

L'élimination de l'arsenic sur l'usine d'eau potable de Baudricourt (Vosges)



Cet article traite de l'élimination de l'arsenic présent dans les eaux à potabiliser. Dans une première partie seront abordées successivement les principales réactions chimiques de l'arsenic dans le milieu naturel puis l'élimination de l'arsenic par un traitement de coagulation • floculation à 1 des sels de fer et d'aluminium. Il apparaît que le chlorure ferrique est le plus efficace vis à vis de l'élimination de l'arsenic (V). Dans une seconde partie on décrit l'application d'un tel traitement, mise en œuvre sur une nouvelle station d'eau potable située à Baudricourt (Vosges). Les résultats obtenus confirment les essais précédents et montrent que l'eau traitée ne contient plus que 4 à 5 ug/1 d'arsenic pour une concentration d'entrée variant entre 40 et 70 ug/1.



De récentes études ont montré que la **présence** d'arsenic dans les eaux de consommation est en fait beaucoup plus dangereuse que prévue avec des risques comparables à ceux du radium dans la fumée des cigarettes (1).

Par exemple, les résultats d'études **épidémiologiques** effectuées à **Taiwan** (2.3) et sur des populations exposées depuis plusieurs années, ont montré que l'arsenic cause des cancers de la vésicule, du foie, des poumons, des reins en plus des cancers de la peau qui sont connus depuis longtemps.

L'arsenic est la seule substance minérale classée en classe A (connue pour être cancérogène pour l'homme) sans être classée comme cancérogène pour l'animal.

En fait, la toxicité de l'arsenic dépend de sa forme chimique. Il convient de noter que

L'arsenic (III) est plus toxique que l'arsenic (V), et que les formes inorganiques également plus toxiques que les formes organiques. Chez l'homme, la dose létale se situe dans la fourchette de 70 à 180 mg. As (III) se combine avec les groupes hydriques des protéines bloquant ainsi l'activité de certaines enzymes alors que l'As (V) se substitue à l'ion phosphate entraînant ainsi des perturbations du **métabolisme glucidique** (3).

Les intoxications chroniques à l'arsenic sont provoquées par l'ingestion **régulière d'aliments** ou de boissons contaminées. En cas de forte contamination de l'environnement, l'eau de boisson représente en **général le principal apport d'arsenic à l'organisme**.

Suite à toutes ces études, la **réglementation** concernant cet élément a nettement évoluée.

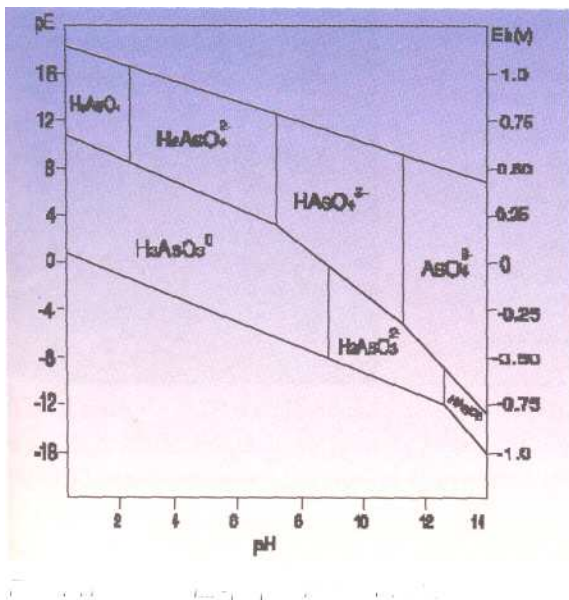


Figure 1 : Diagramme Eh - pH pour As-H₂O à 25 °C

Dans sa nouvelle directive pour les eaux de boisson (février 1994), l'Organisation Mondiale de la Santé a ramené la concentration maximale admissible de l'arsenic à **µg/l** alors qu'elle était précédemment de 50 µg/l. Il en est de même pour les projets des nouvelles directives Européennes qui proposent pour leur prochaine édition (début 1998) également 10 µg/l. Aux USA, certains toxicologues proposent d'abaisser sa valeur à 2 µg/L

Chimie de l'arsenic

L'arsenic peut être d'origine naturelle mais lorsqu'il se trouve à une concentration anormalement élevée, c'est qu'il résulte d'une contamination engendrée par les activités humaines : eaux usées, rejets industriels (en particulier les industries du cuir, des peintures, du verre, de la céramique), traitements de minerais contenant de l'arsenic, combustion de charbon et déchets, usage d'engrais, détergents, pesticides, conservation du bois.

Tableau 1 : Réactions chimiques de As suivant la nature du milieu hydrique

Milieu	Réactions chimiques de As
Zone aérobie	Oxydation de As(III) en As(V) Adsorption et co-précipitation de As en oxydes $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3, H_2AsO_4$ $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow MnO_2, H_2AsO_4$ $HAsO_2 \rightarrow HAsO_4^{2-}$
Zone anaérobie (sans H ₂ S)	Réduction de As (V) en As (III) Réduction des oxydes de Fe/Mn Co-précipitation avec FeS $Fe(OH)_3, H_2AsO_4 \rightarrow Fe^{2+} + HAsO_2$ $MnO_2, H_2AsO_4 \rightarrow Mn^{2+} + HAsO_2$ $HAsO_4^{2-} \rightarrow HAsO_2$
Zone anaérobie (avec H ₂ S)	Précipitation de As (III) soluble en As ₂ S ₂ ou As ₂ S ₃ , ou co-précipitation avec FeS

Dans les eaux, l'arsenic se retrouve sous forme prédominante sous deux valences :

+ 3 et + 5. Les espèces dominantes d'arsenic dépendent du pH et du potentiel redox. Il existe quatre formes. D'arséniates dans l'eau : H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} et AsO_4^{3-} .

HAsO_4^{2-} prédomine entre pH 7 -11.5 indiquant (Figure 1) ainsi que c'est la forme la plus commune qu'on retrouve dans les eaux de surface. A pH < 7, c'est la forme HAsO_4^- qui prédomine. En zone aérobie (Tableau 1), l'arsenic se trouve essentiellement à la valence + 5. Il est alors lié aux oxydes de fer et de manganèse avec possibilité de redissolution par échange avec les phosphates. En zone anaérobie sans H_2S , on observe une redissolution du fer et du manganèse avec réduction de l'arsenic V en As (III). En zone anaérobie et en présence de H_2S , il y a précipitation de As (III) sous forme de sulfures avec ou sans sulfure de fer (4). Les constantes d'acidité de H_3AsO_4 (pK1 = 2.2; pK2 = 7.08; pK3 = 11.5) et de H_3AsO_3 (pK1 = 9.22; pK2 = 12.3) montrent que dans ce domaine des eaux à pH compris entre 6 et 9, les formes prédominantes pour la valence V sont H_2AsO_4 et HAsO_4^{2-} et pour la valence III, c'est la forme H_3AsO_3 qui existe principalement.

Élimination de l'arsenic par les sels de fer ou d'aluminium :

Les traitements d'élimination de l'arsenic sont nombreux. On citera notamment :

- l'élimination par les sels de fer ou d'aluminium,
- la coprécipitation lors d'une décarbonatation à la chaux,
- l'adsorption (alumine activée ; oxydes de fer ,sulfures de fer),
- les techniques membranaires (osmose inverse, nanofiltration).

Au cours de cet article, nous n'aborderons que le traitement par les sels de fer ou d'aluminium.

Oxydation de As(III) en As(V)

La première étape d'un traitement par coagulation-floculation nécessite une oxydation préliminaire des arsénites en arséniates, parce que As (III) est très mal éliminé par les traitements de coagulation, il importe de l'oxyder au préalable en As (V). Les équations d'oxydation sont :



L'oxydation de As (III) par l'oxygène de l'air étant très lente, on fait appel à des oxydants chimiques plus énergiques comme le chlore, le bioxyde de chlore, le permanganate de potassium et l'ozone.

Coagulation avec les sels de fer ou d'aluminium

L'adsorption est le mécanisme dominant de l'élimination de l'arsenic à l'aide de coagulants.

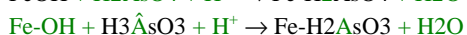
Des modèles physico-chimiques d'adsorption ont été proposés comme le modèle de complexation en surface qui permet de prédire les effets de la qualité de l'eau brute sur l'élimination de l'arsenic pendant le traitement par coagulation.

En effet, le mécanisme de l'élimination de l'arsenic par les coagulants (Fe et Al) montre que la surface du floc est assimilée à un polymère oxo-acide. Ainsi, l'adsorption des H^+ ou des OH^- est donc interprétée en termes de réactions acide-base sur la surface des groupes hydroxydes des oxydes formés, alors que les réactions de complexation concernent l'adsorption des autres cations ou anions (5).

L'adsorption se traduit par la formation de complexes de surface entre l'arséniate As (V) soluble et les sites actifs des hydroxydes formés $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ et $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ (Tableau 2).

Tableau 2 : Constantes d'équilibre utilisées dans les modèles d'adsorption ($K_{app} = K_{int} (\Delta Z F \Psi / RT)$)		
Réactions en solution		Log K
$AsO_4^{3-} + H^+$	$\rightarrow HAsO_4^{2-}$	11.60
$AsO_4^{3-} + 2 H^+$	$\rightarrow H_2AsO_4^-$	18.35
$AsO_4^{3-} + 3 H^+$	$\rightarrow H_3AsO_4$	20.60
$AsO_3^{3-} + H^+$	$\rightarrow HAsO_3^{2-}$	13.41
$AsO_3^{3-} + 2 H^+$	$\rightarrow H_2AsO_3^-$	25.52
$AsO_3^{3-} + 3 H^+$	$\rightarrow H_3AsO_3$	34.74
Réactions en surface		Log K int
$Fe^*, ^*OH + H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*OH_2^+$	7.29
$Fe^*, ^*OH$	$\rightarrow Fe^*, ^*O + H^+$	-8.93
$e^-, ^*OH + Ca^{2+}$	$\rightarrow Fe^*OCa^+ + H^+$	-5.85
$Fe^*, ^*OH + Ca^{2+}$	$\rightarrow Fe^*OHCa^{2+}$	4.97
$Fe^*, ^*OH + SO_4^{2-} + H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*SO_4^- + H_2O$	7.78
$Fe^*, ^*OH + SO_4^{2-}$	$\rightarrow Fe^*, ^*HSO_4^-$	0.79
$Fe^*, ^*OH + PO_4^{3-} + 3 H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*H_2PO_4^- + H_2O$	31.29
$Fe^*, ^*OH + PO_4^{3-} + 2 H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*HPO_4^{2-} + H_2O$	25.39
$Fe^*, ^*OH + PO_4^{3-} + H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*PO_4^{3-} + H_2O$	17.72
$Fe^*, ^*OH + AsO_4^{3-} + 3 H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*H_2AsO_4^- + H_2O$	29.31
$Fe^*, ^*OH + AsO_4^{3-} + 2 H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*HAsO_4^{2-} + H_2O$	23.51
$Fe^*, ^*OH + AsO_4^{3-}$	$\rightarrow Fe^*, ^*OAsO_4^{3-}$	10.58
$Fe^*, ^*OH + AsO_4^{3-} + 3H^+$	$\rightarrow Fe^*, ^*H_2AsO_3 + H_2O$	40.20

Par exemple, dans le cas d'une coagulation avec un sel de fer, on obtient :



où $= Fe-OH$ représente le site actif en surface.

Tous les essais publiés s'accordent pour préciser que As (V) s'élimine très bien durant cette étape, avec cependant une plus grande efficacité lorsqu'un sel de fer est utilisé.

De plus, le modèle de complexation de surface admet que le nombre de sites de liaisons capables de retenir l'arsenic est proportionnel à la dose de coagulant. De ce fait, on peut observer une saturation de la surface active pour de fortes concentrations initiales en arsenic. Mais comme dans l'eau, les concentrations initiales en arsenic sont relativement faibles, comparées aux surfaces développées par les boues hydroxydes, on obtient rarement de phénomène de saturation (5).

Le pourcentage d'élimination de l'arsenic devient indépendant de la concentration initiale en arsenic notamment, dans les limites où cet élément est observé dans l'eau potable.

En appliquant la loi de Langmuir pour l'adsorption de As, on a :

$$[As]_{ads} = [As]_{diss} K_{ads} [\equiv FeOH]_T / 1 + [As]_{diss} K_{ads}$$

où K_{ads} : constante d'adsorption, $[\equiv FeOH]_T$: concentration totale des sites actifs, qui est proportionnelle à la dose de coagulant; $[As]_{diss}$ est la concentration initiale en arsenic dans l'eau.

Cette expression peut également s'écrire :

$$\% As \text{ adsorbé } K_{ads} [\equiv FeOH]_T / 1 + K_{ads} [\equiv FeOH]_T$$

Ceci montre que tant qu'il existe des sites actifs pour l'adsorption de As, le pourcentage d'élimination de As pour une dose donnée de coagulant est indépendant de la concentration initiale en As.

Le mécanisme de la complexation en surface admet que chaque mole de coagulant injectée est convertie en boues hydroxydes, que l'arsenic adsorbé est éliminé par décantation/filtration de telle manière que l'arsenic résiduel ne l'est que sous forme dissoute (6). On a pu ainsi montrer que la capacité de saturation des boues hydroxydes était de 0.2 M As/M Hydroxyde (Fe(OH)3).

Si on admet que 1 mg/l de FeCl₃ produit 0.65 mg/l de boues Fe(OH)₃, cela signifie par exemple que l'addition de 5 mg/l de FeCl₃ (pur) conduit à la formation de 0.0303 moles de boues Fe(OH)₃ impliquant l'élimination théorique de 0.0061 moles de As (soit 460 µg/l).

Le chlorure ferrique permettrait d'éliminer l'arséniate As (V) à raison de 0.092 mg/mg FeCl₃ pur soit (0.0378 mg/mg de FeCl₃ commercial à pH < 8.0).

Tableau 3 : Influence de [As]₀ à éliminer sur le pourcentage d'élimination (dose de FeCl₃ : 12 mg/l)

Concentration initiale en As (V) µg/l	% élimination de As
50	90
100	95
200	96

Cette capacité serait de 0.1 M de As / M hydroxyde Al(OH)₃. à pH 6.0 - 6.5 ; soit encore 0.025 mg As / mg Al₂(SO₄)₃ pur.

A l'aide des sels de fer :

A l'aide des sels de fer et dans une gamme de pH optimaux (pH 6 à 8), l'As(V) est éliminé à plus de 95 % alors que l'As(III) n'est éliminé qu'à 50-60 %. C'est le FeCl₃ qui est le plus efficace (> 95 %) alors que Fe₂(SO₄)₃ et FeClSO₄ conduisent à des résultats de l'ordre de 80-85 %.

Par contre, FeSO₄ conduit à des rendements bien plus faibles, de l'ordre de 25 % (figure 2). Les conditions optimales d'élimination de As(V) avec le FeCl₃ dépendent de la quantité de Fe ajouté. Pour une dose donnée de coagulant, le % d'élimination de As augmente avec la concentration initiale en As. Le rendement d'élimination de l'arsenic est d'autant plus élevé que l'oxydation de AS(III) en As(V) est complète.

Le tableau 4 montre l'influence des doses du bioxyde de chlore ClO₂ sur le rendement (pH : 7.8-7.9).

Tableau 4 : Influence de la préoxydation au ClO₂

Concentration initiale en As (III) µg/l	Dose ClO ₂ (mg/l)	Dose FeCl ₃ (mg/l)	% élimination de As
83	0.5	10	72
40	1.0	5	99
40	2.0	5	99

A l'aide des sels d'Aluminium :

Les rendements obtenus sont nettement plus faibles qu'avec les sels de fer, As(V) est éliminé entre 60 et 80 % alors que As(III) ne dépasse pas les 10 % d'élimination (figure 2).

L'élimination de As augmente avec la quantité de coagulant mais reste inférieure à celle obtenue avec les sels de fer même pour des doses nettement plus élevées.

On observe qu'aux bas pH, l'augmentation de l'élimination de As s'explique par les fortes concentrations en Al(OH)₃ donc augmentation du nombre de sites actifs.

Avec le sulfate d'alumine, le pH optimum de coagulation se situe vers 6.2 - 6.5. Comme pour le fer, l'élimination maximale de l'arsenic correspond à la meilleure élimination des matières organiques (figure 3).

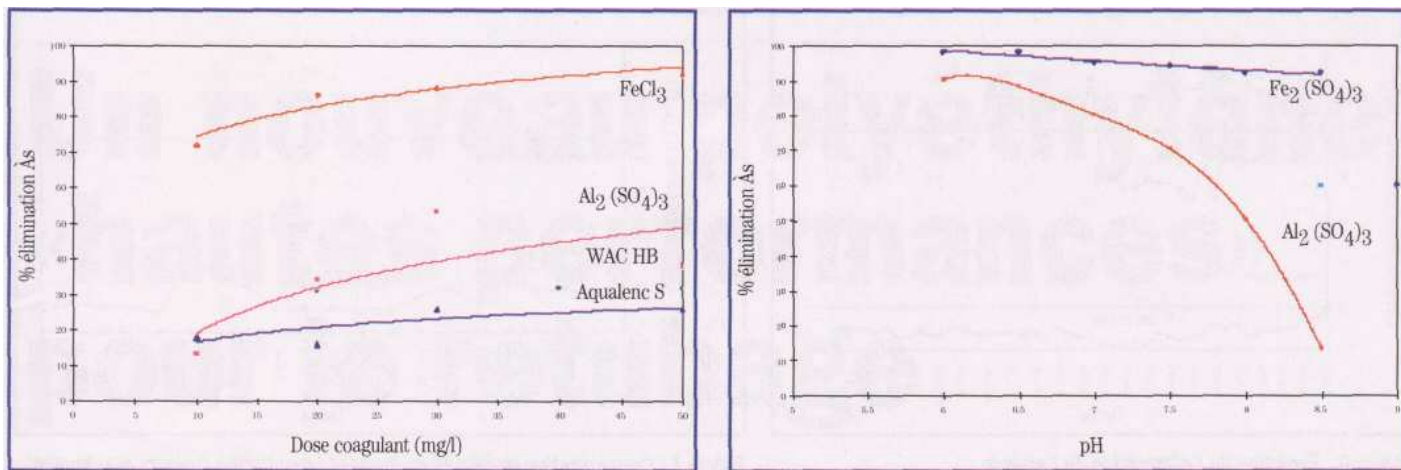


Figure 2 : Essais comparatifs d'élimination de As en Jar- tests avec divers coagulants (station de Baudricourt, pH eau brute : 7.8-7.9; [As]g : 71-9Sug/l, ClO⁻:0.5g/m³)

Figure 3 : Influence du pH sur l'élimination de AS (V) [Dose de coagulant :30 mg/l, (As):50 µg/l]

Usine d'eau potable de Baudricourt (88)

La station de pompage de Baudricourt (Vosges) extrait de l'eau dans une nappe située à -460 m. Ce pompage est réalisé au moyen d'une pompe placée dans un puits artésien à - 90 m.

Suite à une campagne d'analyses effectuée sur l'eau du forage, et faisant apparaître des concentrations en As (figure 4) souvent au-dessus des normes, la Direction Départementale de l'Agriculture et des Forêts a lancé un appel d'offres sur performance pour le traitement de l'arsenic.

La société OTV a été retenue en 1996 pour la construction de l'usine d'eau potable de Baudricourt.

La Compagnie Générale des Eaux (Centre Régional Alsace Lorraine) a participé à la campagne d'analyses et aux premiers essais d'élimination de l'arsenic. Elle exploite actuellement cette station qui traite 100 m³/h (20h/24) d'une eau de forage ayant les caractéristiques suivantes :

Turbidité : 1.0-1.3NTU
 MES : 2 g/m³
 Couleur : 2 degrés Hazen
 pH : 7.4-7.9
 Arsenic : 50-105 µg/l

La filière de traitement est la suivante :

Une préoxydation au bioxyde de chlore (0,5 g/m³) qui permet l'oxydation de As(III) en As(V).

L'étape suivante de coagulation-floculation est réalisée par injection de chlorure ferrique commercial à une dose de l'ordre de 12 g/m³ avec un temps de contact de 6 mn.

L'eau floculée est alors filtrée sur sable à une vitesse de 5.6 m/h.

L'eau traitée est enfin désinfectée par injection de bioxyde de chlore puis admise dans une bache de rétention.

Les boues récupérées lors du lavage des 2 filtres à sable sont envoyées vers un épaisseur puis déshydratées à l'aide d'un filtre - presse.

La production moyenne de boues est de l'ordre de 15-20kg/j.

La garantie de qualité de l'eau traitée s'appuyait sur une conformité vis à vis de la norme (décrets n° 89-3 du 3.01.89, n° 90.330 du 10.04.96 ; n° 91.257 du 7.03.91) fixant une concentration en arsenic de 50 µg/l.

De plus, un rendement de 95 % était recherché même si la concentration en arsenic dans l'eau brute s'élevait à 1000 µg/l.

Les résultats obtenus depuis la mise en route de l'usine (figure 6) montrent que la concentration en As dans l'eau traitée se situe entre 2-4 µg/l. Elle est donc bien en dessous des futures normes européennes relatives à l'arsenic.

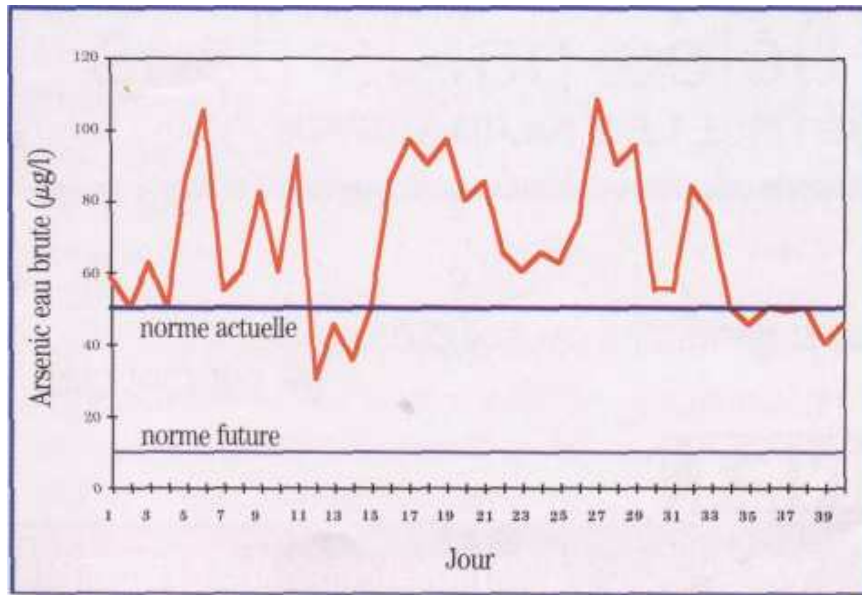


Figure 4 ; Évolution de l'arsenic dans l'eau du forage de Baudricourt

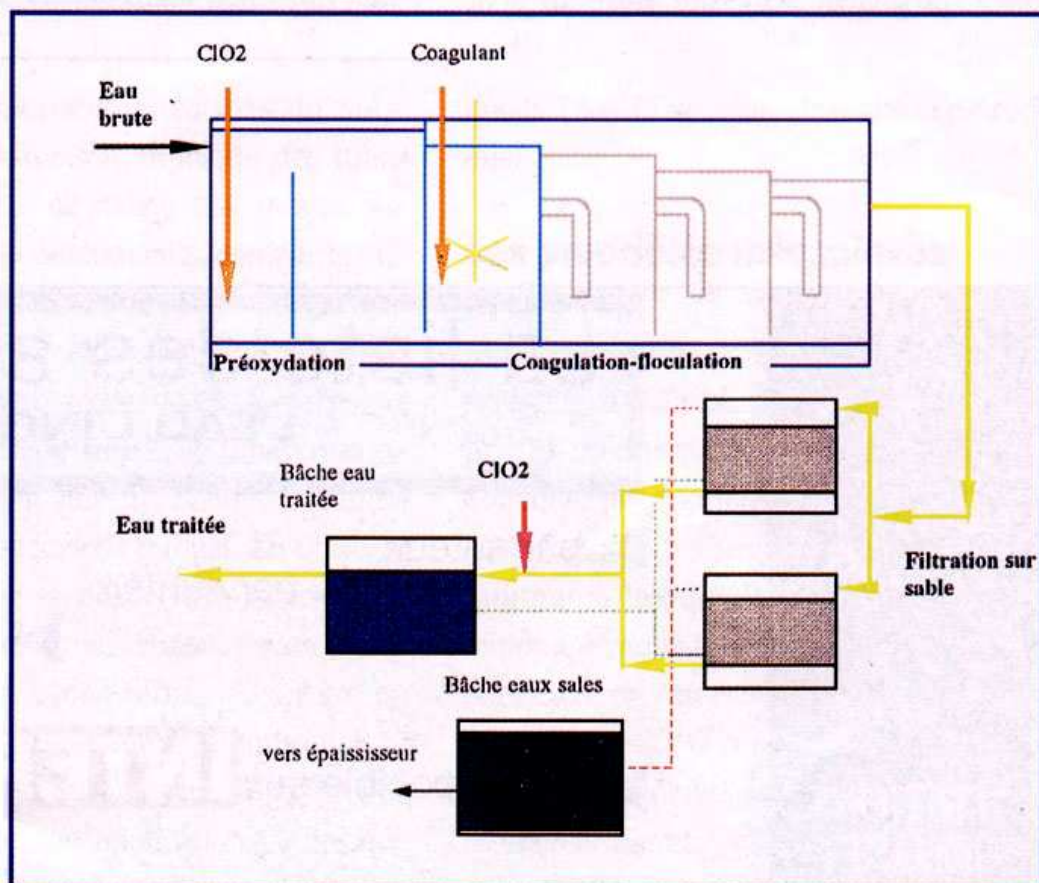


Figure 5 : Filière de traitement de la station de Baudricourt

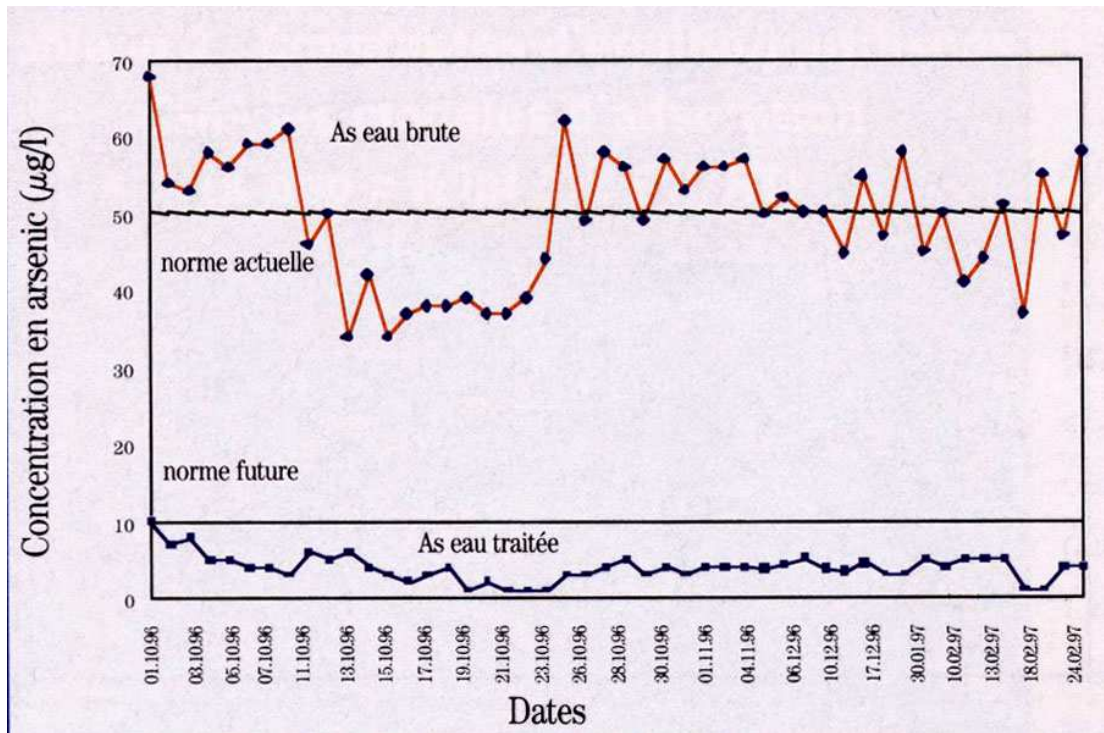


Figure 6 : Évolution de l'élimination de l'arsenic

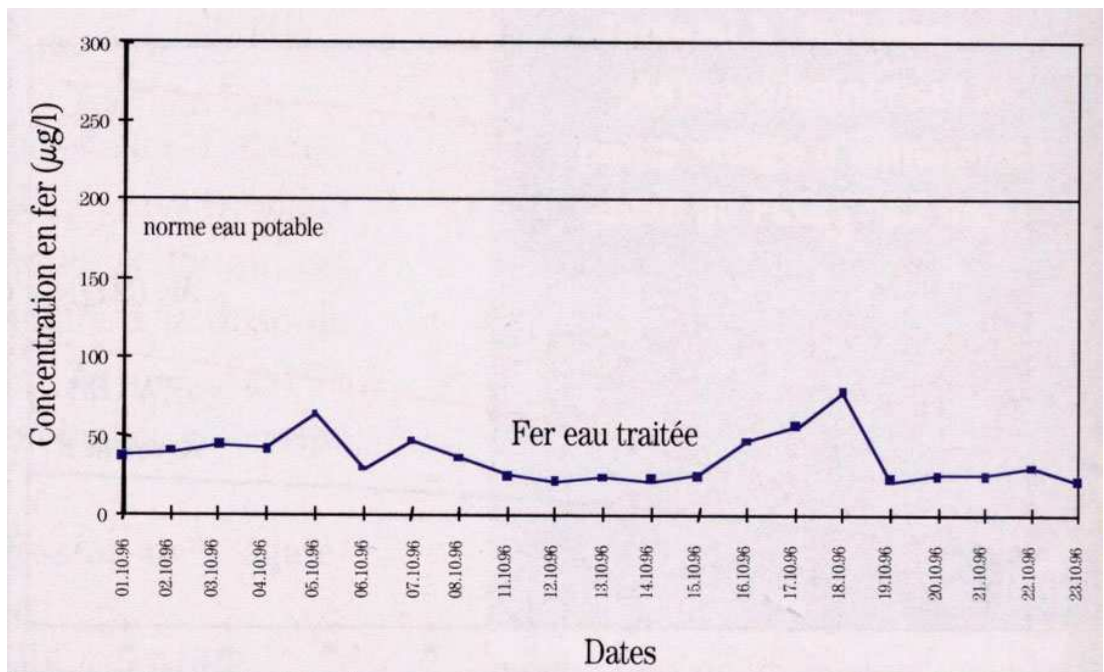


Figure 7 : Concentration résiduelle en fer dans l'eau traitée (valeurs maximales)

On observe, comme l'illustre la figure 7, que la concentration en fer dans l'eau traitée varie entre 40 et 50 $\mu\text{g/l}$. La norme de l'eau potable étant de 200 $\mu\text{g/l}$. Ceci montre bien que la quasi-totalité du fer est précipité sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et qu'il existe très peu de résiduel dans l'eau traitée. Ce résultat, attendu en raison de la bonne zone du pH de travail, a été confirmé lors du fonctionnement de l'usine.

Conclusion

Ces essais montrent que le chlorure ferrique est le réactif le plus efficace quant à l'élimination de l'arsenic (V) présent dans l'eau à traiter. Plus de 95 % d'élimination de As (V) peut être ainsi obtenu avec une dose de 5 mg/l de FeCl_3 ; et sans rectification initiale de pH .

Par contre l'utilisation du sulfate d'alumine n'est efficace qu'après ajustement du pH (6.2 - 6.5). Ceci nécessite alors un poste d'acidification en tête et un poste de neutralisation en aval.

C'est donc une solution d'un traitement au chlorure ferrique qui est retenue. Pour cette première réalisation mondiale de traitement direct de l'arsenic présent dans une eau de forage, nous avons pu montrer qu'avec une technique simple et bien maîtrisée comme la coagulation-floculation, il est possible d'éliminer l'arsenic à l'aide de chlorure ferrique.

Les résultats obtenus conduisent à des rendements de l'ordre de 95 % se traduisant par des concentrations en arsenic dans l'eau traitée inférieures à 4 $\mu\text{g/l}$. L'étape de préoxydation, nécessaire en raison de la présence de As(III), est également simple à mettre en œuvre dans la mesure où les doses d'oxydants et les temps de réaction sont bien respectés. Les boues recueillies décantent bien, facilitant ainsi leur épaississement. La déshydratation mécanique qui s'ensuit conduit à des boues facilement pelletables qui sont envoyées vers des centres d'enfouissement techniques.

Références Bibliographiques

1. Smith A.H., Cancer risks from As in drinking water, *Envir.Health Persp.*, (1992), 97,259.
2. Chen C.J., Arsenic and cancers, *Lancet*, (1988), 414
3. WU M.M., Dose-response relation between arsenic well water and mortality from cancer, *Amer. Jour. Epidemiol.*, (1989), 130; 1123
4. Edwards M., Chemistry of arsenic., *J.A.W.W.A.*, (1994), september, 64-77
5. Hering J.-G., Chen P.Y., Wilkie J.A., Elimeieh M., Liang S., Arsenic removal by ferrie chloride, *J.A.W.W.A.*, (1996), april, 155-167
6. Cheng R.C., Liang S., Wang H.C., Beuhler M.D., Enhanced coagulation for arsenic removal, *J.A.W.W.A.*, (1994) september, 79-90

L'EAU, L'INDUSTRIE, LES NUISANCES - N° 205

Pierre Ravarini – novembre 2001