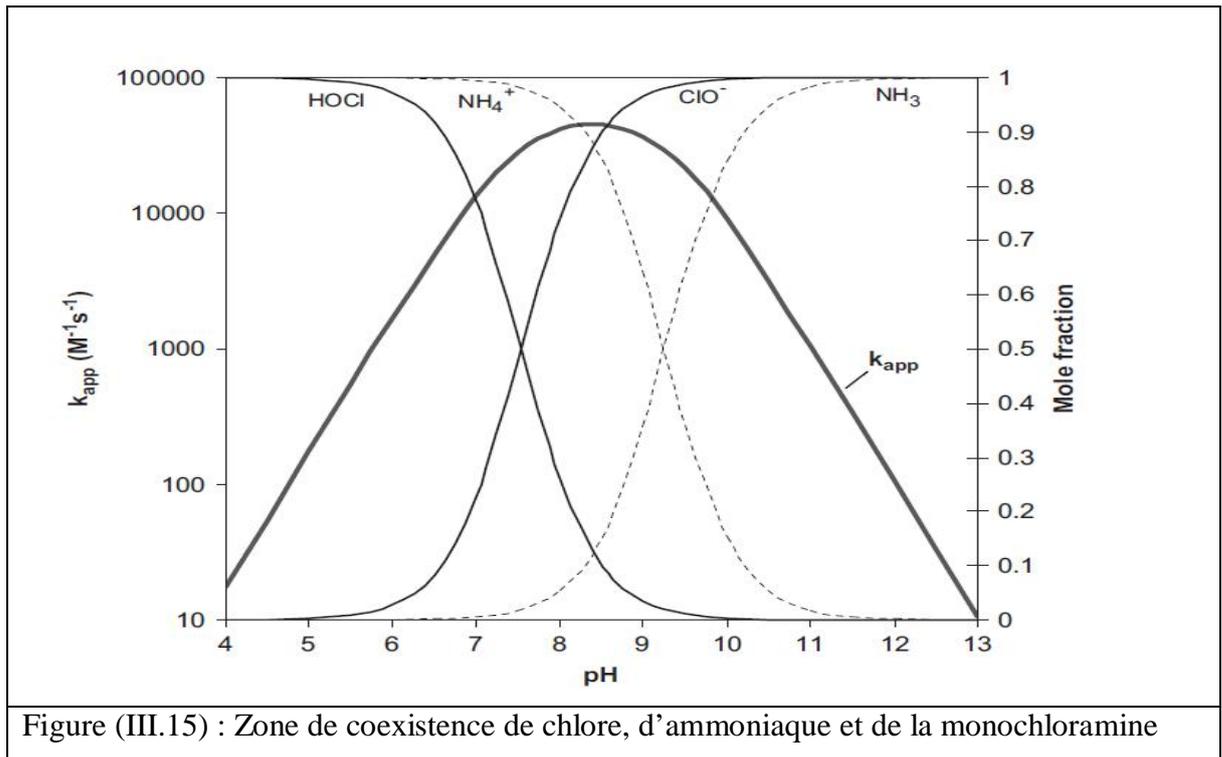


Figure (III.15) : Zone de coexistence de chlore, d'ammoniaque et de la monochloramine

Par conséquent, dans la gamme de pH 6.5-8.5 n'existe pas l'ammoniaque plutôt l'ion ammonium, dans ce cas les expressions de vitesse de formation de la monochloramine exprimées en ammoniaque confondent les résultats. Toutefois, l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite sont tenus en compte dans les expressions de vitesse de formation de la monochloramine.

Tableau (III.8): Expressions d'Arrhenius de la monochloramine

Auteurs	Expression d'Arrhenius ($k_c, M^{-1}s^{-1}$)	$k_c (M^{-1}s^{-1})$ à 25°C	Références
MORRIS (1967)	-	5.11×10^6	Cité par [97]
Wei and Morris (1972) et Selleck and Saunier (1976)	$9.70 \times 10^8 \exp(-1509.8/T)$	6.11×10^6	Cité par [26]
Morris and Issac (1985)	$6.60 \times 10^8 \exp(-1510/T)$	4.20×10^6	[27]
Qiang and Adams (2004)	$5.40 \times 10^9 \exp(-2237/T)$	3.07×10^6	[31]
Xin (Cindy) Huang (2008)	$2.04 \times 10^9 \exp(-1887/T)$	3.63×10^6	[32]

III.7.3.2. Réactions de la monochloramine en milieux acide et basique

- Lorsque la valeur du pH est inférieure à 6 provoquant la formation de l'ion ammonium et de la dichloramine à l'aide de la génération d'ions chloroammoium selon la combinaison des deux réactions suivantes [112]:



Cette dernière a une constante cinétique k_c égale à $972.2 M^{-1}S^{-1}$.

La réaction globale des deux réactions (III.33a et III.33b) de dismutation de la monochloramine peut s'écrire ainsi:

$2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NHCl}_2 + \text{NH}_4^+$ réaction catalysée par H^+ réaction (III.34)	Constante d'équilibre à 25°C	Références
	$6.7 \times 10^5 \text{ l/mol}$	[64]
	$3.94 \times 10^4 \text{ l/mol}$	[124]

Les réactions directe et inverse sont élémentaires et suivent des cinétiques d'ordre deux [24, 35 et 41]. L'expression de la constante cinétique de la réaction directe (III.44) est :

$$k_c = 80 \exp(-2160/T) [\text{NH}_2\text{Cl}]^2 \quad \text{équation (III.50)}$$

L'expression de vitesse de la réaction d'interconversion de la monochloramine s'écrit :

$$\frac{d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = -k_{obs} [\text{NH}_2\text{Cl}]^2 \quad \text{équation (III.51)}$$

Avec : k_{obs} est fonction des constantes : $K_a(\text{NH}_3\text{Cl}^+/\text{NH}_2\text{Cl})$, k_c et k_{cat} .

L'expression de la vitesse de la réaction inverse (III.43) est [28]:

$$v (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}) = k_{obs} [\text{NHCl}_2][\text{NH}_4^+] \quad \text{équation (III.52)}$$

Étant donné que cette réaction est également catalysée par la présence des protons (H^+), donc l'expression de la constante cinétique observable a la forme suivante:

$$k_{obs} = k_c k_{cat} \quad \text{équation (III.53)}$$

L'expression de la constante observable globale en présence des tampons carbonates et phosphates k_{cat} qu'il faut tenir en compte est la suivante [112, 113]:

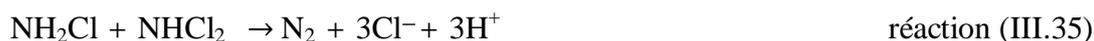
$$k_{cat} = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{H}_2\text{CO}_2] + k_{\text{HCO}_3^-}[\text{HCO}_3^-] + k_{\text{H}_3\text{PO}_4}[\text{H}_3\text{PO}_4] + k_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad \text{équation (III.54)}$$

Les valeurs des constantes cinétiques des acides présents sont données dans le tableau (III.3). La constante k_{cat} peut être simplifiée selon l'acide présent dans le milieu réactionnel, par exemple dans le cas de l'eau ultra pure, seules les ions hydronium sont présents, on écrit alors :

$$k_{cat} = k_{\text{H}^+}[\text{H}^+] \quad \text{équation (III.55)}$$

L'évaluation empirique de la constante de vitesse inverse de l'équilibre interconversion monochloramine-dichloramine est 24 l/mol.s à 25°C [27], mais les travaux de Hand et Margerum (1983)[28] trouvaient la valeur $3.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ en tenant en compte la catalyse acide .

- En revanche, à pH supérieur à 6, la réaction de la monochloramine avec la dichloramine a lieu ainsi [115]:



En milieu très basique, la monochloramine donne de l'ion hydroxylamine (NH_2OH) comme suit:

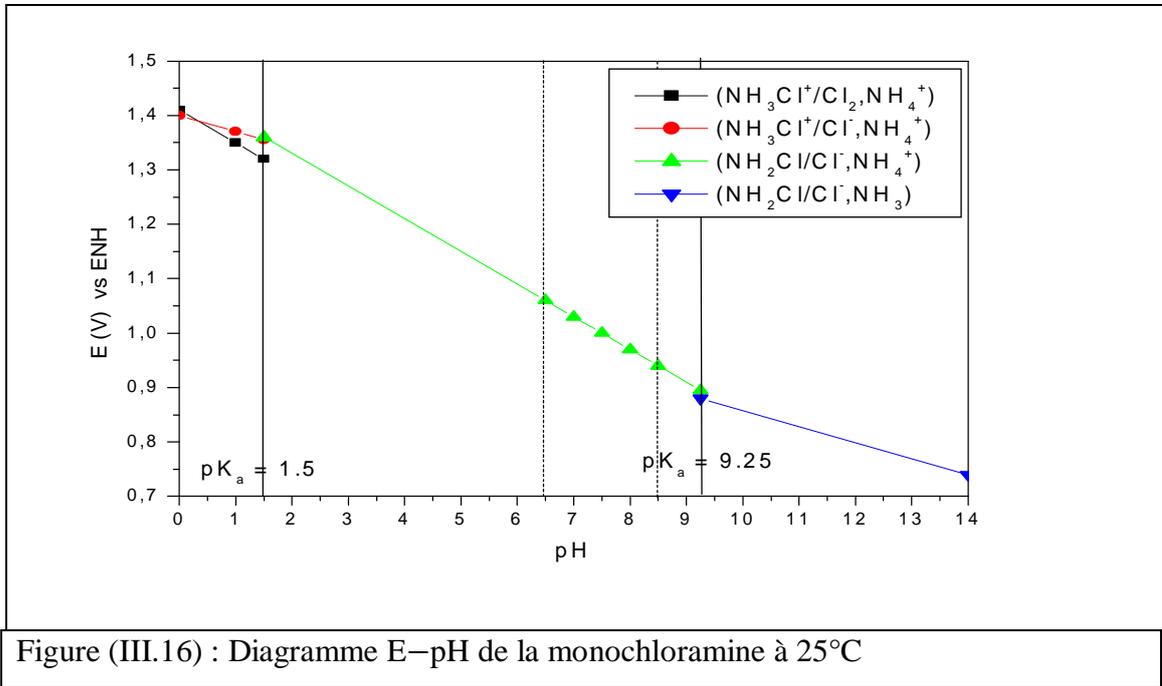


— Diagramme potentiel –pH

La monochloramine est une substance oxydante forte, pour déceler ces espèces réactives présentes dans la gamme de pH 6.5–8.5 et dans le l'intervalle de potentiel de l'eau 0–1.23V, on construit le diagramme E–pH à partir des expressions établies résumées de tableau (III.9).

Tableau (III.9) : Résumé les couples redox de la monochloramine				
Couple redox	E° vs ENH	Expression de Nernst	Valable dans la zone	Références
($\text{NH}_3\text{Cl}^+/\text{Cl}_2, \text{NH}_4^+$)	1.41	$E = 1.41 - 0.06 \text{ pH}$	$\text{pH} \leq 1.5$	Calculé
($\text{NH}_3\text{Cl}^+/\text{Cl}_2, \text{NH}_3$)	0.86	$E = 0.86 \text{ V}$	Théorique	Calculé
($\text{NH}_3\text{Cl}^+/\text{Cl}^-, \text{NH}_4^+$)	1.40	$E = 1.40 - 0.03 \text{ pH}$	$\text{pH} \leq 1.5$	[108]
($\text{NH}_3\text{Cl}^+/\text{Cl}^-, \text{NH}_3$)	1.12	$E = 1.12 \text{ V}$	Théorique	Calculé
($\text{NH}_2\text{Cl}/\text{Cl}_2, \text{NH}_4^+$)	1.60	$E = 1.60 - 0.12 \text{ pH}$	$\text{pH} \approx 1-2^*$	[125]
($\text{NH}_2\text{Cl}/\text{Cl}_2, \text{NH}_3$)	1.05	$E = 1.05 - 0.06 \text{ pH}$	Théorique	Calculé
($\text{NH}_2\text{Cl}/\text{Cl}^-, \text{NH}_4^+$)	1.45	$E = 1.45 - 0.06 \text{ pH}$	$1.5 \leq \text{pH} \leq 9.25$	[109]
($\text{NH}_2\text{Cl}/\text{Cl}^-, \text{NH}_3$)	0.74	$E = 1.16 - 0.03 \text{ pH}$	$\text{pH} \geq 9.25$	[109]
* Zone approximative				

D'après le diagramme E–pH de la monochloramine illustré par la figure (III.16), on trouve que seul le couple $(\text{NH}_2\text{Cl} / \text{Cl}^-, \text{NH}_4^+)$ actif dans la zone de pH 6.5–8.5 et les autres couples de la monochloramine sont absents.

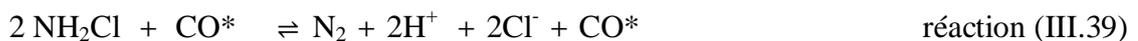
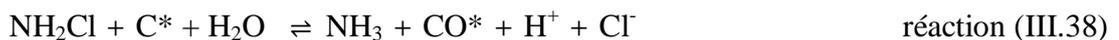


III.7.3.3. Déchloramination

L'élimination de la quantité formée ou ajoutée de la monochloramine dans la solution aqueuse se fait généralement par l'addition de l'anhydre sulfureux suit à la réaction principale [126, 127]:



On peut également éliminer la monochloramine sans recours aux produits chimiques à l'aide de charbon activé granulaire (CAG) selon les réactions chimiques suivantes [128]:

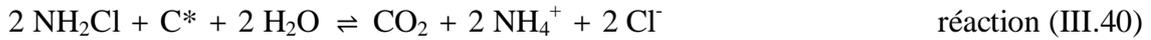


Où

C*: Est le charbon activé.

CO* : Est la surface oxydée de charbon activé.

D'autres reportent [129] qu'il y a un dégagement de gaz carbonique lors de la réaction de la monochloramine avec le charbon activé, dans ce cas avant le passage de l'eau à l'unité de distribution, selon la réaction :

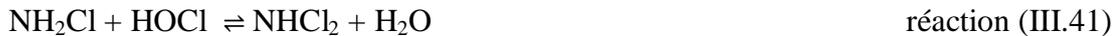


III.7.4. Dichloramine

C'est la seconde identité issue de la réaction chimique de la monochloramine avec l'acide hypochloreux, effectuée d'un rapport chlore / ammoniac déterminé et à une valeur de pH appropriée. C'est un produit de chloration indésirable à cause de son faible pouvoir désinfectant et qu'elle altère la qualité organoleptique de l'eau [65].

III.7.4.1. Thermodynamique et cinétique

La stœchiométrie de la réaction de formation de la dichloramine est [130]:



— La constante thermodynamique de formation de la dichloramine est égale à 4.54×10^8 l/mol à 25°C, la réaction est pratiquement totale. Tandis que, la réaction inverse d'hydrolyse est difficile puis que sa constante thermodynamique vaut 2.2×10^{-9} mol/l à 25°C [131]. En fait, la réaction d'hydrolyse de la dichloramine est négligeable par rapport à sa réaction de formation.

— La cinétique de formation de la monochloramine suit une cinétique du premier ordre pour chaque réactif, donc une vitesse globale du second ordre, c'est une réaction élémentaire. L'expression de la vitesse de formation de la dichloramine est [27, 97] :

$$\frac{da_{\text{NHCl}_2}}{dt} = k_{c2} \times a_{\text{HOCl}} \times a_{\text{NH}_2\text{Cl}} \quad \text{équation (III.56)}$$

L'expression d'Arrhenius de la constante cinétique de formation la dichloramine est :

$$k_{c2} = 3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T) \quad \text{équation (III.57)}$$

Les études trouvées sur les réactions de formation de la dichloramine présentent deux cas :

- La réaction de formation de la dichloramine est catalysée par les ions hydroniums (H^+) et l'expression de la constante observable est comme suit [97]:

$$k_{cat} = k_{c2} (1 + 5 \times 10^4 [H^+]) \quad \text{équation (III.58)}$$

- Dans le cas contraire, l'expression de la constante observable est égale à la constante d'Arrhenius.

Après simplification, nous obtiendrons la formule suivante :

$$\frac{d[NHCl_2]}{dt} = k_{cat} \left(\frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{a_{HOCl}} + \gamma_{H^+} [H^+]} \right) \left(\frac{K_{a_{NH_2Cl}} \gamma_{NH_3Cl^+}}{\gamma_{H^+} [H^+] + K_{a_{NH_2Cl}}} \right) C_0 M_0 \quad \text{équation (III.59)}$$

Où,

M_0 : $[NH_2Cl] + [NH_3Cl^+]$

$K_{a_{NH_2Cl}}$: Est la constante d'acidité de la monochloramine.

On pose :

$$k_{o2} = k_{cat} \left(\frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{a_{HOCl}} + \gamma_{H^+} [H^+]} \right) \left(\frac{K_{a_{NH_2Cl}} \gamma_{NH_3Cl^+}}{\gamma_{H^+} [H^+] + K_{a_{NH_2Cl}}} \right) \quad \text{équation (III.60)}$$

L'expression de la vitesse de formation de la dichloramine est :

$$v_2 [mol \ l^{-1} s^{-1}] = k_{o2} C_0 M_0 \quad \text{équation (III.61)}$$

Le tableau (III.10) récapitule les expressions possibles de la constante de vitesse de formation de la dichloramine. Les expressions des constantes observables les plus probables dans les conditions de traitement de l'eau sont les équations (III.67 et III.68) car la concentration des ions chloroammonium est négligeable par rapport à celle de la monochloramine.

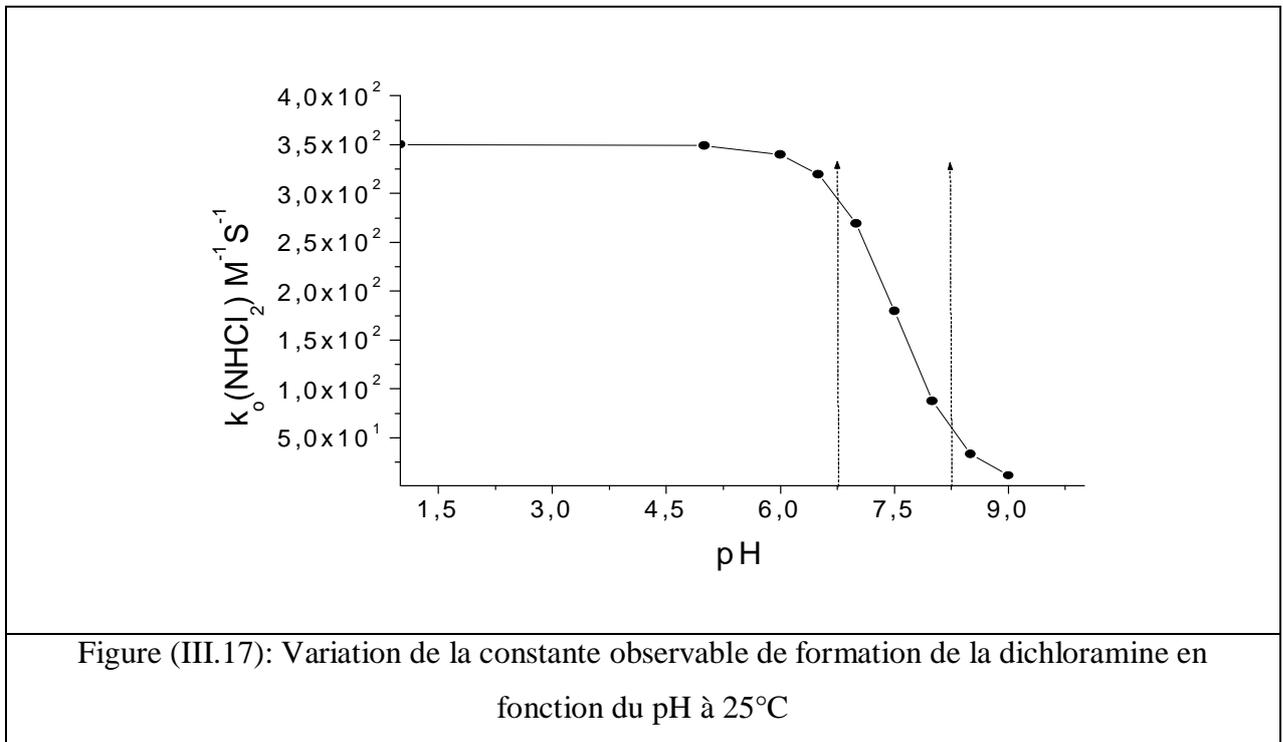
Tableau (III.10) : Expressions des constantes observables de formation de la dichloramine

$k_{o2} (M^{-1}.S^{-1})$	Commentaire
$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T)$	équation(III.57) Le caractère acido-basique des réactifs est négligeable, la réaction n'est pas catalysée par (H^+)
$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T) \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right)$	équation (III.62) Que le caractère acido-basique de HOCl est pris en compte
$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T) \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right) \left(\frac{K_{aNH_2Cl} \gamma_{NH_3Cl^+}}{\gamma_{H^+}[H^+] + K_{aNH_2Cl}} \right)$	équation (III.63) Le caractère acido-basique des réactifs est tenu en compte
$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T) (1 + 5 \times 10^4 [H^+]) \times \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right)$	équation (III.64) Le caractère acide de HOCl et l'effet catalytique sont pris en compte
$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T) (1 + 5 \times 10^4 [H^+]) \times \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right) \left(\frac{K_{aNH_2Cl} \gamma_{NH_3Cl^+}}{\gamma_{H^+}[H^+] + K_{aNH_2Cl}} \right)$	équation (III.65) Le caractère acido-basique des réactifs et l'effet catalytique sont tenus en compte

L'expression de la vitesse d'hydrolyse de la dichloramine est la suivante [27]:

$$v_{-2} [s^{-1}] = 7.6 \times 10^{-7} a_{NH_2Cl} \quad \text{à} \quad 25^\circ C \quad \text{équation (III.66)}$$

Dans les conditions de chloration d'eau potable dans la gamme de pH entre 6.5 et 8.5, la formation de l'ion NH_3Cl^+ est négligeable, mais on tient compte à l'équilibre d'ionisation de l'acide hypochloreux, la figure (III.17) illustre la variation de la constante observable exprimée par l'équation (III.62) avec le pH. Il est clair que sa production est maximale avant la valeur de pH égale à 6.5. Elle se décompose rapidement en milieu basique [132]. En milieu acide où le pH est entre 4 et 5, la dichloramine est relativement stable en présence de la monochloramine et l'ion ammonium. Elle se décompose facilement en présence de l'acide hypochloreux et la trichloramine [28].



III. 7.4.2. Influence des proportions de chlore et de l'ammoniaque

D'un coté, un déficit dans la quantité requise du chlore destinée à l'oxydation totale de l'ammoniaque provoque la réaction de l'ammoniaque restée avec la dichloramine afin d'engendrer de nouveau une quantité de la monochloramine suite à la réaction [28]:



Egalement, un milieu très concentré en ammoniacque conduit à la décomposition de la dichloramine, mais cette réaction est rarement remarquée dans les conditions d'eaux potables :



D'un autre coté, l'absence de l'ammoniacque donne la possibilité de l'accroissement du chlore libre suite à la stoechiométrie suivante:



Du fait que le rapport molaire Cl / N dépasse la valeur 1.5, au delà du point critique où il se trouve une quantité suffisante de chlore libre résiduel, les deux réactions (III.43 et III.44) sont dans des conditions défavorables.

La dichloramine en milieu basique peut former la monochloramine de nouveau, et peut impliquer d'autres réactions, mais la principale réaction est celle de formation de l'eau de Javel qui peut être exploitée en traitement d'eau pendant la post-chloration.



III.7.5. Trichloramine

C'est le dernier produit des réactions de substitution électrophile du chlore avec l'ammoniacque et n'apparaît qu'après le point de rupture de la courbe de la demande en chlore. C'est une espèce organique indésirable et volatile, sa présence est indiquée par son odeur qui est à la fois chlorée et parfumée beaucoup plus perceptible par le nez humain [133]. La réaction générale de formation de la trichloramine est [130]:

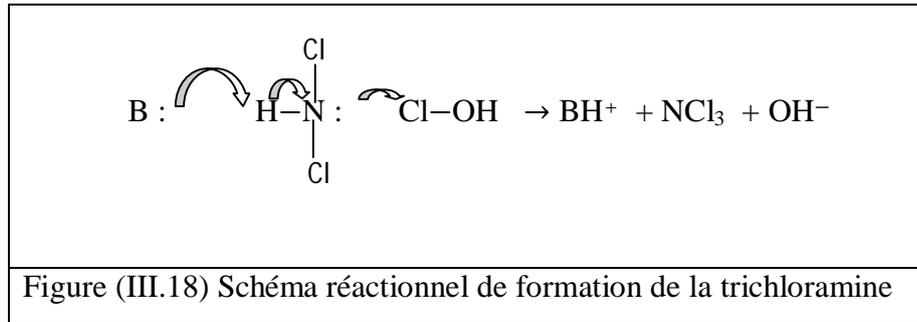


Dans des conditions de traitement d'eau potable, la réaction formelle de formation de la trichloramine est la suivante :



III. 7.5.1. Thermodynamique et cinétique

En présence d'une catalyse basique, la trichloramine est formée par une attaque nucléophile sur l'atome de chlore de la molécule d'acide hypochloreux par l'azote de la molécule de la dichloramine en cédant un proton à la base [28]. La figure (III.18) met en évidence le schéma réactionnel de la formation de la trichloramine.



La stœchiométrie de la réaction de formation de la trichloramine est:



- Thermodynamiquement parlant, la réaction de formation de la trichloramine est pratiquement totale suite à la valeur de la constante de la réaction 4.76×10^4 l/mol à 25°C. Par contre, sa constante d'hydrolyse vaut 2.1×10^{-5} mol/l à 25°C [131]. En réalité, en dessous de 0°C et en dessus de 32°C la formation de la trichloramine n'est pas qualitative [126].
- Cinétiquement parlant, la littérature marque un litige apparent sur les constantes observables de formation et d'hydrolyse de la trichloramine. En d'autres termes, on ne trouve pas une expression unique de la constante observable reliant le pH de la même manière. En effet, la réaction de formation de la trichloramine est catalysée par la présence d'ions hydroxyde (OH^-) produits dans l'eau par HPO_4^{2-} , OCl^- , CO_3^{2-} ...etc. À ce titre, on se contente d'évoquer quelques œuvres récapitulées dans le tableau (III.11). L'analyse du tableau (III.11) met en évidence l'incohérence des résultats obtenus de la recherche bibliographique dépendant des paramètres expérimentaux pris en considération dans l'évaluation des constantes cinétiques et observables ; c'est-à-dire les caractéristiques de l'eau à analyser, à savoir la valeur du pH, la nature du tampon, la force ionique, la température ...etc.

En réalité, il se trouve des différences significatives entre les valeurs des constantes de vitesse issues des différents mécanismes [29]. En occurrence, pour bien s'aider à la comparaison des différentes expressions trouvées dans la littérature, on a utilisé les expressions du tableau (III.11) pour calculer les constantes observables de formation et d'hydrolyse de la trichloramine dans des conditions de potabilité d'eau, à pH = 7.5 et à une température égale à 293.15°K. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau (III. 12). Il est évident qu'il y a une dispersion des valeurs calculées. Les valeurs de k_c et k_o retrouvées par Sanguinsin and Morris (1975) [97] et celles fournies par Selleck and Saunier (1976) [1] apparaissent proches mais loin des résultats publiés par Wei and Morris (1972) cité par Kim et Stenstrom (1997) [134] et ceux de Hand and Margerum (1983) [28].

L'expression de la vitesse de formation de la trichloramine est donnée ainsi [28]:

$$r_3[\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}] = k_{c3} k_{cat} [\text{HOCl}][\text{NHCl}_2] \quad \text{équation (III.67)}$$

Il est très commode d'exprimer la vitesse de formation de la trichloramine de la même manière d'expression de vitesse de la monochloramine et de la dichloramine ainsi :

$$\frac{da_{\text{NCl}_3}}{dt} = k_{c3} k_{cat} \times a_{\text{HOCl}} \times a_{\text{NHCl}_2} \quad \text{équation (III.68)}$$

Après simplification, on obtient :

$$\frac{da_{\text{NCl}_3}}{dt} = k_{c3} k_{cat} \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{OCl}^-}}{K_{a_{\text{HOCl}}} + \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \right) C_0 [\text{NHCl}_2] \quad \text{équation (III.69)}$$

On pose :

$$k_{o3} = k_c k_{cat} \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{OCl}^-}}{K_{a_{\text{HOCl}}} + \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \right) \quad \text{équation (III.70)}$$

L'expression globale de la constante cinétique catalytique k_{cat} est :

$$k_{cat} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{OCl}^-} [\text{OCl}^-] + k_{\text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}] + k_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}] \quad \text{équation (III.71)}$$

L'expression de l'équation (III.70), en cas d'eau ultra-pure, on a établi la courbe de la figure (III.19). En effet, le tracé met en relief l'influence du pH sur la constante observable de formation de la trichloramine. En fait, plus la valeur du pH augmente plus la constante observable diminue. Cette dernière est maximale à pH inférieur à 4.5 [135]. La vitesse de formation de la trichloramine s'accélère à pH faible.

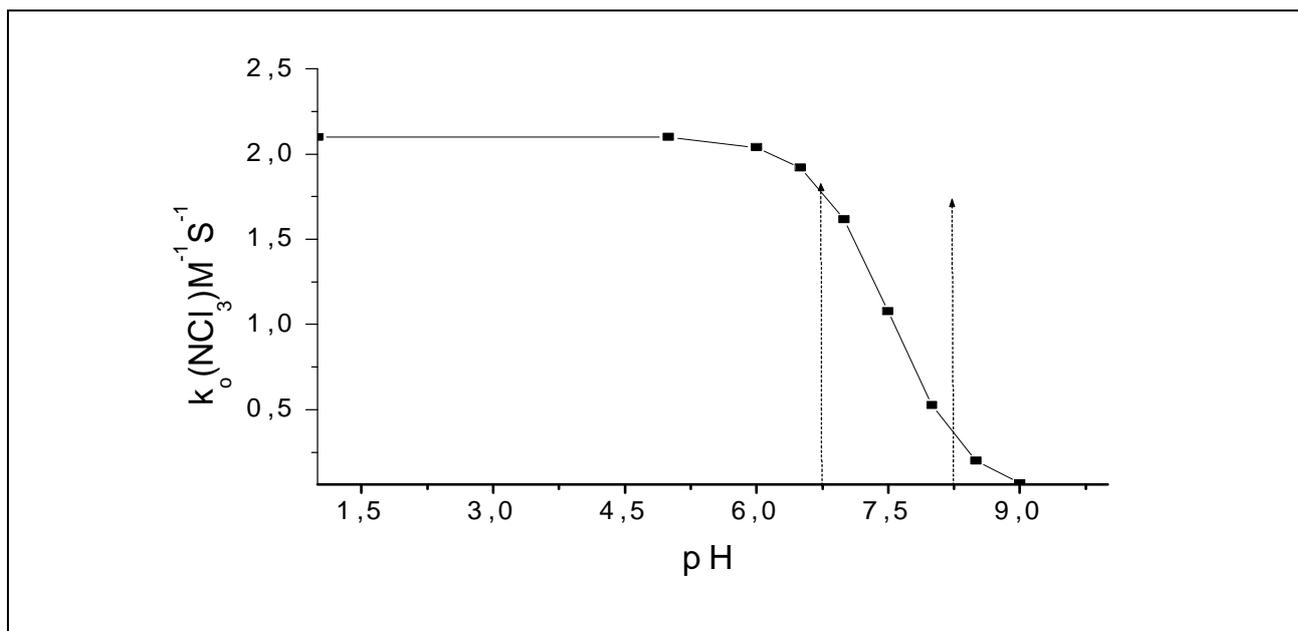
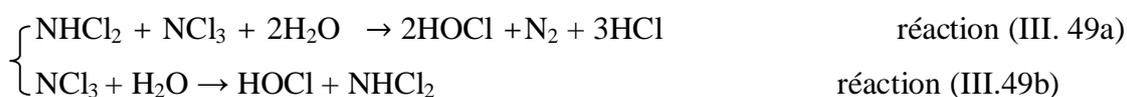


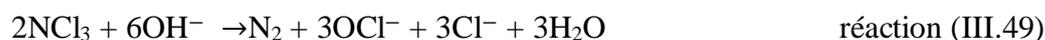
Figure (III.19): Variation de la constante observable de vitesse de la trichloramine en fonction du pH à 25 °C.

— La réaction d'hydrolyse de la trichloramine est catalysée par la présence d'une base comme s'est reporté dans les travaux de Kumar et al (1987) [29]. Les réactions d'obtention de la réaction d'hydrolyse sont données ainsi :



La première étape d'hydrolyse (réaction (III. 49a) est très rapide, sa constante de vitesse est égale à $5.56 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ et selon les travaux de Xin (Cindy) Huang (2008) [32] est égale à $10^{14} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

La réaction bilan des deux réactions (III.49a et III.49b) en milieu basique est :



L'expression de vitesse de la réaction d'hydrolyse de la trichloramine est [29] :

$$-\frac{d[\text{NCl}_3]}{dt} = 2(k_{c3} + k_1[\text{OH}^-] + k_2[\text{OH}^-]^2 + k_{\text{HB}}[\text{HB}][\text{OH}^-]) \times [\text{NCl}_3]$$

équation (III.72)

Les valeurs des constantes de vitesse trouvées dans les travaux de Kumar et Margerum (1987) [29] sont : $k_{c3} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 890 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en présence

d'ions hydrogénocarbonate $k_{\text{HCO}_3^-} = 65 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ à force ionique égale à 0.5 M. Ces constantes d'équilibres sont trouvées dans des conditions opératoires des travaux de Jafvert et Valentine (1992) [30] et Vikesland et al (2001) [112] résumées dans le tableau (III.3).

Le tableau (III.11) résume les résultats des constantes d'hydrolyse de la trichloramine trouvées dans la littérature. Le tableau (III.12) met en lumière les différences trouvées pour les constantes d'hydrolyse proposées dans des travaux bibliographiques ou calculées à $\text{pH} = 7.5$ et $t = 25^\circ\text{C}$.

Tableau (III.11) : Expressions des constantes de formation et d'hydrolyse de la trichloramine

Auteurs	Constantes de formation		Constantes d'hydrolyse	
	Expression de la constante cinétique	Expression de la constante observable	Expression de la constante cinétique	Expression de la constante observable
Wei et Morris (1972)[26, 134, 136]	$k_c = 8.75 \times 10^{10} \exp(-1912/T)$	$k_o = k_c \frac{[H^+]}{(1 + k_{a1}/[H^+])}$	$k_{-c} = 6.32 \times 10^{11} \exp(-6542.53 / T)$	$k_{-o} = k_{-c} [H^+]$
Saguinsin et Morris (1975) cité par [97]	à pH = 4, k = 1.6 l/mol.s		$k = 3.2 \times 10^{-5} (1 + 5.88 \times 10^{-5} [OH^-])$	
Selleck et Saunier (1976) cité par [26]	$k_c = 3.43 \times 10^5 \exp(-3523 / T)$	$k_o = k_c \frac{1 + 10^{-pKa1+1.4}}{(1 + \frac{k_{a1}}{[H^+]})}$	$k_{-c} = 8.56 \times 10^8 \exp(-9058 / T)$	$k_{-o} = k_{-c} (\frac{1 + 5.88 \times 10^5 [OH^-]}{1 + k_{a1}/[H^+]})$
Morris et Isaac (1985) [27]	$k_c = 2.00 \times 10^5 \exp(-3420 / T)$		$k_{-c} = 5.10 \times 10^3 \exp(-5530 / T)$	
Hand and Margerum (1983)[28]		$k_o = 3.28 \times 10^9 [OH^-] + 9 \times 10^4 [OCl^-] + 6 \times 10^6 [CO_3^{2-}]$		
Kumar et al (1987) [137]			$k = 1.6 \times 10^{-6} + 8[OH^-] + 980[OH^-]^2 + 65 [HCO_3^-][OH^-]$	

Tableau (III.12) : Constantes de formation et d'hydrolyse de la trichloramine à pH = 7.5 et à T= 293.15°K				
Auteurs	Constante de formation $M^{-1}S^{-1}$		Constante d'hydrolyse S^{-1}	
	k_c	k_o	k_c	k_o
Wei and Morris (1972) cité par [26, 134, 136]	$1.28 \times 10^{+8}$	2.22	1.27×10^2	4.01×10^{-6}
Sanguinsin and Morris(1975) [97]	3.4		3.20×10^{-5}	
Selleck and Saunier (1976) cité par [26]	2.06	1.13	3.2×10^{-5}	2.10×10^{-5}
Morris and Isaac (1985)[27]	1.70		3.24×10^{-5}	
Hand et Margerum (1983) [28]	4.42×10^2			

III. 7.5.2. Influence des proportions du chlore et de l'ammoniaque

En absence de l'acide hypochloreux (HOCl), l'ammoniaque réagit avec la trichloramine pour donner un mélange de la monochloramine et la dichloramine ainsi:



Les eaux riches en ammoniaque, la trichloramine produira de l'azote moléculaire et de chlorure d'ammoniaque comme l'indiquent les réactions suivantes :



Ensuite, l'hypochlorite d'ammonium se décompose en monochloramine suit à la réaction :



III.7.5.3. Influence du pH

En ce qui concerne les eaux polluées, il peut être envisagé deux cas selon la concentration protonique du milieu réactionnel. En effet, en milieu très acide la formation de la trichloramine a lieu quantitativement [79, 130]:



Et en milieu très basique, la formation de l'azote moléculaire a lieu préférentiellement [126]:



On remarque que ces deux dernières réactions chimiques ont les mêmes réactifs avec des coefficients stœchiométriques différents en donnant des produits différents sont peu probables en cas d'eau potable.

III.7.5.4. Comportement des chloramine vis-à-vis le pH

En somme, on peut récapituler que le produit principal dans la gamme de pH 7– 8.5 est la monochloramine, Dès que la valeur du pH continuera à baisser des quantités de la dichloramine commencent progressivement à apparaître au fur et à mesure qu'elle

devienne prédominante à pH inférieur à 5. À partir du pH 3 gouverne la trichloramine comme c'est illustré par la figure (III.20). En fait, la diminution du pH agit dans le sens de la favorisation de la substitution de l'ammoniaque par le chlore dans les eaux naturelles ainsi : $\text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3$.

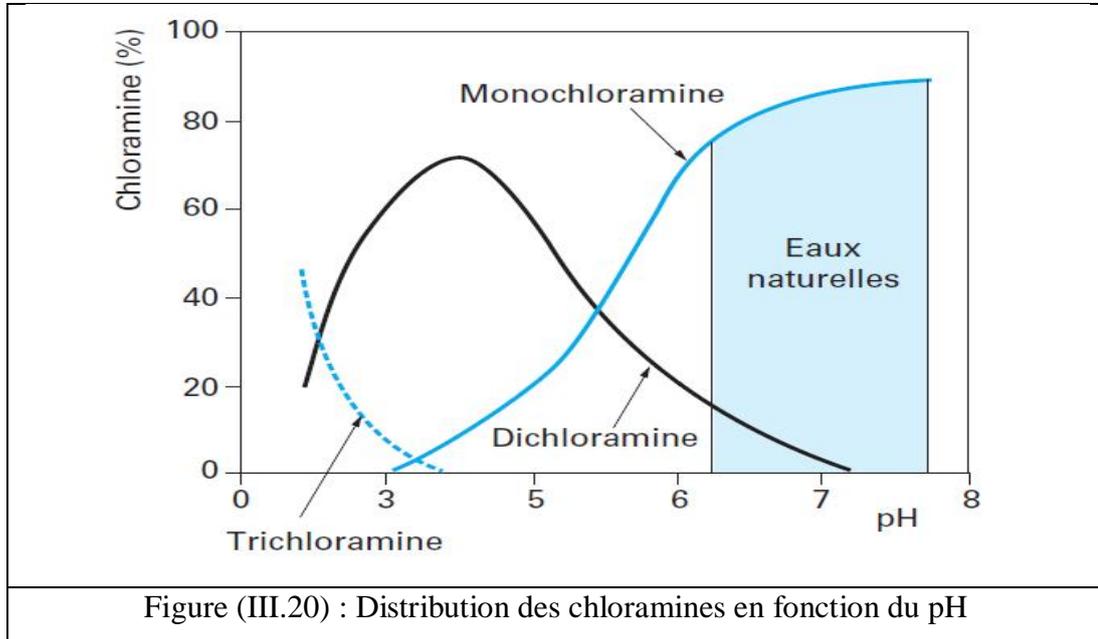


Figure (III.20) : Distribution des chloramines en fonction du pH

En revanche, dans les eaux acides, la dichloramine et la trichloramine se forment avec un mécanisme différent proposé en cas de chloration. La formation a lieu par la protonation de la monochloramine pour donner la dichloramine puis la protonation de la dichloramine produira la trichloramine [125] comme l'indiquent les réactions suivantes:



Ensuite ;



III.7.6. Influence du rapport Chlore-Ammoniaque

L'autre aspect prépondérant de la chloration est le paramètre « rapport molaire ou massique : chlore / ammoniaque ». Ce rapport joue un rôle primordial dans la détermination [65, 138]:

- Du processus en question : Chloration, chloramination ou combinaison.
- Les quantités formées des chloramine.

- La nature des produits finaux (nitrates, nitrites, chlorures.etc.).
- Les sous produits de désinfection.

III.7.6.1. Chloration, chloramination et combinaison

Une étude menée fait varier la température (23°C, 30°C et 35°C) et le pH (5.5, 7 et 8.5) pour trois modes de désinfection (chloration, transition de la chloration à la chloramination et la chloramination) pendant un temps de contact allant de 30 min à 24h. Le dernier mode consiste à ajouter dans un premier temps le chlorure d'ammonium après une minute d'agitation du mélange réactionnel, ensuite vient l'addition de l'hypochlorite de sodium de telle manière que le rapport molaire ammoniacque-chlore soit 1.2/1. Cette recherche a permis de mieux comprendre lequel des processus de désinfection qui produit plus des sous produits de désinfection. D'après les résultats présentés sur la figure (III.21), il est clair que la chloramination aussi génère des sous produits de désinfection (SPD) mais moins intenses que la chloration à pH élevé. Une liste de quelques sous produits de désinfection provenant du processus de la désinfection par la monochloramine est présentée par le tableau (III.13). Par ailleurs, l'avantage du couplage des deux modes et que la valeur trouvée de CT= 750 mg/L min des chloramine qui est trois fois plus élevées que celle nécessaire pour l'inactivation bactérienne de la chloration. Par conséquent, le mode 'pre-formed chloramination' permet de trouver un compromis entre l'efficacité de désinfection et la diminution de la production des sous produits de désinfection SPD [139].

Tableau (III.13) : Principales Sous Produits de chloramination.

	Composés organohalogénés	Composés inorganiques	Composés non-organohalogénés
Chloramine	Haloacétonétrile Chlorure de cyanogène Chloramine organique Acide chloramine Hydrate de chloral Halo-cétone	Nitrate Nitrite Chlorate Hydrazine Acide iodo-acétique (AI)	Aldéhydes Cétones N-Nitrosodiméthylamine
Source : [62]			

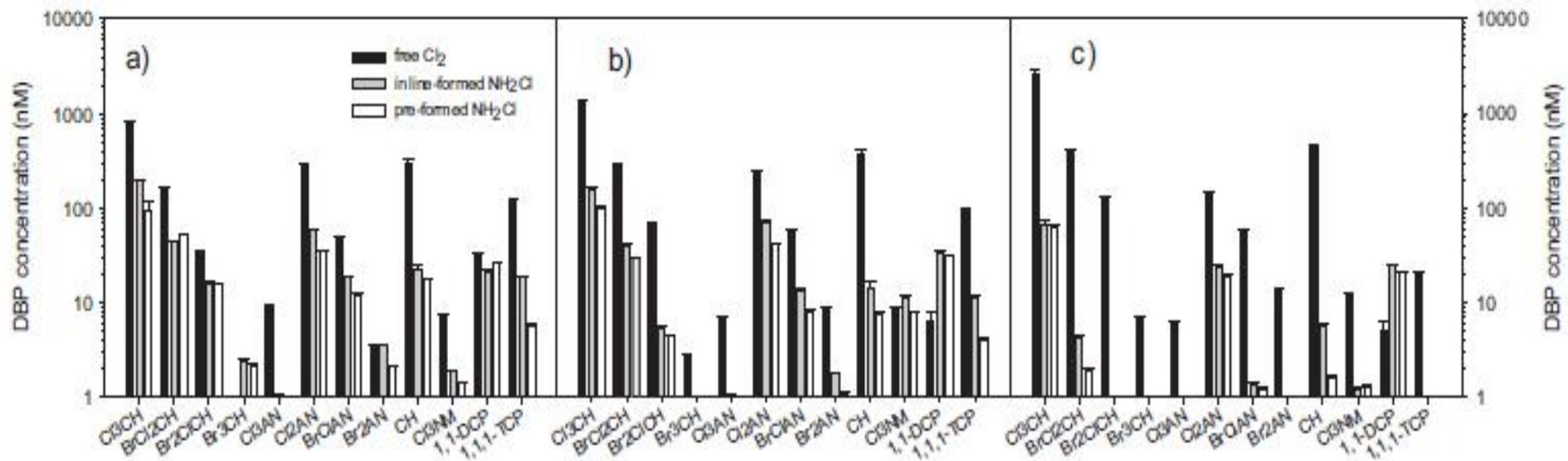


Figure (III.21) : Formation des sous produits de désinfection après 24 h.

a) pH 5.5, b) pH 7, et c) pH 8.5 pour chaque mode de désinfection. (25 mg/l Cl₂) à 23°C.

Source : [139]

III.7.6.2. Comparaison entre la chloration et monochloramination

Le choix du désinfectant chlore versus monochloramine a fait l'objet de discussion de plusieurs recherches. Il est préférable d'utiliser de chlore dans des eaux contenant moins de matière organique que la monochloramine. En plus, il est plus efficace de désinfecter avec la monochloramine dans les réseaux longs due à son effet rémanent aussi la monochloramine est plus capable de détruire les bactéries fixées que le chlore. Néanmoins, le chlore est plus puissant pour la population microbienne en suspension que la monochloramine. Il est conseillé d'éviter de désinfecter avec la monochloramine dans le réseau où le plomb est le matériau de construction des conduites pour ne pas former des oxydes de plomb [51, 52]. Des études ont montré que la monochloramine produit des sous produits de désinfection plus nocifs que les sous produits de la désinfection de chloration tel que l'acide iodoacétique (AI) mais ne produit pas d'ions nitrites comme produits finaux de chloramination [140]. D'où vient l'utilisation de chlore comme désinfectant primaire et la monochloramine comme un désinfectant secondaire ou l'inverse selon la constitution de l'eau à désinfecter.

III.7.7. Destruction des chloramine et du chlore libre résiduel

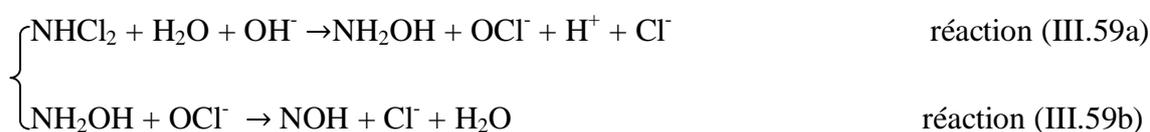
De nombreuses études ont révélé qu'il y a formation d'une espèce intermédiaire instable en quantité faible au cours du processus de la chloration au Breakpoint [141, 142], responsable de la transformation de la monochloramine et de la dichloramine formées en produits finaux aussi de la disparition de la quantité du chlore libre résiduel [112]. Certaines recherches proposent que l'intermédiaire réactionnel est l'hydroxyde d'azote (NOH) (Wei et Morris (1972) et Saunier et Selleck (1976) cité par [26] .D'autres travaux soupçonnent que l'intermédiaires réactionnel peut être la molécule d'hydrazine (N_2H_4) [138] ou l'ion NCl_2^- ou hydroxylamine (NH_2OH) [28]. La molécule d'hydrazine est soupçonnée responsable de formation de l'azote moléculaire en milieu basique [140].

Les études de Diyamandoglu (1994) [143] ont proposé une voie de formation de l'hydroxyde d'azote (NOH) passe par la formation de chlorohydroxylamine obtenu par réaction d'hydrolyse de la dichloramine.



La première étape du mécanisme est rapide et suit une vitesse de second ordre, sa constante de vitesse est égale à $0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. La seconde étape est lente et suit une cinétique du premier ordre dont la valeur de sa constante de vitesse est $1.38 \times 10^{-7}\text{s}^{-1}$.

Cependant, le mécanisme proposé par Saunier and Selleck (1976) pour l'obtention de la réaction de Breakpoint excluait la possibilité de formation de la molécule d'hydrazine et décrivaient le mécanisme de formation de l'hydroxyde d'azote en milieu basique, par les réactions élémentaires suivantes :



III.7.7.1. Formation de l'hydroxyde d'azote

L'étude d'Eilberk (1982) [144] a montré que la formation de NOH est due à l'influence de l'électronégativité élevée de la présence de deux atomes de chlore sur la molécule de dichloramine, qui provoque l'attaque d'une molécule d'eau entraînant la formation de l'hydroxyde d'azote (NOH), ce processus est résumé par la réaction bilan suivante :



Cette réaction complexe est la résultante d'un mécanisme réactionnel de Saunier (1976) et Saunier and Selleck (1976) cité par Metcalf and Eddy (2003) [53]. Elle suit une cinétique d'ordre deux et son expression de vitesse de formation est donnée ainsi [114]:

$$v [\text{mol l}^{-1}\text{s}^{-1}] = k_c [\text{NHCl}_2][\text{OH}^-] \quad \text{équation (III.73)}$$

L'expression de vitesse de formation de l'hydroxyde d'azote est proportionnelle à la quantité de l'espèce basique présente dans le milieu [145]. Par ailleurs, la réaction bilan (III.69) est l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme de chloration au Breakpoint de Wei and Morris (1972) et de Saunier and Selleck (1976) car elle est la plus lente et nécessaire à l'obtention de la réaction (III.4) du Breakpoint. De plus

l'hydroxyde d'azote constitue l'élément clé pour la justification de la disparition de la monochloramine et de la dichloramine pendant le processus de chloration au Breakpoint. Cette étape de destruction est confirmée dans les expériences de Wei (1972). Les expressions trouvées de la constant de formation de l'hydroxyde d'azote sont résumées dans le tableau (III.14).

Tableau (III.14) : Expressions des constantes cinétiques et observables de formation de l'hydroxyde d'azote		
Auteur	Expression d'Arrhenius	Expression de constante observable
Wei and Morris (1972)[26]	$k_c = 2.11 \times 10^{10} \exp(-3623.55 / T)$	$k_o = k_c [\text{OH}^-]$
Selleck and Saunier (1976)[26]	$k_c = 2.03 \times 10^{14} \exp(-3623.55 / T)$	$k_o = k_c N_0 [\text{OH}^-]$

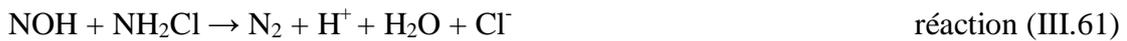
Des valeurs trouvées dans les travaux ou / et d'autres calculées à $T = 25^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 7.5$ sont résumées dans le tableau (III.14) afin de comparer la différence de grandeur entre ces constantes.

Tableau (III.15) : Valeurs des constantes cinétiques et observables à $\text{pH} = 7.5$ et à 25°C		
Auteurs	Constante cinétique	Constante observable
	à 25°C	à $\text{pH} = 7.5$
Wei and Morris (1972)[26, 134, 136]	$1.11 \times 10^{+5}$	3.50×10^{-2}
Selleck and Saunier (1976) cité par [26]	$1.06 \times 10^{+9}$	2.40×10^{-2}
Leao and Selleck (1981)	$2.77 \times 10^{+2}$	
Hand and Margerum (1983) [28]	150	
Jafvert and Valentine (1987) [114]	$1.10 \times 10^{+2}$	

III.7.7.2. Destruction de la monochloramine

Comme s'est mentionné auparavant, l'intermédiaire réactionnel, l'hydroxyde d'azote (NOH), réagit avec les chloramines afin de les transformer en produits finaux de désinfection tels : l'azote moléculaire, les nitrates...etc.

En premier lieu, l'hydroxyde d'azote détruit le premier produit formé des chloramine qui est la monochloramine selon la réaction suivante [30]:



Cette dernière suit une cinétique d'ordre deux, elle est élémentaire et indépendante du pH [145]. L'expression de vitesse peut être écrite ainsi[26]:

$$v [\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}] = -k_c [\text{NOH}] [\text{NH}_2\text{Cl}] \quad \text{équation (III.74)}$$

L'expression d'Arrhenius est :

$$k_c = 5.53 \times 10^7 \exp(-3020 / T) \quad \text{équation (III.75)}$$

Les travaux de Wei (1972) proposent la valeur $2.50 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C et Leao (1981) trouvait la valeur $8.33 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C et Jafvert (1985) donne la valeur $8.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C cité par Xin(Cindy) Huang 2008 [32].

III.7.7.3. Destruction de la dichloramine

La chaîne de destruction se poursuit avec le deuxième produit formé de la réaction de substitution du chlore avec l'ammoniaque, qui est la dichloramine. L'hydroxyde d'azote réagit avec la dichloramine pour générer l'acide hypochloreux à travers un mécanisme réactionnel élémentaire du second ordre qui est également indépendant du pH selon la stœchiométrie[134]:



$$v[\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}] = -k_c[\text{NOH}][\text{NHCl}_2] \quad \text{équation (III.76)}$$

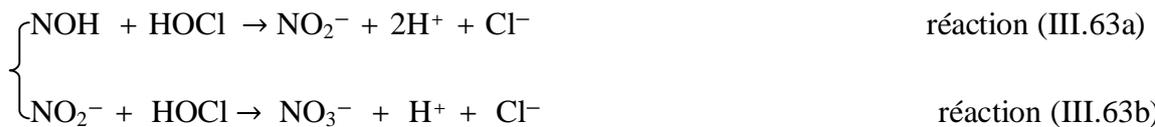
Avec :

$$k_c = 6.02 \times 10^8 \exp(-3020/T)$$

Les travaux de Wei (1972) proposent la valeur $2.46 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C et Leao (1981) trouvait la valeur $2.78 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C et Jafvert (1985) donne la valeur $2.77 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C cité par Xin(Cindy) Huang 2008[32].

III.7.7.4. Disparition du chlore libre résiduel

À la fin, l'hydroxyde d'azote réagit avec l'acide hypochloreux en deux étapes élémentaires en formant un intermédiaire réactionnel qui est les ions nitrite ainsi :



La réaction bilan issue de schéma réactionnel (III.63a et III.b) proposée dans les travaux de Wei et Morris (1974) Cité par Nicolas Cimetière (2009) [115]:



Ce mécanisme proposé de disparition de chlore est thermodynamiquement difficile dans les conditions de production d'eau potable [145]. La réaction bilan de dégradation de chlore suit une cinétique d'ordre deux, l'expression de la vitesse en fonction des activités des réactifs est :

$$v [\text{mol. l}^{-1}\text{s}^{-1}] = -k_c a_{\text{NOH}} a_{\text{HOCl}}^2 \quad \text{équation (III.77)}$$

Avec :

$$k_c = 7.18 \times 10^7 \exp(-3020/T)$$

Donc, on écrit :

$$v [\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}] = -7.18 \times 10^7 \exp(-3020/T) a_{\text{NOH}} a_{\text{HOCl}}^2 \quad \text{équation (III.78)}$$

L'expression de la vitesse en fonction des concentrations est :

$$v[\text{mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}] = -7.18 \times 10^7 \exp(3020/T) \left(\frac{\gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+] \gamma_{\text{OCl}^-}}{K_{a_{\text{HOCl}}} + \gamma_{\text{H}^+}[\text{H}^+]} \right)^2 C_0^2[\text{NOH}] \quad \text{équation (III.79)}$$

Afin de suivre les variations de la constante observable en fonction de pH, de la température et de la force ionique, on pose :

$$k_o = -7.18 \times 10^7 \exp(-3020/T) \left(\frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{OCl^-}}{K_{a_{HOCl}} + \gamma_{H^+} [H^+]} \right)^2 \quad \text{équation (III.80)}$$

III.8. Comparaison des modèles

Plusieurs modèles de réactions chimiques de chlore avec l'ammoniaque ont été proposés dans la littérature dont les plus connus sont :

- Le modèle de Wei et Morris (1972) cité par [26]: est constitué de huit réactions chimiques numérotées de (1 à 8) dans le tableau (III.16). Les trois premières réactions présentent des réactions de formation des chloramine, la quatrième réaction est une hydrolyse de la trichloramine. La cinquième réaction génère de l'hydroxyde d'azote qui sera consommé dans les réactions (6 à 8) à la transformation de la monochloramine et la dichloramine en azote moléculaire et le chlore libre et ions nitrate.
- Le modèle de Saunier et Selleck (1979) [1]: a complété le modèle de Wei et Morris (1972) illustré par la figure (III. 22). Il tient en compte les réactions de formations des chloramine et l'hydrolyse de la trichloramine. D'après Saunier et Selleck (1979), la formation de l'hydroxyde d'azote passe par la formation de l'hydroxylamine par la décomposition de la monochloramine ou la dichloramine. De même, l'hydroxyde d'azote transforme la monochloramine et la dichloramine en produits finaux. Toutefois, le modèle de Saunier et Selleck (1979) décompose la réaction (8) du modèle de Wie et Morris (1972) en deux étapes où le chlore libre est transformé en premier lieu en ions nitrite et en second lieu en ions nitrate.
- Le modèle de Jafvert et Valentine (1992) [30]: Prend en compte le caractère acido-basique des espèces : ammoniaque, acide hypochloreux et monochloramine qui manque des modèles de Wei et Morris (1972) et de Saunier et Selleck (1979). Le schéma réactionnel de la figure (III. 23) tient encore en compte, par rapport aux modèles précédents, la réaction de dismutation de la monochloramine, la réaction d'interconversion monochloramine-dichloramine, et les réactions de décomposition de la dichloramine et de la trichloramine en

milieu catalysé par une base. Toutefois, Ce modèle n'inclut pas la réaction d'hydrolyse la trichloramine et n'indique pas la structure de l'intermédiaire réactionnel. De plus, la réaction de l'intermédiaire réactionnel avec le chlore libre résiduel n'est pas évoquée dans ce mécanisme.

- Le modèle de Leung et Valentine (1994) [141]: Appelé également « le modèle révisé » car il est inspiré du modèle de Jafvert et Valentine (1992). La structure de l'intermédiaire réactionnel est identifiée et les coefficients stœchiométriques des produits sont précisés. La nouvelle réaction(13) apparaît dans le modèle de réactions de tableau (III.17) pour former les ions nitrate à partir de la réaction de chlore libre avec l'acide nitreux en se rejoignant ainsi à l'idée de Saunier et Selleck (1979) de formation d'ions nitrites mais avec un processus différent.
- Le modèle de Diyamandoglo (1994) [143]: est distingué des modèles précédents par la formation d'une nouvelle molécule nommée la chlorohydroxylamine, elle participe à la formation de l'hydroxyde d'azote en deux étapes. D'ailleurs, l'acide nitreux formé en deux étapes est considéré comme un second intermédiaire réactionnel acide dans le mécanisme de réactions rassemblées dans le tableau (III.18).
- Le modèle de Vikesland et al (2001) [112]: Est similaire au modèle de Jafvert et Valentine (1992) mais il ne tient pas en compte les réactions de décomposition de la trichloramine et de la dichloramine en milieu basique.

Tableau (III.16) : Modèle de réactions chimiques proposées à la chloration au Breakpoint proposé par Wei and Morris (1972)

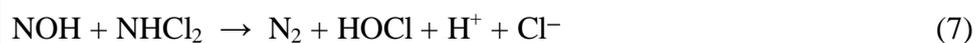


Figure (III. 22) : Modèle de réactions chlore –ammoniaque proposé par Saunier et Selleck (1979)

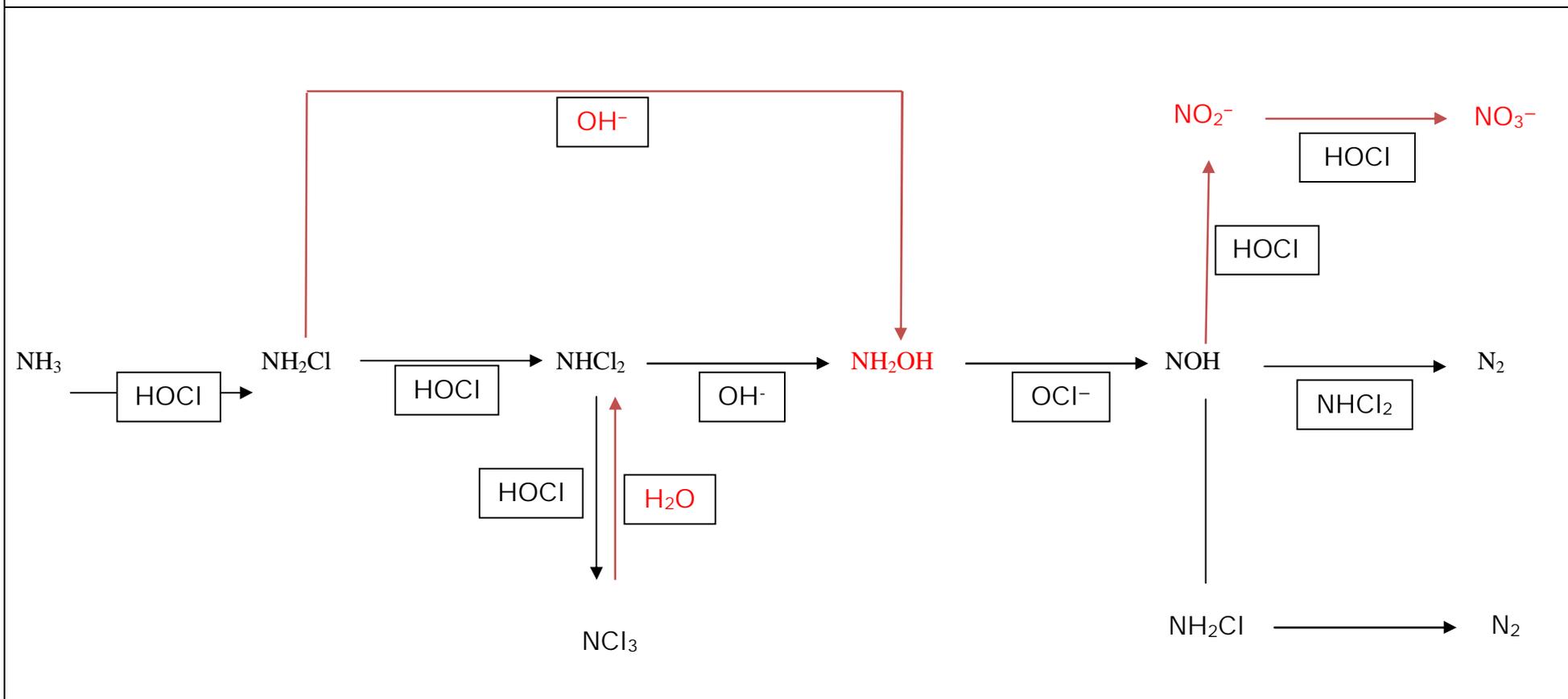


Figure (III. 23) : Modèle de réactions proposé par Jafvert et Valentine (1992)

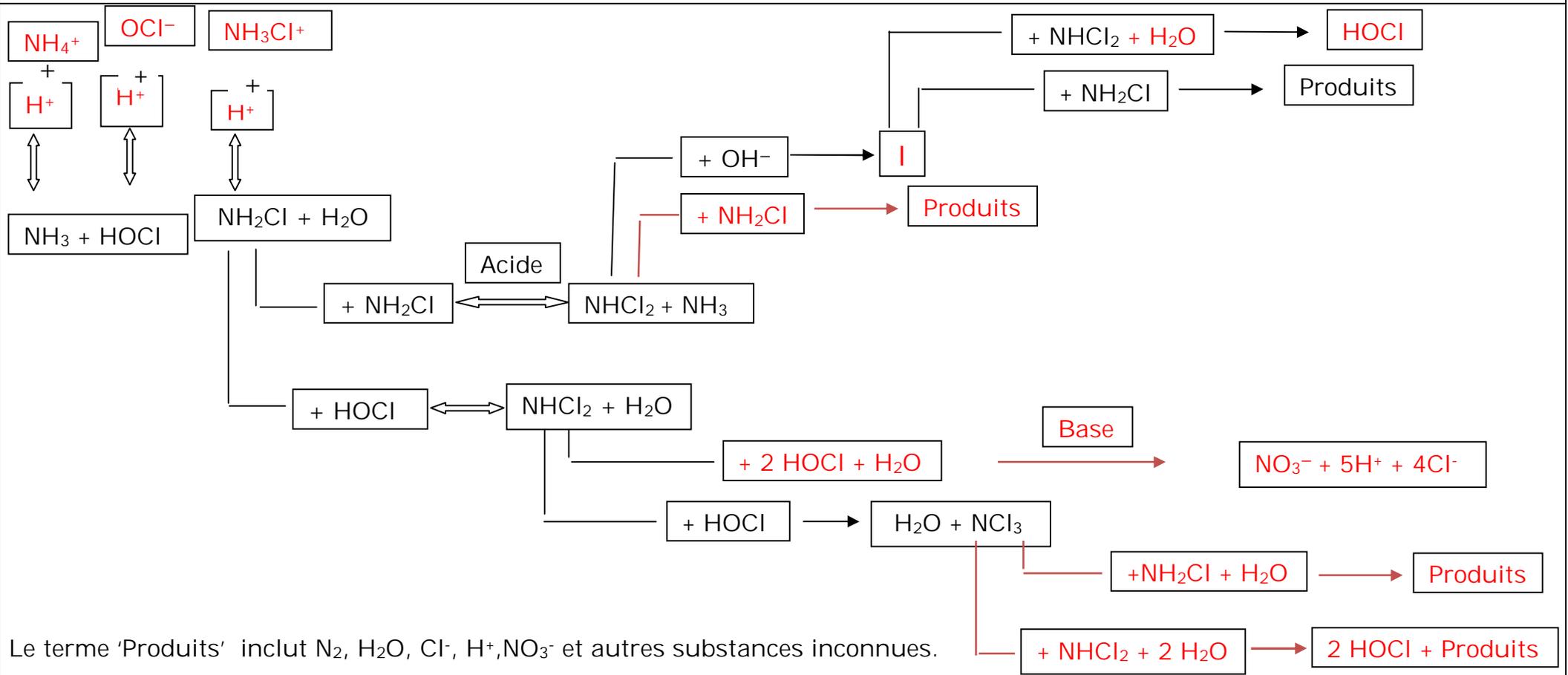


Tableau (III.17) : Modèle de réactions révisé proposé par Leung et Valentine
(1994)

$\text{HOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	(1)
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$	(2)
$\text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(3)
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl}$	(4)
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{NH}_3$	(5)
$\text{NHCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_2\text{Cl}$	(6)
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$	(7)
$\text{NHCl}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(8)
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NOH} + 2\text{HCl}$	(9)
$\text{NOH} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HOCl} + \text{HCl}$	(10)
$\text{NOH} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	(11)
$\text{NHCl}_2 + \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+ + 3\text{HCl}$	(12)
$\text{HOCl} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HNO}_3$	(13)
$2\text{H}_2\text{O} + \text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3 \rightarrow 2\text{HOCl} + 3\text{HCl} + \text{N}_2$	(14)
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HOCl} + \text{HCl}$	(15)

Tableau (III.18) : Modèle de Diyandoglu (1994)

$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$	(1)
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	(2)
$\text{NH}_3\text{Cl}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+$	(3)
$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	(4)
$\text{HOCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	(5)
$\text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(6)
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_3$	(7)
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl}$	(8)
$\text{NH}_3\text{Cl}^+ + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{NH}_4^+$	(9)
$2 \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NOH} + \text{NH}_3 + 2 \text{HCl}$	(10)
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH(OH)Cl} + \text{HCl}$	(11)
$\text{NH(OH)Cl} \rightarrow \text{NOH} + \text{HCl}$	(12)
$\text{NOH} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HCl}$	(13)
$\text{NOH} + \text{HOCl} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HCl}$	(14)
$\text{HNO}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HCl}$	(15)

III.9. Résultats et discussion

III.9.1. Problématique

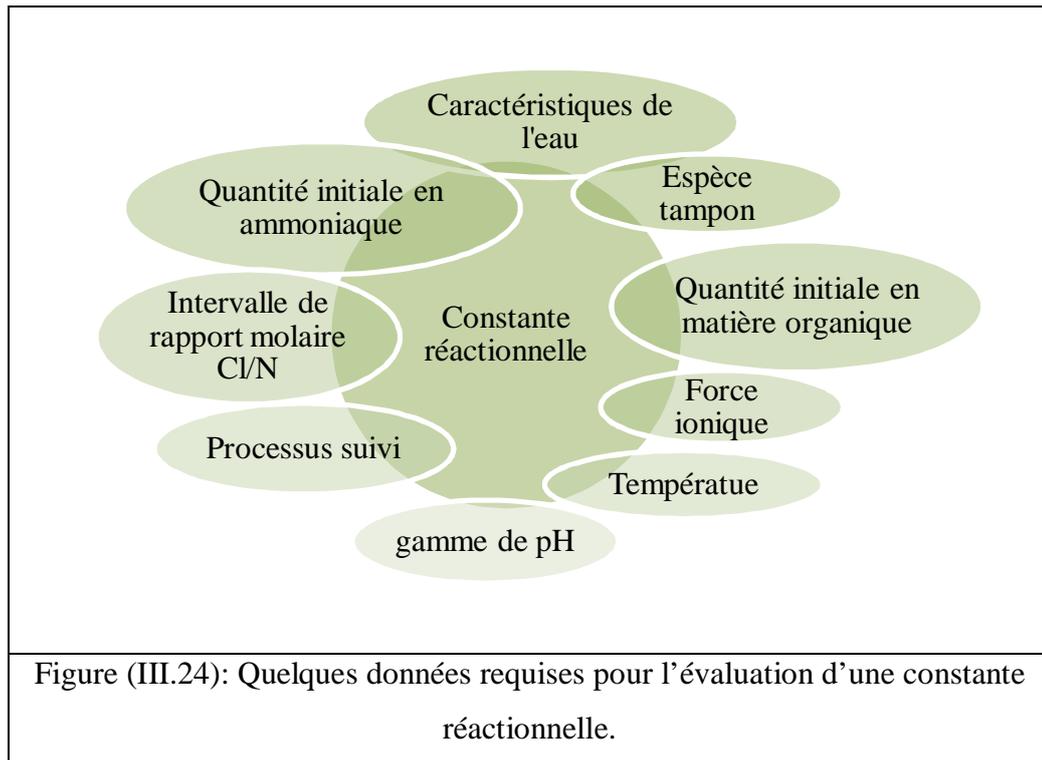
Dans cette panoplie de réactions chimiques :

- De chlore avec l'ammoniaque ;
- De chlore avec les chloramine ;
- D'ammoniaque avec les chloramine ;
- Des chloramine entre eux ;

Analysées dans les différentes conditions de

- pH ;
- Force ionique ;
- Température ;
- Rapport molaire chlore-ammoniaque ;
- Divers tampons.

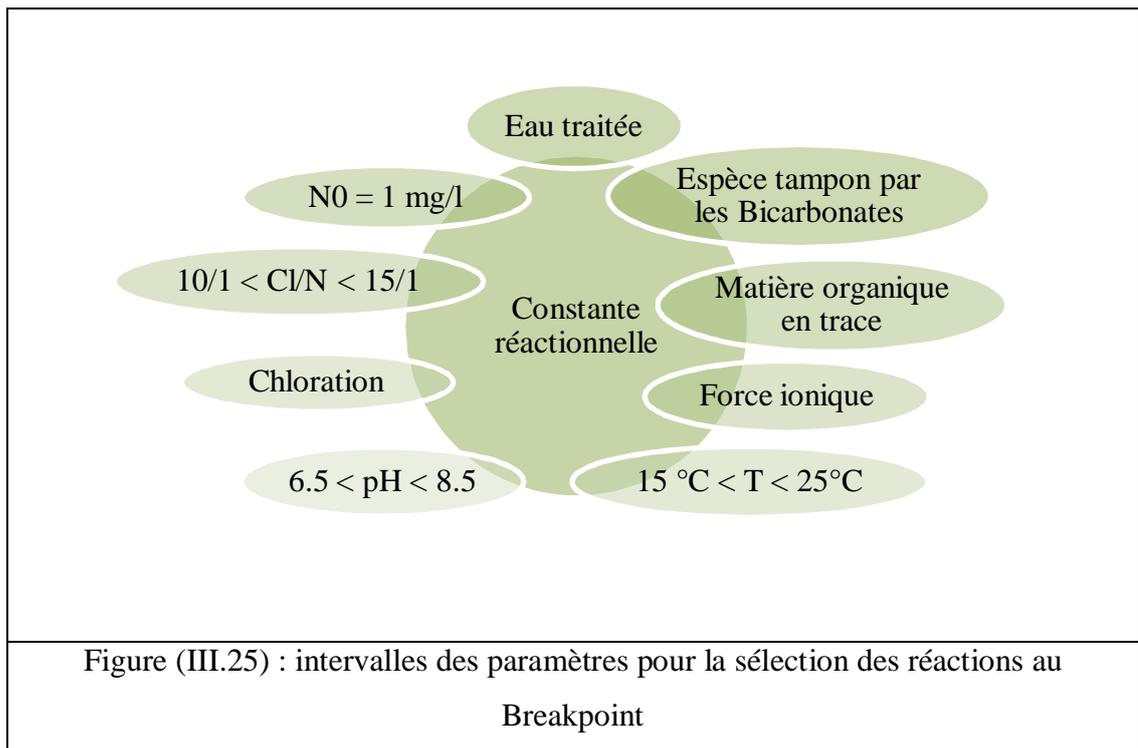
Donnant des constantes thermodynamiques, cinétiques et observables de formation ou d'hydrolyse diffèrent d'un auteur à l'autre, parfois elles donnent des bonnes approximations de l'ordre de grandeur et d'autres fois sont complètement lointaines. Par conséquent, une constante d'une réaction s'évalue suite aux données du schéma explicatif de la figure (III.24). Néanmoins, la plus part des recherches rencontrées ne mentionnent pas toutes les conditions opératoires d'évaluation de ces constantes de réactions, voire elles confondent également dans le processus de désinfection suivi. D'où viennent les différences entre ces valeurs et en conséquence la difficulté de la comparaison et du choix du résultat adéquat.



II.9. 2. Stratégie de choix du système de réactions présentes à la chloration au Breakpoint

On centre notre étude dans des conditions opératoires réelles appliquées dans les filières de traitement d'eaux potables, où l'eau est prétraitée à savoir oxydée et filtrée afin d'éliminer la quasi-totalité des substances réductrices du chlore dont le procédé de post-chloration succède toute une série d'étapes de traitement. On apporte précision que l'eau reçue à la filière de désinfection contient une quantité d'ammoniacale proche d'un mg/l pour ne pas altérer l'efficacité de la chloration et minimiser le dosage du chlore.

À ce propos, les travaux de Griffin et al (1941) [146] placent le processus de chloration au Breakpoint dans son cadre d'application correcte pour donner son meilleur rendement. L'auteur précisa la fourchette de valeurs concernant les paramètres potentiels qui gèrent la chloration. La valeur optimale du pH doit être incluse dans l'intervalle 6.5–8.5, le rapport massique Cl/N est compris dans la gamme 10 :1 – 15 :1 et les variations de température affectent légèrement la chloration au Breakpoint (températures ambiantes). Aussi la turbidité doit garder une valeur tolérable. À la lumière de ces données, on peut choisir l'ensemble de réactions situées dans la zone d'intersection de conditions motionnées ci-dessous sur la figure (III.25).



Toutefois, le choix du modèle de réactions nécessite de soulever les points suivants :

- Les réactions de formation de la monochloramine et la dichloramine sont spontanées et quantitatives par rapport à ses réactions d’hydrolyse.
- Le cas de la trichloramine est largement différent vu que:
 - (a) La trichloramine est formée après le Breakpoint ; ce qui explique sa stabilité en présence du chlore libre.
 - (b) L’intermédiaire réactionnel ne réagit pas avec la trichloramine ; autrement dit, l’hydroxyde d’azote ne détruit pas la trichloramine.
 - (c) La quantité produite de la trichloramine est faible par rapport à celles de la monochloramine et de la dichloramine.

Puisque la trichloramine ni substituée ni détruite ; la question pertinente est alors pourquoi sa quantité est faible ? La réponse la plus logique, après avoir analysé les valeurs des constantes cinétiques et observables de la formation et d’hydrolyse, réside dans le fait que la quantité majeure produite de la trichloramine s’est hydrolysée de telle sorte qu’une quantité faible de la trichloramine est restée dans le milieu réactionnel. Par conséquent, la réaction inverse de la trichloramine ne doit pas être négligée.

La réaction de l'hydroxyde d'azote avec le chlore libre n'est pas quantitative d'un point de vue thermodynamique car elle génère des produits finaux instables par rapport aux réactifs, de plus le but de la chloration est d'accroître le chlore libre et non pas le détruire.

III.9.3. Modèle proposé des réactions chimiques

Le résultat recherché à travers cette étude est de trouver un modèle de réactions chimiques au Breakpoint. En effet, notre modèle de réactions abouti est présenté dans le tableau (III.19). Il est composé de neuf réactions chimiques suivantes [147]:

- Réaction d'ionisation de l'acide hypochloreux (1);
- Réaction d'ionisation de l'ion ammonium (2);
- Réaction de formation de la monochloramine (3) ;
- Réaction de formation de la dichloramine (4) ;
- Réaction de formation de la trichloramine (5) ;
- Réaction d'hydrolyse de la trichloramine (6) ;
- Réaction de formation de l'intermédiaire réactionnel, d'hydroxyde d'azote (7);
- Réaction de disparition de la monochloramine (8) ;
- Réaction de disparition de la dichloramine (9).

III.9.3.1 Description du modèle proposé

Ce modèle est proposé dans des conditions de chloration au Breakpoint d'eau potable. En effet, les réactions acido-basiques de chlore et d'ammoniaque sont tenues en compte, toutefois on peut négliger le caractère basique de l'ammoniaque. D'ailleurs, la présence de la forme acide de la monochloramine est négligeable. Les réactions de l'acide hypochloreux avec l'ammoniaque sont complètes et les réactions d'hydrolyse de la monochloramine et la dichloramine sont négligeables, mais celle de la trichloramine est prise en compte. Les réactions de l'intermédiaire, qui est l'hydroxyde d'azote, avec la monochloramine et la dichloramine sont favorables et celle de l'hydroxyde d'azote avec le chlore libre est défavorisée. Les produits finaux résultants sont principalement l'azote moléculaire. Dans ces conditions, les réactions de dismutation de la monochloramine et d'interconversion des chloramine n'ont pas lieu dues aux rapports

molaires chlore –ammoniaque et le pH. Egalement, les réactions de la dichloramine et la trichloramine en milieu basique ne figurent pas dans ces conditions.

Tableau (III.19) : Modèle de réactions proposé à la chloration au Breakpoint	
[147]	
$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$	(1)
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	(2)
$\text{HOCl} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	(3)
$\text{HOCl} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(4)
$\text{HOCl} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(5)
$\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} + \text{NHCl}_2$	(6)
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$	(7)
$\text{NOH} + \text{NH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	(8)
$\text{NOH} + \text{NHCl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	(9)

CHAPITRE IV

MODELISATION ET SIMULATION

IV.1. Objectif

Ce chapitre a pour but de déterminer la composition d'un system de chloration au Breakpoint de l'eau potable. Pour ce faire, il faut établir des équations de transport dont chacune décrit les changements des concentrations de chlore et des chloramine le long de trajet emprunté. La résolution de l'ensemble des équations nous a permis de retrouver les concentrations de chlore et des chloramines à n'importe quel point du système décrit. Ces résultats ont d'une importance primordiale dans le contrôle régulier des concentrations de chlore libre résiduel et des chloramine afin de procurer l'innocuité de l'eau délivrée au consommateur. C'est-à-dire, trouver les conditions optimales qui abaissent les concentrations de la dichloramine et de la trichloramine et favorisent la dominance de chlore libre résiduel pour assurer une prévention microbienne maximale.

IV.2. Introduction

Notre système est constitué d'un canal en PVC dans lequel s'écoulant de l'eau traitée, où l'étape de la post-chloration a été réalisée. En effet, on injecte une concentration connue de chlore à l'entrée du canal tout en assurant le mélange de chlore avec l'ammoniaque [99]. Les paramètres physico-chimiques de l'eau sont reportés des travaux de Saunier et Selleck (1979) [1]. Ensuite, on détermine les conditions hydrodynamiques requises pour établir les équations mathématiques de transport de chaque réactif présent dans notre modèle de réactions proposé à la fin du chapitre précédent. La résolution du système des équations mathématiques des espèces permet après plusieurs essais de tâtonnement de choisir les constantes cinétiques et observables des réactions du modèle proposé. Après la détermination des constantes cinétiques et observables, nous procédons aux établissements des profils de concentration des espèces présentes. Ces profils théoriques seront comparés avec les profils expérimentaux de concentration de Saunier et Selleck (1979) [1]. Enfin, nous déduirons les meilleures conditions de chloration.

IV.3. Hypothèses

L'ajout de chlore à l'eau ammoniacale coulant dans une conduite de distribution pendant la chloration au Breakpoint mène à supposer que :

- a) Les solutions aqueuses sont largement diluées, donc cela permet l'utilisation de la concentration (C) au lieu de l'activité (a), car dans ce cas, le coefficient d'activité est égal à l'unité. En plus, la concentration optimale de l'ammoniaque sujette à la réaction avec le chlore est d'environ 1 mg/l. Enfin, l'ajout du chlore est effectué loin de l'entrée de la conduite de telle sorte que la solution soit bien mélangée.
- b) Les études de Xin (Cindy) Huang (2008) [32] ont montré qu'il n'y a pas de corrélation significative entre les variations de la force ionique (I) entre 0.001 à 0.45 et la constante observable de formation de la monochloramine.
- c) Toutes les espèces chargées telles (Cl^- , NO_3^- , ...etc.) ne sont pas tenues en compte dans les expressions cinétiques.
- d) La température de la conduite est invariable (processus isothermique).
- e) Les paramètres d'écoulement se composent de la vitesse d'écoulement 42.3 cm s^{-1} et un débit d'écoulement égal à $120 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.
- f) La longueur de la conduite utilisée est de 13200 Cm et un diamètre égal à 1.9 Cm.

Quelques caractéristiques de l'eau de robinet étudiée sont reportées dans le tableau (IV.1). On remarque la valeur du pH est un peu élevée et l'alcalinité de cette eau est un peu faible. Le barbotage de CO_2 et l'ajout de NaOH ou H_2SO_4 et les ions bicarbonate ont pour but d'ajuster la valeur de pH du milieu. L'ammoniaque est ajoutée sous forme d'un sel, de chlorure d'ammoniaque. L'alcalinité de l'eau est ajustée à 100 mg/l en CaCO_3 pour une valeur d'ammoniaque inférieure à 2 mg/l et pour 200 mg/l en CaCO_3 pour une valeur d'ammoniaque supérieure à 2 mg/l.

Paramètre	Valeur
Alcalinité	40-60 mg/l CaCO_3
pH	8.5-9.2
Azote organique	~ 0.02 mg/l

IV.4. Équation de transport

IV. 4.1. Etablissement de l'équation de transport

L'équation générale de transport est en fonction des coordonnées cylindriques, où les phénomènes de transfert par diffusion et par convection et les transformations chimiques sont responsables de véhiculer et de diminuer les concentrations de chlore et des chloramines dès l'entrée à la sortie de la conduite [148].

$$\nabla_t C + U(x, r, \theta) \nabla_x C = \nabla_r \nabla_x (DC) - R_k(C, t) \quad \text{équation (IV.1)}$$

Dans ce cas, on n'a pas une rotation autour de l'angle θ et le mouvement devient non giratoire. L'équation (IV.1) se simplifie après le développement des dérivées partielles en fonction des coordonnées r et x come suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - R_k(C, t) \quad \text{équation (IV.2)}$$

Le premier terme à gauche représente l'accumulation des espèces avec le temps, et le second terme exprime la convection axiale. Le premier et le deuxième terme à droite sont la diffusion axiale et radiale respectivement et le dernier terme représente les transformations chimiques des espèces présentes [18, 23]. L'équation simplifiée de transport peut être réécrite en état stationnaire. La négligence de la diffusion axiale par rapport à la convection axiale est permise selon le calcul du nombre de Péclet axial Pe_a égal à 1.9×10^6 qui est une valeur largement supérieure à un [15] ou supérieure à 10^6 [23]. Toutefois, il est préférable de ne pas négliger la diffusion radiale par rapport à la convection radiale selon le calcul du nombre de Péclet radial $Pe_r = 103$ [2, 23]. On écrit alors :

$$U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial C}{\partial r} \right) - R_k(C) \quad \text{équation (IV.3)}$$

Où U est le profil de distribution de vitesse dépendant de la nature de l'écoulement [149]. En écoulement turbulent, l'expression de la distribution de vitesse a pour formule :

$$U = v \times f(r) \quad \text{équation (IV.4)}$$

Avec v est la vitesse moyenne et $f(r)$ représente le paramètre d'écoulement, ce dernier dépend du régime d'écoulement, c'est-à-dire, de nombre de Reynolds (Re) et la position radiale r [88]. L'expression de profil de vitesse est :

$$f(r) = \sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0 - r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \quad \text{équation (IV.5)}$$

D'après la valeur de Reynolds calculée $Re = 8380$, l'écoulement est turbulent dans la conduite de PVC qui est caractérisé par des parois lisses menant à l'usage de la relation de BLASIUS qui donne un facteur de frottement pour un nombre de Reynolds inclus entre 3000- 100.000 [150] :

$$f = \frac{0.316}{Re^{0.25}} \quad \text{équation (IV.6)}$$

IV.4.2. Coefficients de diffusion

En ce qui concerne le coefficient de diffusion, il est commode tout d'abord de se rappeler que généralement l'écoulement d'un fluide dans une conduite est divisé en trois couches : la première couche adjacente aux parois de la conduite, ensuite la deuxième couche du tourbillonnaire (turbulent) et en fin la région située entre ces deux couche appelée « région tampon » [151].

Le coefficient diffusion est la somme des coefficients de diffusion moléculaire de l'espèce i et le coefficient de diffusion tourbillonnaire (eddy) de l'espèce i comme suit :

$$D = D_{\text{eddy}} + D_{\text{mol}} \quad \text{équation (IV.7)}$$

Le tableau (IV. 2) donne quelques valeurs des coefficients de diffusion moléculaire de chlore et de l'ammoniaque dans la couche tourbillonnaire.

Tableau (IV. 2) : Valeurs des coefficients de diffusion moléculaire		
D_m	Valeur (Cm^2/s)	Références
NH_4^+	1.74×10^{-5}	Cité par [22]
Cl_2	1.25×10^{-5}	Cité par [22]
Chloramine	1.44×10^{-5}	[12]

Toutefois, le coefficient de diffusion tourbillonnaire est fonction de la vitesse moyenne et le diamètre de la conduite par la relation suivante [2, 22, 23] :

$$D_{\text{eddy}} = 1.233 \times 10^{-2} \times v \times r_0 \quad \text{équation (IV. 8)}$$

L'application numérique de l'équation (IV.8) a donné la valeur $0.495 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

D'autres utilisent la relation de coefficient de diffusion en tenant compte au coefficient de frottement ainsi [18, 19] :

$$D_{\text{eddy}} = 0.02 \times v \times d \times f^{0.5} \quad \text{équation (IV.9)}$$

L'application numérique de l'équation (IV.9) a donné la valeur $0.298 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Toutefois, les valeurs des coefficients de diffusion pour le chlore total $D_{\text{eddy}} = 40 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ et $D_{\text{mol}} = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ respectivement sont souvent utilisables lors d'évaluation de la demande en chlore dans les conduites de réseau de distribution [16].

Par conséquent, afin de favoriser la convection axiale, nous choisissons le coefficient de diffusion le plus faible pour augmenter la valeur du nombre de Péclet axiale. En effet, on utilisé l'équation (IV.9) dans la suite de la modélisation.

IV.4.3. Expression de la demande en chlore et chloramine

Quand tous les membres de l'équation de transport sont soigneusement choisis, aussi toutes les hypothèses sont prises ont compte, nous obtenons l'équation finale de transport pour chaque espèce non chargée issue des réactions du chlore avec de l'ammoniaque :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0 - r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{\partial C_k}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_k}{\partial r} + R_k(C) \quad \text{équation (IV.10)}$$

Où $R_k(C)$ exprime la cinétique chimique de l'espèce k.

Le modèle le plus simple décrivant la consommation du chlore utilise une cinétique du premier ordre par rapport au chlore [152].

$$\frac{dC}{dt} = -k_{\text{total}} C \quad \text{équation (IV.11)}$$

Toutefois, la constant globale est définie par la somme des deux constantes dans le volume d'eau et sur la surface ainsi :

$$k_{\text{total}} = k_w + k_b \quad \text{équation (IV.12)}$$

$$\frac{dC}{dt} = - (k_w + k_b) C \quad \text{équation (IV.13)}$$

Aussi, la constante de consommation du chlore sur les parois k_w peut être réécrite ainsi

$$k_w = k_{MO} + k_M \quad \text{équation (IV.14)}$$

Avec :

k_{MO} : Constante de vitesse de la désinfection par le chlore avec les micro-organismes.

k_M : Constante de vitesse de la désinfection du chlore avec le matériau de la conduite.

Les études de F.Demir (2015) [14] ont trouvé une valeur de constante de vitesse du chlore avec des micro-organismes en négligeant les réactions du chlore avec les parois du bassin, au cours de la post-chloration égale à $k_{MO} = 2.06 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ [25].

IV. 4. 4. Expressions des équations mathématiques de transport [153]

1) Acide hypochloreux C1 :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{\partial C_1}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_1}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_1}{\partial r} - k_{o1} C_1 C_2 - k_{o2} C_3 C_1 - k_{o3} C_4 C_1 + k_{o4} C_5 + k_{o7} C_6 C_4 - k_{w1} C_1 \quad \text{équation (IV.15)}$$

2) Ammoniaque C2 :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{\partial C_2}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} - k_{o1} C_1 C_2 \quad \text{équation (IV.16)}$$

3) Monochloramine C3 :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{\partial C_3}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_3}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_3}{\partial r} - k_{o2} C_3 C_1 - k_{o6} C_6 C_3 + k_{o1} C_1 C_2 - k_{w3} C_3 \quad \text{équation (IV.17)}$$

4) Dichloramine C4 :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{\partial C_4}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_4}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_4}{\partial r} - k_{o3} C_4 C_1 - k_{o5} C_4 - k_{o7} C_6 C_4 + k_{o2} C_3 C_1 + k_{o4} C_5 - k_{w4} C_4 \quad \text{équation (IV.18)}$$

5) Trichloramine C5 :

$$v \left(\sqrt{f} \left[\left(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43 \right) + 1 \right] \right) \frac{\partial C_5}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_5}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_5}{\partial r} - k_{04} C_5 + k_{03} C_4 C_1 - k_{w5} C_5$$

équation (IV.19)

6) Hydroxyde d'azote C6 :

$$v \left(\sqrt{f} \left[\left(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43 \right) + 1 \right] \right) \frac{\partial C_6}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_6}{\partial r^2} + \frac{D}{r} \frac{\partial C_6}{\partial r} - k_{06} C_3 C_6 - k_{07} C_4 C_6 + k_{05} C_4$$

équation (IV.20)

IV.5. Résolution

IV.5.1. Logiciel

Le suivi du chlore total, résiduel libre et des chloramines issus de la désinfection par chloration dans un réseau de distribution d'eau potable est souvent fait, au laboratoire, par des analyses quotidiennes à l'aide d'un chloromètre pour des prises précises de contrôle. Ces analyses ont l'inconvénient d'être longues et coûteuses. Une méthode alternative consiste à utiliser un logiciel appelé EPANET-MSX [36]. Son emploi est conditionné par l'accès à la carte du réseau, dont la légende doit inclure toutes les informations nécessaires au fonctionnement de logiciel ; comme les dimensions des conduites (diamètres, longueurs), leurs matériaux de construction, leurs âges, les débits délivrés par les pompes et à leurs emplacements, aux paramètres physico-chimiques de l'eau d'adduction ainsi qu'à la définition des réactions possibles dans la phase eau et sur les parois des conduites de transport...etc.

IV.5.2. Résolution par la méthode numérique

La méthode numérique suivie pour résoudre ce système d'équations non linéaires liées, est le schéma mixte de la méthode d'Euler des différences finies (Crank-Nicolson).

IV.5.2.1 Discrétisation

Les discrétisations selon les axes axial et radial respectivement sont :

$$x = i \Delta x, i = 1, \dots, n, \quad \text{avec } \Delta x \in [10^{-1} - 10^{-3}]$$

$$r = j \Delta r, j = 1, \dots, m, \quad \text{avec } \Delta r \in [10^{-2} - 10^{-3}]$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial x} = \frac{C_k(i+1,j) - C_k(i,j)}{\Delta x} \quad \text{équation (IV.21)}$$

$$\frac{\partial C_k}{\partial r} = \frac{C_k(i,j+1) - C_k(i,j-1)}{2\Delta r} \quad \text{équation (IV.22)}$$

$$\frac{\partial^2 C_k}{\partial r^2} = \frac{C_k(i,j-1) - 2C_k(i,j) + C_k(i,j+1)}{\Delta r^2} \quad \text{équation (IV.23)}$$

Où l'indice k désigne le chlore, ou un dérivé chloré ou un dérivé azoté, aussi on peut exprimer la discrétisation complète par la combinaison des équations (IV.21-IV.23). En outre, l'équation (IV.24) globale discrétisée est applicable uniquement pour les nœuds situés à l'intérieur du maillage comme suit :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0 - j\Delta r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{C_k(i+1,j) - C_k(i,j)}{\Delta x} = D_{\text{eddy}} \frac{C_k(i,j-1) - 2C_k(i,j) + C_k(i,j+1)}{\Delta r^2} + \frac{D}{j\Delta r} \frac{C_k(i,j+1) - C_k(i,j-1)}{2\Delta r} + R_k C(i,j) \quad \text{équation (IV.24)}$$

Au centre du conduit où $r = 0$, il y a une forme d'indétermination type 0/0 que l'on peut l'éliminer par l'application de la règle de l'Hopital ainsi que l'équation discrétisée dans ces nœuds s'écrit :

$$v \left(\sqrt{f} \left[(2.15 \log \frac{r_0 - j\Delta r}{r_0} + 1.43) \right] + 1 \right) \frac{C_k(i+1,j) - C_k(i,j)}{\Delta x} = D \frac{C_k(i,j-1) - 2C_k(i,j) + C_k(i,j+1)}{\Delta r^2} + RC_k(i,j) \quad \text{équation (IV.25)}$$

IV.5.3. Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont représentées par les équations (IV.26-IV.28). L'équation (IV.26) représente l'hypothèse de la symétrie axiale sur la ligne centrale de la conduite, la condition à la paroi est exprimée par l'équation (IV.27). En fait, l'équation (IV.27) représente la demande en chlore et en monochloramine sur les parois de la conduite exprimées par V_w . Par ailleurs, la vitesse de consommation de chlore libre sur les parois est dans la gamme des valeurs $3.73 \times 10^{-7} - 1.53 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ pour des différents traitements d'eau rapportée dans le tableau (IV.3). La valeur moyenne de la vitesse de consommation de chlore utilisée dans nos calculs est égale $9 \times 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$. Pour trouver la vitesse de consommation des chloramine, il suffit de soustraire la vitesse de

consommation de chlore total sur les parois de celle de chlore libre pour avoir $7.34 \times 10^{-7} \text{ ms}^{-1}$ [12].

La dernière équation (IV.28) admettant que les concentrations initiales du chlore et d'ammoniaque ne sont pas nulles et vaut à C0 et N0 respectivement.

À $r = 0$ on a :

$$\frac{\partial C_1}{\partial r} = 0 ; \quad \frac{\partial C_2}{\partial r} = 0 ; \quad \frac{\partial C_{(3-6)}}{\partial r} = 0 \quad \text{Si } x \geq 0 \quad \text{équation(IV.26)}$$

À $r = r_0$ on a :

$$D \frac{\partial C_j}{\partial r} = -V_w C_j \quad \text{avec } J = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ et } 6 \quad \text{Si } x \geq 0 \quad \text{équation (IV.27)}$$

À $x = 0$ on a les concentrations initiales:

$$C_1 = C_0 ; C_2 = N_0 ; C(3 \text{ à } 6) = 0 \quad \text{Si } 0 \leq r \leq r_0 \quad \text{équation (IV.28)}$$

Tableau (IV.3) : Valeurs de vitesses de consommation de chlore sur les parois V_w (m s^{-1})			
Type de traitement	Rossmann (2006)[4]	Yeh et al (2008)[154]	Biswas et al (1993)[23]
Osmose inverse	4.66×10^{-7}	4.50×10^{-7}	4.20×10^{-7}
Conventionnel	3.73×10^{-7}	6.52×10^{-7}	6.43×10^{-7}
Ozonation	1.30×10^{-6}	1.33×10^{-6}	1.53×10^{-6}

Le système d'équations (IV.15 - IV.20) a été résolu en utilisant les expressions discrétisées de type (IV.24 et IV.25) avec combinaison des conditions aux limites. Ensuite, on a établi un programme de résolution en langage Fortran 95 qui détermine les concentrations du chlore total, du chlore libre résiduel, des chloramine et l'hydroxyde d'azote en tout point repéré par les coordonnées x et r sous forme $C_k(x,r)$. La concentration moyenne sur l'axe axiale x peut être calculée par l'équation (IV.29) ainsi [2, 18]:

$$C_{k \text{ av}}(x) = \frac{\int_0^R C_k(r,x) U r dr}{\int_0^R v \left(\sqrt{f} [(2.15 \log \frac{r_0-r}{r_0} + 1.43)] + 1 \right) r dr} \quad \text{équation (IV.29)}$$

La discrétisation de l'équation (IV.24) avec le recours à une méthode numérique d'intégration telle que la méthode de Simpson sur l'axe radiale mènent à la détermination des concentrations moyennes $C_k(x)$. On peut également exprimer les profils de vitesse en fonction de temps à l'aide de la relation de conversion ainsi :

$$x = v t \quad \text{équation (IV.30)}$$

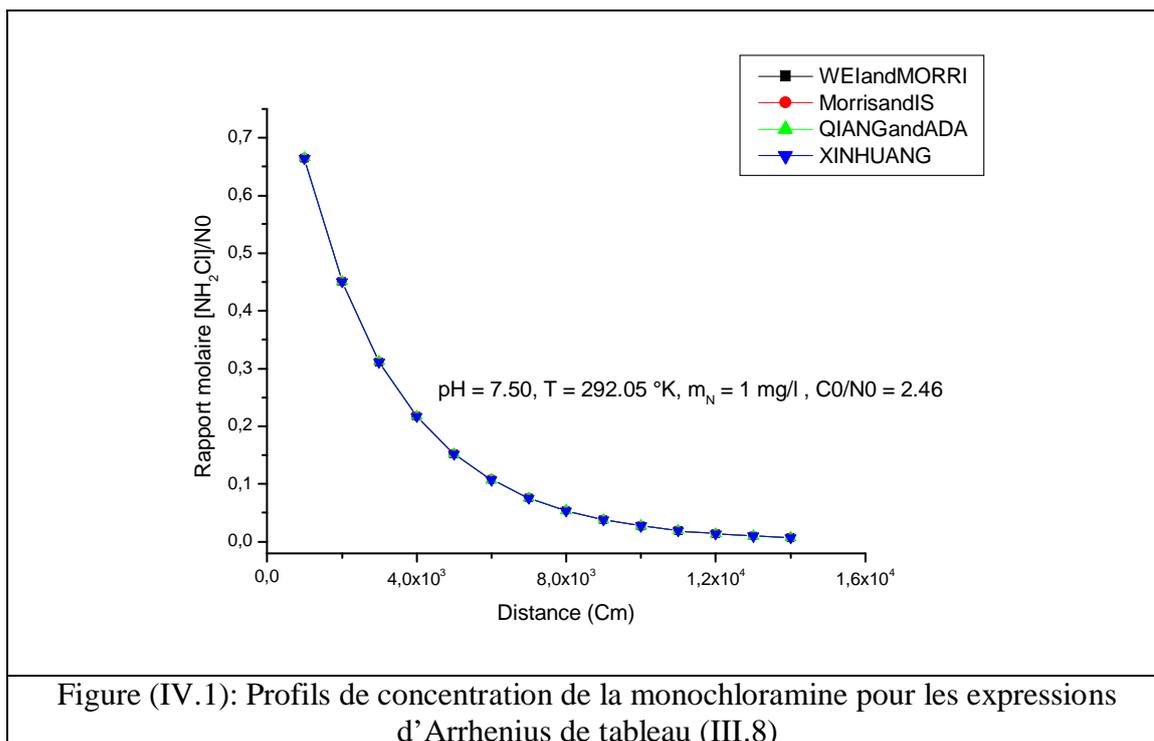
IV.6. Résultats et discussions

IV.6.1. Constantes cinétiques et observables des réactions au Breakpoint

Afin de retrouver les bonnes constantes cinétiques et observables du modèle de réactions proposé dans le tableau (III.18), on a choisi des valeurs moyennes des conditions opératoires de production d'eau potable ; en d'autres termes à $\text{pH} = 7.5$, $N_i = 1 \text{ mg/l}$, $T = 292.05^\circ\text{K}$ et $\text{Cl/N} = 2.46$. En outre, il a été tenu en compte l'influence d'alcalinité du milieu. Dans ce cas, on peut comparer les écarts notés entre les différentes constantes et donc entre les profils de concentrations théoriques et expérimentaux.

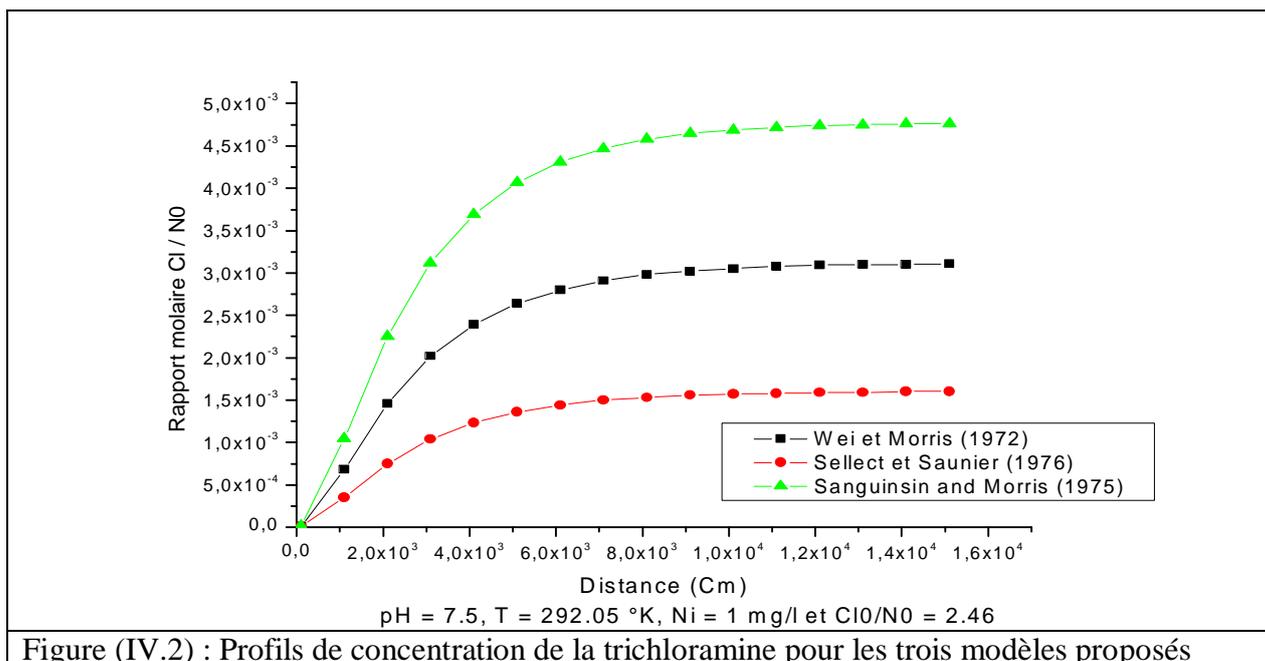
IV.6.2. Influence de la constante observable de formation de la monochloramine

Chaque expression d'Arrhenius de formation de la monochloramine donnée dans le tableau (III.8) est utilisée pour déterminer l'écart entre ces expressions. Les résultats de calculs sont représentés par la figure (IV.1). Les courbes sont superposables. Dans la suite des calculs, on a opté la valeur moyenne des constantes d'Arrhenius du tableau (III.8), C'est-à-dire l'expression donnée par Morris et Isaac (1985)[27].



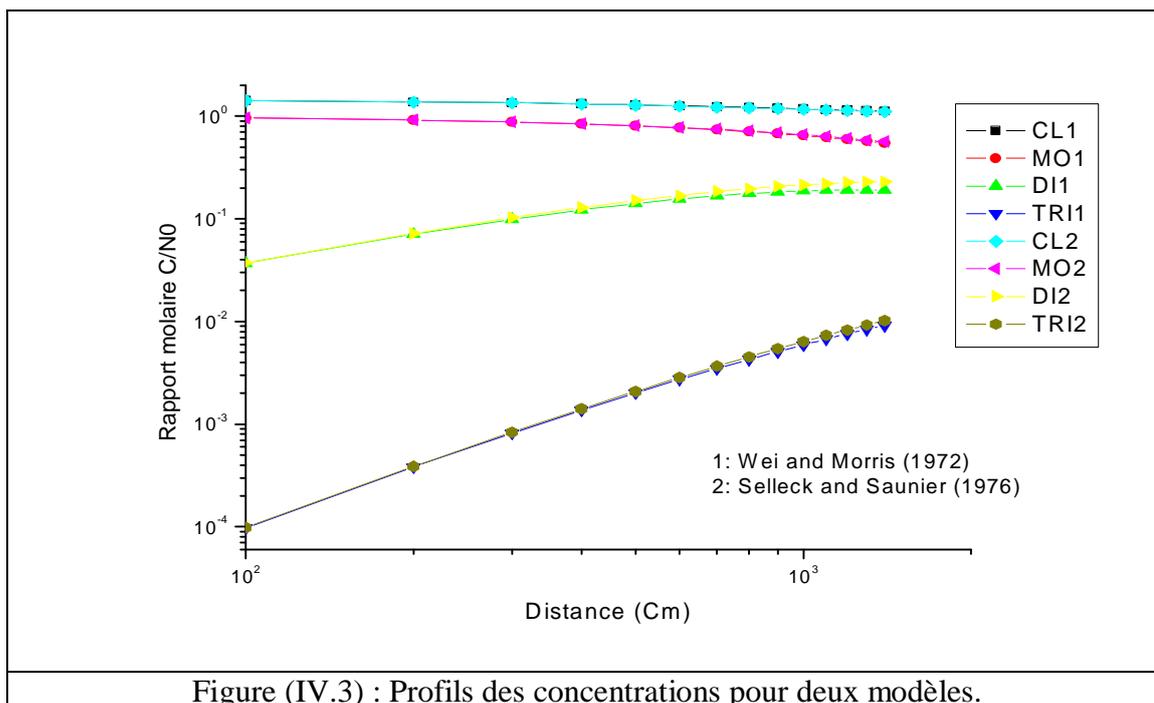
IV.6.3. Influence de la constante de formation et d'hydrolyse de la trichloramine

Afin de saisir l'influence de la constante observable de la trichloramine sur le système de réactions on a recours au tableau (III.11). Les résultats sont présentés sur la figure (IV.2). L'expression de Hand et Margerum (1983) a donné des valeurs très élevées, et l'expression d'hydrolyse de Kumar et al (1987) a donné des résultats de même ordre de grandeur des modèles proposés dans le tableau (III .12) de ce fait les résultats ne sont pas présentés sur la figure (IV.2). Toutes ces expressions influent sur tout le système d'équations de transport de chlore et des chloramine. En d'autres termes, les changements des profils de concentration de chlore libre, la monochloramine et la dichloramine sont dues à ces valeurs, d'où apparaît l'écart important entre les résultats théoriques et expérimentaux. Notre choix a été fixé sur la constante qui permet à chaque fois un écart minimum entre les profils de concentrations théoriques et expérimentaux.



IV.6.4. Influence de la constante de formation de l'hydroxyde d'azote

Afin de cerner l'influence de la constante de formation de l'hydroxyde d'azote sur le système de réactions. On a tracé les courbes de la figure (IV.3) en utilisant les expressions de Wei et Morris (1972) et celle de Selleck et Saunier (1976) résumées dans le tableau (III.14). On constate que les profils de concentration de chlore libre, la monochloramine et la trichloramine sont très proches ou même superposables, cependant les profils de concentration de la dichloramine issues des deux expressions ne le sont pas. Cette différence peut être expliquée par les constantes de vitesse des l'espèce basique présente dans le milieu réactionnel [28, 29]. En effet, l'hydroxyde d'azote est formé par l'hydrolyse de la dichloramine d'où sa variation [141, 142].



IV.6.5. Conclusion

En conséquence, les constantes observables qui contribuent à provoquer des changements dans les profils de concentration sont notamment les constantes de formation et d'hydrolyse de la trichloramine et la constante de formation de l'hydroxyde d'azote [2].

Dans ce qui suit, à partir des considérations précédentes, les constantes sur lesquelles ont été basés nos calculs les tableaux (IV.4 et IV.5). Les expressions d'Arrhenius choisies ne sont pas changées pendant la modélisation.

Tableau (IV.4) : Expressions des constantes d'Arrhenius	
Constantes	Expressions
k_{c1}	$6.60 \times 10^8 \exp(-1510/T)$
k_2	$3.00 \times 10^5 \exp(-2010/T)$
k_{c3}	$2.00 \times 10^5 \exp(-3420/T)$
k_{c4}	$5.10 \times 10^3 \exp(-5530/T)$
k_{c5}	$2.03 \times 10^{14} \exp(-3623.55/T)$
k_{c6}	$5.53 \times 10^7 \exp(-3020/T)$
K_{c7}	$6.02 \times 10^8 \exp(-3020/T)$

Cependant, les constantes observables changent avec le pH. Le tableau (III.5) récapitule les constantes observables obtenues des résolutions des équations.

Tableau (IV.5) : Constantes observables	
ko1	$k_{c1} \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \times \gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right) \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+] \times \gamma_{NH_4^+}}{\gamma_{NH_4^+}K_{aNH_3} + \gamma_{NH_4^+}\gamma_{H^+}[H^+]} \right)$
ko2	$kc2 (1 + 5 \times 10^4[H^+]) \times \left(\frac{\gamma_{H^+}[H^+]\gamma_{OCl^-}}{K_{aHOCl} + \gamma_{H^+}[H^+]} \right)$
ko3	Selon les conditions opératoires
ko4	Selon les conditions opératoires
ko5	Selon les conditions opératoires
ko6	kc6
ko7	kc7

Par exemple si on applique les expressions d'Arrhenius du tableau (IV. 4) avec les constantes observables du tableau (IV. 5) complété avec les expressions du tableau (IV. 6), nous obtenons les résultats de la figure (IV. 4). Le choix des constantes a été convenable car les profils de concentration prédits et expérimentaux sont très proches.

Tableau (IV. 6) : Expressions des constantes observables		
Constante observable	Expression	Référence
k_{O3}	$k_{c3} / (1 + K_{a1} / [H^+])$	Déduit dans ce travail
k_{O4}	$k_{c4} [H^+]$	[26]
k_{O5}	$k_{c5} [OH^-]$	[26]

D'après le tableau (IV.6), pour obtenir des résultats de la figure (IV.4), on a combiné l'expression d'Arrhenius de Selleck et Saunier avec l'expression de la constante observable de Wei et Morris (1972).

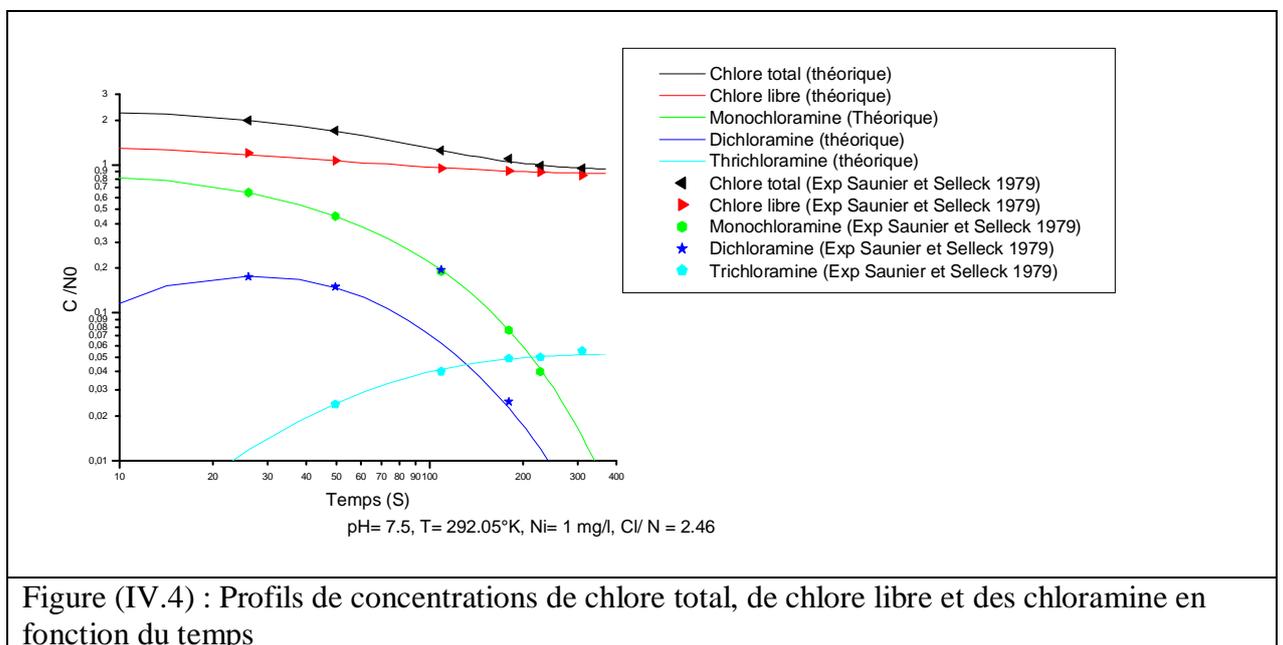


Figure (IV.4) : Profils de concentrations de chlore total, de chlore libre et des chloramine en fonction du temps

IV.7. Simulation

IV. 7. 1. Choix des conditions opératoires

Les valeurs utilisées pour réaliser la modélisation sont résumées dans le tableau (IV.7). En fait, les valeurs de pH sont choisies selon l'énorme de potabilité de l'eau. Les concentrations en ammoniacque sont autour d'un mg/l. Les valeurs de la température sont entre 14°C et 20°C. Alors que les valeurs des rapports molaires initiales Chlore-Ammoniacque (Cl/N) choisies correspondent à l'atteinte du point de rupture.

Tableau (IV.7) : Conditions de la modélisation				
Numéro de la figure	pH	Température °K	Concentration initiale de l'azote mg/l	Rapport molaire Cl/N
Figure (IV.5)	6.50	290.35	0.98	1.81
Figure (IV.6)	7.20	288.45	0.95	1.97
Figure (IV.7)	7.60	288.65	1.02	2.77
Figure (IV.8)	8.10	288.55	0.98	1.94
Figure (IV.9)	8.6	291.65	0.96	2.08
Figure (IV.10)	8.6	293.25	0.95	2.69

IV.7.2. Résultats de la simulation

Dans ce qui suit, nous allons résumées les résultats théoriques obtenus et leurs comparaisons avec les résultats expérimentaux et tenter de les interpréter dans des conditions opératoires choisies. Les écarts des erreurs relatives moyennes pour chaque espèce et pour le chlore total sont présents dans le tableau (IV. 10).

— **pH = 6.5, Ni = 0.98 mg/l et Cl/N = 1.81**

Le suivi des concentrations de chlore total, chlore libre et des chloramine avec le temps est présenté par la figure (IV.5). En fait, ces conditions favorisent les formations de la dichloramine et la trichloramine et les diminutions de chlore libre et la monochloramine [107, 135]. Les résultats aussi bien théoriques qu'expérimentaux le confirment. A la fin de la conduite, des quantités des chloramines sont très faibles et les concentrations de chlore total et de chlores libres sont très proches. L'erreur relative moyenne entre les résultats calculés et expérimentaux sont faibles pour le chlore total, de l'ordre de 2% (en moyenne) pour le chlore libre, la monochloramine et la dichloramine, et relativement importante pour la trichloramine de l'ordre de (18%). Cette dernière observation est due au fait que les valeurs expérimentales de Saunier et Selleck (1979) reste pratiquement constante le long de la conduite ce qui anormal.

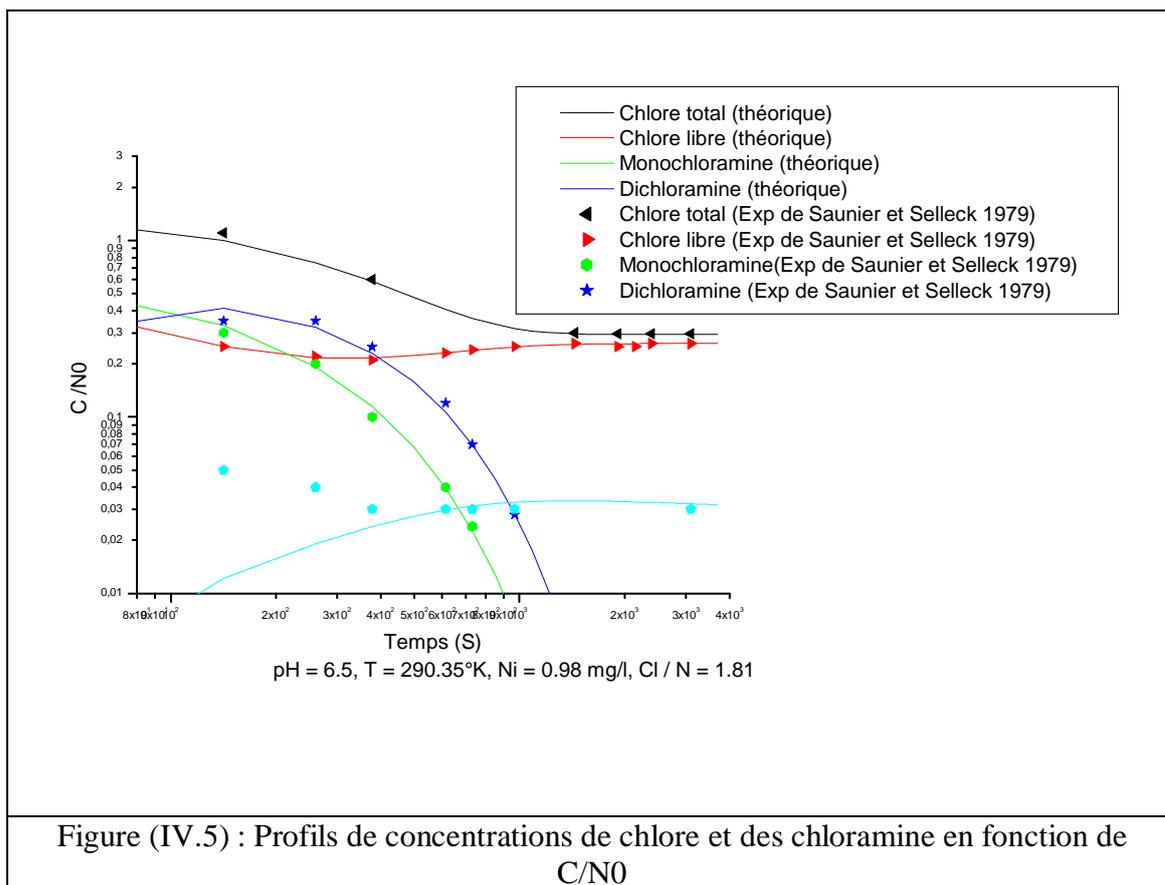


Figure (IV.5) : Profils de concentrations de chlore et des chloramine en fonction de C/N0

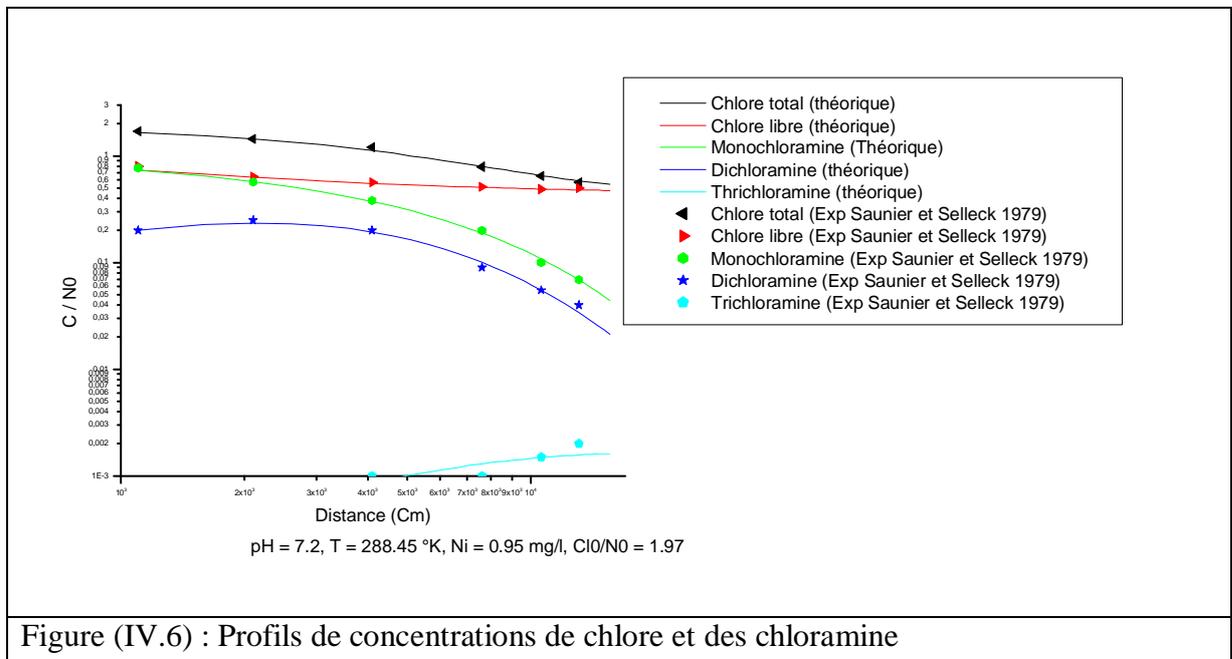
Ces calculs ont été établis en utilisant les constantes résumées dans le tableau (IV.8). Les valeurs des constantes cinétiques de k_{OH^-} , k_{OCl^-} et $k_{CO_3^{2-}}$ proposés Jafvert et valentine (1992) [30] résumées dans le tableau (III.3) sont en accords avec les constantes proposées par Hand et Margerum (1983)[28] mais ce n'est le cas pour les constantes de vitesse de Kumar et al (1987) [29].

Tableau (IV.8) : Expressions des constantes observables		
Constante observable	Expression	Référence
k_{O3}	$3.28 \times 10^9 [OH^-] + 9 \times 10^4 [OCl^-] + 6 \times 10^6 [CO_3^{2-}]$	[28]
k_{O4}	$1.6 \times 10^{-6} + 8[OH^-] + 980[OH^-]^2 + 65 [HCO_3^-][OH^-]$	[29]
k_{O5}	$k_{c5} [OH^-]$	[26]

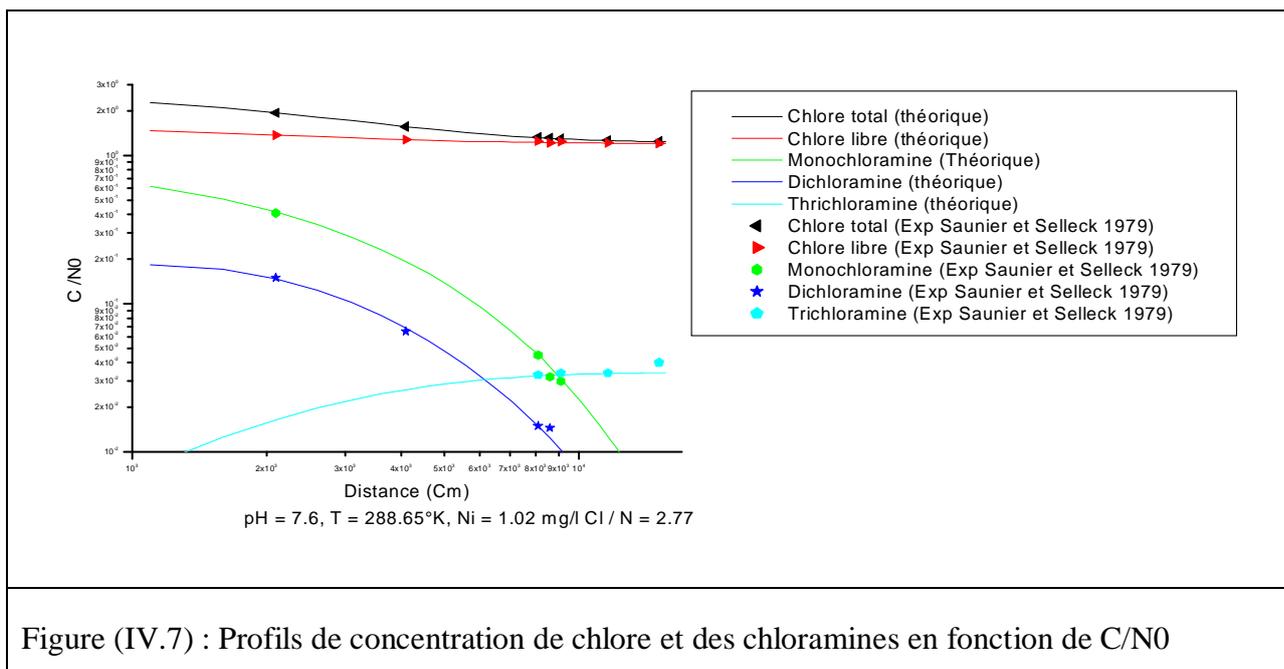
— pH = 7.2, Ni = 0.95 mg/l, Cl/N = 1.97

Ces conditions favorisent l'augmentation progressive de chlore libre et la diminution progressive des chloramine par rapport aux conditions précédentes. L'utilisation des

constantes de tableau (IV.8), dans les calculs ont augmenté l'écart entre les profils de concentrations théoriques et expérimentaux. Cependant, les expressions de tableau (IV. 6) ont donnés les résultats de la figure (IV.6). Malgré cela l'erreur relative de la trichloramine reste importante de l'ordre 16%, en revanche, celle des autres espèces demeure faible de l'ordre de 1.4%.

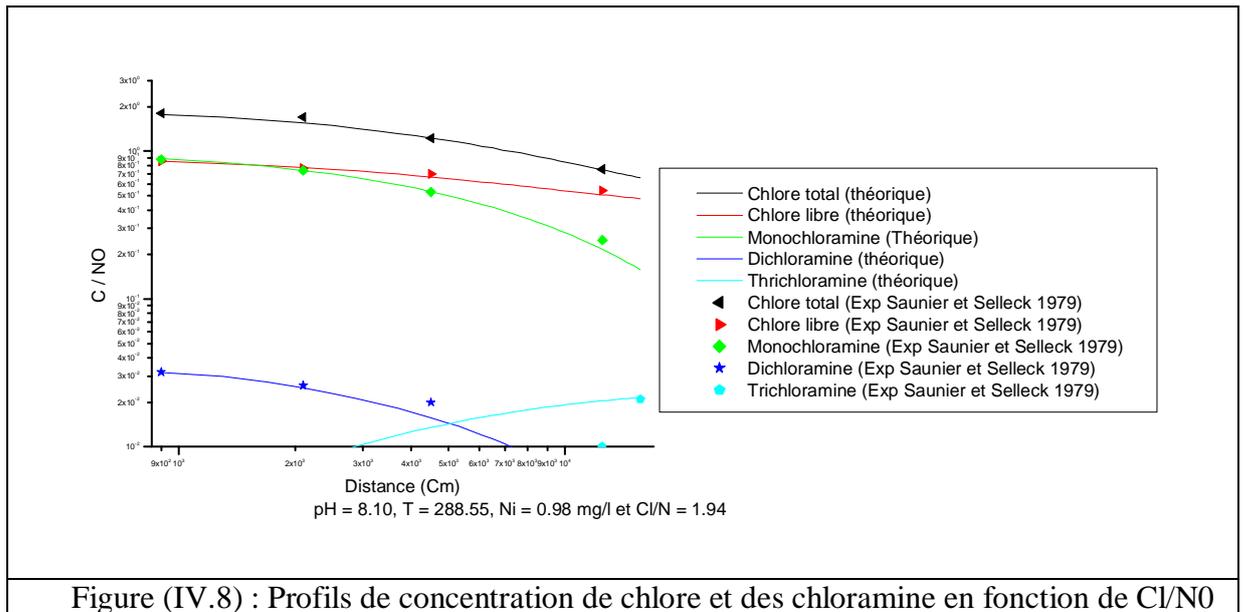


La concentration de chlore libre dans ces conditions atteint sa valeur maximale et donc la quantité de chlore total augmente comme le montre la figure (IV.7). Les constantes précédentes sont utilisées dans ces calculs. Les résultats montrent que les erreurs relatives entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont les plus faibles, pour le chlore libre et la monochloramine (0.4% en moyenne), 4% pour la dichloramine et 5% pour la trichloramine, et pour le chlore total est 0.32%.



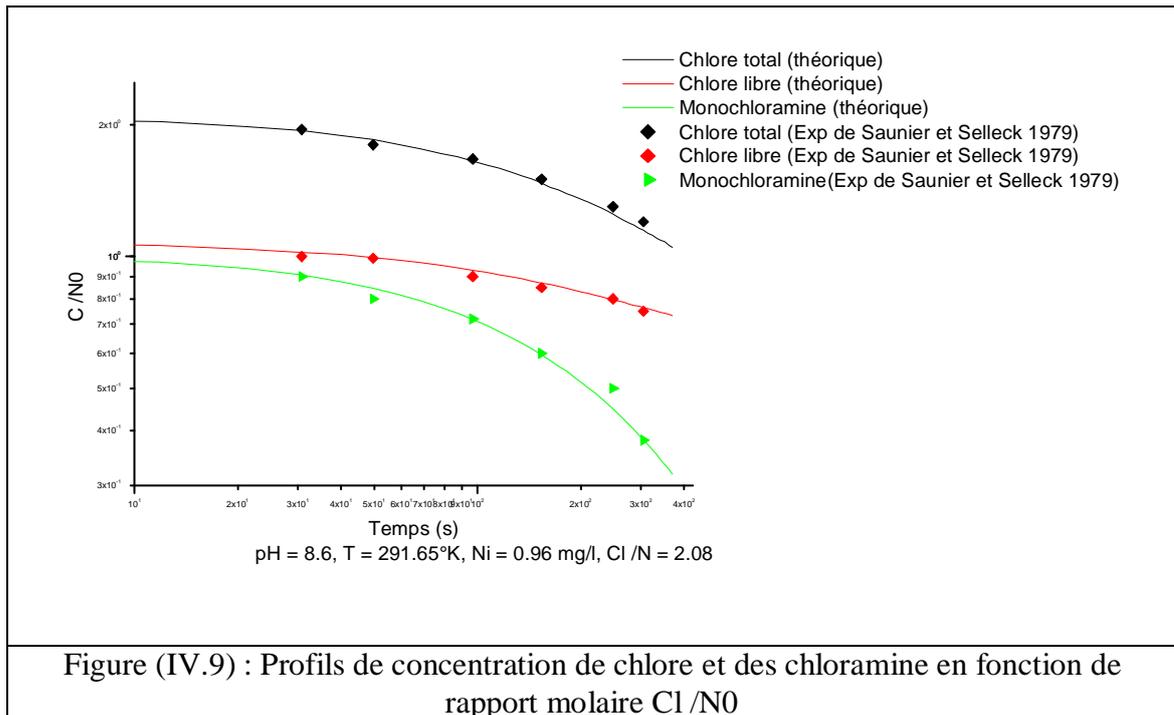
Ces conditions favorisent la formation de la monochloramine et la diminution de chlore libre, la dichloramine et la trichloramine. Ensuite, la monochloramine diminue pour que le chlore libre augmente à la fin de la conduite. En milieu basique, la formation de l'intermédiaire est quantitative à partir de la dichloramine d'où sa diminution. Les constantes contribuant à minimiser l'écart entre les concentrations calculées et celles théoriques sont résumées dans le tableau (IV. 9). La figure (IV.9) représente les résultats obtenus. L'écart entre les valeurs calculées est un peu plus important que les résultats précédents pour le chlore libre, la monochloramine et la dichloramine de l'ordre de 5% en moyenne et très important pour la trichloramine environ 46 %, ces écarts se répercutent directement sur le chlore total (2.38 %).

Constante observable	Expression	Référence
k_{O3}	$3.28 \times 10^9 [\text{OH}^-] + 9 \times 10^4 [\text{OCl}^-] + 6 \times 10^6 [\text{CO}_3^{2-}]$	[28]
k_{O4}	$k_{c4}(1 + 5.88 \times 10^{-5} [\text{OH}^-])$	[97]
k_{O5}	$2.77 \times 10^{+2} \text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$	[114]



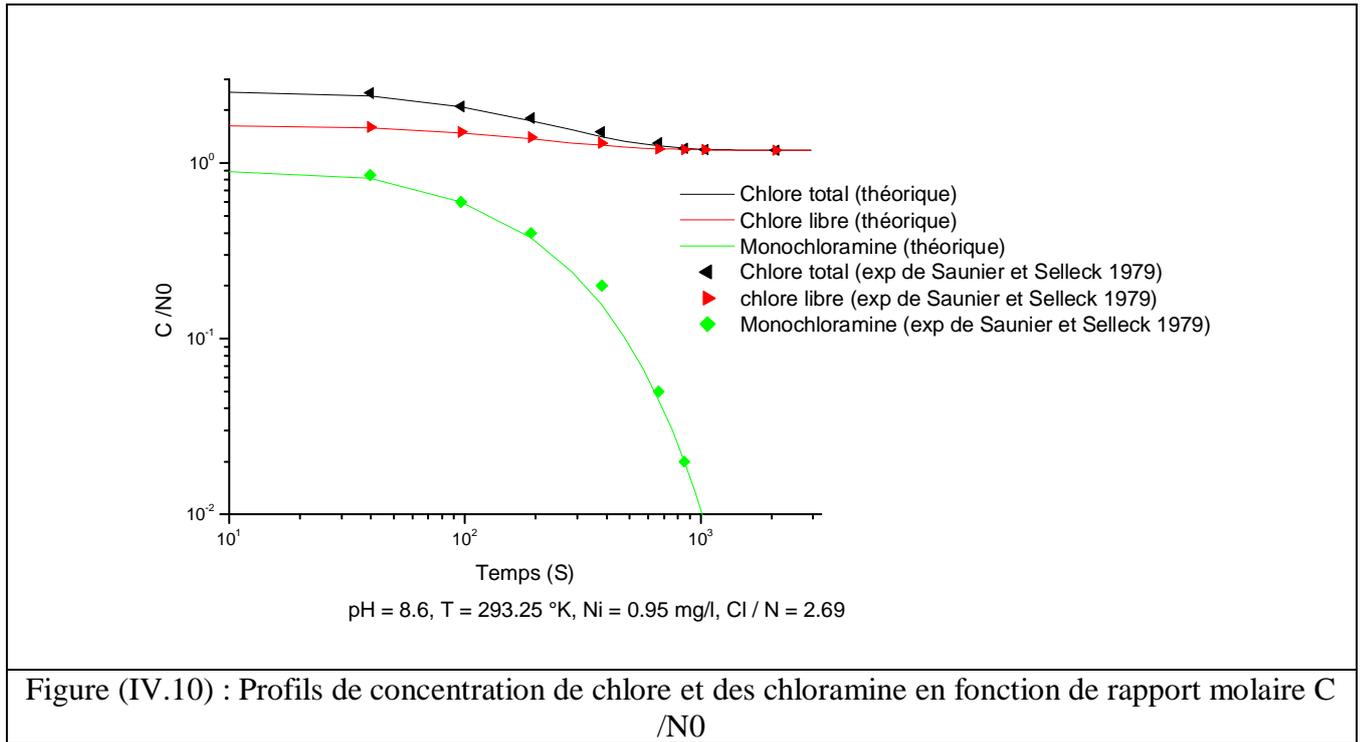
— **pH = 8.60, Ni = 0.96 mg/l et Cl/N = 2.08**

La concentration de la monochloramine atteint sa valeur maximale ; et l'augmentation de pH à 8.6 conduit à la disparition de la trichloramine et la présence d'une faible quantité en dichloramine cela provoque l'approche des profils de concentrations de chlore libre et de la monochloramine. Ensuite, à la diminution de la monochloramine favorise l'augmentation de la concentration de chlore libre. Les constantes de tableau (IV.9) sont utilisées pour donner les résultats de la figure (IV.10). Du fait que la concentration de la trichloramine est très faible cause les plus grandes erreurs.



— **pH = 8.6, Ni = 0.95 mg/l et Cl / N = 2.69**

Les valeurs du pH et de la concentration initiale d'ammoniaque restent les mêmes que précédemment, égales à 8.6 et 0.96 mg/l mais la dose de chlore a augmenté de 2 mg/l à 2.56 mg/l donnant les profils de concentration de la figure (IV.10). Ces conditions mènent à l'augmentation de la concentration du chlore libre impliquant à l'accroissement de la concentration du chlore total, toutefois le profil de concentration de la monochloramine ne change pas. Dans ce cas, le fait la production de la trichloramine est négligeable, les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales restent correctes pour toutes les espèces en présences.



Le tableau (IV.10) représente les valeurs des erreurs relatives entre les concentrations théoriques calculées et les concentrations expérimentales de Saunier et Selleck (1979).

Tableau (IV.10) : Pourcentage d'erreurs					
Erreur relative (%)	Chlore total	Chlore libre	Monochloramine	Dichloramine	Trichloramine
(figure IV. 5)	2.57	0.55	2.78	1.88	18.53
figure (IV.6)	0.56	2.29	0.61	2.08	16.25
figure (IV.7)	0.32	0.23	0.56	4.67	5.63
figure (IV.8)	2.38	2.60	3.02	10.53	46.63
figure (IV.9)	1.5	1.59	1.74	~	~
figure (IV.10)	1.44	1.82	2.95	~	~

IV.8. Conclusion

A l'issu des résultats et des discussions précédentes, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les expressions d'Arrhenius de la monochloramine proposées dans la littérature donnent des valeurs de même ordre de grandeur. De surcroit, la constante observable à mieux expliquer les variations de pH de l'acide hypochloreux et de l'ammoniaque.
- Les expressions des constantes observables de formations de la dichloramine sont de même ordre de grandeur lorsqu'on néglige le caractère acido-basique de la monochloramine.
- Vu aux désaccords observés sur les constantes de formation, d'hydrolyse de la trichloramine et la formation de l'intermédiaire réactionnel, le choix de ces dernières influe considérablement sur les profils théoriques de concentration et donc provoque des écarts importants les profils de concentration théoriques et expérimentaux.
- Les réactions de formation, d'hydrolyse et de destructions sont liées, une fois on applique la bonne constante les résultats théoriques sont en accords avec les résultats expérimentaux. Donc, il suffit de se trempier d'une seule constantes les autres concentrations seront erronées.
- L'écart trouvé entre les profils de concentrations prédites et expérimentaux de chlore total, de chlore libre, de la monochloramine et de la dichloramine est correct, l'approche suivie convient bien pour la prédiction de ces espèces, mais les écarts remarquables entre les profils de concentration de la trichloramine restent importants, notamment pour les pH basiques. Malgré le choix à chaque fois les constantes les plus favorables, puisées dans la bibliographie. Nous pensons que les valeurs expérimentales mesurées peuvent être mises en doute.
- A pH basique l'augmentation de rapport molaire chlore- ammoniaque avec la même quantité initiale d'ammoniaque ne favorise pas la formation d'une quantité supplémentaire de la monochloramine mais produit plus de chlore libre résiduel.

CONCLUSION GENERALE

Bien que la chloration ait quelques inconvénients, elle reste la méthode la plus connue, la plus utilisée, la plus sûre, et la plus rentable dans le monde entier quelque soit le degré de développement du pays considéré. Cependant, le risque de formation de sous-produits de désinfection impose une grande prudence concernant la quantité de désinfectant chloré ajouté. Ces sous-produits chlorés peuvent être facilement évités avant leur formation pendant le traitement en tenant compte des propriétés de l'eau à traiter et en optimisant les doses pendant la chloration et le transport. Le travail présenté est une contribution à la prévision de la consommation en chlore dans une conduite en PVC, en tenant compte des propriétés intrinsèques de l'eau, des caractéristiques de la conduite, des conditions de l'écoulement et des réactions qui ont lieu pendant la chloration au break point.

Les résultats essentiels retenus à l'issue de cette étude sont résumés dans ce qui suit:

Les propriétés physico-chimiques de l'eau à chlorer donnent des indications précieuses quant à la méthode de désinfection adoptée. Ainsi, une eau riche en matière organique ne peut être soumise directement à une désinfection par chloration.

Selon la source de l'eau, chaque étape de traitement doit être respectée car elle est considérée comme une désinfection « passive » et favorise la désinfection « active ». Autrement dit, la clarification de l'eau par l'abaissement de la matière organique et de la turbidité, par les procédés de coagulation-floculation et la filtration favorise l'efficacité de la post-chloration.

L'eau de Javel est plus utilisée que le chlore gazeux à cause de son faible coût et sa facilité à mettre en œuvre. Cependant il nécessite des précautions à prendre concernant son conditionnement afin d'éviter une dégradation rapide provoquée par la méthode de fabrication et le mode stockage. Il est nécessaire de vérifier régulièrement son titre avant son utilisation.

La distinction entre la chloration, la monochloramination et la combinaison des deux modes met en évidence les réactions chimiques favorables pour chaque mode et la confusion entre les processus entraînant la présence d'autres réactions. Par conséquent, le choix des réactions présentes à la chloration au Breakpoint est basé sur les conditions optimales de la chloration au Breakpoint.

La connaissance précise des intervalles des paramètres de chloration : pH, température, rapport molaire Cl/N, les concentrations initiales en chlore et en ammoniacque, l'espèce tampon et l'alcalinité sont importants pour le choix des constantes observables pour la simulation.

La chloration au Breakpoint est favorisée à pH neutre ou légèrement basique 7.2 – 7.6 et un rapport molaire chlore ammoniacque compris entre 2 – 3, à des températures ambiantes. L'excès en chlore c'est-à-dire un rapport molaire chlore ammoniacque supérieur à 3 provoque des effets corrosifs ou forme des SPC. En revanche, la chloramination est un procédé de désinfection favorable en milieu basique (pH compris entre 8.1 – 8.6) et nécessite un rapport molaire chlore –ammoniacque au alentour de 1.2. En outre, le procédé combinant la chloration avec la monochloramination est plus efficace que le procédé de chloration seul.

Les principaux résultats relatifs à notre simulation avec notre modèle de réactions au break point proposé et nos conditions de chloration sont résumés dans ce qui suit :

- En milieu acide avec un pH autour de 6.5 et un rapport molaire chlore – ammoniacque proche de 2, les quantités de chlore libre et de monochloramine sont faibles mais celles de la dichloramine et de la trichloramine sont élevées. Tandis qu'en milieu neutre et un rapport molaire proche de 2.5 une prédominance de chlore libre et diminution des chloramines sont favorisée respectivement. En revanche en milieu basique au voisinage de 8 et un rapport molaire chlore –ammoniacque supérieur à 2 la prédominance de la monochloramine et le chlore libre est favorisée et la dichloramine et la trichloramine disparaissent.
- D'une manière plus générale, la diminution du pH favorise l'accroissement de la dichloramine et la trichloramine et la diminution de la monochloramine, l'inverse est juste. L'augmentation du rapport molaire chlore –ammoniacque

favorise les réactions du chlore avec l'ammoniaque pour former les chloramine. Le domaine de diminution de chloramine et d'augmentation de chlore libre est le milieu neutre et un rapport molaire proche de la valeur moyenne 2.5.

- Les réactions du chlore aux parois de la conduite en PVC avec les microorganismes c'est-à-dire le biofilm sont représentées dans les équations par la constante globale k_{total} , il a été tenu en compte de leurs interactions dans nos calculs car leur négligence peut provoquer des différences du même ordre de grandeur que la concentration de la trichloramine.

La comparaison de nos résultats avec ceux expérimentaux de Saunier et Selleck dont les conditions sont proches de notre simulation a donné les résultats suivants :

- Les concentrations du chlore libre, de la monochloramine, de la dichloramine et du chlore totale sont très proches, l'erreur relative calculée se situe entre 0,32 % et 5 % .
- En revanche des écarts importants ont été observés pour les concentrations de trichloramine entre 5 % et 46 % selon le pH, les écarts les plus grands sont observés pour des pH basiques supérieurs à 8, condition peu fréquente dans la production de potabilité de l'eau. Ces écarts sont imputés aux valeurs expérimentales mesurées très faibles donc sujettes à des erreurs notables.

PERSPECTIVES

- L'étude bibliographique importante à nos yeux nous laisse entrevoir la possibilité de rédiger une review sur la chloration de l'eau au break point pour rassembler tous les travaux publiés à ce sujet.
- Suivre les concentrations des espèces considérées dans ce travail à travers une conduite locale à la sortie de la chloration finale d'une station de production d'eau potable à condition de réunir toutes les conditions expérimentales nécessaires (prise d'échantillon axiales et radiales et moyens d'analyse très précis)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEB-GRAPHIE

1. Saunier, B.M. and R.E. Selleck, *The Kinetics of Breakpoint Chlorination in Continuous Flow Systems* American Water Works Association, 1979. 71(3): p. 164-172.
2. Lu, C., P. Biswas, and R.M. Clark, *Modeling of Breakpoint Reaction in Drinking Water Distribution Pipes* Environmental International, 1993. 19: p. 543-560.
3. Hallam, N.B., et al., *The Decay of Chloramine Associated with the Pipe Wall in Water Distribution Systems* water Research, 2002. 36: p. 3479 - 3488.
4. Rossman, L.A., *The effect of advanced treatment on chlorine decay in metallic pipes*. Water Research., , 2006. 40(13): p. 2493 -2505.
5. Pedersen, K., *Biofilm development on stainless steel and pvc surfaces in drinking water*. Water Research., 1990. 24(2): p. 239 -243.
6. Thogersen, J. and E. Dahi, *Chlorine decay and bacteria inactivation kinetics in drinking water in the tropics* Wold Journal of Microbiology and Biotechnology 1996. 12: p. 549-556.
7. Lu, W., L. Kiéné, and Y. Lévi, *Chlorine demand of biofilms in water distribution systems*. Water Research, 1999. 33(3): p. 827-835.
8. Niquette, P., P. Servais, and R. Savoir, *Impacts of pipe materials on densities of fixed bacterial biomass in a drinking water distribution system* Water Research., 2000. 34(6): p. 1952-1956.
9. Batté, M., et al., *Biofilms in Drinking Water Distribution Systems* Environmental Sciend and Bio/ Technology, 2003. 2: p. 147 - 168.
10. Tsvetanova, Z., *Study of Biofilm Formation on Different Pipe Materials in a Model of Drinking Water Distribution System and its Impact on Microbiological Water Quality in Chemicals as International and Accidental Global Environmental Threats*., 2006, L. Simeonov. Springer, E. Chirila. p. 463-468.
11. Jonkergouw, P.M.R., et al., *A Variable Rate Coefficient Chlorine Decay Model* Environ. Sci. Technol, 2009. 43(2): p. 408-414.
12. Mutoti, G.G., J.D.Arevalo, and J.S. Taylor, *Comined chlorine dissipation : Pipe material, Water quality, and hydraulic effects* American Water Works Association, 2007. 99(10): p. 96-106.

13. Hua, F., et al., *Modelling of chlorine decay in municipal water supplies*. Water Research., 1999. 33(12): p. 2735-2746.
14. Demir, F., *Development and validation of a simulation model, to determine the reaction rate constant of chlorine, disinfection process at a wastewater treatment plant*. Desalination and Water Treatment, 2015.
15. Muslim, A., Q. Li, and M.O. Tadé, *Simulation of Free Chlorine Decay and Adaptive Chlorine Dosing by Discrete Time-Space Model for Drinking Water Distribution System* The Berkely Electronic Press 2007. 2(2): p. 1-19.
16. Cozzolino, L., D. Pianese, and F. Pirozzi, *Control of DBPs in water distribution systems through optimal chlorine dosage and disinfection station allocation*. Desalination 2005. 176(1-3): p. 113 - 125.
17. Munavalli, G.R. and M.S.M. Kumar, *Dynamic simulation of multicomponent reaction transport in water distribution systems*. Water Research., 2004. 38(8): p. 1971 - 1988.
18. Ozdemir, O.N. and A.M. Ger, *Realistic numerical simulation of chlorine decay in pipes*. Water Research, 1998. 32(11): p. 3307-3312.
19. Ozdemir, O.N., and, and A.M. Ger, *Unsteady 2-D Chlorine Transport in Water Supply Pipes* Water. Research, 1999. 33(17): p. 3637- 3645.
20. Dossier-Berne, F., et al., *Automatisation de la mesure de la demande en chlore a long terme d'eaux traitées*. Water Research, 1997. 31(3): p. 375-384.
21. L., Rossman., Clark. R, and Grayman. W., *Modeling Chlorine Residuals in Drinking-Water Distribution Systems*. Journal of Environmental Engineering, 1994. 120(4): p. 803 - 820.
22. Lu, C., P. Biswas, and R.M. Clark, *Simultaneous transport of substrates, disinfectants and microorganisms in water pipes*. Water Research, 1995. 29(3): p. 881-894.
23. Biswas, P., C. Lu, and R.M. Clark, *A model for chlorine concentration decay in pipes*. Water Research, 1993. 27(12): p. 1715-1724.
24. Jadas-Hécart, A., et al., *Modelisation de la demande en chlore d'une eau traitée*. Water Research, 1992. 26(8): p. 1073-1084.
25. Zhang, G.R., et al., *Modelling of chlorine residual in the water distribution network of Macao*. Environmental Technology,, 1992. 13: p. 937 - 946.

26. Stenstrom, M.K. and H.G. Tran, *A theoretical and experimental investigation of the dynamic of Breakpoint chlorination in dispersed flow reactors*, A.r.t.t.U.o.C.w.r.c. Davis, Editor 1984: California.
27. Morris, J.C. and R.A. Isaac, *Environmental Impact and Health Effects*. Water Chlorination : Environmental Impact and Health Effects, 1985. 5.
28. Hand, V.C. and D.W. Margerum, *Kinetics and mechanisms of the decomposition of dichloramine in aqueous solution* Inorg. Chem., 1983. 22(10): p. 1449-1456.
29. Kumar, K., R.W. Shinness, and D.W. Margerum, *Kinetics and mechanisms of the base decomposition of nitrogen trichloride in aqueous solution*. Inorg. Chem., 1987. 26(21): p. 3430 - 3434.
30. Jafvert, C.T. and R.L. Valentine, *Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water*. Environ. Sci. Technol, 1992. 26(3): p. 577-586.
31. Qiang, Z. and C.D. Adams, *Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry* Environ.Sci Technol., 2004. 38(5): p. 1435-1444.
32. Huang, X.C., *Reactions Between aqueous Chlorine and ammonia : a Predictive Model*, in *Civil and Environmental Engineering* 2008, Northeastern Soston, Massachusetts.
33. Rossman, L.A., *The EPANET Programmer's Toolkit for anlysis of water distribution systems*. , in *American Society of civil Engineers* 1999: Reston,VA.
34. Rossman, L.A., *EPANET 2, User manual ; EPA / 600/ R-00/ 057;* , in *U.S. Environmental Protection Agency* : 2000: Cincinnati, OH
35. Shang, F., J.G. Uber, and L.A. Rossman, *EPANET Multi-Species Extention, User's manual ; EPA / 600/ S-07/ 021*, in *National Homeland Security Reaserch Center* 2007: U.S. Environmental Protection Agency : Cincinnati, OH
36. Shang, F., J. G.Uber, and L.A. Rossman, *Modeling Reaction and Transport of Multiple Species in Water Distribution Systems* Environ.Sci Technol., 2008. 42(3): p. 808-814.
37. USEPA. *Epanat : Soft-ware that models the hydraulic and water quality behavior of water distribution pipes systems*. . 2009.
38. *Conventions et accords internationaux- lois et decrets arretes, decisions, avis, communication et annonces* in *Journal officiel de la république Algérienne N°34*, 11 Juin 2011.

39. Godart, H., *Eaux de distribution - Objet des traitements* in *Techniques de l'ingénieur* 2000: Paris - France.
40. Tallon, P., B.M.C. Lofranco, and K.T. leung, *Microbial indicators of faecal contamination in water : A current perspective* *Water, Air, and Soil Pollution* 2005. 166: p. 139 - 166.
41. Jensen P.K, et al., *Effect of chlorination of drinking-water on water quality and childhood diarrhoea in a village in Pakistan*. *J. Health Popul Nutr*, 2003. 21(1): p. 26 - 31.
42. *Concil Directive 98/ 83 / EC on the quality of water intended for human consumption*.
43. Maux, M. and T. Simonart, *Surveillance microbiologique de l'eau* in *Techniques de l'ingenieur* 2010: Paris - France
44. Gopal, K., et al., *Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water*. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 140: p. 1-6.
45. Wang, G.-S., Y.-C. Deng, and T.-F. Lin, *Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water*. *Science of the Total Environment.*, , 2007. 387(1-3): p. 86 - 95.
46. LEE, H.-K., Y.-Y. YEH, and W.-M. CHEN, *Cancer risk analysis and assessment of trihalomethanes in drinking water*. *Stoch. Environ. Res Risk Assess* 2006. 21: p. 1-13.
47. Villanueva, C.M., et al., *Disinfection Byproducts and Bladder Cancer A Pooled Analysis*. *Epidemiology*, 2004. 15(3).
48. Hattersley, J.G., ed. *Townsend Letter for Doctors & Patients* 2003. 60-63.
49. Kenneth, C.P., *Drinking water and Cancer*. *Cancer Causes and Control*, 1997. 8: p. 292-308.
50. Switzer, J.A., et al., *Evidence that Monochloramine Disinfectant Could Lead to Elevated Pb Levels in Drinking Water* *Environ. Sci. Technol.*,, 2006. 40(10): p. 3384-3387.
51. Renner, R., *Plumpling the depths of D.C.'s Drinking water crisis*. *Environ.Sci. Technol*, 2004. 38: p. 224A-227A.
52. Renner, R., *Chloramines again linked to lead in drinking water*. *Environ. Sci. Technol*, 2005. 39: p. 314A-315A.

53. Mectcalf & eddy, M., *Disinfection Processes in Wastwater Engineering, Treatment and Reuse* M.G. Hill, Editor. 2003.
54. Moles, J., *Eaux de distribution - Désinfection in Techniques de l'ingenieur* 2007: Paris - France
55. (ITC), *Chloration de l'eau potable Injection Technical Control* 2007.
56. LeChevallier, M.W. and K.-K. Au, *Water Treatment and Pathogen Control : Process Efficiency in Achieving Safe Drinking Water*, in *WHO Drinking Water Quality Series* 2004.
57. Bates, R.C., P.T.B. Shaffer, and S.M. Sutherland, *Development of Poliovirous Having Increased Resistance to Chlorine Inactivation* Applied and Environmental Microbiology, 1977. 34(6): p. 849 - 853.
58. Gerba, C.P., C. Wallis, and J.L. Melnick, *FEATURE Viruses in water : the problem, some solutions*. Environ. Sci. Technol, 1975. 9(13): p. 1122 - 1126.
59. Wojcicka, L., C. Baxter, and R. Hofmann, *Impact of Particulate Matter on Distribution System Disinfection Effi cacy*. Water Qual. Res. J. Can., 2008. 43(1): p. 55 - 62.
60. Symons, G.E. and K.W. Henderson, *Disinfection -Where are we ?* . American Water Works Association, 1977. 69(3): p. 148-154.
61. *Pratiques d'exploitation et d'entretien des petits réseaux de distribution in Octobre* 2005.
62. Ngwenya, N., E.J. Ncube, and J. Parsons, *Recent Advances in Drinking Water Disinfection: Successes and Challenges*. Reviews of environmental Contamination and toxicology 2013. 222: p. 111 - 170.
63. Frimmel, F.H. and J.B. Jahnel, *Formation of haloforms in drinking water*, in *The handbook of Environmental Chemistry*, S.-. Verlag, Editor. 2003: Berlin Heidelberg.
64. Haas, C.N., *Disinfection in Water Qaulity and Treatment . Ahandbook of Community water Supplies* F.W. Pontius, Editor. 1990, McGraw-Hill, Inc: New York , San Francisco. p. 877 - 931.
65. Montgomery, J.M., *Water Treatment : Principales and Design* ed. A.W.-I. Publication. 1985, New York
66. Haas, C.N. and S.B. Karra, *Kinetics of microbial inactivation by chlorine—I Review of results in demand-free systems*. Water Research, 1984. 18(11): p. 1443-1449.

67. Haas, C.N. and S.B. Karra, *Kinetics of microbial inactivation by chlorine—II Kinetics in the presence of chlorine demand*. Water Research, 1984. 18(11): p. 1451-1454.
68. White, G.C., *Disinfection : The last line of defense for potable water* American Water Works Association, 1975. 67(8): p. 410 - 413.
69. INP Toulouse . *La dose de chlore et le temps de contact . L'influence de la géométrie des bassins de contact. Estimation des différents paramètres de dimensionnement .Analyse financière*. Dimensionnement du bassin de chloration 2003/2004.
70. Pickard, B., S. Clarke, and W. Bettin, *Chlorine Disinfection in the use of individual purification devices* T. 31-002-0306, Editor 2006.
71. Tampo, L., et al., *Impact de la demande en chlore et de la chloration sur la désinfection des eaux de puits des quartiers de Lomé : cas des quartiers de Démakpoé et d'Agbalépédogan (Togo)*. Journal of Applied Biosciences, 2014. 75: p. 6272 - 6281.
72. Baig, S. and P. Mouchet, *Oxydation et réduction appliquées au traitement d'eau - Oxygène , Chlore et dérivés* in *Techniques de l'ingénieur* 2008: Paris - France
73. Joffin, J.-N. and B. Chevalier, *Hypochlorites et eaux de javel. Unités de concentration, préparation des solutions désinfectantes*, in *Union des Professeurs de Physiologie Biochimie Microbiologie* 2015. p. 1-18.
74. Durliat, G., J.-L. Vignes, and J.-N. Joffin, *L'eau de Javel : Sa chimie et son action biochimique*, in *Bulletin de l'union des physiciens* 1997. p. 451 - 471.
75. Favero, M.S., *Disinfection and Sterilization in Healthcare Facilities*, A.C. Society, Editor. 2007. p. 31-50.
76. Abdul-Baki, A.A. and G.M. Moore, *Seed Disinfection with Hypochlorites : A Selected Literature Review of Hypochlorite Chemistry and Definition of Terms* Association of Official Seed Analysts Society, 1979. 4(1): p. 43-56.
77. Chambers, C.W., *Chlorination for control of bacteria and viruses in treatment plant effluents* Water Environment Federation, 1971. 43(2): p. 228-241.
78. Millet, J.-C., *Hypochlorite de sodium NaOCl*, in *Techniques de l'ingénieur* 2007: Paris - France.
79. White, G.C., *Handbook of chlorination and alternative disinfectants*. 5 th edition ed. 2010, Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
Published simultaneously in Canada: A JOHN WILEY & SONS, INC., Publication.

80. Millet, J.-C., *Chlore (Cl₂)*, in *Techniques de l'ingénieur* 2007: Paris - France
81. *Chlorine bleach solutions, Commercial soda and lime bleach liquors*, in *Solvay Technical and Engineering Service* A.C. Corporation, Editor 1949. p. 1-67.
82. Sigg, L., P. Behra, and W. Stumm, *Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, ed. 3ed. 2000, Dunod , Masson Paris.
83. Bolyard, M., P.S. Fair, and D.P. Hautman, *Occurrence of chlorate in hypochlorite solutions used for drinking water disinfection* Environ. Sci. Technol, 1992. 26(8): p. 1663-1665.
84. Jensen, J.N. and J.D. Johnson, *Interferences by monochloramine and organic chloramines in free available chlorine methods. 1. Amperometric titration* Environ.Sci Technol., 1990. 24(7): p. 981-985.
85. Piccardi, G., E. Barbolani, and F. Pantani, *Comparison between colorimetric and electrometric methods for chlorine and its derivative compounds*. Wat. Air, and Soil Pollution, 1980. 13: p. 197-205.
86. LeChevallier, M.W., T.M. Babcock, and R.G. Lee, *Examination and Characterization of Distribution System Biofilms*. Applied and Environmental Microbiology, 1987. 53(12): p. 2714 - 2724.
87. Simões, L.C. and M. Simões, *Biofilms in drinking water: problems and solutions*. RSC Adv, 2013. 3(8): p. 2520-2533.
88. Trambouze, P. and J.-P. Euzen, *Les réacteurs chimiques : De la conception à la mise en oeuvre*. Publications de l'institut français du pétrole, ed. Technip. 2002.
89. Ryhming, I.L., *Dynamique des fluides* ed. P.p.e.u. ROMANDES. 2004.
90. Jouenne, T., *Biofilms bactériens* in *Techniques de l'ingénieur* 2008: Paris - France
91. Gauthier, F., *Biofilms et qualité biologique de l'eau potable au cours de sa distribution*, in *Qualité et gestion de l'eau 2001 / 2002*, Picardie
92. Khatib, R.E., *Contrôle hydrodynamique de la formation des biofilms en milieu eaux usées* in *Ecole nationale supérieure de géologie* 2011, Nancy
93. Percival, S.L., et al., *Biofilm development on stainless steel in mains water*. Water Research.,, 1998. 32(1): p. 243 - 253.
94. Hallam, N.B., et al., *The potential for Biofilm Growth in Water Distribution Systems* water Research, 2001. 35(17): p. 4063 - 4071.

95. J.G., March. and Gual. M, *Breakpoint Chlorination Curves of Grey Water* Water Environment Federation, 2007. 79(8): p. 828-832.
96. Rossum, J.R., *A proposed Mechanism for Breakpoint Chlorination* American Water Works Association, 1943. 35(11): p. 1446-1449.
97. Snoeyink, V.L. and D. Jenkins, *Water Chemistry* ed. I. John Willey & Sons. 1980, United States America.
98. Pressley, T.A., D.F. Bishop, and S.G. Roan, *Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination*. Environ. Sci. Technol, 1972. 6(7): p. 622–628.
99. Russell, C.L., *Breakpoint chlorination for virus inactivation* American Water Works Association, 1974. 66(12): p. 699-703.
100. Sarbatly, R.H. and D. Krishnaiah, *Free chlorine residual content within the drinking water distribution system* International journal of Physical Sciences 2007. 2(8): p. 196 - 201.
101. Deborde, M. and U.V. Gunten, *Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment -Kinetics and mechanisms : A critical review* Water Research., , 2008. 42(1-2): p. 13-51.
102. FEPS. *fondation de l'eau potable sure* www.safewater.org.
103. Janzen, A. and A. Beier, *Groundwater chlorination: Where do you fit on the curve? Understanding the breakpoint chlorination curve and how it impacts Achieving A 4-Log Virus Reduction Requirement*, Systems and U.H.Q. Groundwater, Editors. 2009. p. 1-21.
104. Connick, R.E. and Y.-t. Chia, *Thydrolysis of chlorine and its variation with temperature* American Water Works Association, 1959. 81(6): p. 1280- 1284.
105. Wang, T.X. and D.W. Margerum, *Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms*. Inorg. Chem., 1994. 33(6): p. 1050–1055.
106. Morris, J.C., *The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°*. Phys.Chem 1966. 70(12): p. 3798 - 3805.
107. Baker, R.J., *Types and Significance of chlorine Residuals* American Water Works Association, 1959. 51(9): p. 1185 - 1190.
108. Glaze, W.H., *Chemical Oxidation in Water quality and treatment. A Handbook of Community Water Supplies* F.W. Pontius, Editor. 1990, McGraw-Hill, Inc. American Water Works Association

New york, San francisco p. 747 - 779.

109. Rajasekharan, V.V., et al., *Electrochemistry of free chlorine and monochloramine and its relevance to presence of Pb in drinking water*. Environ. Sci. Technol, 2007. 41(12): p. 4252 – 4257.
110. Bitton, G., *Formula Handbook for environmental engineers and scientists* University of Florida ed. D.o.e.e. sciences. 1997, Gainesville , Florida John Wiley & Sons, Inc.
111. Anbar, M. and G. Yagil, *The Hydrolysis of Chloramine in Alkaline Solution* J. Am. Chem. Soc., , 1962. 84(10): p. 1790-1796.
112. Vikesland, P.J., K. Ozekin, and R.L. Valentine, *Monochloramine decay in model and distribution system waters* Water . Research, 2001. 35(7): p. 1766-1776.
113. Valentine, R.L. and C.T. Jafvert, *General acid catalysis of monochloramine disproportionation* Environ. Sci. Technol.,, 1988. 22(6): p. 691-696.
114. Jafvert, C.T. and R.L. Valentine, *Dichloramine decomposition in the presence of excess ammonia*. Water Research, 1987. 21(8): p. 967-973.
115. Cimetière, N., *Etude de la décomposition de la monochloramine en milieu aqueux et réactivité avec des composés phénoliques* in *Ecole superieur d'ingenieurs de Poitiers* 2009, Poitiers
116. Gendel, Y. and O. Lahav, *Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation*. Electrochimica Acta, 2012. 63: p. 209-219.
117. Holzwarth, G., R.G. Balmer, and L. Soni, *The fate of chlorine and chloramines in cooling towers Henry's law constants for flashoff*. Water Research, 1984. 18(11): p. 1421-1427.
118. Bruchet, A., J.P. Duguet, and I.H.M. Suffet, *Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odors*. Environmental. Science & Bio/technology, 2004. 3: p. 33 – 41.
119. *AWWA et American society of Civil Engineer (ASCE)*, 1990.
120. Norman, T.S., L.L. Harms, and R.W. Looyenga, *The use of chloramines to prevent trihalomethane formation* American Water Works Association, 1980. 72(3): p. 176 -180.
121. Norton, C.D. and M.W. LeChevallier, *Chloramination : Its effect on distribution system water quality* American Water Works Association, 1997. 89(7): p. 66-77.

122. Wei, Y., et al., *Using chloramine as a coagulant aid in enhancing coagulation of yellow river water in China* Journal of Zhejiang University Science A, 2007. 8(9): p. 1475 -1481.
123. Kemp, P.H., *Chemistry of natural waters—I: Fundamental relationships*. Water Research, 1971. 5(6): p. 297-311.
124. Garemi, L., *Perception des goûts et des odeurs dans un système de distribution d'eau potable* in *Génie civil Faculté des sciences et génie* 2006, Laval Québec
125. Jolly, W.L., *The thermodynamique properties of chloramine, Dichloramine and nitrogene Trichloride* Phys.Chem, 1956. 60(4): p. 507-508.
126. Berliner, J.F.T., *The Chemistry Of Chloramines* American Water Works Association, 1931. 23(9): p. 1320-1333.
127. R.Helz, G. and L.K. -Channing, *Dechlorination of Wastewater and cooling water* Environ. Sci. Technol., 1984. 18(2): p. 48A-55A.
128. Champlin, T.L., et al., *Removal of chloramines by granular activated carbon* F.w. Resources, Editor 2002. p. 18 -21.
129. Desjardins, R., *Le traitement des eaux* 2 ed. 1997: Editions de l'école polytechnique de Montréal
130. Chapin, R.M., *Dichloro-amine* J. Am. Chem. Soc., , 1929. 51(7): p. 2112-2117.
131. Duvivier, L., *La monochloramine, un désinfectant alternatif pour le conditionnement des circuits de réfrigération industriels, partie 1: Aspects théoriques*. La tribune de l'eau 2001. 53: p. 3-11.
132. Valentine, R.L., K.I. Brandt, and C.T. Jafvert, *A spectrophotometric study of the formation of an unidentified monochloramine decomposition product*. Water Research, 1986. 20(8): p. 1067-1074.
133. Williams, D.B., *Elimination of nitrogen Trichloride in dechlorination practice*. American Water Works Association, 1966. 58(2): p. 248-254.
134. Kim, J.H. and M. Stenstrom, *Modeling and Parameter Studies for Optimal Chlorination* Biol. Eng. Div., 1997: p. 1579 - 1585.
135. Morris, J.C., *Chlorination and disinfection -State of art* American journal of public health, 1971. 63: p. 769-774.

136. Stenstrom, M.K. and J.F. Andrews, *Dynamic modeling of the chlorine contact basin in a wastewater treatment plant* J. Conference, Editor 1977: San Fransisco, California
137. Kumar, L., *Study of double breakpoints during chlorination of river Yamuna water, Delhi, India*. International Journal of Water Resources and Environmental Engineering, 2013. 5(7): p. 370 - 379.
138. Diyamangolu, V. and R.E. Selleck, *Reactions and products of chloramination* Environ. Sci. Technol, 1992. 26(4): p. 808 - 814.
139. Doederer, K., et al., *Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water*. Water Research, 2014. 48: p. 218-228.
140. Diyamandoglu, V. and R. Selleck, *Reactions and products of chloramination* Environ. Sci. Technol, 1992. 26(4): p. 808-814.
141. Leung, S.W. and R.L. Valentine, *An unidentified chloramine decomposition product-II. A proposed formation mechanism*. Water Research, 1994. 28(6): p. 1485-1495.
142. Leung, S.W. and R.L. Valentine, *An unidentified chloramine decomposition product—I. Chemistry and characteristics* Water Research, 1994. 28(6): p. 1475 - 1483.
143. Diyamandoglu, V., *Nitrite and Chloride formation in chloramination* Water Science and Thechnology 1994. 30(9): p. 101 - 110.
144. John Eilbeck, W., *Redox control in breakpoint chlorination of ammonia and metal ammine complexes*. Water Research, 1984. 18(1): p. 21-24.
145. Matson, J.V., J.F. Andrews, and M.T. Garrett, *Reduction in chlorine requirements by control of nitrification in an oxygen activated sludge process*. Water Research, 1982. 16(7): p. 1083-1091.
146. Griffin, A.E., P. B., and N.S. Chamberlin, *Relation of ammonia-nitrogene Breakpoint chlorination* American journal of public health 1941. 31(803-808).
147. Driss, K. and M. Bouhelassa, *Modeling Drinking Water Chlorination at the Breakpoint : I. Derivation of Breakpoint reactions*. Desalination and Water Treatment 2014. 52: p. 5757 - 5768.
148. Jeffrey Yang, Y., et al., *Modeling and testing of reactive contaminant transport in drinking water pipes: Chlorine response and implications for online contaminant detection*. Water Research, 2008. 42(6–7): p. 1397-1412.

149. Krantz, W.B. and D.T. Wasan, *A Correlation for Velocity and Eddy Diffusivity for the Flow of Power-Law Fluids Close to a Pipe Wall*. *Industrial & Engineering Chemistry fundamentals*, 1971. 10(3): p. 424–427.
150. Notter, R.H. and C.A. Sleicher, *The eddy diffusivity in the turbulent boundary layer near a wall*. *Chemical Engineering Science*, 1971. 26(1): p. 161-171.
151. Lin, C.S., R.W. Moulton, and G.L. Putnam, *Mass Transfer between Solid Wall and Fluid Streams. Mechanism and Eddy Distribution Relationships in Turbulent Flow*. 1953. 45(3): p. 636–640.
152. Warton, B., et al., *A new method for calculation of the chlorine demand of natural and treated waters* *Water Research.*, 2006. 40(15): p. 2877-2884.
153. Driss, K., M. Bouhelassa, and S. Boudabous, *Modeling Drinking Water Chlorination at the Breakpoint: II. Calculation of the Chlorine and Chloramine Concentrations along municipal pipe*. *Desalination and Water Treatment*, 2014. 52: p. 5769 - 5780.
154. Hund-Der Yeh., Shi-Bin Wen., Ya-Chi Chang., Chung Sying Lu, *A new approximate solution for chlorine concentration decay in pipes* *Water Research.*, 2008. 42(10-11): p. 2787-2795.

Annexe A : Glossaire

Biofilm : C'est l'adsorption des microorganismes sur des surfaces solides

Chloramination : Procédé de désinfection à l'aide de chloramines par l'ajout d'ammoniaque à l'eau chlorée.

Monochloramination : Procédé de désinfection consiste à ajouter quantité de la monochloramine pour une fin de désinfection.

Chlore libre actif : Est la teneur en HOCl, partie la plus réactive du chlore libre total.

Chlore libre potentiel ou disponible : Est la teneur en ion ClO^- , beaucoup moins actif que l'acide hypochloreux mais susceptible de le devenir sous l'effet d'une acidification du milieu.

Désinfection primaire : L'étape de la désinfection qui survient généralement à l'usine de traitement et qui vise à détruire ou à rendre inactifs les agents pathogènes présents dans l'eau brute.

Désinfection secondaire : Précaution prise pour conserver un désinfectant résiduel dans le réseau de distribution après la désinfection primaire effectuée à l'usine de traitement.

Multi-barrières : C'est une série d'étapes par lesquelles l'eau devient potable.

Potentiel de formation des trihalométhanes (PFTHM) : Est la quantité maximale de trihalométhanes (THM) que peut produire une eau dans les conditions les plus favorables, où se trouve la quantité de chlore en excès souvent en fonction du carbone organique total (COT), contact pendant trois jours.

Précurseurs : Constituent les substances organiques à l'origine de leur formation à savoir les substances humiques et algues.

Trihalométhanes sont des substances organiques, qui sont composés d'un seul atome de carbone et d'un seul atome d'hydrogène et trois atomes d'halogène. Les trihalométhanes sont formés lors de la désinfection des eaux potables soit par chloration ou soit par ozonation [SOHN et al 2006].

Valeur guide : estimation de la concentration d'une substance dans l'eau de boisson qui ne présente aucun risque sanitaire du consommateur pendant toute sa vie.

Annexe B : Normes Algériennes

Tableau (B.1) : Normes Algériennes des paramètres physicochimiques de l'eau de consommation

Groupes de paramètres	Paramètres	Unité	Valeur maximale	
			Eaux superficielles	Eaux souterraines
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l, échelle Pt	200	20
	Odeur (taux dilution à 25°C)	–	20	3
Paramètre physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Chlorures	mg/l Cl	600	500
	Concentration en ions hydrogène (pH)	Unité pH	$6.5 \leq \text{pH} \leq 9.0$	$6.5 \leq \text{pH} \leq 9.0$
	Conductivité	$\mu\text{S}/\text{cm}$ à 20°C	2800	2800
	Demande biochimique en oxygène (DBO5)	mg/l O ₂	7	< 3
	Demande chimique en oxygène (DCO)	mg/l O ₂	30	–
	Matières en suspension	mg/l	25	25
	Sulfates	mg/l SO ₄	400	400
	Taux de saturation en oxygène dissous	% O ₂	30	> 70
	Température	°C	25	25
	Ammonium	mg/l	4	0.5
	Baryum	mg/l	1	0.7

Paramètres chimiques	Bore	mg/l	1	1
	Fer dissous	mg/l	1	0.3
	Fluor	mg/l	2	1.5
	Manganèse	mg/l	1	0.05
	Nitrates	mg/l NO ₃	50	50
	Phosphore	mg/l	10	5
	Arsenic	µg/l	100	10
	Cadmium	µg/l	5	5
	Chrome	µg/l	100	50
	Cuivre	mg/l	2	0.05
	Cyanure	µg/l	100	50
	Mercure	µg/l	10	6
	Plomb	µg/l	50	10
	Sélénium	µg/l	50	10
	Zinc	mg/l	5	5
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques	µg/l	1	0.2
	Hydrocarbures dissous	mg/l	1	0.01
Phénol	µg/l	2	0.5	
Agents de surface	mg/l	0.5	0.2	

	Azote Kjeldhal	mg/l	3	1
	Pesticides	µg/l	1	0.5
Paramètres microbiologiques	Escherichia coli	n/ 100 ml	20.000	20
	Entérocoques	n/ 100 ml	10.000	20
	Salmonelles	–	Absence dans 1000 ml	Absence dans 5000 ml
Source : [38]				

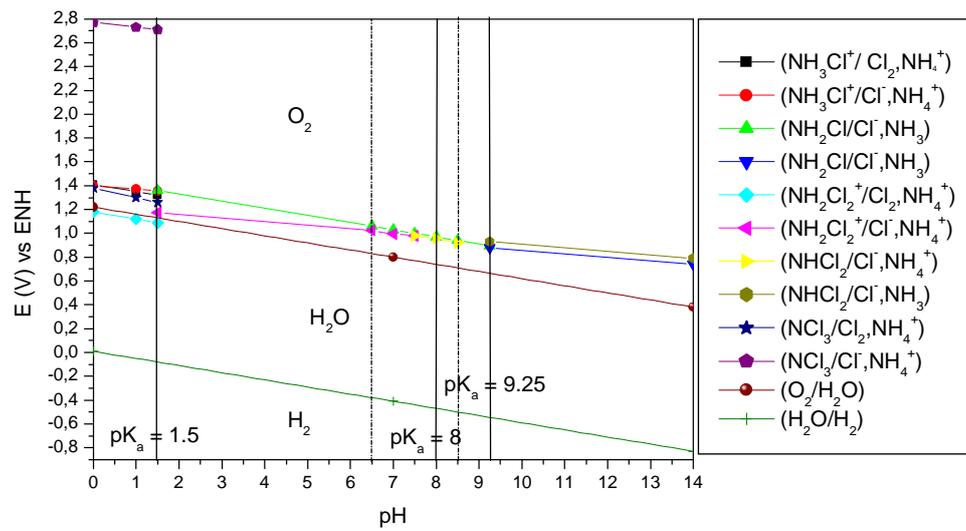
Annexe C : Liste des CT selon le type d'oxydant et le micro-organisme cible

Tableau (C.1) : Valeurs de CT (en mg.min/l) pour une activation à 90% (1log) des Kystes de Giardia Lamblia par le chlore libre à 25 °C							
Résiduel (mg/l)	pH de l'eau						
	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
≤ 0.4	8	10	12	14	17	20	23
0.6	8	10	12	14	17	20	24
0.8	9	10	12	15	18	21	25
1.0	9	10	12	15	18	22	26
1.2	9	11	13	15	18	22	27
1.4	9	11	13	16	19	23	27
1.6	9	11	13	16	19	23	28
1.8	10	11	14	16	20	24	29
2.0	10	12	14	17	20	25	29
2.2	10	12	14	17	21	25	30
2.4	10	12	14	17	21	26	31
2.6	10	12	15	18	22	26	31
2.8	10	12	15	18	22	27	32
3.0	11	13	15	18	22	27	32
Source : USEPA 1999.							

Tableau (C.2) : Valeurs de CT (en mg.min/l) pour une inactivation à 90 % (1log) des virus par le chlore pour des pH variant de 6.0 à 10.0		
Température (°C)	6-9	10
0.5	3.00	22.5
5	2.00	15.0
10	1.50	11.25
15	1.00	7.5
20	0.75	5.5
25	0.50	3.75
Source : USEPA 1999		

Tableau (C.3) : Valeurs de CT (en mg.min/l) pour inactivation à 90% (1log) des Kystes de Giardia Lamblia par la monochloramine pour des pH variant de 6.0 à 9.0						
Désinfectant	Température de l'eau (°C)					
	< 1	5	10	15	20	25
Monochloramine	1270	735	615	500	370	250
Source : USEPA 1999						

Annexe D : Diagramme E-pH des chloramine dans l'eau



Tables des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : DESINFECTION PAR CHLORATION	5
I.1. Objectifs	5
I.2. Introduction	5
I.3. Qualité d'eau de boisson	6
I. 3.1. Critères de potabilité	6
I.3.2. Maladies d'origine hydrique	9
I.3.3. Surveillance microbiologique.....	11
I.3.3.1. Exigences de qualité des eaux destinées à la consommation humaine	11
I.4. Chloration	12
I.4.1. Dilemme du chlore	12
I.4.2. Définition	13
I.4.3. Types de désinfection	14
I.4.4. Effets désinfectant et rémanent	14
I.4.5. Clarification préliminaire	14
I.4.6. Influence de la turbidité	15
I.4.7. Désinfection physico-chimique	19
I.4.7.1. Modèles cinétiques	19
I.4.7.2. Concept de CT	19
I.4.7.3. Calcul de CT _{disponible}	20
I.4.7.4. Calcul du CT _{requis}	20
I.4.7.5. Emplois du CT	21
I.4.7.6. Inactivation des germes totaux et des coliformes totaux.....	23
I.4.7.7. Méthodes de calcul à l'aide d'équations.....	23
I.4.8. Résumé.....	24
I.5. Javellisation	25
I.5.1. Hypochlorite de sodium	25
I.5.2. Composition	25
I.5.3. Modes d'expression de la quantité de chlore	25
a. Degré chlorométrique (°chl)	26
b. Pourcentage pondéral de chlore actif (C.A)	26
I.5.4. Aspects désinfectant et antiseptique	26
I.5.4.1. Mécanisme	27

I.5.4.2. Pouvoirs désinfectants de l'acide hypochloreux et d'ions hypochlorite	27
I.5.5. Procédés de fabrication	28
a. Procédé chimique	28
b. Procédé électrochimique	29
I.5.6. Stabilité des solutions d'eau de Javel.....	29
I.5.6.1. Effet de la concentration	30
I.5.6.2. Effet des catalyseurs	30
I.5.6.3 Teneur en chlorure de sodium	31
I.5.6.4. Effet de l'excès d'alcalinité	31
I.5.6.5. Effet de la température	34
I.5.6.6. Effet de la lumière	35
I.5.6.7 Produits de dégradation	35
A. Libération de l'oxygène	35
B. Formation des ions chlorate.....	36
I.5.7. Dosage.....	37
I.5.8. Protocole de chloration (ou Javellisation).....	38
I.6. Conclusion.....	39

CHAPITRE II : SEJOUR DE CHLORE DANS UNE CONDUITE ... 42

II.1. Objectif	42
II.2. Introduction	42
II.3. Rappel hydrodynamique	43
II.3.1. Types des réacteurs chimiques	43
II.3.2. Similitude de l'écoulement turbulent avec l'écoulement piston	45
II.3.3. Impact du réacteur sur le concept CT	46
II.3.4. Bilan de masse d'un réacteur tubulaire idéal	47
II.3.4.1. Equation générale.....	47
II.3.4.2. Application sur un réacteur tubulaire	47
II.3.5. Types d'écoulement.....	48
II. 3. 5. 1. Profils de vitesse	49
II. 3.6. Viscosité.....	50
II. 3. 7. Nombre de Peclet axial	50
II. 3.8. Conditions aux limites	52
II.3.8.1. Cas d'une paroi solide	52
II. 3.8. 2. Types des conditions aux limites	53
II.4. Rappel sur les biofilms	53
II.4.1. Définition	53
II.4.2. Métamorphose.....	54

II.4.3. Rigidité.....	55
II. 4.4. Inconvénients des biofilms.....	55
II.4.5. Inhibition.....	56
II.5. Demande en chlore	57
II.5.1. Consommation du chlore sur les parois.....	57
a. Avec le matériau du conduit	58
b. Avec les bactéries.....	58
II.5.2. Facteurs influençant sur la formation des biofilms	59
II.5.2.1. Vitesse d'écoulement	59
II.5.2.2. Influence du rapport surface /volume	59
II.5.2.3. Influence des ions phosphate.....	60
II.5.2.4. Influence de rugosité.....	60
II.6. Influence des paramètres hydrodynamiques sur les biofilms	60
II.7. Conclusion.....	61
CHAPITRE III : SYSTEME DE REACTIONS PRESENT A LA CHLORATION AU BREAKPOINT	62
III.1. Objectif.....	62
III.2. Introduction	62
III.3. Breakpoint.....	63
III.3.1. Définition.....	63
III.3.2. Réaction chimique au Breakpoint	63
II.3.2.1. Produits finaux.....	64
II.3.2.2. Choix de la réaction	65
III.3.3. Courbe de la demande en chlore	65
III.3.4. Principales réactions chimiques avec le chlore.....	66
III.3.5. Etablissement de la courbe de Breakpoint.....	67
III.3.6. Méthodes de calcul.....	68
II. 4. Chimie de chlore	69
III.4.1. Formes d'utilisation.....	69
III.4.2. Hydrolyse.....	69
III.4.3. Equilibres dissolution-hydrolyse.....	70
III. 5. Chimie de l'ammoniaque	75
III. 5. 1. Equilibres dissolution-hydrolyse.....	75

III. 6. Effets des substances minérales	76
III.6.1. Effet des ions carbonates	77
III.6.2. Effet des ions phosphates	78
III.7. Chimie des chloramines	81
III.7.1.1. Préparation	82
III.7.1.2. Mise en contact	83
III.7.2. Réactions du chlore avec la matière organique	84
III.7.3. Monochloramine	85
III.7.3.1. Thermodynamique et cinétique des réactions de formation et d'hydrolyse	85
III.7.3.2. Réactions de la monochloramine en milieux acide et basique	90
III.7.3.3. Déchloration	93
III.7.4. Dichloramine	94
III.7.4.1. Thermodynamique et cinétique	94
III. 7.4.2. Influence des proportions de chlore et de l'ammoniaque	97
III.7.5. Trichloramine	98
III. 7.5.1. Thermodynamique et cinétique	99
III. 7.5.2. Influence des proportions du chlore et de l'ammoniaque	105
III.7.5.3. Influence du pH	105
III.7.5.4. Comportement des chloramine vis-à-vis le pH	105
III.7.6. Influence du rapport Chlore-Ammoniaque	106
III.7.6.1. Chloration, chloramination et combinaison	107
III.7.6.2. Comparaison entre la chloration et monochloramination	109
III.7.7. Destruction des chloramine et du chlore libre résiduel	109
III.7.7.1. Formation de l'hydroxyde d'azote	110
III.7.7.2. Destruction de la monochloramine	112
III.7.7.3. Destruction de la dichloramine	112
III.7.7.4. Disparition du chlore libre résiduel	113
III.8. Comparaison des modèles	114
III.9. Résultats et discussion	121
II.9.1. Problématique	121
II.9. 2. Stratégie de choix du système de réactions présentes à la chloration au Breakpoint	122
III.9.3. Modèle proposé des réactions chimiques	124
III.9.3.1 Description du modèle proposé	124
CHAPITRE IV : MODELISATION ET SIMULATION	126
IV.1. Objectif	126

IV.2. Introduction	126
IV.3. Hypothèses	127
IV.4. Équation de transport	128
IV. 4.1. Etablissement de l'équation de transport.....	128
IV.4.2. Coefficients de diffusion.....	129
IV.4.3. Expression de la demande en chlore et chloramine.....	130
IV. 4. 4. Expressions des équations mathématiques de transport [153]	131
IV.5. Résolution	132
IV.5.1. Logiciel.....	132
IV.5.2. Résolution par la méthode numérique.....	132
IV.5.2.1 Discrétisation.....	132
IV.5.3. Conditions aux limites.....	133
IV.6. Résultats et discussions	135
IV.6.1. Constantes cinétiques et observables des réactions au Breakpoint.....	135
IV.6.2. Influence de la constante observable de formation de la monochloramine ..	135
IV.6.3. Influence de la constante de formation et d'hydrolyse de la trichloramine	136
IV.6.4. Influence de la constante de formation de l'hydroxyde d'azote.....	137
IV.6.5. Conclusion.....	138
IV.7. Simulation	140
IV. 7. 1. Choix des conditions opératoires.....	140
IV.7.2. Résultats de la simulation.....	141
IV.8. Conclusion	148
CONCLUSION GENERALE	149
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEB-GRAPHIE	152
Annexe A : Glossaire	164
Annexe B : Normes Algériennes	165
Annexe C : Liste des CT selon le type d'oxydant et le micro-organisme cible	168
Annexe D : Diagramme E-pH des chloramine dans l'eau	170
TABLES DES MATIERES	171

ملخص

إن عملية تطهير المياه الصالحة للشرب باستعمال الكلور منتشرة جدا في معظم مؤسسات معالجة مياه الشرب في العالم، ولكن يجب تحديد وبدقة تركيز الكلور الذي يجب أن يضاف في شبكة توزيع المياه ومراقبة تركيزه إلى غاية وصوله إلى المستهلك حتى لا يعاني هذا الأخير من كمية الكلور الزائدة التي تؤدي إلى رائحة مماثلة لماء جافيل، أو من تشكل مواد سامة والمعروفة بـ THM، أو تشكل نواتج نهائية مثل: النترات، والنتريت... الخ، أما نقص كمية الكلور المضافة إلى ماء الشرب تؤدي إلى الرداءة البكتريولوجية.

ولتجنب هذه الأخطار يجب دراسة عملية التطهير بالكلور عند نقطة السقوط « Breakpoint » في شروط إنتاج ماء الشرب أي في درجة حرارة بين 15°م إلى 25°م و pH بين 6,5 – 8,5، كمية الأمونياك الموجودة في الماء حوالي 1mg/l والكسر المولي كلور-أمونياك الابتدائي يتغير بين 1,5 إلى 3، أما القوة الأيونية تتغير بين 0,001 إلى 0,21، في ظل هذه الشروط نحاول إيجاد مجموعة التفاعلات الكيميائية المتمثلة في تفاعلات الكلور في الوسط المائي وجدران النظام بحيث هذه التفاعلات الكيميائية تتميز بثوابت ترموديناميكية وحركية مرتبطة بالشروط المذكورة سابقا، بعد ذلك تتم عملية اختيار مجموعة التفاعلات الكيميائية السائدة وفقا لهذه الثوابت الكيميائية، ثم نستكمل بالدراسة الحركية لهذه الأصناف في أنبوب لتوزيع الماء مع الأخذ بعين الاعتبار طبيعة التدفق والأعداد بيكلي Pc و Re وبهذا يمكننا تشكيل معادلات الانتقال من بداية إلى نهاية الأنبوب لكل صنف، بعدها يمكننا حل هذه المعادلات بطريقة الفروق المنتهية وبرمجتها بلغة الـ Fortran 95 وبذلك يمكننا متابعة تركيز كل من الكلور الحر والكلور الكلي وكلور الأمينات، وبهذا نصل إلى مراقبة وتحسين نوعية المياه التي تصل إلى المستهلك.