

**Bernard M. SAUNIER**

Ingénieur Conseil,  
Saunier Eau et Environnement S.A.R.L., Rennes France

**et Robert E. SELLECK**

Professeur de Génie Sanitaire,  
Université de Californie, Berkeley, Etats-Unis

SANIT  
294  
13

# La cinétique de la chloration au point de rupture dans des réacteurs en débit continu

extrait de  
**LA TECHNIQUE DE L'EAU**  
et de l'assainissement

**No 363 et 364 – mars et avril 1977**

Rue Tenbosch 43  
1050 Bruxelles - Tél. (02) 647.00.73

# La cinétique de la chloration au point de rupture dans des réacteurs en débit continu

par **Bernard M. SAUNIER**

Ingénieur Conseil,  
Saunier Eau et Environnement S.A.R.L., Rennes, France

et **Robert E. SELLECK**

Professeur de Génie Sanitaire,  
Université de Californie, Berkeley, Etats-Unis

*Conférence présentée au 96ème Congrès annuel de l'American Water Works Association à la Nouvelle-Orleans (Etats-Unis) le 22 juin 1976.*

## Introduction

Wei et Morris [1, 2] ont développé un modèle cinétique simulant les réactions chimiques se produisant entre le chlore et l'azote ammoniacal. Ce modèle est suffisamment détaillé pour prédire la formation des chloramines et celle des produits d'oxydation finaux  $N_2$  et  $NO_3^-$ .

Ces chercheurs ont également mesuré les vitesses de production de  $NH_2Cl$  et  $NHCl_2$  à l'aide de travaux en laboratoire. Ils effectuèrent leurs expériences dans des conditions soigneusement contrôlées mais à l'exception de la température dans une plage très étroite de conditions initiales pour le pH, le rapport du chlore à l'azote et la concentration en azote ammoniacal.

L'étude que nous présentons a pour but d'élargir le champ des observations de Wei et Morris notamment en mesurant la vitesse de formation de  $NCl_3$  et celle de la disparition de l'azote ammoniacal résiduel total. Notre but est également d'étudier l'influence des concentrations initiales en azote ammoniacal et de la qualité des eaux sur la cinétique des réactions chlore-ammoniaque dans des réacteurs en débit continu.

Les expériences discutées et présentées dans cet article ne représentent qu'une partie de l'étude que nous avons récemment conduite [3]. Des publications ultérieures développeront les sujets suivants: mesure des vitesses de réaction, comparaison du modèle de Morris et Wei avec les résultats expérimentaux dérivés de notre étude, discussion de la limite de validité du modèle et des améliorations proposées, ajustement du modèle pour les variations de pH pendant les réactions chlore-ammoniaque, et cinétique de l'inactivation bactériologique pendant la chloration au point de rupture. L'application de ce modèle à la chloration au point de rupture d'un ef-

fluent de traitement secondaire d'une eau usée sera également discutée dans une prochaine publication [4].

## Méthodes expérimentales

### *Description de la station pilote utilisée*

On a utilisé pour cette étude une station pilote à débit constant que nous avons aménagée de manière à présenter une bonne souplesse d'utilisation, et surtout une grande stabilité dans le fonctionnement. Nous avons effectué toutes les études sur le pilote à un débit de 7,55 l/min (2 gallons par min). On trouvera à la figure 1 le schéma de la station pilote que nous décrivons brièvement ci-dessous.

L'eau utilisée pendant une journée de fonctionnement était stockée dans une citerne en acier d'un volume de 3.400 l, munie d'un puissant agitateur. Ses parois internes étaient protégées par un revêtement en fibre de verre. Une pompe à vis (type Moyno) refoulait l'eau dans les bassins de contact. On introduisait les solutions chlorées dans l'eau à traiter par l'intermédiaire d'un venturi, spécialement étudié pour procurer un mélange initial parfait. On a évalué le gradient de vitesse dans la section la plus étroite du venturi à environ  $19.000 \text{ sec}^{-1}$  ce qui représente une valeur très élevée de ce paramètre caractéristique de l'intensité du mélange.

Nous avons utilisé trois sortes de bassins de contact pour l'étude des réactions chimiques chlore-azote ammoniacal: un réacteur tubulaire présentant des caractéristiques proches de celles du réacteur piston idéal, un réacteur tubulaire présentant des caractéristiques voisines de celles des meilleurs bassins de contact actuellement utilisés en pratique dans des stations de traitement, et un réacteur pos-

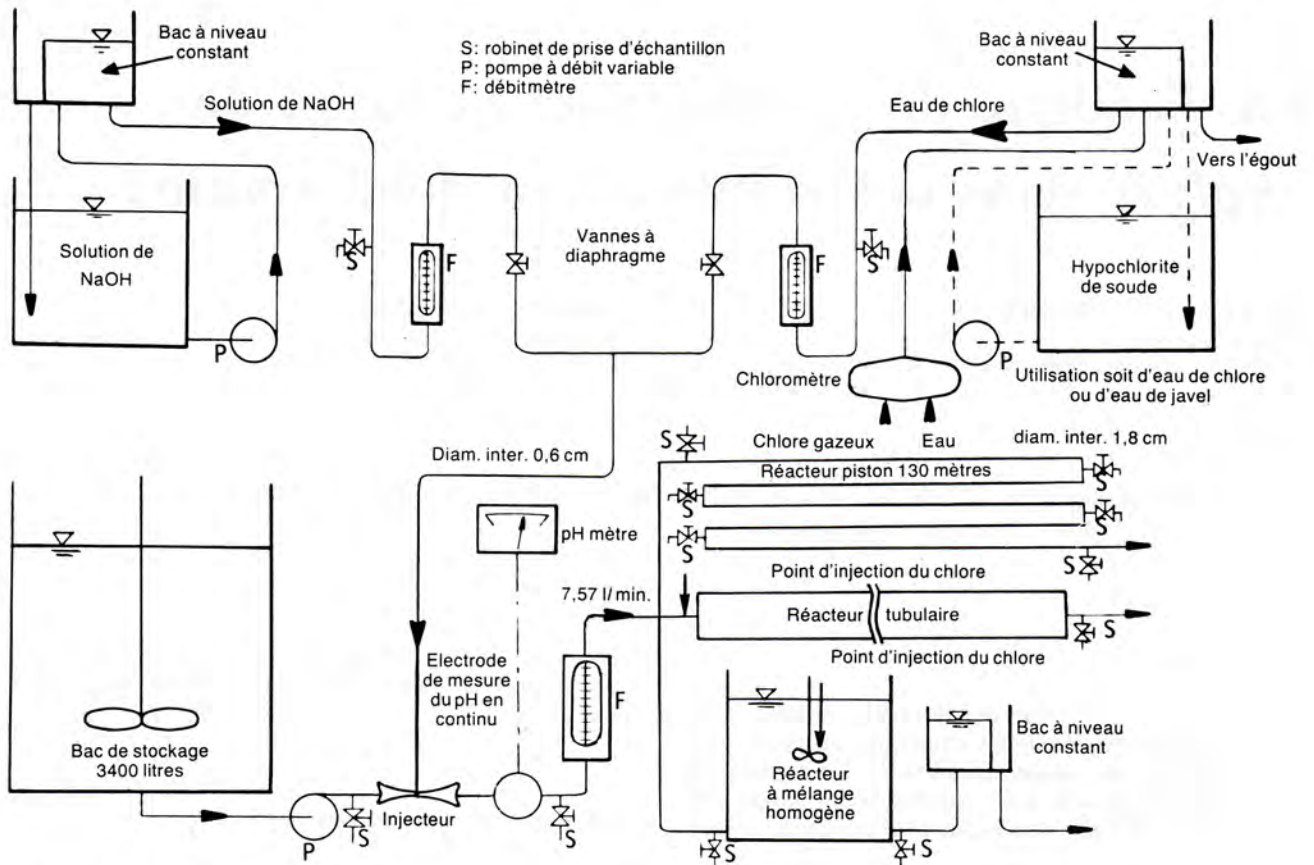


Fig. 1 — Schéma de la station pilote de chloration au point de rupture.

sédant des caractéristiques de mélange proches de celles d'un réacteur idéal ouvert parfaitement agité (C.S.T.R. en anglais).

Le réacteur piston utilisé était constitué d'un tuyau en P.V.C. long de 132 mètres et de diamètre intérieur 1,9 cm (3/4 inch). Avec un débit de 7,55 l/min on a évalué le nombre de Reynolds à 8380 le gradient de vitesse dans le tuyau à  $270 \text{ sec}^{-1}$  et le temps de séjour à 300 sec. Nous avons choisi ce temps de séjour, car nous savions que c'est précisément pendant les premières minutes des réactions chlore-azote ammoniacal, que se produisent les phénomènes les plus importants. Pour étudier avec précision ces phénomènes, nous avons espacé régulièrement le long du réacteur piston des robinets, afin de prélever des échantillons ayant des temps de séjour différents. Pour l'étude des temps de contact supérieurs à 5 min, nous prélevons quelques litres d'eau à l'extrémité du réacteur piston, et nous poursuivons l'étude de la réaction dans un réacteur fermé parfaitement agité (batch en anglais) ayant un volume de 3,8 litres. Ce petit réacteur fermé était couvert, et agité à l'aide d'un barreau magnétique. Un mélange en retour se produisant pendant l'opération de remplissage, on aurait pu penser que ceci aurait altéré la qualité des résultats obtenus

après 5 min de contact; ce ne fut pas le cas, car le remplissage était toujours effectué en un temps très court (30 s environ) et surtout les variations des espèces chimiques après 5 minutes de temps de contact se sont avérées relativement lentes.

Le réacteur tubulaire consistait en un tuyau de P.V.C. de 27,8 m de long et de 10,2 cm (4 inches) de diamètre intérieur, avec un nombre de Reynolds égal à 1580, un gradient de vitesse évalué à environ  $1 \text{ sec}^{-1}$  et un temps de séjour moyen égal à 29,7 min. Nous prélevons les échantillons seulement à l'extrémité de ce réacteur. Le chlore était injecté soit, dans le tuyau de 1,91 cm de diamètre conduisant au réacteur tubulaire, environ 20 cm avant ce dernier, soit dans le venturi indiqué à la figure 1. Dans les deux cas le mélange initial de la solution de chlore avec l'eau était excellent.

Nous avons conçu le réacteur ouvert parfaitement agité (C.S.T.R.) pour une utilisation en régime permanent, en suivant les normes habituelles de dimensionnement des réacteurs parfaits (5). Le réacteur était constitué d'un bac en polyéthylène pourvu intérieurement de chicanes; de diamètre intérieur 70,8 cm avec une profondeur mouillée de 59,7 cm, il assurait un temps de séjour moyen de 32 min. Une turbine plate possédant 5 palettes maintenait dans le

réacteur, avec une rotation de 50 tours par minute, un gradient de vitesse égal à  $50 \text{ sec}^{-1}$ . Une étude à l'aide de colorants a permis de démontrer que ce réacteur possédait des caractéristiques proches de celles du réacteur parfaitement agité idéal. Habituellement nous introduisons la solution de chlore à environ 2 cm au-dessus de la turbine à l'intérieur du réacteur, mais quelquefois nous l'injections directement dans le venturi indiqué à la figure 1, en amont du réacteur, ceci afin de déterminer au cours des études de désinfection, l'importance des phénomènes de ségrégation sur la vitesse d'inactivation des germes. Le temps de contact moyen dans le tuyau en amont du réacteur était de 6,5 sec.

### Matériels et équipements

Nous avons utilisé pour la plupart des expériences l'eau de la ville de Richmond, Californie. Les caractéristiques principales de cette eau étaient les suivantes: une alcalinité de 40 à 60 mg/l exprimée en  $\text{CaCO}_3$ , un pH variant entre 8,5 et 9,2 et des traces d'azote organique (0,02 mg/l). Nous ajustons le pH et l'alcalinité de cette eau dans la citerne de 3.400 litres avant chaque expérience, en introduisant du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou du  $\text{NaHCO}_3$  en quantités telles que l'eau corrigée possédait le pH et le pouvoir tampon recherchés. Les quantités de produit à ajouter étaient déterminées à l'aide du diagramme de Deffeyes [6]. Nous ajoutons de l'azote ammoniacal sous la forme de chlorure d'ammonium. Généralement nous ajustons l'alcalinité de l'eau autour de 100 mg/l (en  $\text{CaCO}_3$ ), lorsque les concentrations en azote ammoniacal étaient inférieures ou égales à 2 mg/l, et à environ 200 mg/l (en  $\text{CaCO}_3$ ) pour les concentrations supérieures à 2 mg/l.

Nous avons également utilisé pour quelques expériences une eau usée ayant subi un traitement tertiaire. Ce traitement consistait en une sédimentation primaire, suivie d'une oxydation et nitrification en boues activées, d'une précipitation chimique à la chaux (pH 12 avec sédimentation, d'une recarbonatation et d'une filtration rapide sur sable. Les principales caractéristiques de cet effluent étaient les suivantes: 120 à 300 mg/l d'alcalinité exprimé en  $\text{CaCO}_3$ , 20 à 55 mg/l de DCO, 3 à 5 mg/l d'azote ammoniacal, 2 à 5 mg/l d'azote organique, moins de 2 mg/l de matières en suspension et environ 600 coliformes totaux dans 100 ml.

La cinétique de la désinfection pendant les réactions chlore-ammoniaque faisait également partie de l'étude, aussi, pour augmenter la concentration initiale en coliformes, l'eau de ville et l'effluent tertiaire étaient-ilsensemencés de temps à autre par addition d'un volume d'un effluent primaire pour 300 volumes d'eau. Cette procédure augmentait légèrement la concentration initiale en azote organique ( $\sim 0,02 \text{ mg/l}$ ). Nous n'avons jamais effectué cet ensemencement dans l'eau de ville utilisée pour les expériences en réacteur piston présentées ci-des-

sous, mais il faut signaler que toutes les expériences en réacteur à mélange parfait présentées à la table 1 furent conduites sur une eau de ville ensemencée.

La source de chlore pendant les expériences variait comme suit:

— *Solution de chlore*: nous avons utilisé une solution de chlore pendant toutes les expériences en eau de ville, lorsque la variation de pH pendant les réactions chlore-ammoniaque n'était pas significative. Parfois, on ajouta aussi de l'hydroxyde de sodium pour maintenir le pH à la valeur désirée. L'hydroxyde de sodium était alors mélangé avec l'eau de chlore, en amont du venturi ainsi qu'il est indiqué à la figure 1. La concentration en chlore de l'eau de chlore préparée s'élevait à 600 mg/l, avec un coefficient de variation moyen pendant une expérience de 0,9%. Cette méthode de préparation du chlore s'avéra très satisfaisante pour les expériences conduites avec des concentrations en azote ammoniacal inférieures à 2 mg/l.

— *Hypochlorite de soude*: nous avons été obligés de recourir à l'hypochlorite de soude pour toutes les expériences effectuées avec une concentration initiale élevée en azote ammoniacal. En effet, notre équipement ne pouvait pas produire une eau de chlore avec une concentration supérieure à 600 mg/l, et pour cette raison, lorsque des quantités importantes de chlore devaient être injectées, l'introduction d'un grand volume d'eau de chlore s'avérait nécessaire, diminuant considérablement la qualité du mélange initial dans le venturi et engendrant en aval une ségrégation initiale du chlore avec l'eau à traiter qui se caractérisait par des variations importantes des mesures de chlore résiduel effectuées en un même point. Nous préparions chaque jour la solution d'hypochlorite à partir d'eau de javel du commerce, et nous la stockions à l'abri de la lumière dans un bac en P.V.C. couvert. La concentration en chlore de cette solution variait de 3 à 5 g/l (en  $\text{Cl}_2$ ), avec un coefficient de variation inférieur à 1% pendant chaque expérience.

### Méthodes analytiques

Nous avons utilisé la méthode iodométrique [7] pour mesurer la concentration des solutions de chlore injectées. Le chlore libre et les chloramines furent mesurés à l'aide de la méthode au D.P.D. développée par Palin [7] avec le diethyl-p-phénylènediamine comme indicateur coloré et le sulfate d'ammonium ferreux comme titrant.

Tout au début de notre étude, nous avons utilisé la méthode de Nessler après distillation pour mesurer les concentrations d'azote ammoniacal dans l'eau, mais la précision de cette méthode s'avéra rapidement insuffisante (un coefficient de variation de 70% pour une teneur en azote ammoniacal de l'ordre de 1 mg/l). Nous avons alors employé une méthode à l'indophénol [8, 9] avec beaucoup de

succès (un coefficient de variation de 1,5 % pour des concentrations en  $\text{NH}_3\text{-N}$  voisines de 1 mg/l) pour déterminer la concentration en azote ammoniacal avant chloration. Pour la mesure de l'ammoniaque restant dans la solution, et formé après déchloration avec du thiosulfate de sodium, nous avons eu recours à une électrode en phase gazeuse spécifique pour  $\text{NH}_3$ . La précision de cette électrode s'avéra satisfaisante lorsqu'elle était employée avec beaucoup de soins (un coefficient de variation d'environ 2 % pour des concentrations en  $\text{NH}_3\text{-N}$  variant de 0,1 à 20 mg/l).

Nous avons mesuré le pH des échantillons prélevés dans les réacteurs, à l'aide d'électrodes commercialement disponibles. Bien que le temps de réponse de ces électrodes fut relativement court, nous avons noté que le pH pouvait varier de manière significative dans des échantillons prélevés le long du réacteur piston ou dans le réacteur fermé, avant qu'il ne soit indiqué avec précision sur le cadran du pH mètre. C'est pour cette raison que les données relatives au pH ne sont pas reportées en détail dans cette étude, et que seules les valeurs finales du pH obtenues après des temps de contact relativement longs sont indiquées.

#### Procédures expérimentales

Nous remplissons la citerne de 3.400 litres dans l'après-midi précédant une journée d'expérience, et nous l'aérons pendant quelques heures. Dans la soirée nous ajustons les paramètres de qualité de l'eau, et nous introduisons l'azote ammoniacal. Une turbine assurait une agitation vigoureuse pendant toute la nuit. Le lendemain matin la station pilote était mise en marche, et nous la laissions fonctionner en régime permanent au moins une heure avant d'effectuer des prélèvements dans les réacteurs tubulaires, et au moins une heure et demi dans le cas du réacteur parfaitement agité.

Tous les échantillons étaient prélevés et analysés en double, à chaque point de prélèvement dans chaque réacteur. Lorsque les résultats des analyses des espèces chlorées différaient en un point donné de plus de 10 %, on continuait d'y effectuer des prélèvements jusqu'à ce que le problème fut résolu. Nous avons d'autre part effectué l'hypothèse que toutes les réactions chlore-ammoniaque cessaient au moment où le réactif D.P.D. était mélangé à l'échantillon à analyser. Un mode opératoire standardisé fut développé; au cours de celui-ci, nous déterminions précisément le volume de l'échantillon, et nous le mélangions au D.P.D. en 20 secondes. Nous avons ajouté ce temps de contact supplémentaire au temps de contact dans les réacteurs, pour toutes les mesures de chlore résiduel présentées dans ce rapport. Nous prélevions séparément les échantillons pour la mesure de l'azote ammoniacal dans des flacons contenant déjà un excès de thiosulfate de sodium, afin de produire une déchloration quasi-instantanée.

## Résultats expérimentaux

### Comparaison entre le $\text{NH}_3\text{-N}$ et les chloramines résiduelles

On compare aux figures 2 à 4 les concentrations en azote ammoniacal résiduel déterminées par deux méthodes d'analyse différentes: l'azote ammoniacal mesuré avec une électrode spécifique après déchloration de l'échantillon et la teneur totale en azote des chloramines ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ) mesurées par la méthode au D.P.D. Les données présentées sur les figures proviennent d'expériences effectuées en réacteur piston à différents temps de contact.

A la figure 2, on constate que les deux mesures de l'azote ammoniacal résiduel effectuées lors des expériences en eau de ville, sont en parfait accord.

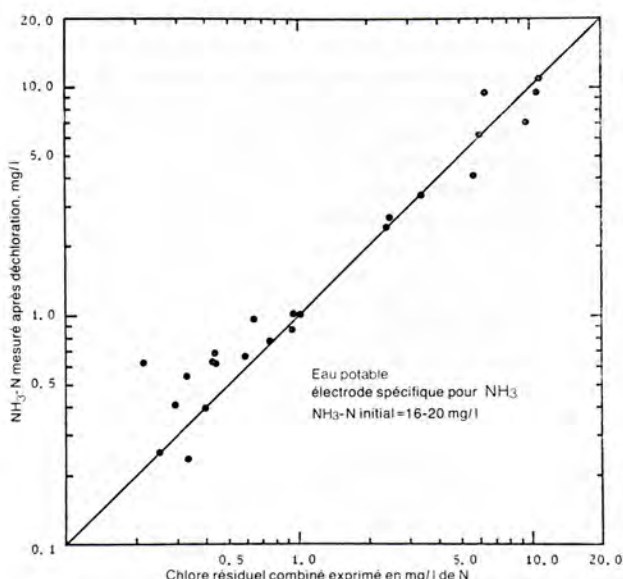


Fig. 2 — Corrélation entre le chlore combiné et le résiduel d'azote ammoniacal.

De même à la figure 3, on remarque que la concordance est également bonne avec les expériences utilisant un effluent tertiaire lorsque l'ammoniaque est augmenté artificiellement; toutefois, les mesures de l'ammoniaque effectuées avec l'électrode ont tendance à indiquer des concentrations plus élevées que celles calculées à partir de la mesure des chloramines résiduelles. A noter que les concentrations en  $\text{NCl}_3$  dans cette série d'expériences étaient relativement élevées, et qu'il est probable qu'une partie du  $\text{NCl}_3$  ait disparu par dégazage au cours des manipulations inévitables pour son analyse par la méthode au D.P.D.

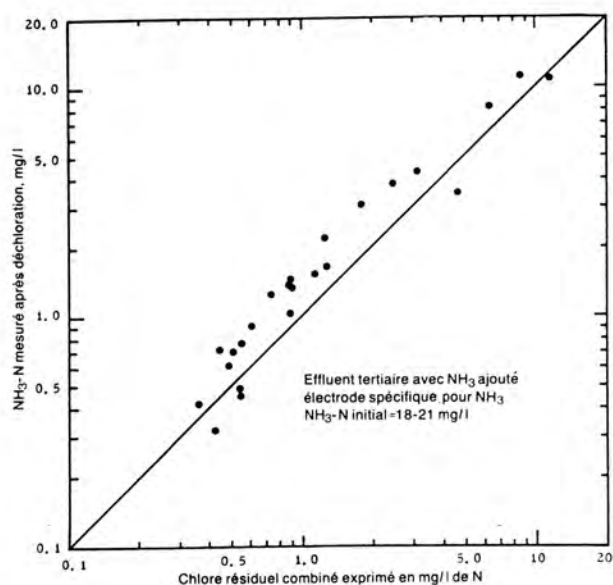


Fig. 3 — Corrélation entre le chlore combiné et le résiduel d'azote ammoniacal.

La figure 4 met en évidence les interférences de l'azote organique sur la méthode d'analyse au D.P.D. Dans ce cas l'azote ammoniacal contenu dans l'effluent tertiaire n'avait pas été ajouté artificiellement et les concentrations initiales en azote ammoniacal et en azote organique étaient presque identiques. On constate que l'accord entre les deux mesures de l'azote ammoniacal est excellent lorsque les expériences furent conduites à des valeurs du pH inférieures à environ 7,5, mais que la concentration en

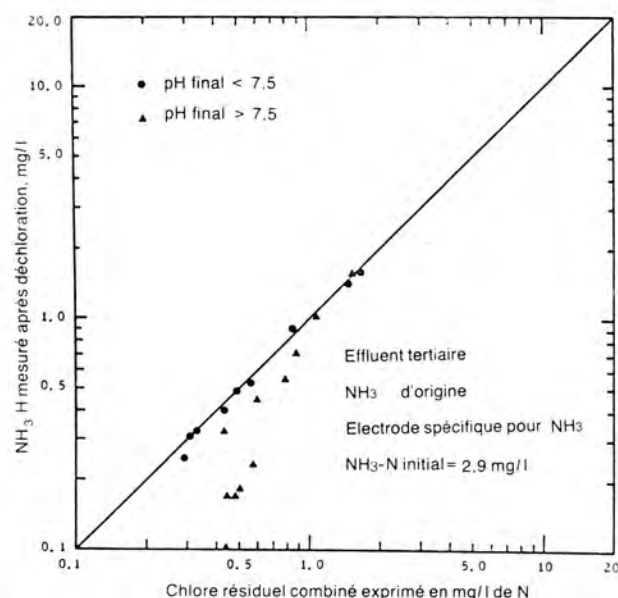


Fig. 4 — Corrélation entre le chlore combiné et le résiduel d'azote ammoniacal.

ammoniacale mesurée à l'aide de l'électrode spécifique est nettement plus faible aux pHs supérieurs à 7,5. Il apparaît que la méthode au D.P.D. mesure également des organo-chloramines (au moins certaines) en les assimilant à des chloramines minérales, et que l'azote contenu dans ces organo-chloramines n'apparaît pas sous forme d'ammoniacale après déchloration avec du thiosulfate de sodium.

#### Résultats des expériences effectuées en eau de ville dans un réacteur piston

Nous avons présenté les résultats de ces expériences aux figures 5 à 36. Chaque figure possède des coordonnées logarithmiques avec en ordonnée la variation de la concentration de  $NH_2Cl$ ,  $NHCl_2$ ,  $NCl_3$ , le chlore libre et le chlore résiduel total pour différents temps de contact portés en abscisse, et ceci avec diverses concentrations initiales de  $NH_3-N$  et des doses de chlore variées. Toutes les concentrations sont exprimées en rapport molaire du composé concerné à la concentration initiale en azote ammoniacal; par conséquent les proportions de  $NHCl_2$  et  $NCl_3$  rapportées en masse sont plus grandes que celles indiquées sur les figures.

La vitesse des réactions chlore-ammoniacale est une fonction du pH, de la concentration initiale en azote ammoniacal, du rapport initial du chlore à l'ammoniacale, et de la température de l'eau. Il n'a pas été possible de contrôler la température de l'eau au cours de ces expériences, aussi celle-ci variait-elle entre 15 et 20°C. Nous pouvions ajuster dans une certaine fourchette de valeur les autres paramètres de qualité avant chaque expérience, mais pas précisément; en conséquence, si nous pouvions déterminer avec précision les conditions initiales au début de chaque expérience, il n'était pas possible de trouver d'un jour à l'autre des conditions en pH et en alcalinité exactement identiques.

Les figures 5 à 25 illustrent l'effet du pH sur la réaction, lorsque la concentration initiale en azote ammoniacal et la dose de chlore sont maintenues approximativement constantes. On les a groupées comme suit:

Figure n°	Rapport molaire initial de $Cl_2/NH_3$	$NH_3-N$ initial moyen, mg/l
5-10	1,95	0,98
11-13	2,09	0,99
14-17	2,53	1,01
18-20	2,75	1,00
21-22	1,61	5,1
23-25	1,72	18,9

Les figures 26 à 33 présentent l'effet de la concentration initiale en azote ammoniacal sur la vitesse de

(suite du texte p. 31)

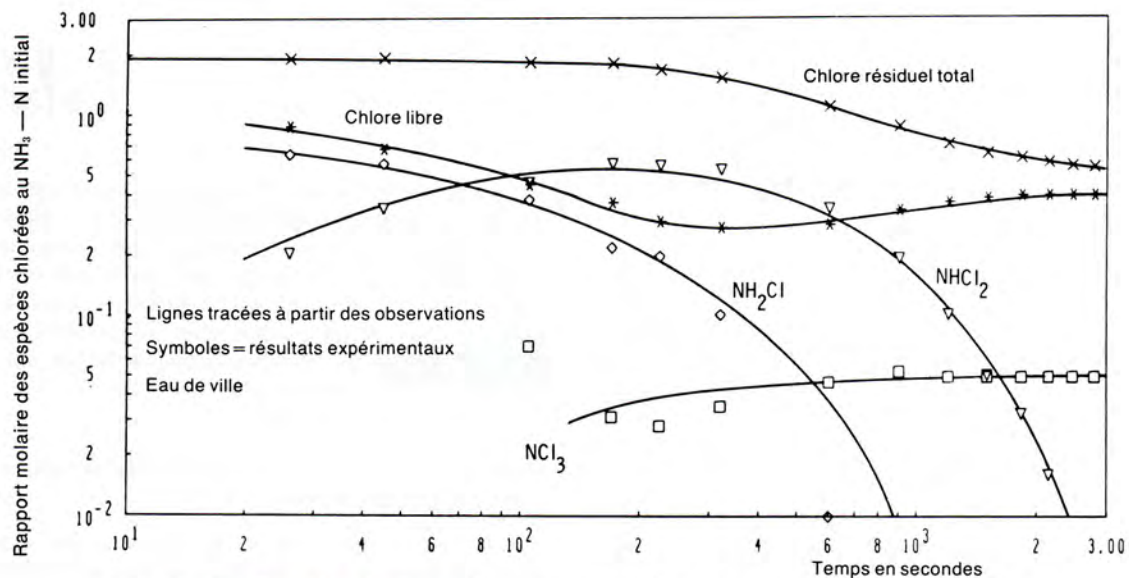


Fig. 5 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH = 6,65, temp. = 15,8 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,93 \text{ mg/l}$ , Cl/N = 1,96

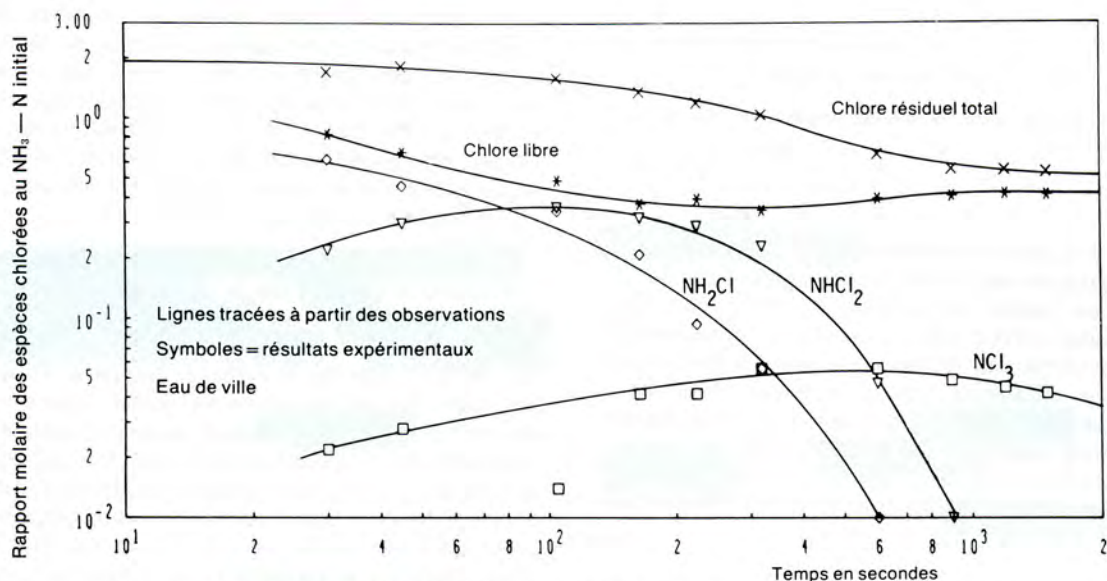


Fig. 6 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH = 7,20, temp. = 15,3 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,95 \text{ mg/l}$ , Cl/N = 1,97

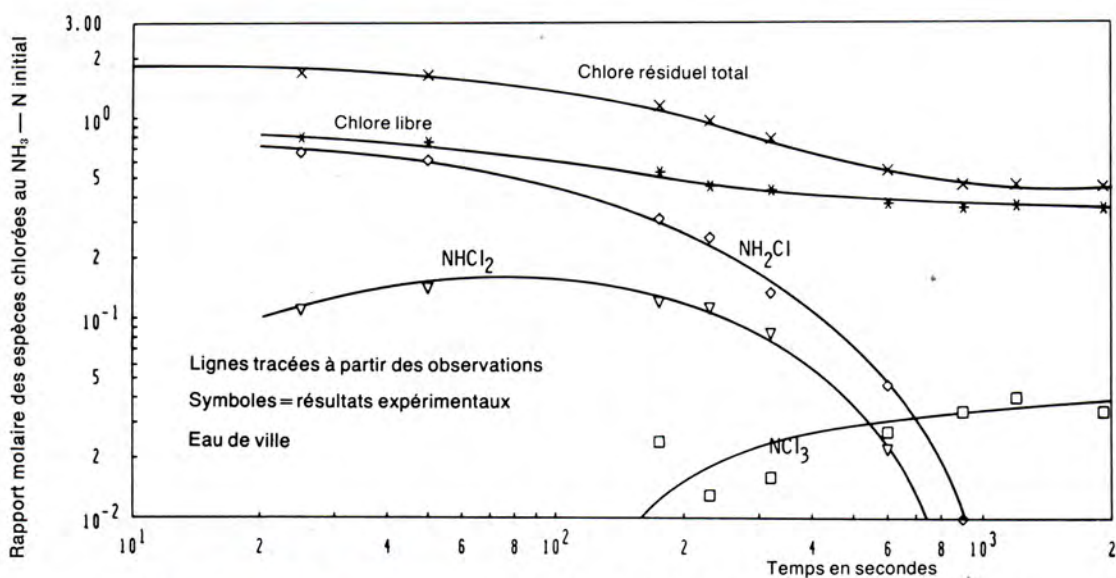


Fig. 7 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH = 7,50, temp. = 14,3 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,98 \text{ mg/l}$ , Cl/N = 1,91

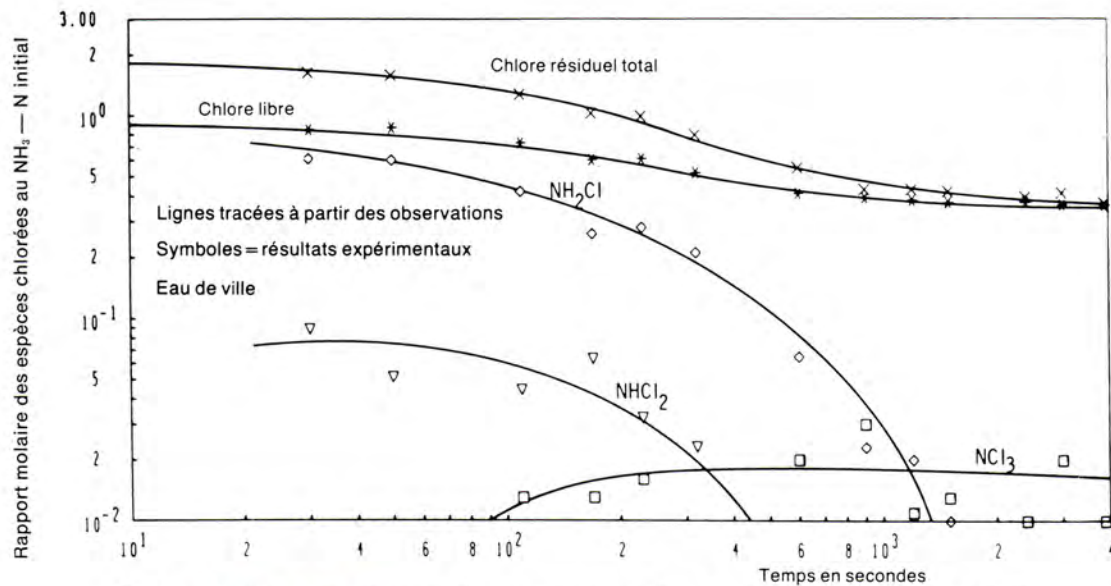


Fig. 8 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,00, temp. = 18,5 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,01 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,93$

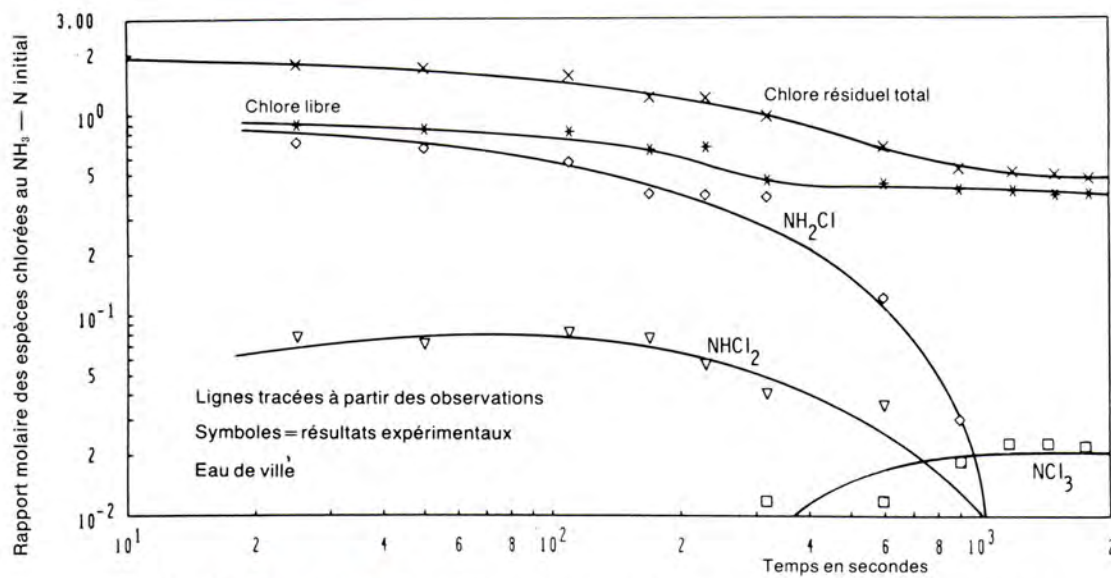


Fig. 9 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,10, temp. = 15,4 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,98 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,94$

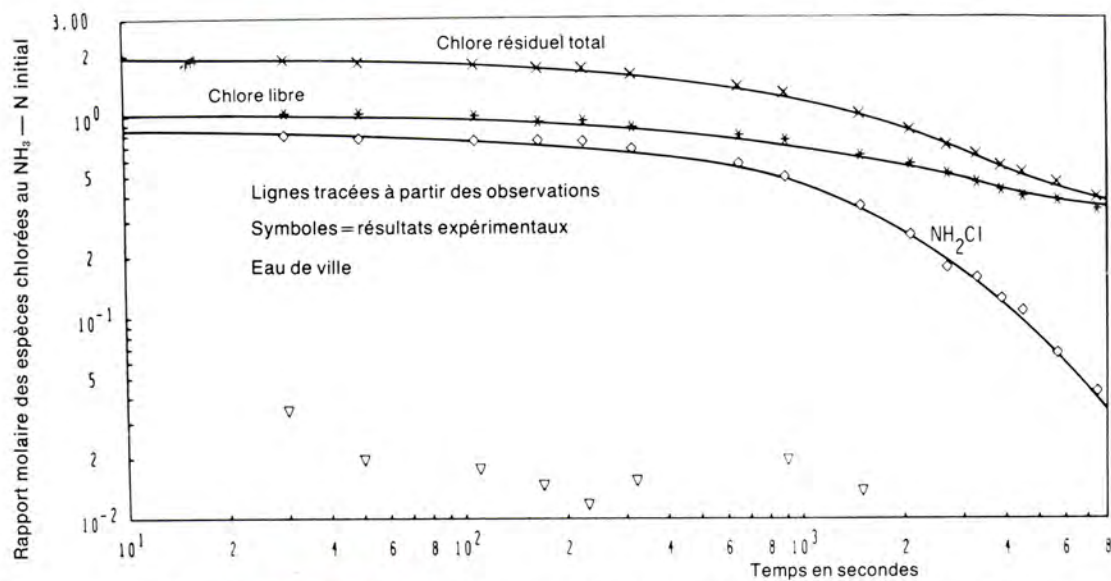


Fig. 10 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 9,20, temp. = 15,2 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,01 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,97$



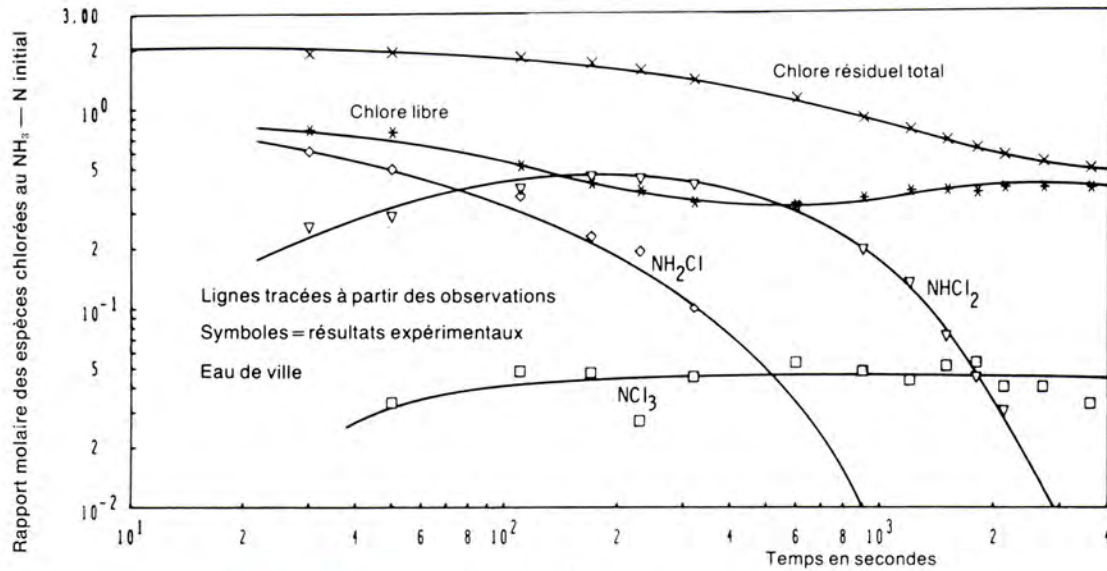


Fig. 11 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 6,35, temp. = 18,6 °C, NH<sub>3</sub> - N = 0,98 mg/l, Cl/N = 2,05

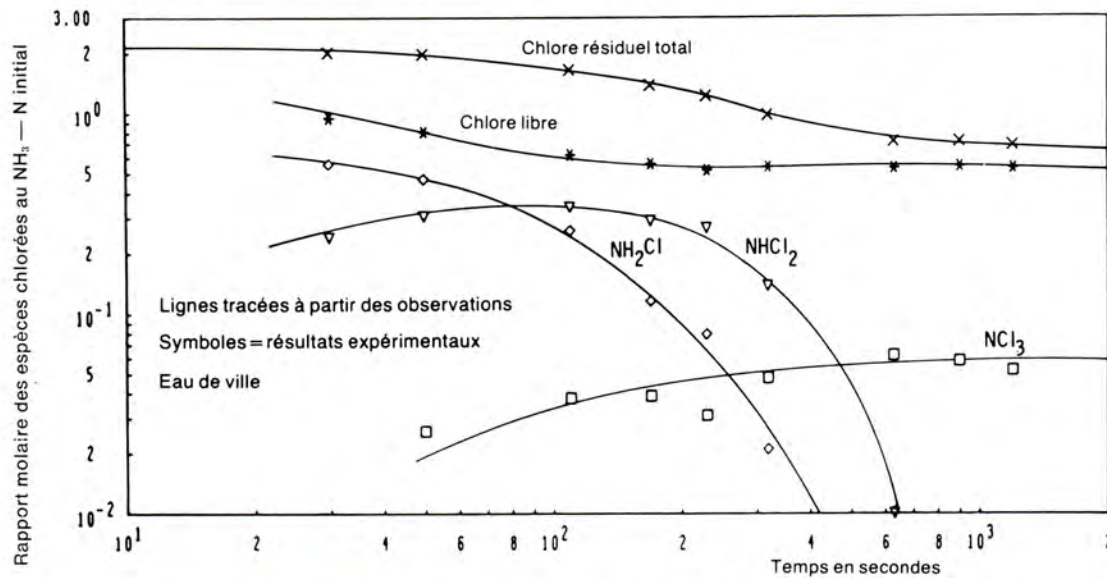


Fig. 12 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,10, temp. = 16,6 °C, NH<sub>3</sub> - N = 1,01 mg/l, Cl/N = 2,13

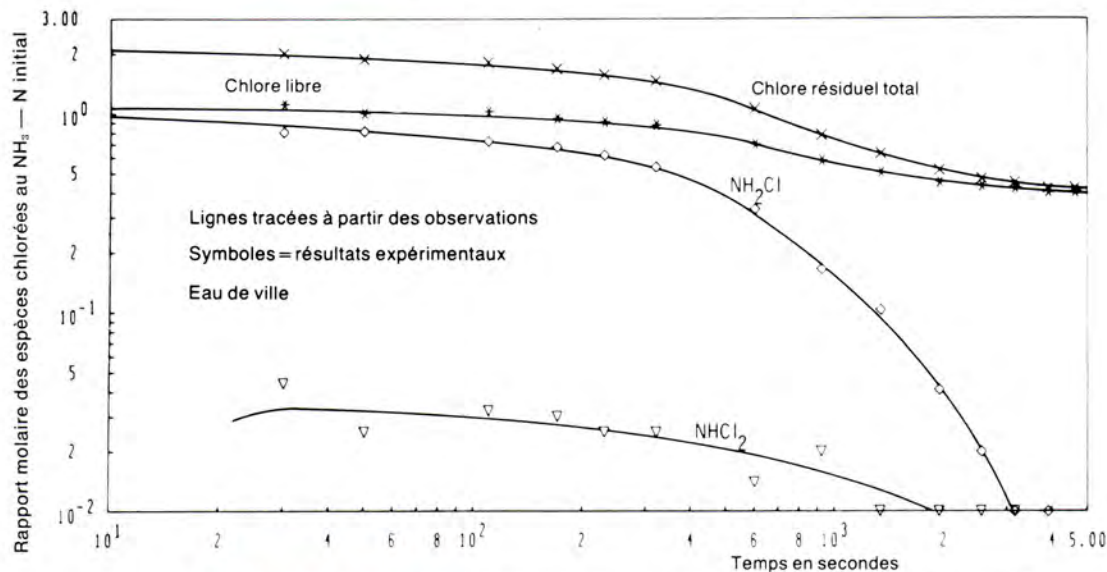


Fig. 13 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,60, temp. = 18,5 °C, NH<sub>3</sub> - N = 0,96 mg/l, Cl/N = 2,08

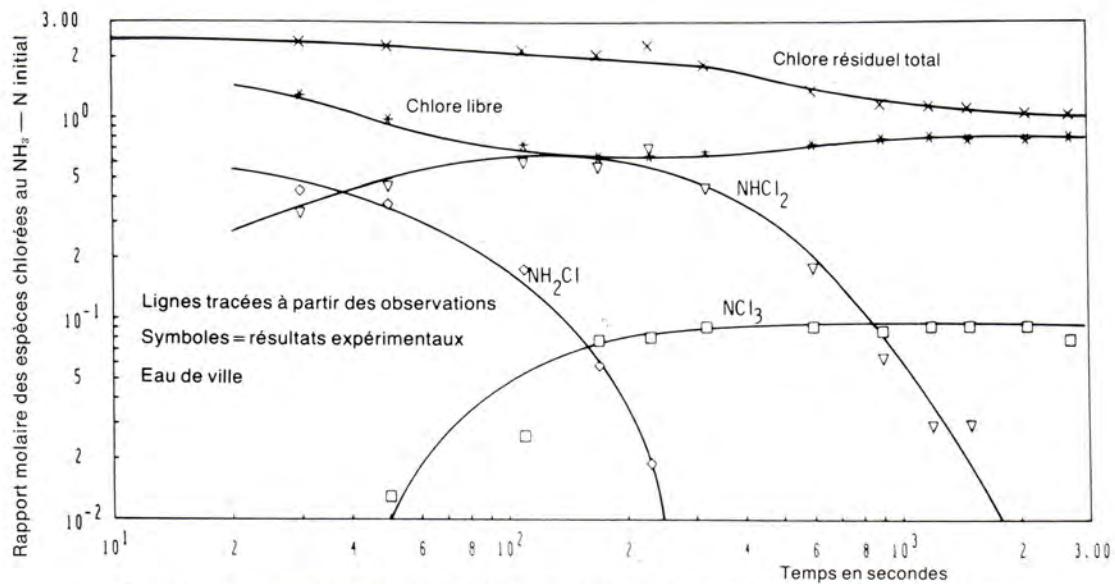


Fig. 14 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 6,70, temp. = 15,9 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,01$  mg/l, Cl/N = 2,55

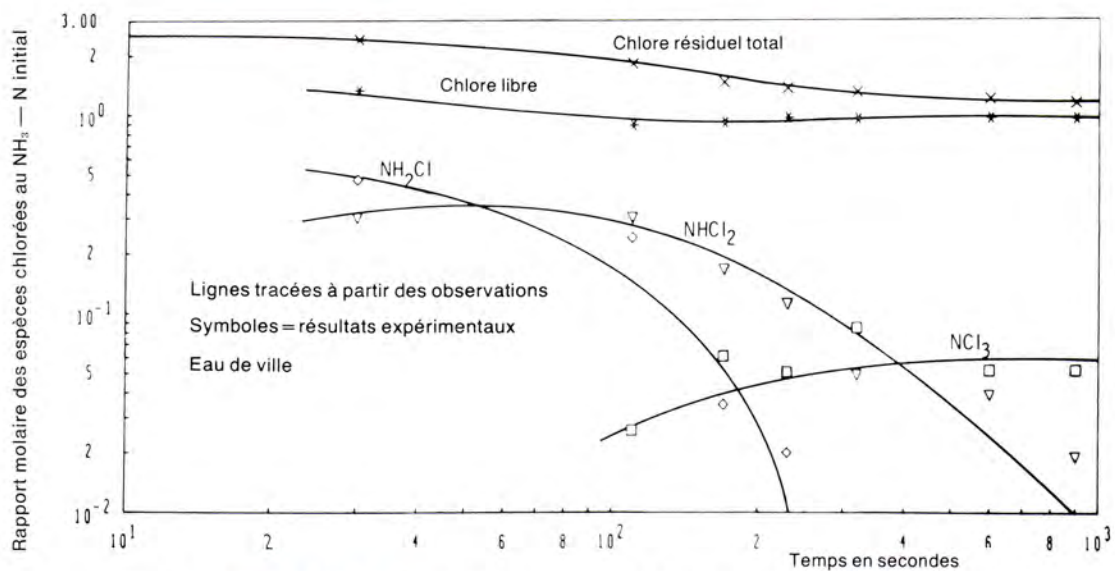


Fig. 15 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,20, temp. = 17,5 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,01$  mg/l, Cl/N = 2,63

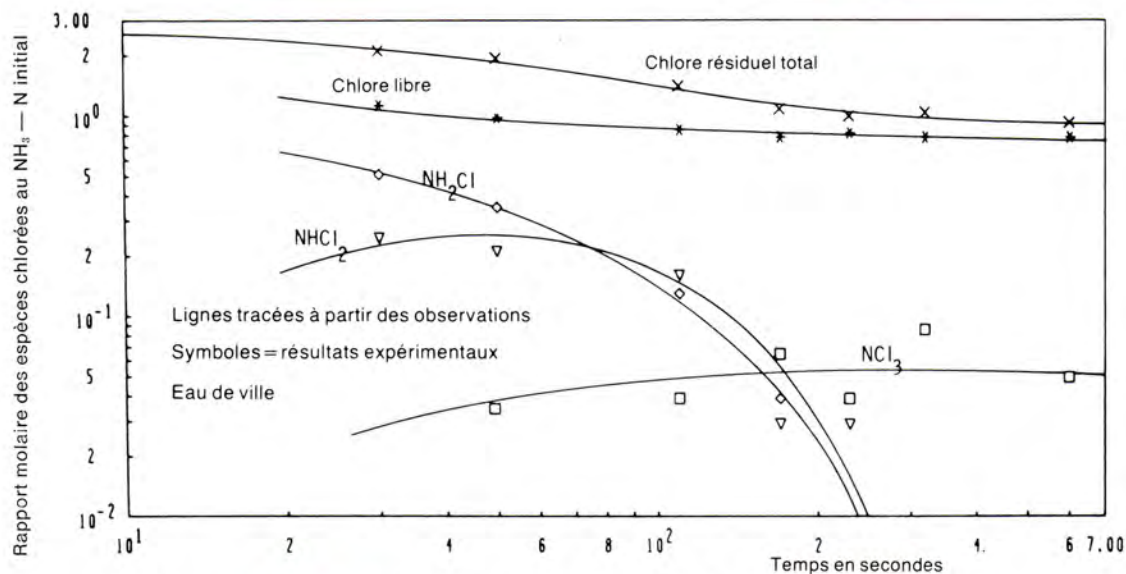


Fig. 16 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,50, temp. = 18,9 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,0$  mg/l, Cl/N = 2,46

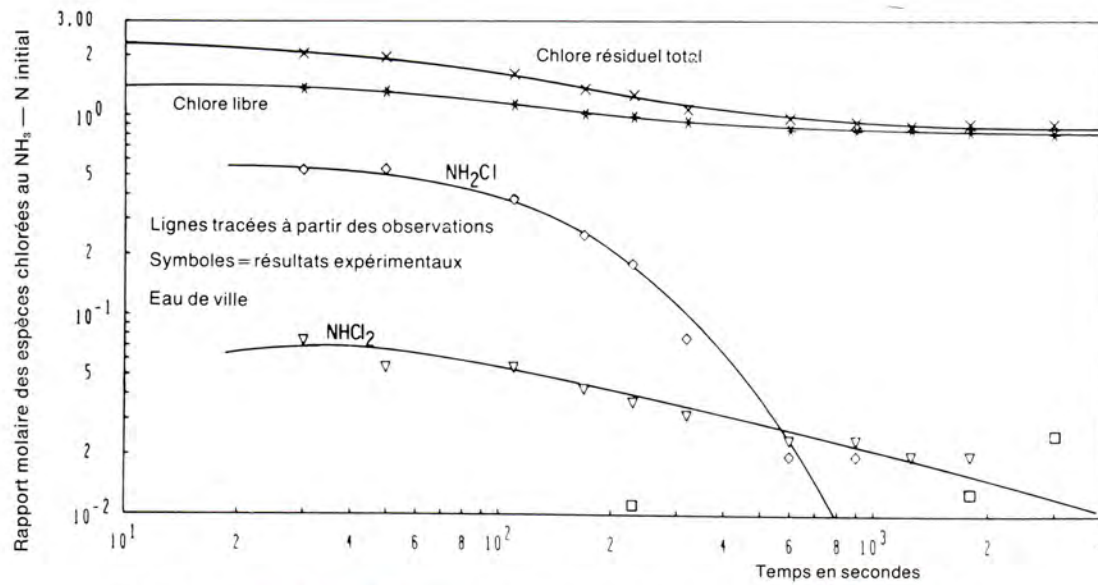


Fig. 17 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,05, temp. = 18,9 °C, NH<sub>3</sub> - N = 1,0 mg/l, Cl/N = 2,47

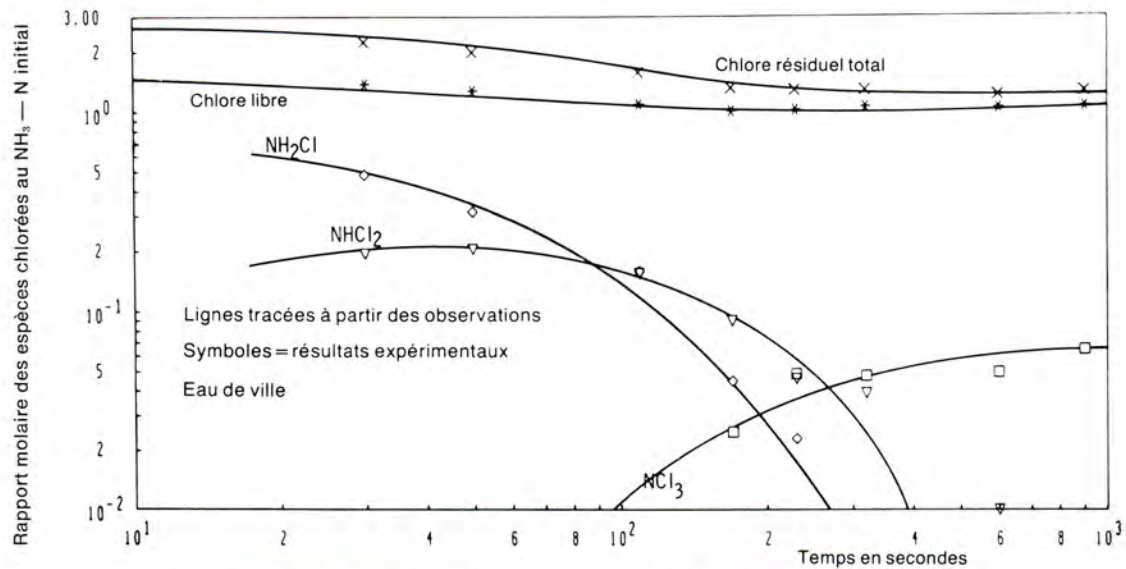


Fig. 18 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,60, temp. = 15,5 °C, NH<sub>3</sub> - N = 1,02 mg/l, Cl/N = 2,77

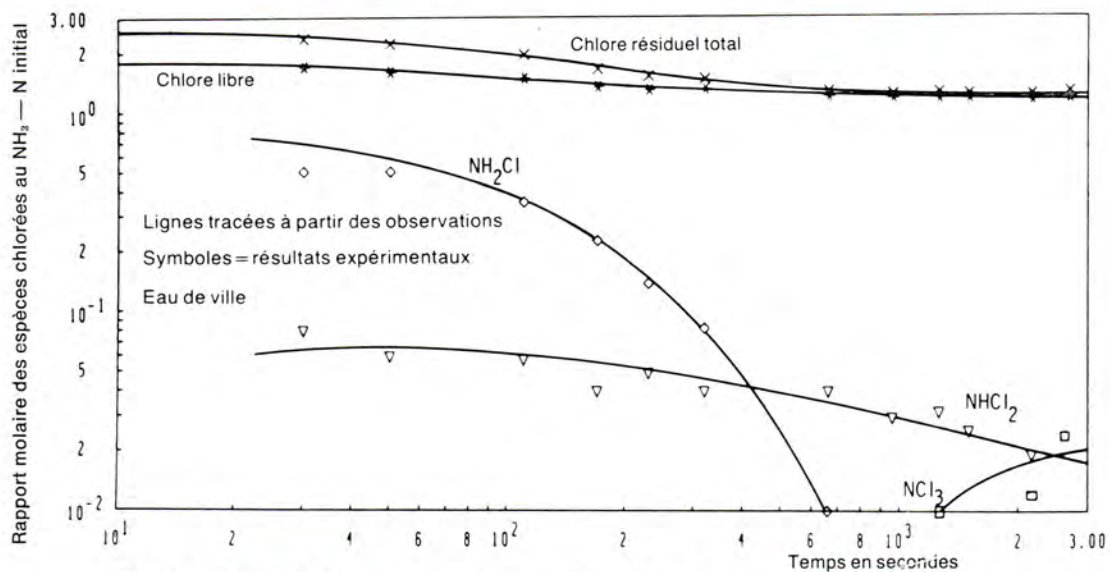


Fig. 19 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,20, temp. = 16,2 °C, NH<sub>3</sub> - N = 1,02 mg/l, Cl/N = 2,78

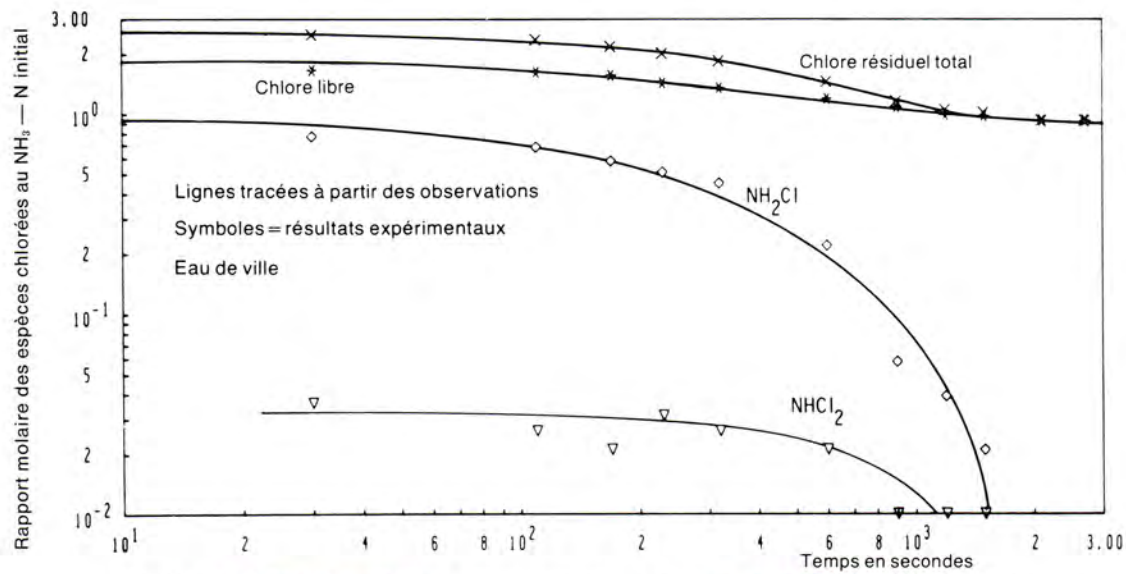


Fig. 20 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,60, temp. = 20,1 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,95 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 2,69$

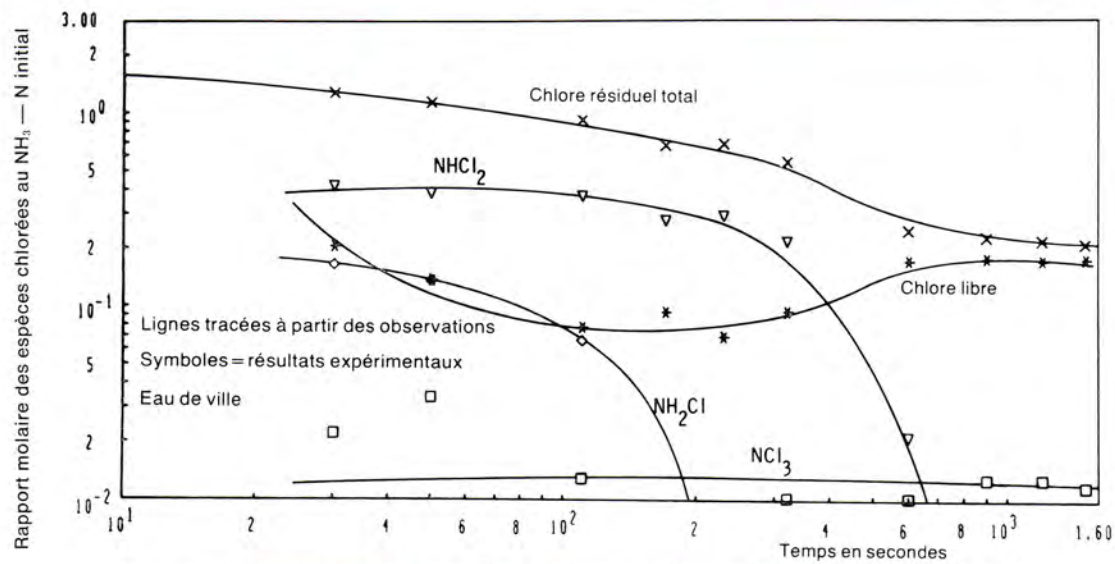


Fig. 21 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 6,80, temp. = 17,2 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 5,11 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,60$

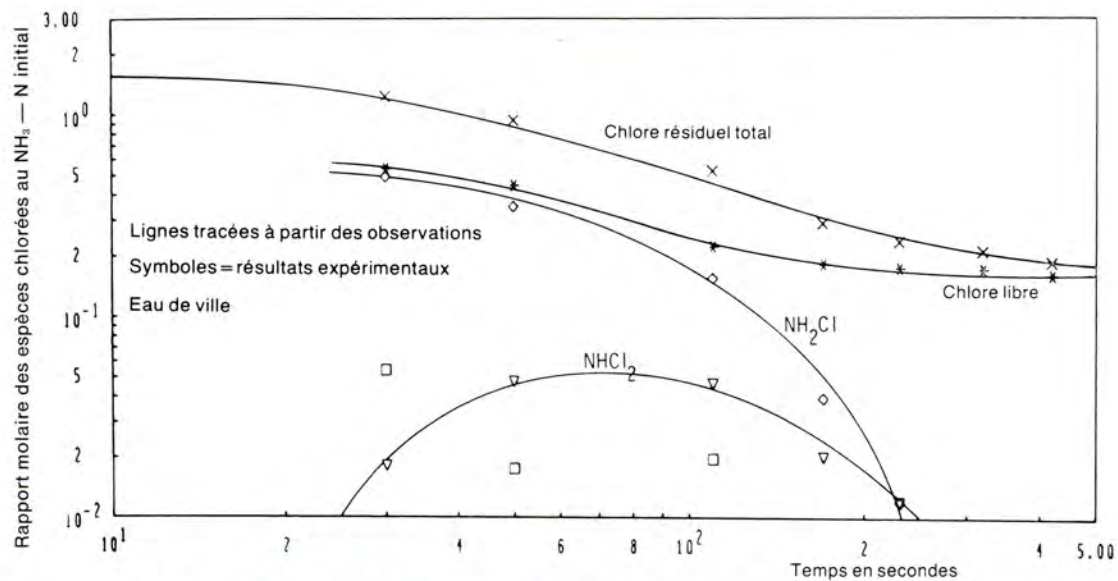


Fig. 22 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,90, temp. = 18 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 5,11 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,60$

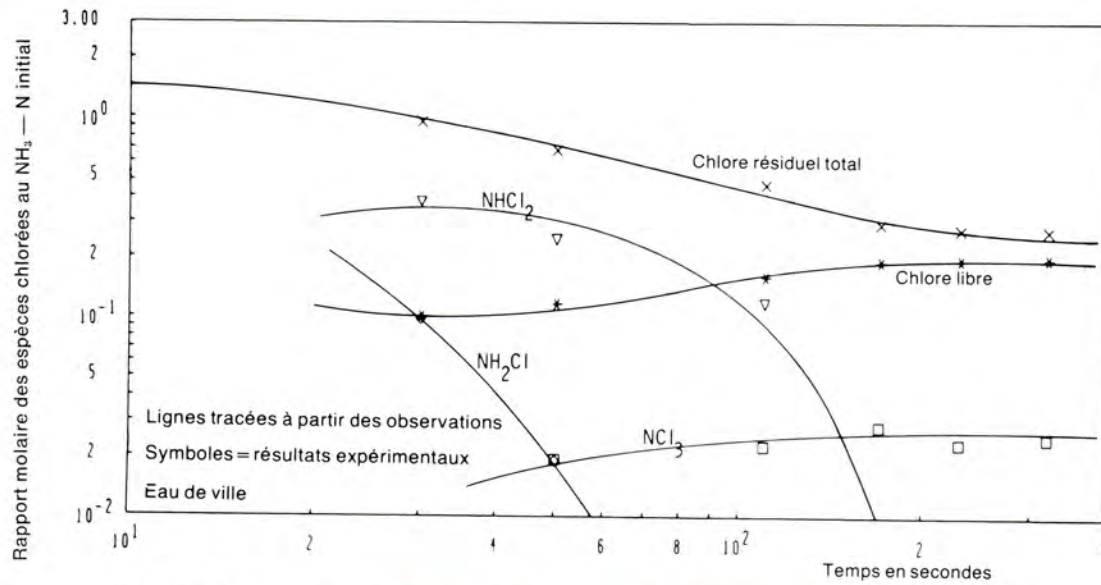


Fig. 23 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote) pH à 50 sec. et après = 6,95, temp. = 16,6 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 20,4 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 1,72$

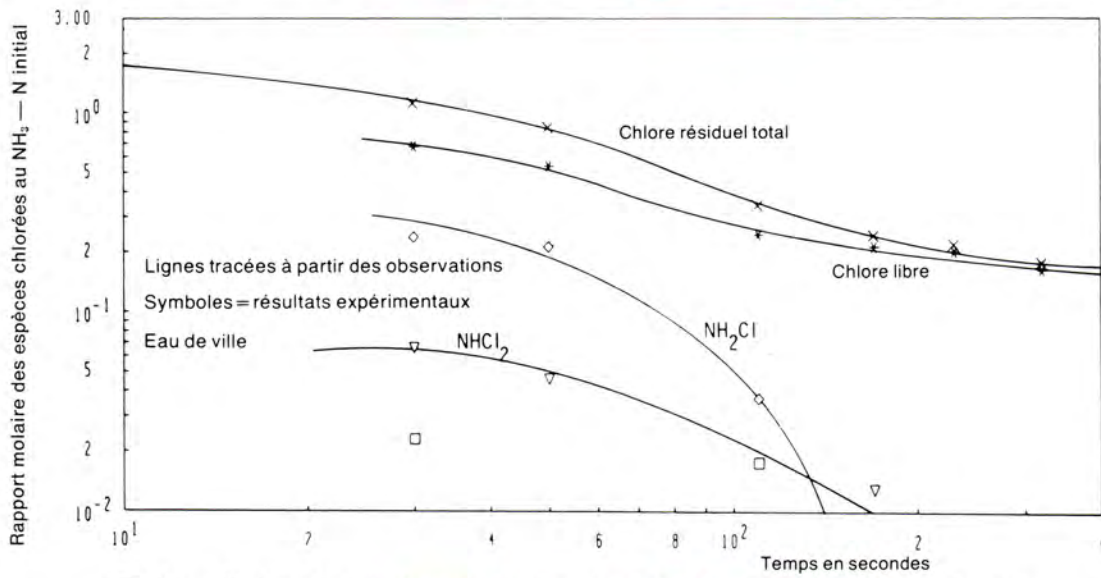


Fig. 24 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote) pH à 90 sec. et après = 7,90, temp. = 19,5 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 19,4 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 1,72$

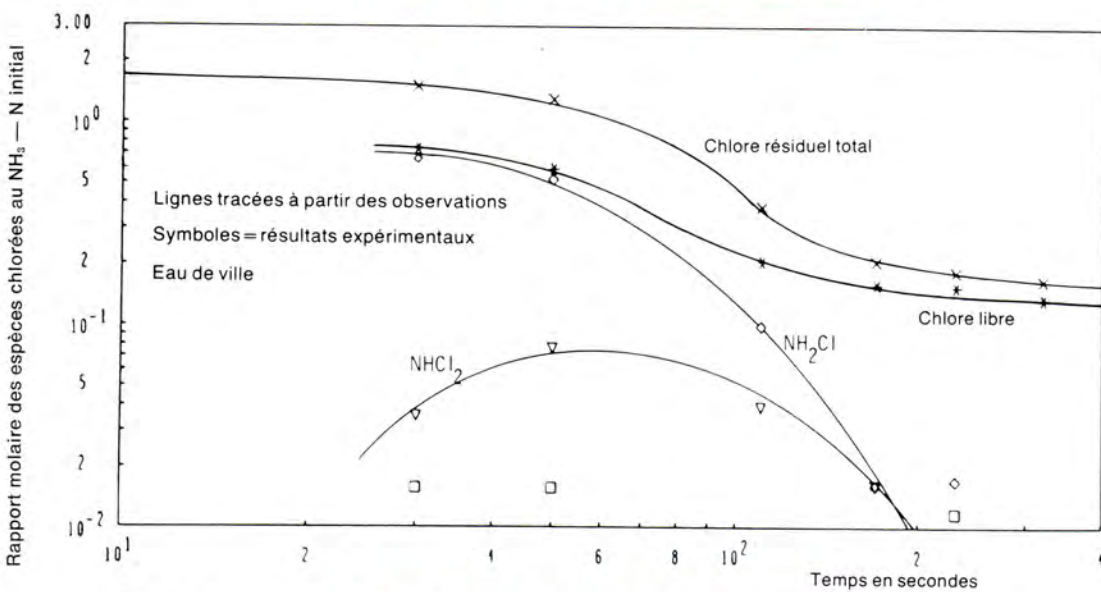


Fig. 25 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote) pH à 90 sec. et après = 8,0, temp. = 19,1 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 16,8 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 1,73$

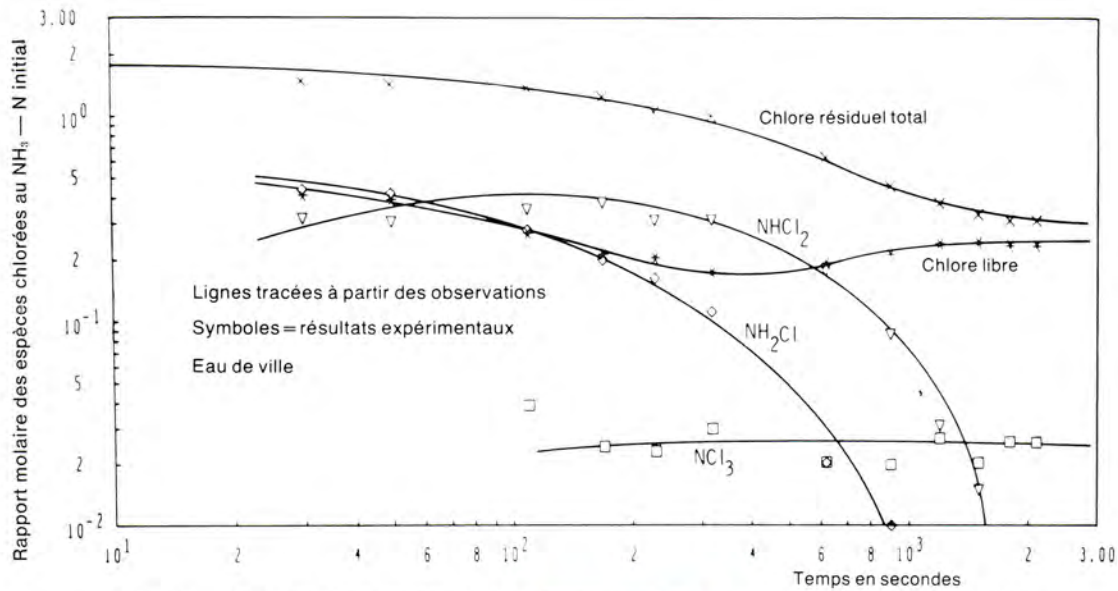


Fig. 26 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 6,95, temp. = 16,2 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,97 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,78$

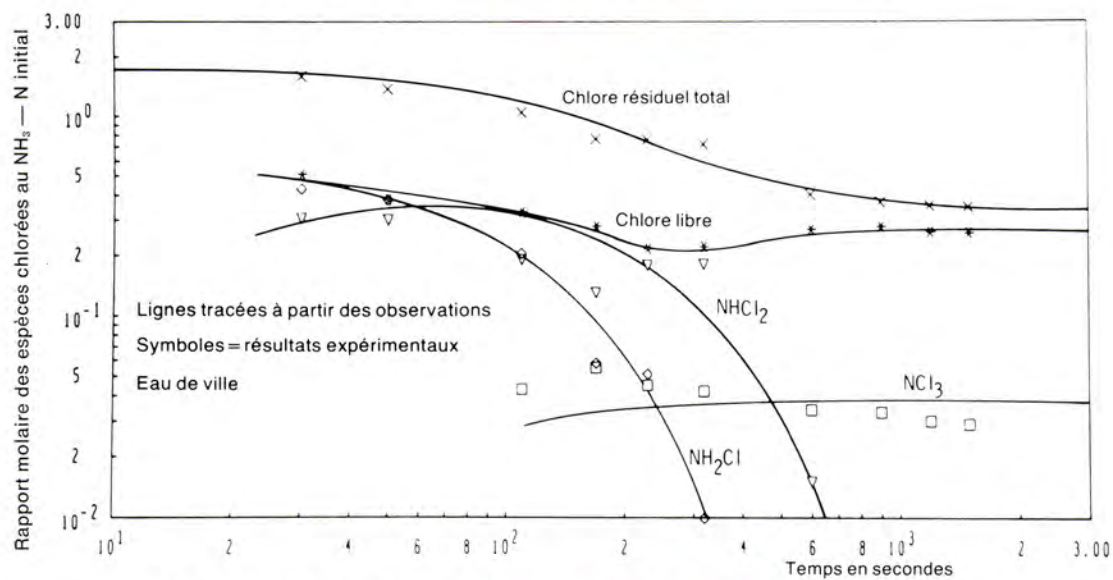


Fig. 27 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,0, temp. = 18,1 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,93 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,81$

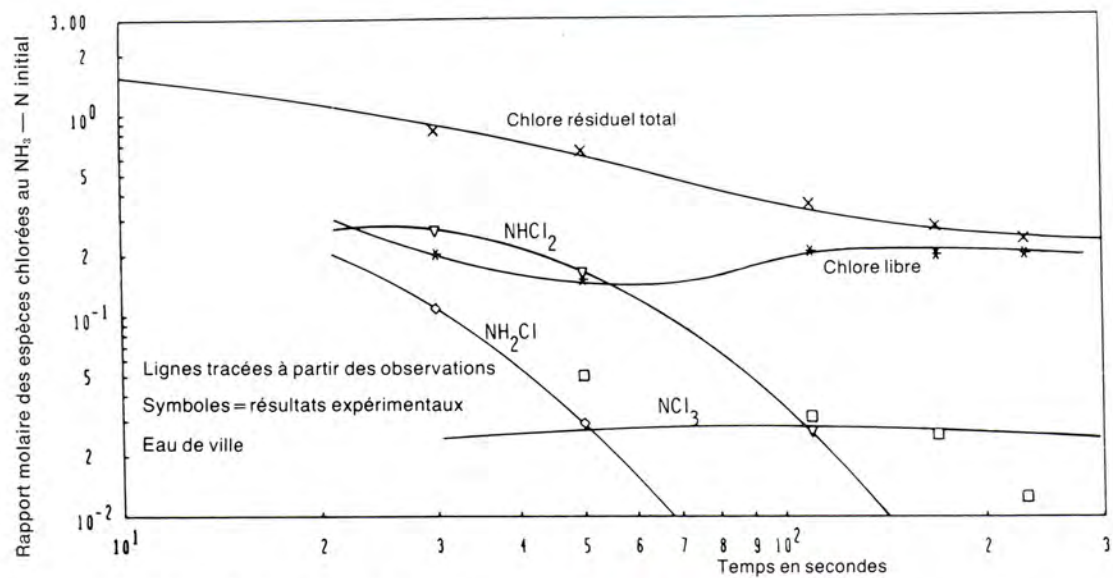


Fig. 28 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH à 10 sec. et après = 6,90, temp. = 18,7 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 16,9 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,72$

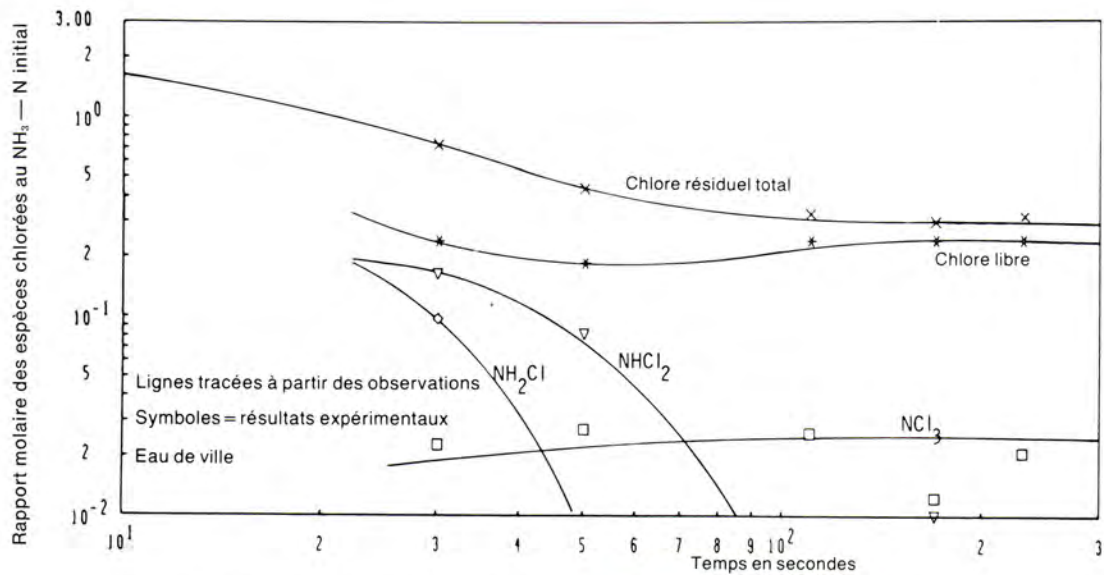


Fig. 29 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH à 10 sec. et après = 6,90, temp. = 17,5 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 20,4 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,84$

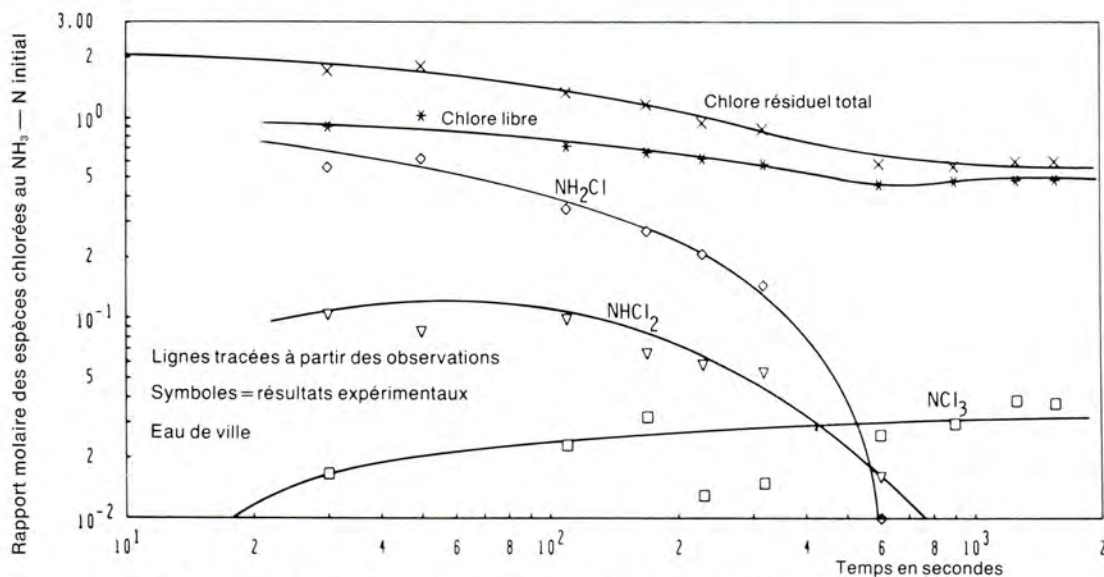


Fig. 30 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH = 7,75, temp. = 16,8 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,02 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 2,06$

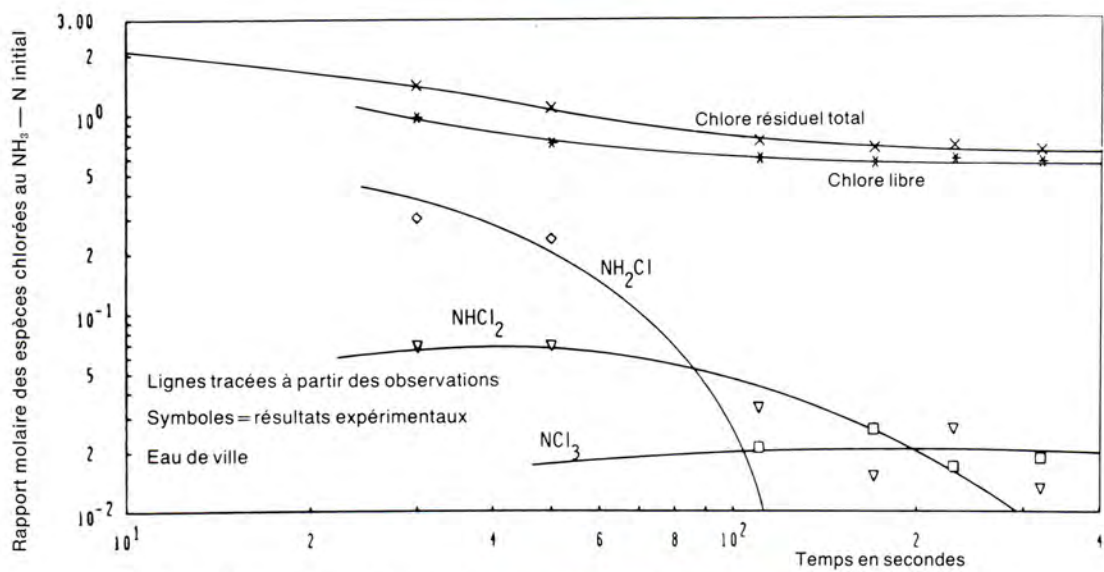


Fig. 31 — Cinétique des réactions chlore ammoniac dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH = 7,85, temp. = 17,4 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 5,09 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 2,10$

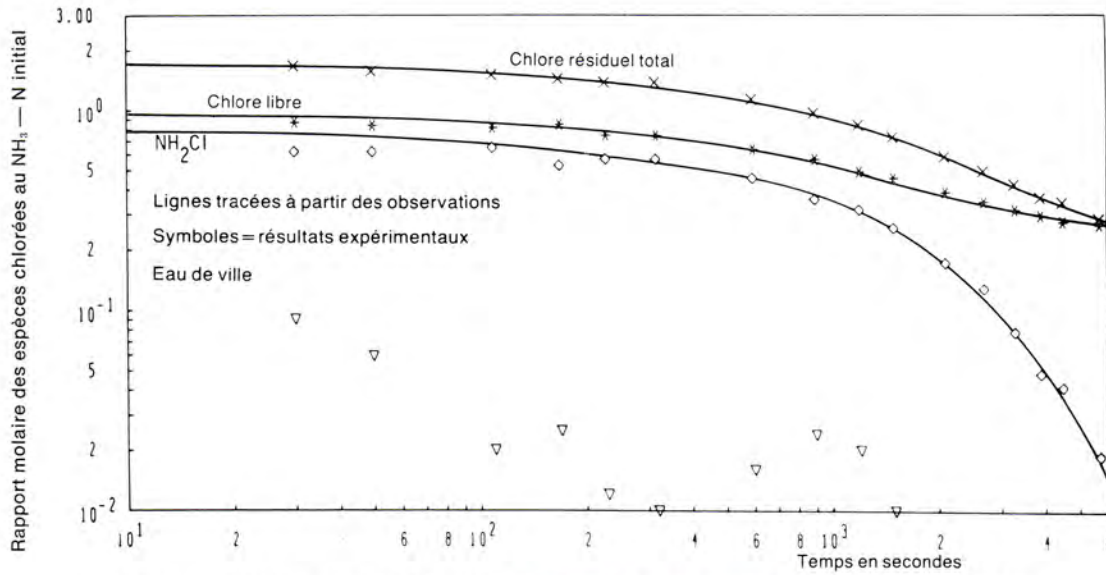


Fig. 32 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,75, temp. = 15,1 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,0 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,81$

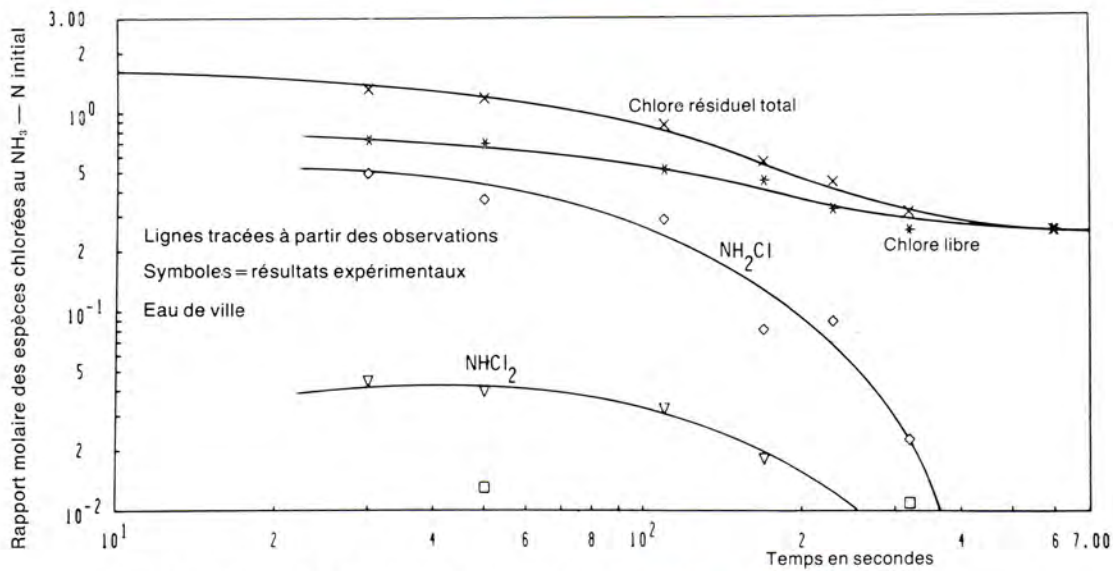


Fig. 33 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH à 150 sec. et après = 8,70, temp. = 18,1 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 20,1 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,78$

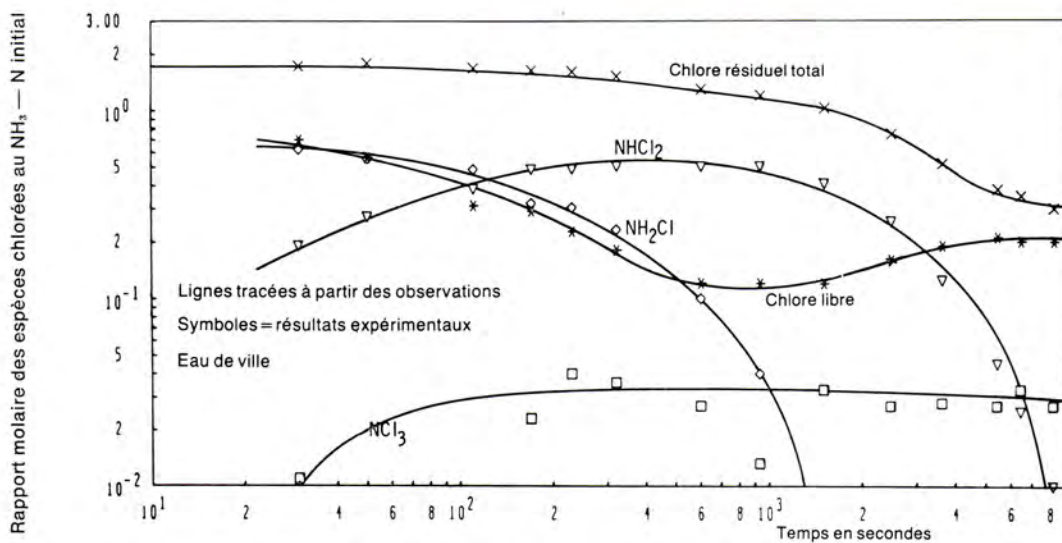


Fig. 34 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur à piston (station-pilote)  
 pH = 6,0, temp. = 18,5 °C,  $\text{NH} - \text{N} = 0,99 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,76$



la réaction lorsque le pH et la dose initiale chlore-azote ammoniacal sont maintenus approximativement constants. On a groupé ces figures comme suit:

Figure n°	Rapport molaire initial $Cl_2/NH_3$	$NH_3-N$ initial moyen, mg/l
26-29	1,79	6,94
30-31	2,08	7,80
32-33	1,80	8,72

La série des figures 5 à 10 présente qualitativement les effets caractéristiques du pH sur les réactions chlore-ammoniacale. La production de dichloramine diminue régulièrement avec l'augmentation de pH; le minimum en chlore libre se produit toujours lorsque la fraction molaire de dichloramine est supérieure à la fraction molaire de monochloramine, mais il disparaît lorsque l'inverse se produit aux valeurs plus élevées du pH; la production de  $NCl_3$  reste à peu près constante aux faibles valeurs du pH mais diminue rapidement au-dessus de 8,0; le  $NCl_3$  apparaît de plus en plus tard au cours de la réaction lorsque le pH augmente; et des organo-chloramines semblent se former et interférer sur la mesure de la dichloramine [10] aux pHs élevés en particulier à 9,2 (à noter que l'eau de ville contenait des traces d'azote organique). La vitesse de la réaction varie également avec le pH, ainsi les temps de contact requis pour réduire la concentration de  $NH_2Cl$  ou  $NHCl_2$  (celui avec la plus forte concentration) au-dessous de 0,01 sont égaux à:

pH	Temps de contact, min
6,65	40
7,20	15
7,50	15
8,00	23
8,10	~ 17
9,20	> 133

lorsque la concentration initiale en  $NH_3-N$  est approximativement égale à 1 mg/l, la dose de chlore 10 mg/l et la température de l'eau 16° C.

La série des figures 26 à 29 illustre qualitativement les effets de la concentration initiale en azote ammoniacal sur la cinétique des réactions chlore-ammoniacale. La vitesse de la réaction augmente considérablement avec la concentration initiale en azote ammoniacal, lorsque tous les autres paramètres sont maintenus constants. Les temps de contact nécessaires pour réduire  $NH_2Cl$  ou  $NHCl_2$  (celui avec la plus forte concentration) à 0,010 sont les suivants:

$NH_3-N$ conc. mg/l	Temps de contact, min
0,97	27
1,93	10,5
16,9	2,3
20,4	1,4

avec un pH final approximativement égal à 6,9, une dose initiale moyenne de chlore de 9,0 mg de  $Cl_2$  par mg de  $NH_3-N$  et une température de l'eau d'environ 17,5° C. On peut remarquer que la vitesse de la réaction est presque directement proportionnelle à la concentration initiale en  $NH_3-N$ .

(2ème partie)

*Résultats des expériences avec de l'eau de ville effectuées en réacteur fermé*

Quatre expériences ont été effectuées en utilisant le réacteur ouvert à mélange parfait (C.S.T.R.) en tant que réacteur fermé à mélange parfait (batch en anglais), ceci afin de comparer les résultats produits par ce mode de fonctionnement avec ceux obtenus en régime piston. Au temps  $t = 0$ , nous avons ajouté directement dans le réacteur une solution à 600 mg par litre de chlore. Les résultats de ces expériences sont présentés aux figures 36 à 39.

On peut rapprocher les conditions initiales des expériences suivantes effectuées en réacteur fermé et en réacteur piston: figures 5 et 36, figures 6 et 37, figures 7 et 38, figures 9 et 39. La comparaison de ces figures indique qu'il y a peu de différence dans le déroulement de la réaction lorsque celle-ci se produit dans un réacteur fermé ou dans un réacteur piston. On doit indiquer que le réacteur piston permet des observations plus précises et plus reproductibles notamment pour les faibles temps de séjour. Le réacteur fermé a l'inconvénient de donner des résultats plus erratiques car seul un échantillon peut être analysé pour un temps de contact donné.

Le réacteur fermé tend à maintenir une ségrégation entre les filets de liquide en réaction quelle que soit l'intensité du mélange. Toutefois, le fait que le déroulement des réactions ne soit pas modifié par rapport à celui observé en régime piston, indique que les réactions ne sont pas très sensibles aux effets détritimentels de la ségrégation initiale. Ce résultat n'est pas surprenant car la plupart des réactions

intervenant dans le processus de la chloration au point de rupture apparaissent relativement lentes, or on sait que les effets de la ségrégation initiale ne deviennent appréciables qu'avec les réactions quasi instantanées ou rapides.

*Résultats des expériences avec de l'eau de ville effectuées en réacteur ouvert parfaitement agité*

Un réacteur ouvert, parfaitement agité, opéré en régime permanent, permet la mesure de vitesses de réaction très précisément. Cependant on ne peut obtenir qu'une seule mesure par expérience, aussi l'utilisation de ce réacteur exige un temps d'expérimentation très long pour l'obtention d'une quantité suffisante d'informations.

On a présenté les expériences effectuées en eau de ville aux tableaux 1 et 2. Ces données démontrent les effets détritimentels du mélange en retour sur la vitesse de réaction dans un réacteur. Par exemple la somme des rapports molaires de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  et  $\text{NHCl}_2$  à l'azote ammoniacal initial indiqué au tableau 2 pour l'expérience conduite à un pH de 7,75 est égale à 0,013 après 32 minutes de séjour dans le réacteur ouvert parfaitement agité, alors que le même rapport molaire 0,013 est obtenu après seulement 3 minutes de temps de contact dans l'expérience en réacteur piston présenté à la figure 24 avec approximativement les mêmes conditions initiales.

(\*) Voir 1ère partie dans le n° 363 de mars 1977 de la Technique de l'Eau.

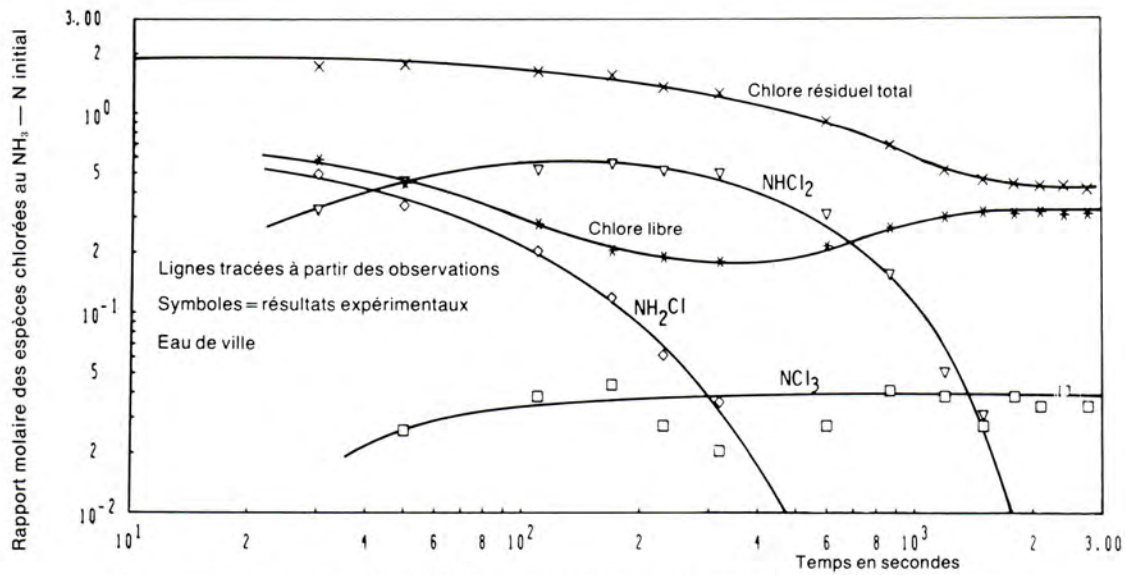


Fig. 35 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 6,35, temp. = 16,6 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 1,93 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,94$

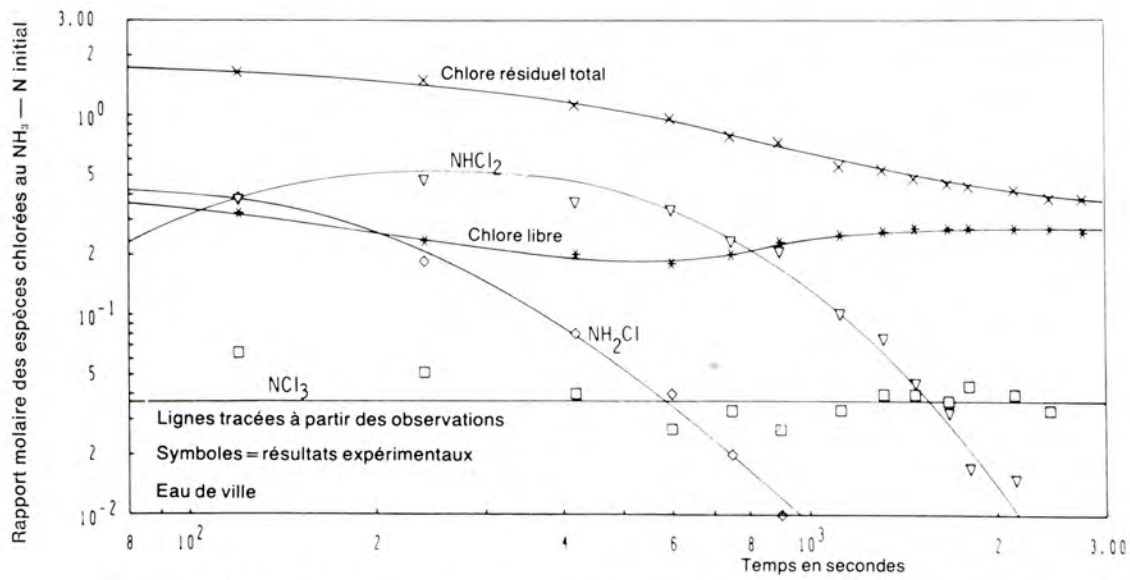


Fig. 36 — Cinétique des réactions chlore-ammoniaque dans un réacteur fermé (station-pilote)  
 pH = 6,50, temp. = 17,2 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,98 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 1,81$

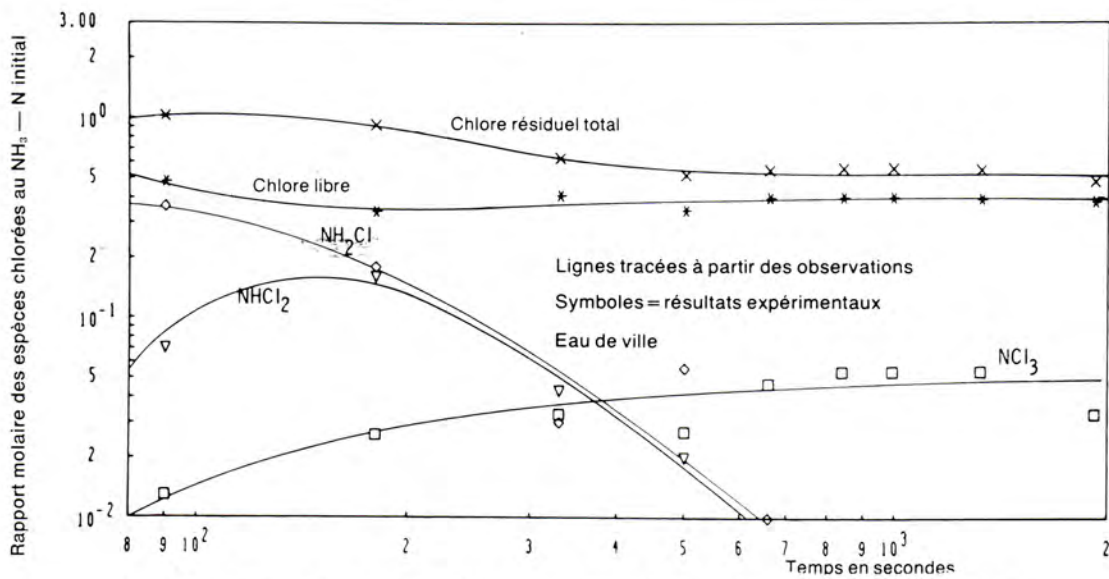


Fig. 37 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur fermé (station-pilote)  
 pH = 7,20, temp. = 18,9 °C,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,98 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl}/\text{N} = 2,01$

TABLEAU 1

Résultats expérimentaux dans un réacteur à mélange homogène — Faibles concentrations initiales en  $\text{NH}_3$  — Eau de Ville

pH	$C_1$ a	Temp. °C	Initial $\text{N}_1 \times 10^4$ mole/l	P b	Chlore résiduel total	Chlore libre c	$\text{NH}_2\text{Cl}$ c	$\text{NHCl}_2$ c	$\text{NCl}_3$ c
6,63	1,83	16,1	0,767	1,40	0,773	0,32	0,0364	0,145	0,0306
6,75	2,18	14,2	0,664	1,74	0,758	0,427	0,068	0,082	0,033
6,85	1,96	13,5	0,665	1,80	0,665	0,204	0,119	0,138	0,022
7,00	1,60	16,5	0,892	1,42	0,494	0,145	0,107	0,105	0,0105
7,00	1,92	12,9	0,746	1,62	0,629	0,265	0,072	0,098	0,032
7,09	2,40	14,5	0,751	1,58	1,013	0,755	0,026	0,056	0,040
7,10	1,67	12,9	0,747	1,57	0,604	0,123	0,164	0,152	0,0044
7,20	1,72	13,7	0,755	1,50	0,603	0,357	0,056	0,052	0,0286
7,20	1,75	13,4	0,756	1,45	0,523	0,271	0,071	0,059	0,021
7,40	2,21	14,2	0,653	1,76	0,708	0,454	0,076	0,041	0,032
7,42	1,99	14,8	0,652	1,68	0,594	0,346	0,097	0,056	0,013
7,88	2,01	16,1	0,732	1,57	0,681	0,490	0,113	0,030	< 0,006
7,95	1,76	15,6	0,711	1,43	0,710	0,418	0,232	0,030	< 0,006
8,45	1,98	15,4	0,672	1,66	0,753	0,459	0,227	0,034	0,0028
8,48	2,11	11,3	0,683	1,83	0,793	0,481	0,25	0,031	< 0,006
8,70	1,80	11,0	0,726	1,64	0,816	0,389	0,379	0,024	< 0,006
9,40	1,77	17,1	0,710	1,06	1,379	0,74	0,599	0,011	< 0,006
9,60	1,88	17,7	0,770	1,65	0,66	0,39	0,260	0,0055	< 0,006

- a rapport molaire initial du chlore à l'azote ammoniacal.  
b P = rapport molaire du chlore réduit à l'ammoniaque oxydé.  
c rapport molaire espèces chlorées à l'azote ammoniacal initial.

TABLEAU 2

Résultats expérimentaux dans un réacteur à mélange homogène

pH	$C_1$ a	Temp. °C	Initial $\text{NH}_3 - \text{N} \times 10^4$ mole/l	COND $\mu \text{ mho}$ $\times \text{cm}^{-1}$	Chlore résiduel total	Chlore libre	$\text{NH}_2\text{Cl}$ b	$\text{NHCl}_2$ b	$\text{NCl}_3$ b	P c
Eau de Ville — doses élevées en $\text{NH}_3$ initial										
6,52	1,80	18,6	13,9	1040	0,218	0,133	< 0,005	0,015	0,018	1,64
7,15	1,69	17,2	14,3	1100	0,173	0,11	< 0,005	0,005	0,016	1,56
7,75	1,80	17,4	13,8	960	0,099	0,071	0,010	0,003	0,0041	1,73
9,15	1,69	18,7	14,2	1100	0,368	0,232	0,115	0,0045	0,004	1,51
Effluent tertiaire										
5,60	2,37	19,0	2,14	850	1,045	0,092	0,066	0,412	0,021	2,72
6,51	2,15	19,6	2,51	900	0,480	0,168	0,028	0,109	0,022	1,98
6,70	1,93	17,5	11,2	1300	0,309	0,20	< 0,005	0,0147	0,025	1,69
7,71	2,15	20,3	2,51	1150	0,401	0,193	0,057	0,044	0,021	1,99
7,80	1,98	18,1	11,2	1350	0,220	0,187	< 0,005	0,011	0,0021	1,79
Réacteur à mélange homogène précédé par un court réacteur piston — Eau de Ville — faibles doses en $\text{NH}_3$ initial										
6,60	1,87	15,5	0,766	330	0,823	0,279	0,057	0,216	0,018	1,47
7,00	1,63	16,0	0,892	330	0,439	0,158	—	0,128	0,0084	1,38
7,55	1,89	16,0	0,768	330	0,580	0,41	0,074	0,036	0,0061	1,48
7,85	2,01	15,5	0,732	330	0,677	0,50	0,10	0,029	0,0051	1,54

- a rapport molaire initial du chlore à l'azote ammoniacal.  
b rapport molaire des espèces chlorées à l'azote ammoniacal initiale.  
c rapport molaire du chlore réduit à l'ammoniaque oxydé.

Nous avons également constaté au cours des expériences en réacteur ouvert à mélange parfait, que les chloramines ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$  et  $\text{NCl}_3$ ) peuvent coexister en concentrations presque égales ce qui est tout-à-fait contraire à ce que l'on peut lire dans la littérature courante [7]. Nous avons d'autre part, détecté de la dichloramine à des pHs aussi élevés que 9,60 (tableau 1) et du trichlorure d'azote à pH 9,16 (tableau 2); toutefois il est vraisemblable qu'une partie de ces chloramines sont des organo-chloramines interférant avec les mesures respectives de  $\text{NHCl}_2$  et de  $\text{NCl}_3$ , car l'eau de ville contenait des traces d'azote organique.

*Résultats des expériences avec de l'eau de ville effectuées en réacteur tubulaire*

Nous avons effectué quelques expériences dans un réacteur tubulaire présentant des caractéristiques proches de celles des meilleurs bassins de contact susceptibles d'être mis en place sur le terrain. Nous avons maintenu un temps de séjour moyen de 29,7 min dans le réacteur tubulaire pendant toute cette série d'expériences et on a pu constater que les résultats différaient très peu de ceux obtenus en réacteur piston dans des conditions initiales équivalentes. Des différences relativement mineures pourraient s'expliquer par une discussion théorique et mathématique du phénomène, mais celle-ci sort du cadre de cette publication.

*Résultats des expériences effectuées sur un effluent de traitement tertiaire*

L'effluent tertiaire utilisé pour ces expériences contenait de l'azote organique et il s'est avéré que ce dernier interférait de façon significative sur les dernières étapes des réactions chlore-ammoniacque. L'examen des figures 40 à 45 pour des expériences effectuées en réacteur piston illustre cette constatation. Prenons l'exemple de la figure 41. Dans cette expérience, nous avons ajouté 32,1 mg/l de  $\text{Cl}_2$  en continu dans un effluent tertiaire contenant 2,88 mg/l de  $\text{NH}_3\text{-N}$  avec un pH final égal à 6,6. On constate que la fraction molaire de  $\text{NHCl}_2$  est supérieure à la fraction molaire de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  à ce pH acide, et qu'un minimum dans la concentration en chlore libre apparaît après environ une minute de temps de séjour. Le  $\text{NH}_2\text{Cl}$  devient inférieur à 0,01 fraction molaire après environ deux minutes de temps de contact, alors que le  $\text{NHCl}_2$  passe par un minimum après dix minutes et ensuite augmente pour atteindre un second maximum après 50 minutes de temps de contact. D'autre part, le chlore libre qui aurait dû se stabiliser après un premier minimum, disparaît de nouveau avec la formation d'une quantité additionnelle de dichloramine. Par comparaison avec les données expérimentales présentées à la figure 4, on peut penser que la plupart des chloramines analy-

sées dans cette expérience sont probablement des chloramines formées à partir de  $\text{NH}_3$ . Il semble donc que le chlore ait transformé une partie de l'azote organique en dichloramine et que le chlore libre ait ensuite oxydé la dichloramine suivant le mécanisme habituel des réactions chlore-ammoniacque.

A pH alcalin, la réaction du chlore avec l'azote organique s'est avérée beaucoup plus lente. On peut également constater aux figures 44 et 45, une persistance erratique des chloramines pendant toute la durée de l'expérience. Ceci indique que pendant les derniers moments de ces expériences, les chloramines résiduelles mesurées étaient probablement des organo-chloramines qui réagissaient avec la méthode au D.P.D. de la même manière que les chloramines minérales.

**Discussion des résultats**

*Stoechiométrie de la réaction*

Si le chlore oxydait l'azote ammoniacal seulement en azote gazeux, l'équation stoechiométrique des réactions chlore-ammoniacque serait la suivante:



Cette équation montre que 1,5 moles de chlore sont nécessaires pour oxyder une mole d'ammoniacque. D'autre part, si le chlore oxydait l'azote ammoniacal entièrement en nitrates, le rapport stoechiométrique serait égal à 4,0. Dans cet article on a appelé ces rapports stoechiométriques « rapports P ».

TABLEAU 3

Rapport stoechiométrique P pour divers produits possibles de la réaction entre l'azote ammoniacal et le chlore

Produit	P
$\text{N}_2\text{H}_4$	0,5
$\text{NH}_2\text{OH}$	1,0
$\text{N}_2$	1,5
$\text{N}_2\text{O}$	2,0
$\text{NO}$	2,5
$\text{NO}_2^-$	3,0
$\text{N}_2\text{O}_4$	3,5
$\text{NO}_3^-$	4,0

On présente au tableau 3, les rapports stoechiométriques P pour divers produits d'oxydation possibles, des réactions chlore-azote ammoniacal. Le rapport P varie d'un minimum de 0,50 pour la production d'hydrazine, à un maximum de 4,0 pour la formation de nitrate, avec toutes valeurs intermédiaires possibles pour un mélange de ces produits. Actuel-

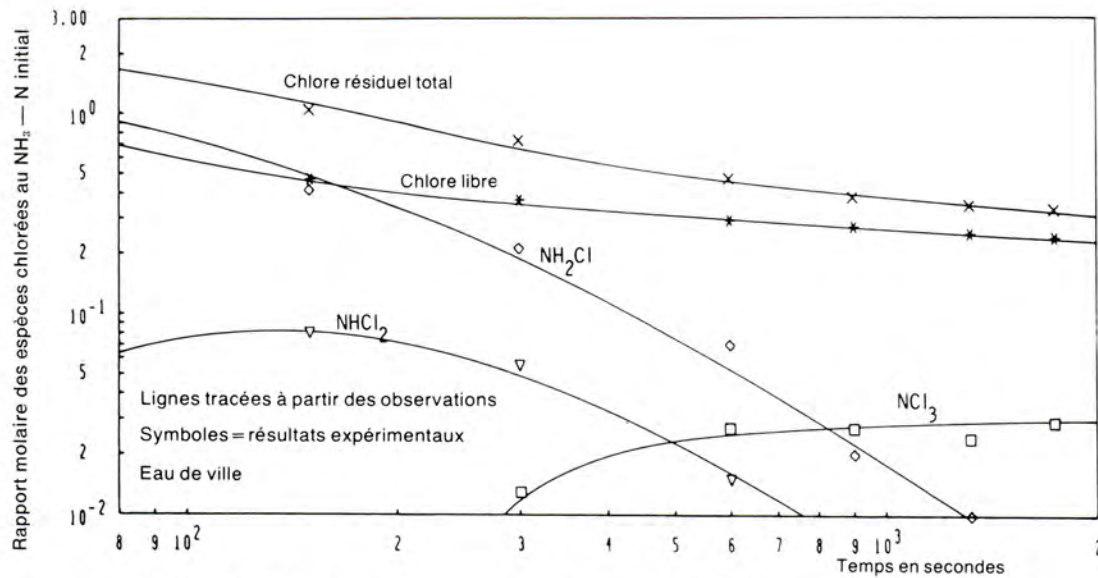


Fig. 38 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur fermé (station-pilote)  
 $\text{pH} = 7.40$ , temp. =  $18.1^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0.99 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 1.82$

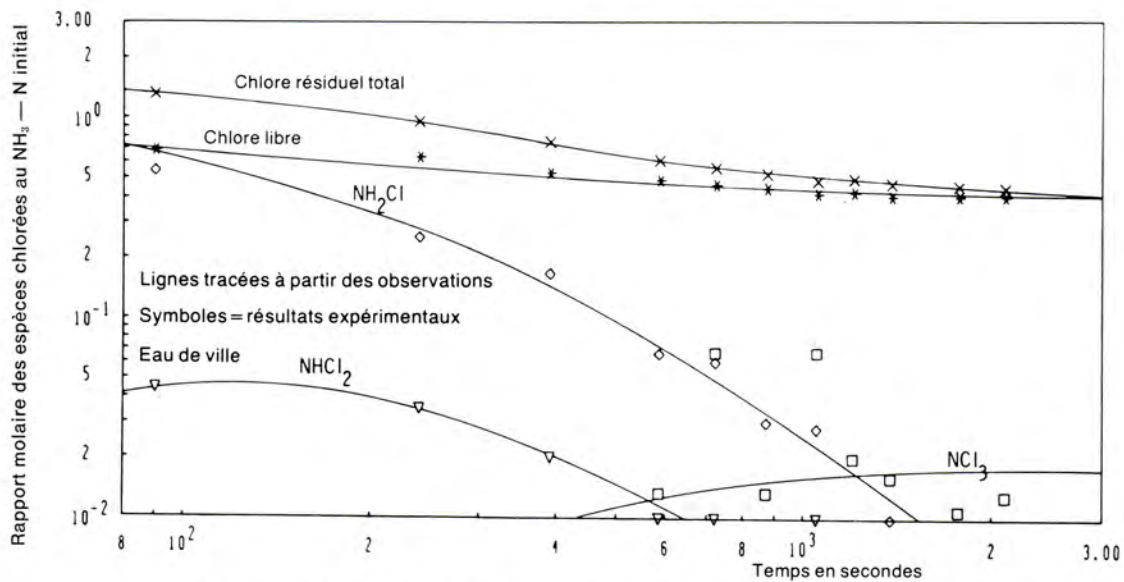


Fig. 39 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur fermé (station-pilote)  
 $\text{pH} = 8.20$ , temp. =  $19.7^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0.98 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 2.01$

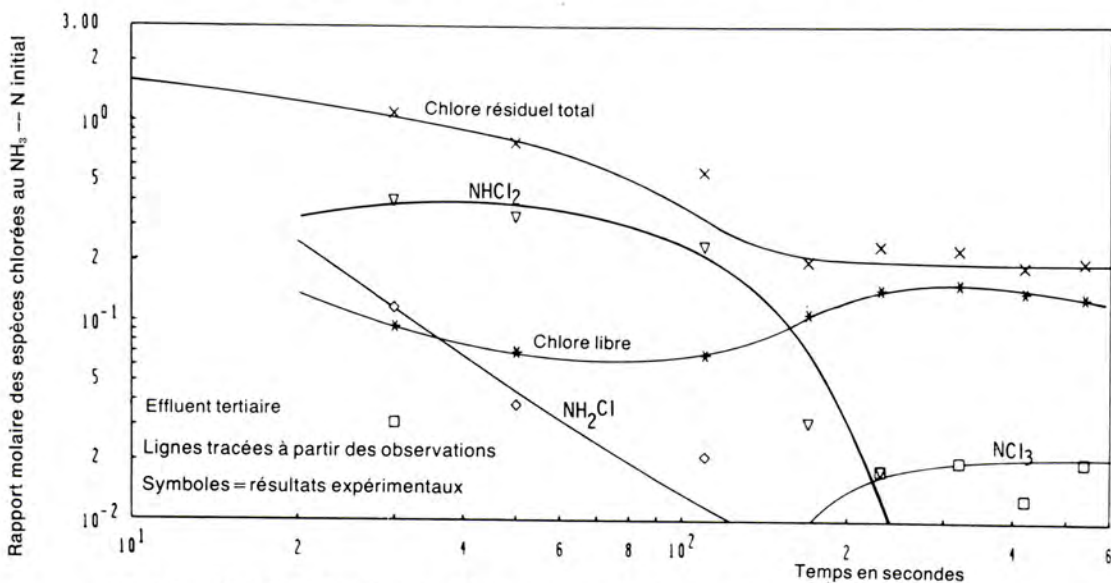


Fig. 40 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 $\text{pH}$  à 10 sec. et après =  $6.53$ , temp. =  $21.7^\circ\text{C}$ ,  $\text{N} = 21.1 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 1.73$

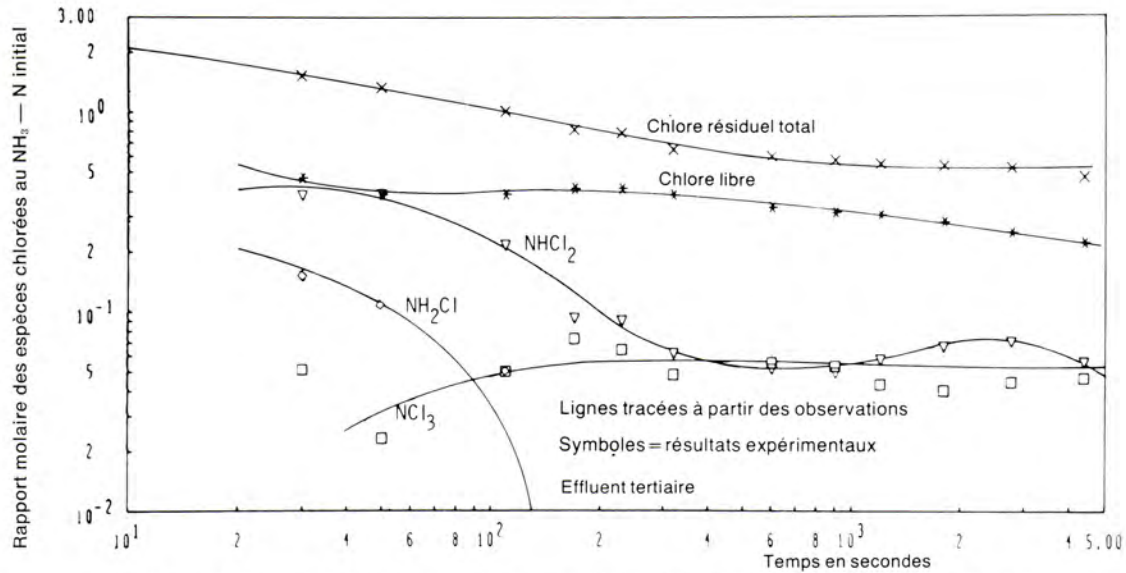


Fig. 41 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 6,57, temp. = 21,0 °C, N = 2,88 mg/l, Cl/N = 2,20

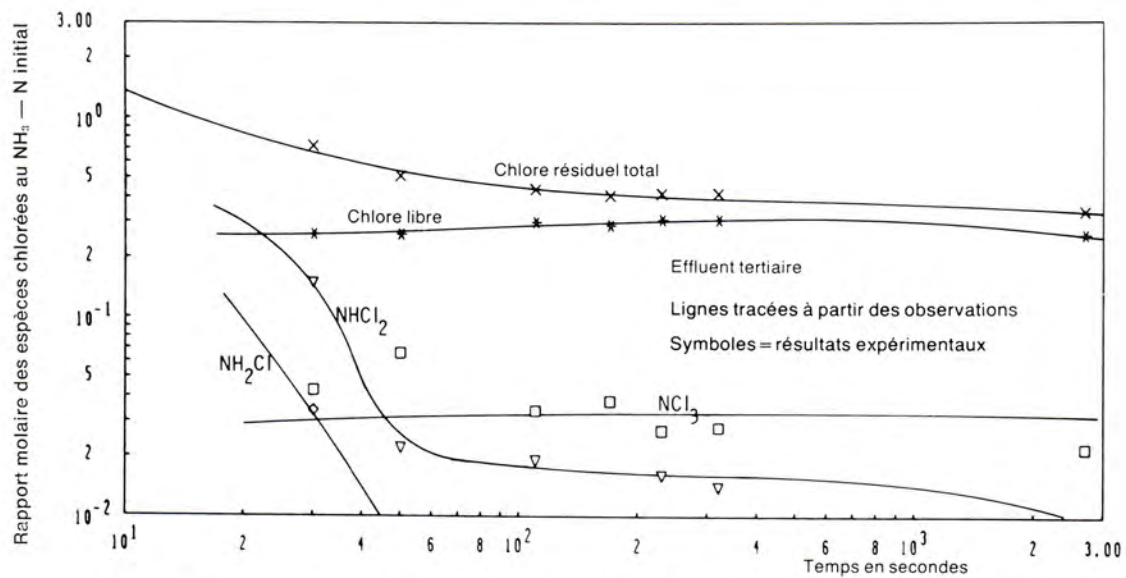


Fig. 42 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH à 10 sec. et après = 6,87, temp. = 22,0 °C, N = 21,0 mg/l, Cl/N = 1,97

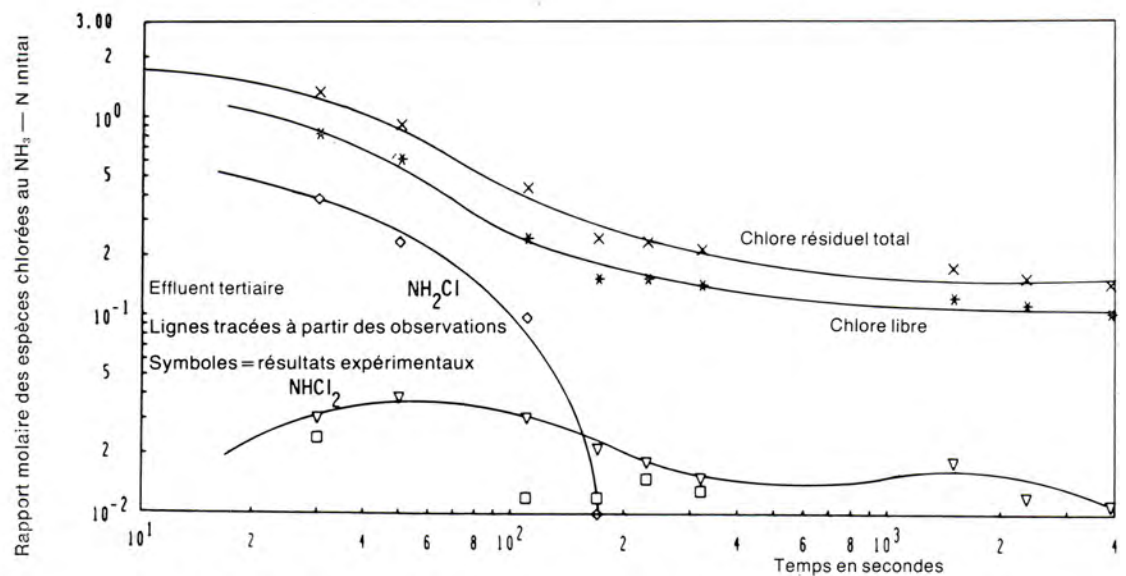


Fig. 43 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH à 150 sec. et après = 7,50, temp. = 18,8 °C, N = 18,03 mg/l, Cl/N = 1,77

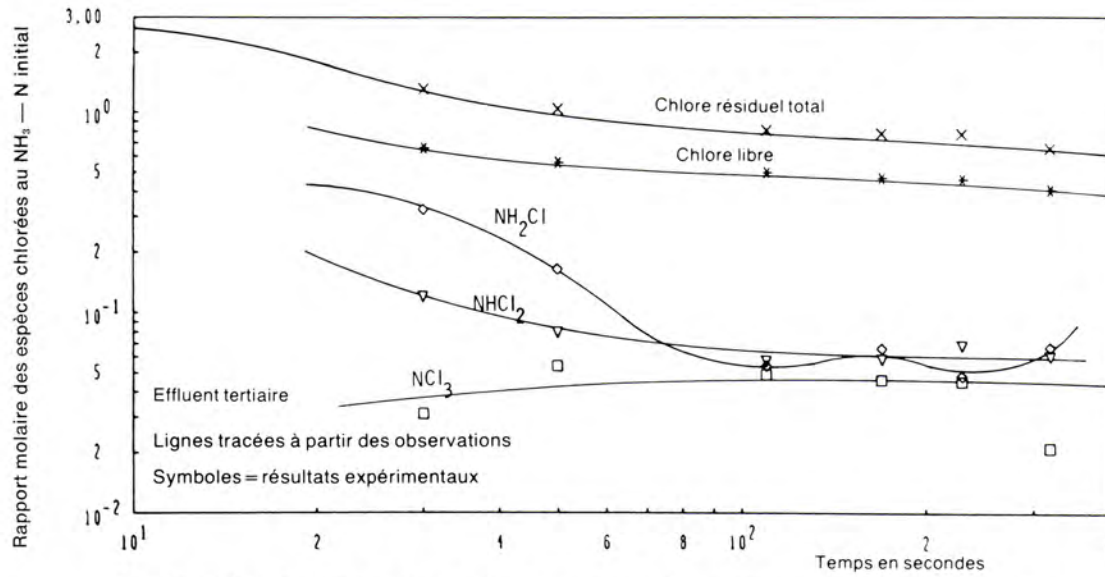


Fig. 44 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 7,53, temp. = 19,5 °C, N = 2,98 mg/l, Cl/N = 2,78

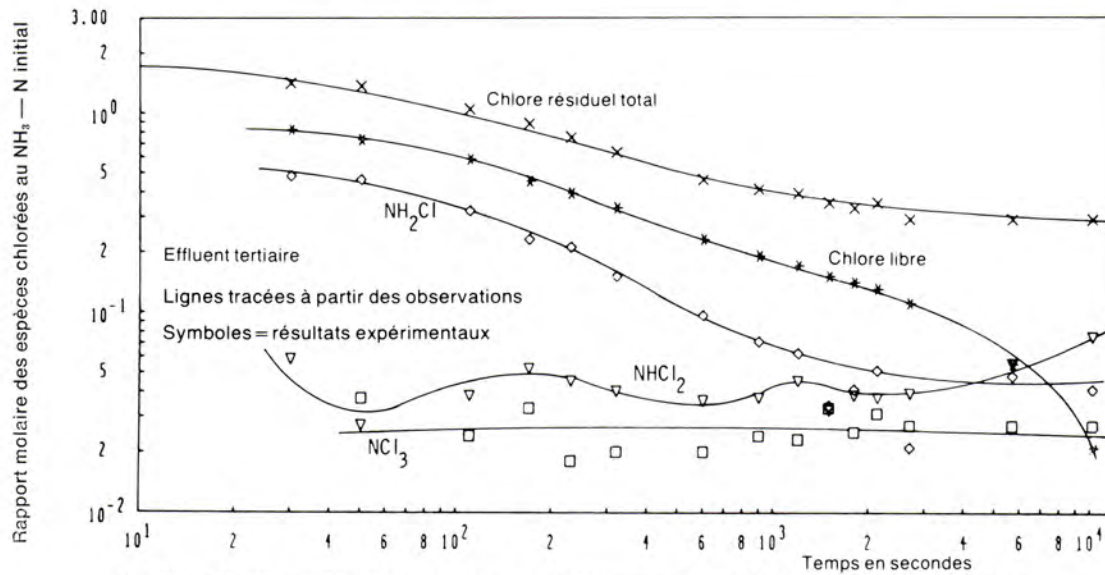


Fig. 45 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 pH = 8,45, temp. = 20 °C, N = 2,88 mg/l, Cl/N = 1,86

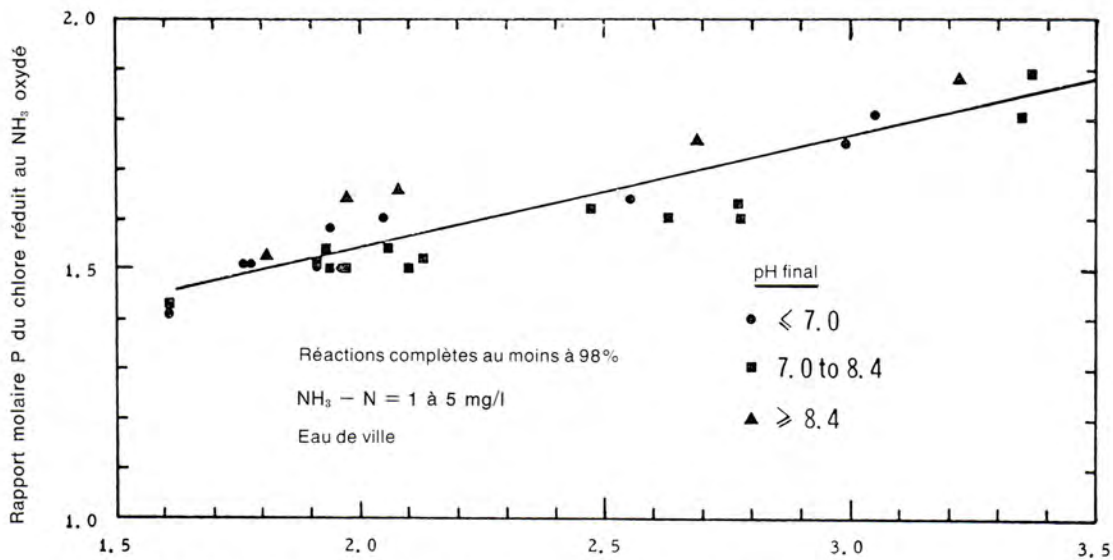


Fig. 46 — Rapport stoechiométrique final des équations chlore azote ammoniacal observé en réacteur piston avec une faible concentration initiale en  $\text{NH}_3 - \text{N}$



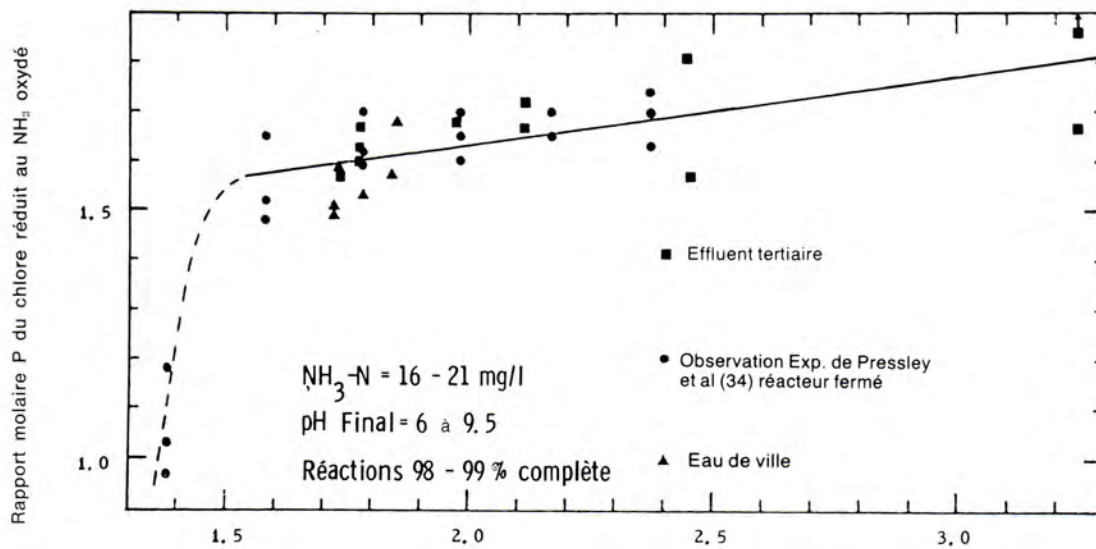


Fig. 47 — Rapport stoechiométrique final des équations chlore-azote ammoniacal observé en réacteur piston avec une forte concentration initiale en  $\text{NH}_3 - \text{N}$

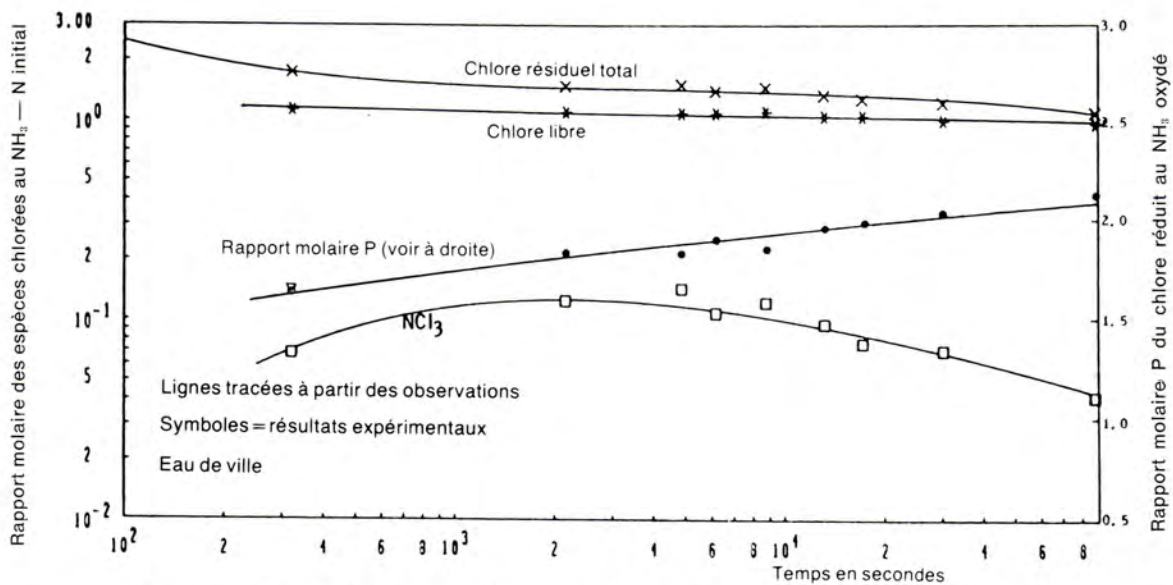


Fig. 48 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 $\text{pH} = 6,50$ ,  $\text{temp.} = 17,0^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,97 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 3,06$

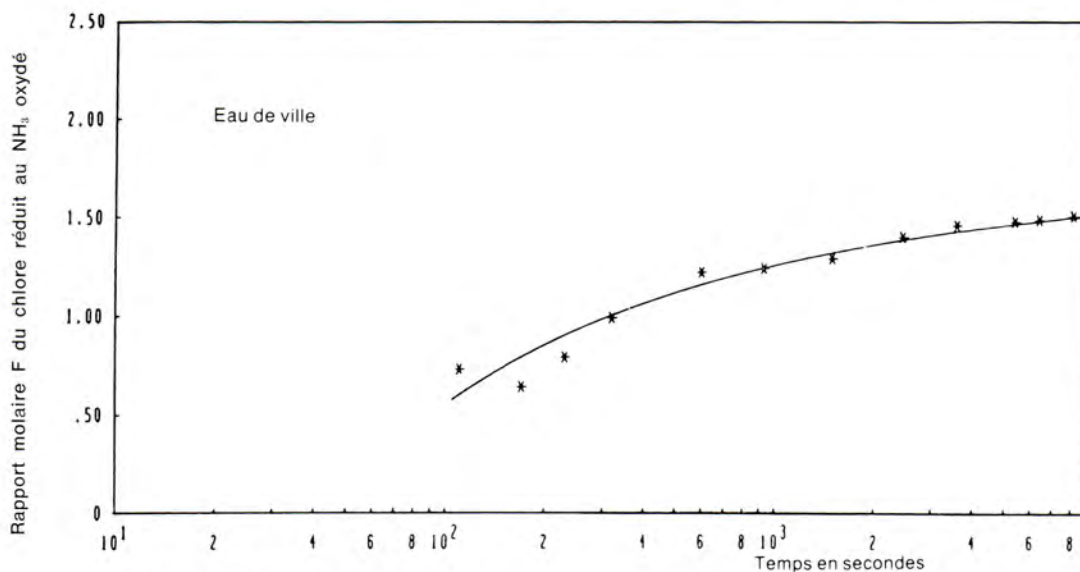


Fig. 49 — Cinétique des réactions chlore ammoniacque dans un réacteur piston (station-pilote)  
 $\text{pH} = 6,00$ ,  $\text{temp.} = 18,5^\circ\text{C}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{N} = 0,99 \text{ mg/l}$ ,  $\text{Cl/N} = 1,76$

lement la plupart des chercheurs pensent que les principaux produits de fin de réaction sont l'azote et les nitrates *quand le chlore est ajouté en excès* [11]; par conséquent, le rapport P final devrait varier de 1,5 à 4,0 suivant la quantité de nitrate formée. On peut calculer cette quantité à partir du rapport P et la comparer avec des résultats d'analyses de nitrates effectuées sur des échantillons prélevés en fin de réaction. Ces deux valeurs devraient être égales si l'azote et les nitrates constituent les principaux produits de la réaction.

On a mesuré la production de nitrates au cours d'une série d'expériences effectuées dans des réacteurs fermés, en ajoutant du chlore à une eau de ville contenant 20 mg/l de  $\text{NH}_3\text{-N}$ . Les récipients clos ont séjourné à l'abri de la lumière pendant 4 jours avant d'effectuer l'analyse des diverses espèces de chlore résiduelles présentes. Nous n'avons trouvé que la présence de chlore libre. Celui-ci fut éliminé en abaissant le pH à 2,5 à l'aide de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et en chauffant. Lorsque l'on ne détecta plus aucune trace de chlore libre, on a effectué l'analyse des nitrates et les résultats ont été comparés avec une analyse de contrôle effectuée sur l'eau de ville non traitée. La différence dans les concentrations de nitrates nous a donné la quantité de nitrates produite au cours des réactions chlore-ammoniaque. Trois replicats ont été utilisés pour chaque expérience. Les moyennes arithmétiques obtenues pour chaque expérience sont présentées au tableau 4, avec la production de nitrates calculée à partir des rapports P observés au cours de chaque expérience. Les deux méthodes de production des nitrates donnent des résultats identiques, aussi en a-t-on conclu que les produits d'oxydation sont effectivement des nitrates et de l'azote gazeux. La production de nitrate n'est pas apparue très sensible à la valeur du pH pendant la réaction, et elle s'avère peu dépendante de la dose initiale du chlore à l'azote ammoniacal. Ceci est en contradiction avec les observations et les conclusions de Pressley et al. [11].

Les produits de fin de réaction peuvent être de l'azote gazeux et des nitrates sans que ceci exclut la formation au cours de la réaction de produits intermédiaires, tels ceux présentés au tableau 3. Ces composés entraîneraient une variation du rapport P avec le temps de contact. On a vérifié ce point en calculant le rapport P pour chacune des observations effectuées dans cette étude; les principaux résultats en sont discutés ci-dessous.

On a présenté aux figures 46 et 47, les rapports P mesurés au cours d'expériences effectuées en réacteur piston avec une eau potable et à un temps de contact tel, que le rapport molaire de  $\text{NH}_2\text{Cl}$  ou  $\text{NHCl}_2$  (celui présent dans la plus grande quantité) au  $\text{NH}_3$  initial est égal à 0,010. Ces rapports étaient nettement inférieurs à ceux observés à la fin des 4 jours de contact au cours des expériences présentées au tableau 4, et il semble que les réactions étaient loin d'être complètes bien que  $\text{NH}_2\text{Cl}$  et

TABLEAU 4

La production de nitrates pendant les réactions chlore et azote ammoniacal à divers pH initiaux

( $\text{NH}_3\text{-N}$  initial = 19,5 à 19,8 mg/l; temp. = 16-20 °C; temps = 4 jours)

pH	C <sub>1</sub>	P	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N produit, mg/l	
			Calculé	Observé
3,90	1,99	1,75	1,94	1,74
5,46	1,88	1,70	1,57	1,34
6,05	2,08	1,76	1,98	1,80
6,25	1,92	1,76	2,00	1,96
7,92	2,22	1,77	2,15	1,91
7,95	1,98	1,74	1,87	1,79
8,40	1,96	1,72	1,74	2,05
8,46	2,21	1,72	1,75	1,83
8,72	2,96	1,83	2,58	2,23
8,77	2,80	1,76	2,08	1,77
			1,97	1,84

C<sub>1</sub> = rapport molaire initial du chlore à l'azote.

$\text{NHCl}_2$  aient pratiquement disparues. Ceci reste vrai même pour les expériences à pH élevé au cours desquelles la production de  $\text{NCl}_3$  était faible, indiquant qu'une augmentation prolongée du rapport P n'est pas seulement la conséquence d'une oxydation lente du  $\text{NCl}_3\text{-N}$ .

Les rapports molaires P présentés sur ces figures augmentent régulièrement avec la dose initiale du chlore à l'azote ammoniacal, et s'avèrent peu dépendants du pH de la réaction. Les rapports P présentés à la figure 47 sont en excellent accord avec ceux dérivés des résultats expérimentaux de Pressley et al. [11].

On a présenté à la figure 48, une expérience effectuée sur une période de 24 heures. L'eau de ville utilisée avait un pH initial peu élevé (6,50); une dose initiale du chlore à l'azote ammoniacal très élevée (3,06) a été introduite afin de produire une quantité importante de  $\text{NCl}_3$ . Les rapports molaires P présentés dans ces figures augmentent régulièrement avec la dose initiale du chlore à l'azote ammoniacal, et s'avèrent peu dépendants du pH de la réaction. Les rapports P présentés à la figure 47 sont en excellent accord avec ceux dérivés des résultats expérimentaux de Pressley et al. [11].

Une expérience effectuée sur une période de 24 heures environ est présentée à la figure 48. On a utilisé une eau de ville avec un pH acide (6,50), et une dose initiale du chlore à l'azote ammoniacal très élevée (3,06) afin d'obtenir une production importante de  $\text{NCl}_3$ . Le rapport P augmente régulièrement avec le temps de contact alors que la concentration en  $\text{NCl}_3$  diminue après passage par un maximum. Puisque le  $\text{NCl}_3$  ne pouvait pas s'échapper du réacteur par dégazage, celui-ci étant clos, le  $\text{NCl}_3\text{-N}$  n'a pu qu'être lentement oxydé par le chlore

libre. Le rapport P a augmenté de 1,65 à 2,10 en 25 heures et apparemment cette augmentation n'était pas terminée lorsque l'expérience fut arrêtée.

L'augmentation du rapport P pendant les premiers instants de la réaction est présentée aux figures 49 et 50. On a observé ce type de courbes pour toutes les expériences en réacteur piston, avec la différence que dans la zone de pH 7,2 à 7,8, l'augmentation de P était beaucoup plus rapide. Les résultats de la figure 49 sont dérivés des données présentées à la figure 34, et ceux de la figure 50 des expériences de la figure 32.

La première observation était effectuée dans le réacteur piston après 30 secondes. Après ce temps de séjour, le rapport P était habituellement inférieur à 1,0 et quelquefois proche de 0,5. Le rapport P augmente ensuite rapidement à 1,5 et au-dessus. Les valeurs très basses de P observées, posent un problème pour l'explication du mécanisme des réactions car le seul produit d'oxydation présenté au tableau 3 avec un rapport P inférieur à 1,0 est l'hydrazine ( $N_2H_4$ ) or, ce composé azoté est connu pour sa grande instabilité en présence du chlore libre ou d'oxygène dissous.

Les rapports stoechiométriques P pour les expériences en réacteur ouvert à mélange homogène sont présentés aux tableaux 1 et 2. Ces rapports varient au cours des expériences en eau propre entre une valeur minimum de 1,06 (tableau 1, pH = 9,4) et une valeur maximum de 1,83 (tableau 1, pH = 8,48). Aucune tendance particulière ne se dégage de l'examen de ces valeurs de P sauf celle d'une augmentation avec la vitesse de la réaction.

Les valeurs de P sont plus élevées dans les expériences en effluent tertiaire que dans celles en eau

potable. Ceci n'est pas surprenant car un effluent tertiaire a des demandes en chlore non négligeables. Dans les expériences en eau potable, le rapport P est toujours inférieur au rapport molaire initial du chlore à l'azote ammoniacal, ce qui n'est pas toujours le cas en effluent tertiaire. Au tableau 2, on indique un rapport P égal à 2,72 avec une dose initiale du chlore à l'azote de 2,14 dans une expérience conduite à un pH très faible (5,60). Une importante proportion du chlore combiné reste sous forme de dichloramine avec une formation assez faible de  $NCl_3$ . Ceci indique que les matières organiques ont une demande en chlore considérable à cette valeur du pH.

#### Le mécanisme des réactions chlore-ammoniaque

Les rapports P calculés pendant les premières secondes de la réaction sont très sensibles aux erreurs analytiques, notamment lorsque la quantité de  $NH_3-N$  oxydée est faible. Des valeurs de P accidentellement inférieures à 1,5 auraient pu se produire, et dans ce cas on les aurait ignorées; mais des rapports P inférieurs à 1,5 ont été constamment obtenus pendant les premières minutes de la réaction, et ceci démontre qu'un composé intermédiaire exigeant moins de 1,5 moles de chlore par mole d'ammoniaque oxydé, est formé au cours des premières phases de la réaction. L'hydroxylamine ( $NH_2OH$ ) apparaît comme l'intermédiaire dont la formation est la plus probable; sa formation lente à partir de la monochloramine est connue. La dichloramine peut aussi produire de l'hydroxylamine [12], mais aucune information sur la vitesse de cette réaction n'est actuellement disponible. Ces réactions sont catalysées par l'ion hydroxyl, aussi les vitesses

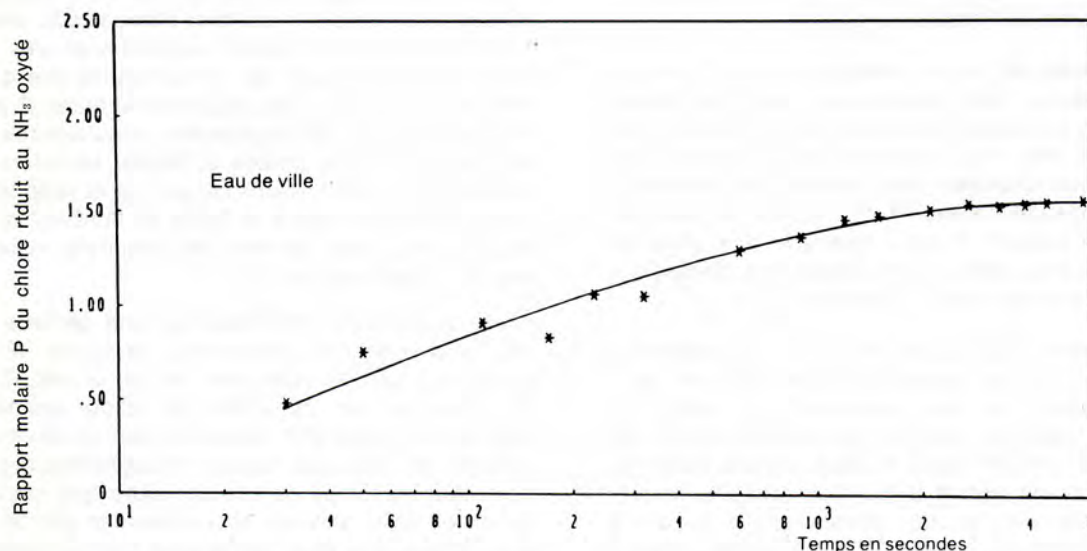


Fig. 50 — Cinétique des réactions chlore ammoniaque dans un réacteur piston (station-pilote)  
pH = 6,75, temp. = 15,1 °C,  $NH_3 - N = 1,00$  mg/l,  $Cl/N = 1,81$

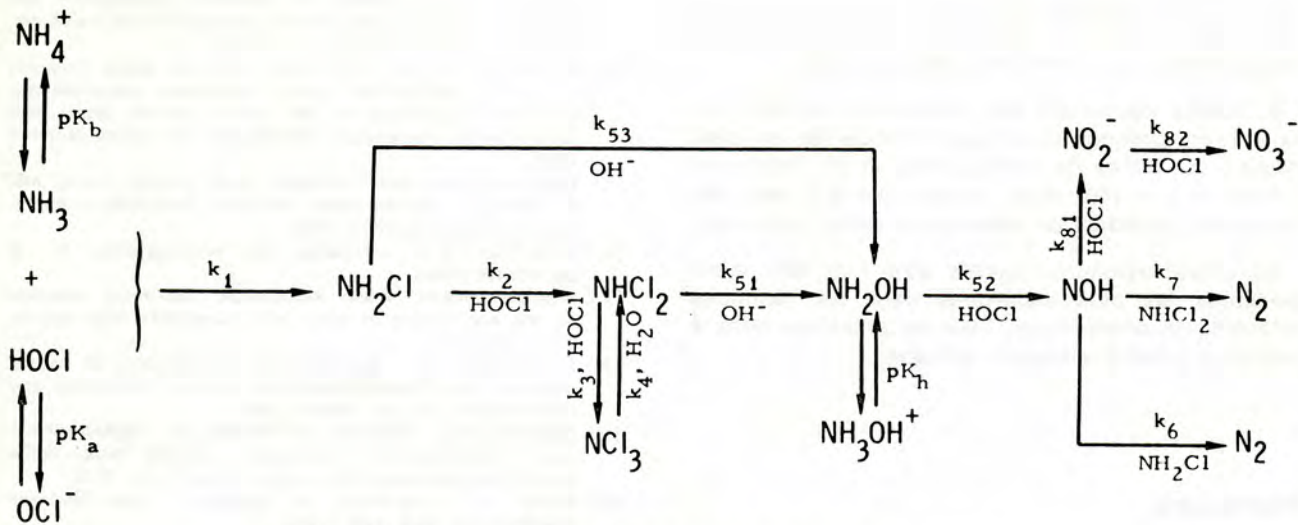


Fig. 51 — Modèle proposé pour la simulation des réactions chlore-ammoniaque

de production de l'hydroxylamine doivent augmenter avec le pH. Une fois l'hydroxylamine formé, il est oxydé rapidement par l'acide hypochloreux pour donner le radical nitroxyl NOH, comme on l'indique à la figure 51. Ces réactions possèdent probablement une vitesse optimale à un pH autour de 8,0.

Aussitôt formé le NOH réagit avec l'acide hypochloreux pour donner des nitrites ou avec la monochloramine et la dichloramine pour produire de l'azote. La réaction de NOH avec la dichloramine forme du HOCl; ce dernier provoque la régénérescence du chlore libre que l'on a observée aux faibles valeurs du pH.

Le mécanisme des réactions présenté à la figure 51 est le même que celui proposé par Morris et Wei, toutefois on y a introduit la formation d'hydroxylamine. Ces chercheurs ont également proposé la formation de nitrite et nitrate à partir de NOH comme étant une réaction unique et non élémentaire. Même sans les modifications proposées, présentées à la figure 51, on a constaté que le modèle de Morris et Wei fonctionne assez bien, compte-tenu du fait qu'il ne peut pas prédire les rapports P inférieurs à 1,5 [3]. Toutefois, il faut noter qu'il ne simule pas correctement la production de  $NCl_3$ . Le trichlorure d'azote apparaît beaucoup plus rapidement au cours des expériences que ne l'indique le modèle de Morris et Wei, et il apparaît que le mécanisme de formation de  $NCl_3$  est beaucoup plus compliqué que celui indiqué à la figure 51.

Le développement du modèle mathématique de simulation des réactions chlore-ammoniaque, et la comparaison des prédictions que ce modèle permet avec les résultats expérimentaux seront présentés dans des publications ultérieures.

## Conclusions

Les expériences que nous avons décrites ont toutes été effectuées avec des doses du chlore à l'azote autour ou au-dessus du point de rupture (« break-point »). Ces conclusions peuvent ne pas s'appliquer à la chimie de la chloration au chlore combiné.

1. La vitesse maximale de la réaction se produit à un pH compris dans la zone 7,2 à 7,8.

2. La vitesse de la réaction est presque directement proportionnelle à la concentration initiale en ammoniaque, lorsque tous les autres paramètres sont maintenus constants.

3. La réaction est légèrement ralentie par le mélange en retour.

4. La réaction s'est montrée peu affectée par la ségrégation initiale lorsque la concentration initiale en azote ammoniacal était inférieure ou égale à 1 mg/l. L'effet de la ségrégation n'a pas été étudié pour des valeurs initiales de l'ammoniaque plus élevées.

5. La concentration en chlore libre passe par un minimum lorsque la concentration molaire excède celle de la monochloramine.

6. Les produits d'oxydation restant à la fin de la réaction sont de l'azote et des nitrates.

7. Les chloramines  $NH_2Cl$  et  $NHCl_2$  disparaissent en quelques minutes, voire même en quelques secondes, mais plusieurs heures et même plusieurs jours sont nécessaires pour mener à son terme la réaction. L'azote contenu dans  $NCl_3$  est oxydé par le chlore libre lorsqu'on laisse la réaction se poursuivre.

8. L'azote organique est oxydé par le chlore libre aux faibles valeurs du pH. Des organochloramines persistantes sont formées aux pHs basiques.

9. Toutes les formes de chloramines peuvent co-exister en concentrations appréciables et on peut trouver des traces de dichloramine et de trichlorure d'azote à des pHs aussi élevés que 9,0 dans les réacteurs possédant un mélange en retour important.

10. L'hydroxylamine semble être l'un des intermédiaires les plus importants dans les réactions chlore-azote ammoniacal, mais sa présence reste à prouver à l'aide d'analyse spécifique.

### Bibliographie

- [1] MORRIS, J.C. and WEI, I.W., « Chlorine ammonia breakpoint reactions: Model mechanisms and computer simulation », Meeting of A.C.S., Division Water, Air and Waste Chemistry, Minneapolis, Minnesota (15 avril 1969).
- [2] WEI, I.W. and MORRIS, J.C., « Dynamics of breakpoint chlorination », in *Chemistry of water supply treatment and distribution*, A.J. RUBIN Ed., Ann Arbor Science Press, Ann Arbor, Michigan (1974).
- [3] SAUNIER, B.M., *Kinetics of breakpoint chlorination and disinfection*, Thèse de Doctorat, Université de Californie, Berkeley, Californie (avril 1976).
- [4] STONE, R., *et al.*, « Pilot plant and full scale ammonia removal investigations using breakpoint chlorination », Conférence présentée au 49e congrès annuel, Water Pollution Control Federation, Minneapolis, Minnesota (octobre 1976).
- [5] HOLLAND, F.A. and CHAPMAN, F.S., *Liquid mixing and processing in stirred tanks*, Reinhold Publishing corporation, Londres, Angleterre (1966).
- [6] DEFFEYES, K.S., *Limnology and oceanography*, 10, 3, pp. 412-426 (1965).
- [7] American Public Health Association, *Standards Methods for the examination of water and wastewater*, 13th Edition, New York (1971).
- [8] SOLARZANO, L., « Determination of ammonia in natural waters by the Phenolhypochlorite method », *Limnology and oceanography*, 14, pp. 799-801 (1969).
- [9] ZADOROJNYC., SAXTON and FINGER, R., « Spectrophotometric Determination of ammonia », *Journal Water Pollution Control Federation*, 45, 5, pp. 905-912 (mai 1973).
- [10] WHITE, G.C., *Handbook of chlorination*, Van Nostrand Reinhold cie, New York (1972).
- [11] PRESSLEY, T.A., BISHOP, D.F. and ROAN, S.G., « Ammonia-Nitrogen removal by breakpoint chlorination », *Environmental Science and Technology*, 6, 7, pp. 622-628 (juillet 1972).
- [12] JANDER, J. and ENGELHARDT, U., « Nitrogen compounds of Chlorine, Bromine and Iodine », in *Developments in inorganic nitrogen chemistry*, Volume 2, C.B. COLBURN Ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1973).

Imprimé en Belgique par Snoeck-Ducaju & Fils, Gand