

# La mise à l'équilibre des eaux tropicales : conséquences sur la déferrisation

Equilibrium of tropical waters :  
its consequences on the iron removal

---

Y. BOUKARI, G. MATEJKA, B. PARINET, P. SIMON (1)

---

## RÉSUMÉ

L'étude de l'équilibre calco-carbonique d'une eau souterraine de l'Afrique de l'Ouest par la méthode de LEGRAND et POIRIER, a conduit à la détermination des conditions de traitement pour neutraliser l'agressivité naturelle de l'eau, due essentiellement à une forte teneur en acide carbonique et réduire ainsi son caractère corrosif. Le problème de l'évolution du fer présent en relation avec la mise à l'équilibre a été également étudiée.

L'application réalisée sur un pilote de laboratoire a permis d'optimiser les principales étapes du traitement, c'est-à-dire l'addition d'une base forte, la précipitation et la filtration des hydroxydes ferriques qui se forment à la suite de la neutralisation de l'acide carbonique.

Mots-clés : *eaux souterraines tropicales, eaux potables, agressivité, déferrisation.*

## SUMMARY

Studies on calcium carbonate equilibrium of West African ground water, a sample of potable water distributed in Lomé (Togo), were carried out using the method described by LEGRAND and POIRIER. It is a standard graphic method in which calculations

---

(1) Laboratoire de Chimie des Eaux, Ecole des Sciences, Université du Bénin, B.P. 1515 Lomé, Togo.

include all basic ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ), and characteristic ( $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$  ...) chemical parameters of natural water. Processing of a computer program for calculations enabled the equilibrium and saturation curve  $[\text{CO}_2] = f[\text{Ca}^{++}]$ , to be obtained. The aggressivity to the lime deposit character, different conditions of treatment, aeration, and addition of an appropriate base to neutralize the natural aggressivity of water due to its high dissolved carbon dioxide content could also be defined.

The problem of the presence of iron was studied ; high concentration of iron in natural ground water lead to various problems : developing of tastes, staining and discoloration of clothes, and growth of iron bacteria in the distribution system. Its removal from water is accomplished by means of the oxidation of iron (II) to iron (III) followed by the precipitation of relatively insoluble ferric hydroxide. The oxidation rate is highly dependent on pH. Thus, the process of removal of carbon dioxide by stripping or neutralization raises the pH of the water. If the pH is raised high enough, an insoluble form of iron will precipitate. Another important aspect of the chemical behavior of iron is the formation of complex ions with inorganic as well as organic ligands ; silica in water forms a relatively stable complex with iron (III). The difficulty in removing iron from water is often associated with this phenomenon.

Continuous flow studies were carried out to improve important steps of treatment such as addition of a strong base, and precipitation and filtration of ferric hydroxide produced during carbonic acid neutralization. They show the weak stability of silicato-iron (III) complex at high pH value and prove that practically complete iron removal may be obtained.

Key-words : *tropical underground waters, drinking waters, aggressivity iron removal.*

---

## 1 - INTRODUCTION

---

La production d'eau potable, préoccupation majeure des pays en voie de développement, en particulier ceux de la zone tropicale du continent africain, est généralement entreprise à partir d'eaux souterraines ou d'eaux de surface. Pour ces dernières, souvent troubles et colorées, contenant des matières polluantes dissoutes ou en suspension, un traitement complexe en vue de leur potabilisation est inévitable ; pour les eaux souterraines claires et limpides au contraire, il se réduit à un simple traitement bactéricide. Et pourtant, très souvent ces eaux sont chargées en hydrogène sulfuré, ammoniacque, fer et/ou manganèse, et surtout en acide carbonique, donnant aux eaux distribuées une odeur et un goût désagréables, une coloration rouge et leur conférant une relative agressivité. Dans ce cas, pour amener l'eau à l'équilibre le traitement consiste en une neutralisation par une base forte, qui peut s'accompagner d'une précipitation de composés du fer qu'il faut éliminer par filtration.

Cette étude porte sur les eaux de consommation de la ville de Lomé (TOGO), aux caractéristiques communes à de nombreuses eaux souterraines tropicales africaines, c'est-à-dire une faible minéralisation, une dureté calcique insuffisante, contenant de l'acide carbonique en excès, du fer et de la silice sous forme dissoute. Il était donc intéressant, même si les problèmes de traitement (1) sont en apparence semblables à ceux des eaux rencontrées dans les pays tempérés, de déterminer les conditions pour corriger leur agressivité et pour en éliminer le fer surtout en présence de silice, dans des circonstances climatiques différentes.

## 2 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### 2-1 Méthodes et matériels

#### 2-1-1 Cinétique de déferrisation

##### a. Stabilité du fer en milieu aqueux

En milieu acide exempt d'oxygène, la solubilité du fer ferreux dépend du produit de solubilité du carbone ferreux. A partir des valeurs des constantes d'équilibre corrigées par les facteurs force ionique et température,  $K'_s$  et de  $K'_2$ , on peut déterminer la concentration théorique de fer ferreux dissous en tenant compte du pH et de l'alcalinité.

$$K'_2 = \frac{[H_3O^+] [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K'_s = [Fe^{++}] [CO_3^{--}]$$

$$[Fe^{++}] \text{ théorique} = \frac{K'_s [H_3O^+]}{K'_2 [HCO_3^-]} \quad (1)$$

En présence d'oxygène ou d'autres oxydants le fer ferreux est oxydé en fer ferrique, qui précipite facilement sous forme d'hydroxyde ferrique dès pH = 2. Dans les eaux naturelles (5 < pH < 8), la concentration en fer ferrique sera toujours faible.

##### b. Oxydation du fer ferreux en solution

La forme du fer dépend essentiellement du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de l'eau. Le diagramme d'équilibre pH-potentiel (cf. figure 1) du fer permet de prévoir les formes du fer.

Dans l'eau, en présence d'oxygène le fer ferreux se transforme en fer ferrique suivant une réaction qui dépend également du pH de la solution,



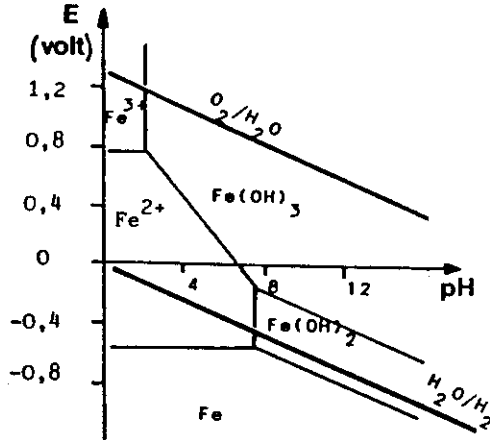


Figure 1.- Diagramme d'équilibre pH-potentiel du fer.

Figure 1.- Equilibrium diagramm pH-iron potential.

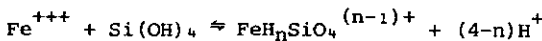
Cette réaction, très rapide en milieu basique est régie par la loi de STUMM et LEE (2) :

$$\frac{-d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = K [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-] p_{\text{O}_2}$$

La constante K dépend de la température et du pouvoir tampon du milieu. D'autres paramètres peuvent influencer la vitesse d'oxydation tels la présence de certaines substances dissoutes (phosphates, sulfates, silice et substances humiques), et des dépôts antérieurs qui peuvent augmenter cette vitesse par effet catalytique.

#### c. Influence de la silice

W.J. WEBER et W. STUMM (3) ont mis en évidence par absorption U.V. des complexes silicato-ferriques dans l'eau, stables en milieu acide et de formule générale  $\text{FeH}_n\text{SiO}_4^{(n-1)+}$  correspondant à l'équilibre suivant :



Dans une zone de pH convenable, l'augmentation du pH favorise l'apparition du complexe et donc l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique. Cependant pour des valeurs de pH plus élevées (voisines ou supérieures à celles du pH d'équilibre de l'eau étudiée), ce complexe n'est plus stable.

#### d. Conséquences : déferrisation des eaux naturelles

Les procédés de déferrisation peuvent être classés en deux catégories :

- la voie bactériologique (4) s'opère dans la phase de filtration par ensemencement en ferro-bactéries du filtre à sable ; elle nécessite une aération ménagée et une valeur de pH voisine du pH de l'eau brute ;

- la voie physico-chimique, nécessaire pour corriger également l'agressivité de l'eau étudiée, se déroule en trois étapes :

"une première étape" d'oxydation du fer ferreux par augmentation du pH et/ou par augmentation du potentiel d'oxydo-réduction de l'eau ;

"une deuxième étape" de précipitation de l'hydroxyde ferrique formé suivie ou non par une phase de floculation-décantation ;

"une troisième étape" de filtration monocouche (sable) ou bicouche (sable-anthracite).

## 2-1-2 Mise en oeuvre des expériences

### a. Schéma du pilote de laboratoire

Les expériences en continu de mise à l'équilibre et déferrisation ont été réalisées sur un pilote de laboratoire (cf. figure 2). Ses principales caractéristiques sont rassemblées au tableau 1.

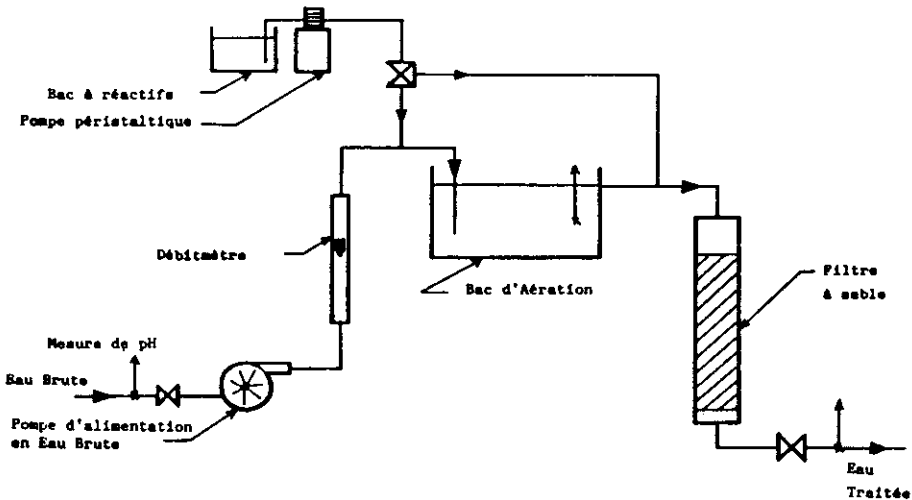


Figure 2.- Schéma de principe du pilote.

Figure 2.- Schema of the assay.

### b. Protocole expérimental

Les expériences ont été réalisées sur l'eau brute distribuée par la Régie Nationale des Eaux du Togo à Lomé, préalablement enrichie en fer.

Au cours de l'étude en statique de l'oxydation du fer ferreux, les expériences ont été réalisées dans un erlenmeyer de 5 litres d'eau déjà en partie aérée au cours de sa distribution. Les différents paramètres (pH, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Fe<sup>++</sup>) sont déterminés en fonction du temps de contact.

Pour les expériences en dynamique, un stockage d'eau de 50 litres permet une autonomie de travail suffisante. Les paramètres suivants ont été suivis au cours des différentes expériences sur des échantillons prélevés après filtration : pH, résistivité, température, TAC, Ca, Fer résiduel).

Tableau 1. - Caractéristiques de fonctionnement du pilote.

Table 1. - Assay processing.

- 
- Débit Q = 5 à 20 l/h
  - Temps de contact : 24 à 60 mn
  - Bac d'aération : 6 litres
  - Filtre à sable :
    - Hauteur : 0,50 m ; Surface : 0,001 m<sup>2</sup>
    - Taille effective : 0,88 mm ; Coefficient d'uniformité : 1,5
    - Vitesse de filtration = 5 à 20 m/h
- 

## 2-1-3 Méthodes analytiques

Ce sont les méthodes normalisées AFNOR

Fer	: NF T 90-017
Ca	: NF T 90-003
TAC	: NF T 90-036
pH	: NF T 90-008
Résistivité	: NF T 90-031
Température	: NF T 90-100

## 2-2 Résultats

## 2-2-1 Caractérisation de l'eau étudiée

Les résultats des analyses effectuées en plusieurs points du réseau et sur plusieurs mois sont rassemblés au tableau 2.

Tableau 2.- Analyse de l'eau brute distribuée.

Table 2.- Analysis of the delivered raw water.

---

Température	: 30 °C
pH	: 5,85
Résistivité	: 1 322 Ω.cm
Dureté totale	: 17,5 °F
calcique	: 8,9 °F
magnésienne	: 8,6 °F
Alcalinité	: 4,0 °F
Chlorure	: 211 mg/l
Nitrate	: 19 mg/l
Nitrite	: 0,01 mg/l
Sulfate	: 38 mg/l
Phosphate (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	: 0,15 mg/l
Silice (SiO <sub>2</sub> )	: 31 mg/l
Ammoniaque	: 0,03 mg/l
Fer total	: 0,24 mg/l
dissous Fe <sup>++</sup>	: 0,0 mg/l
Fe <sup>+++</sup>	: 0,06 mg/l

---

Ses caractéristiques principales sont, d'une part sa relative acidité due à une forte teneur en gaz carbonique dissous et d'autre part une faible minéralisation à dominance bicarbonatée calcique et magnésienne. Les autres espèces prépondérantes outre les chlorures sont les sulfates et la silice sous forme dissoute. Il faut noter des fluctuations importantes de la concentration en fer, 0,2 à 2 mg/l, sous forme ferreux, ferrique et précipité.

La concentration de  $Fe^{++}$  dissous théorique, calculée à partir de la relation (1) définie précédemment, est de 110 mg/l bien supérieure à la concentration réelle. L'existence de fer ferrique dissous dans l'eau même pour un pH voisin de 6, est la preuve d'une certaine complexation par la silice.

2-2-2 Mise à l'équilibre calco-carbonique : méthode de LEGRAND et POIRIER

a. Description

C'est une méthode graphique (5) reposant sur l'équilibre calco-carbonique d'une eau et incluant dans ses calculs tous les paramètres physico-chimiques, fondamentaux ( $Ca^{++}$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{--}$ ) et caractéristiques ( $Mg^{++}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ ,  $Na^+$ , etc.).

Le graphique (cf. figure 3) est défini par les 2 paramètres suivants :  $CO_2$  total et  $Ca^{++}$ .

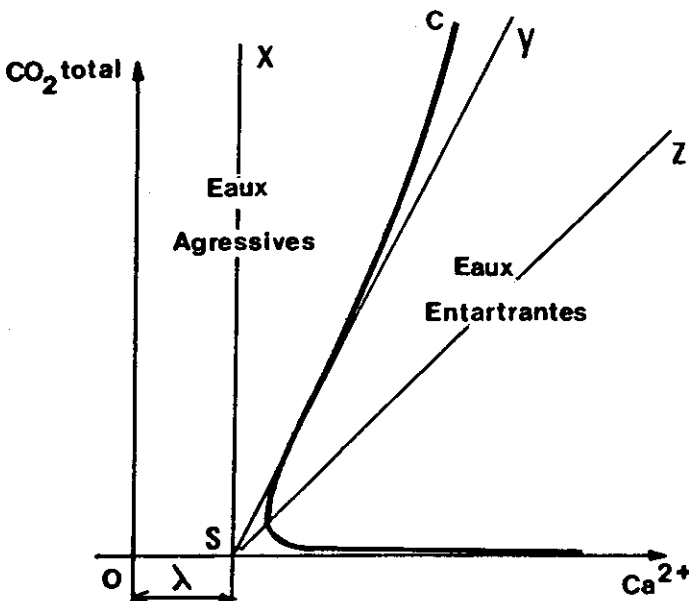
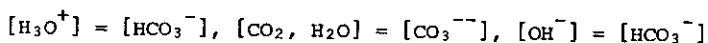


Figure 3.- Graphique de LEGRAND et POIRIER.

Figure 3.- LEGRAND and POIRIER graph.

Si N et P sont les sommes respectives des anions et des cations caractéristiques,  $N-P = 2 \lambda$ .

$\lambda$  définit le point S dont sont issues les demi-droites SX, SY, SZ, qui sont représentatives des cas suivants :



La courbe d'équilibre de saturation par le calcaire (C) partage le plan en deux domaines : eaux agressives et eaux entartrantes.

L'utilisation d'un programme de calcul sur ordinateur APPLE IIc permet d'obtenir les points de la courbe d'équilibre (C) ainsi que les conditions de mise à l'équilibre calco-carbonique par simple aération, ou par ajout de réactif de neutralisation (soude, chaux ou calcaire).

#### b. Application à l'eau de Lomé

La courbe d'équilibre (C) est tracée sur la figure 4, ce qui permet également de situer l'eau de Lomé par rapport à l'équilibre calco-carbonique et de démontrer son caractère agressif. Les modifications du point figuratif (M) au cours des différents traitements y sont également retranscrites.

Le tableau 3 rassemble les teneurs des paramètres fondamentaux ainsi que les quantités de réactifs à rajouter.

### 2-2-3 Application sur pilote de laboratoire

#### a. Expériences en statique

Elles ont permis de suivre l'évolution du pH et de la teneur en fer ferreux dans l'eau de Lomé enrichie en fer (environ 2 mg/l) pendant une simple agitation, une aération et si l'addition de soude est couplée à l'aération. La figure 5 rassemble les courbes d'évolution des différents paramètres.

##### - Cas d'une simple agitation :

Elle entraîne un dégazage lent de  $CO_2$  parallèlement à une augmentation du pH de la solution ; on peut noter que la quantité de  $CO_2$  restant à la fin de l'expérience correspond à l'équilibre  $CO_2$  dissous  $\rightleftharpoons CO_2$  atmosphérique et que celle d'oxygène dissous n'est pas limitante pour l'oxydation. La concentration en fer ferreux diminue régulièrement, avec toutefois une diminution plus marquée à partir d'une valeur de pH voisine de 6,5, résultat en accord avec les travaux de P. MOUCHET (6).

##### - Cas de l'aération :

L'aération (débit d'air = 100 l/h) augmente la vitesse d'élimination de  $CO_2$  et permet d'atteindre plus rapidement la valeur optimale du pH d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique. Le temps de demi-oxydation est de 50 mn alors que dans le cas d'une simple agitation, il était de 225 mn. On constate qu'à l'arrêt de l'expérience l'eau n'a pas atteint le pH de saturation défini précédemment.



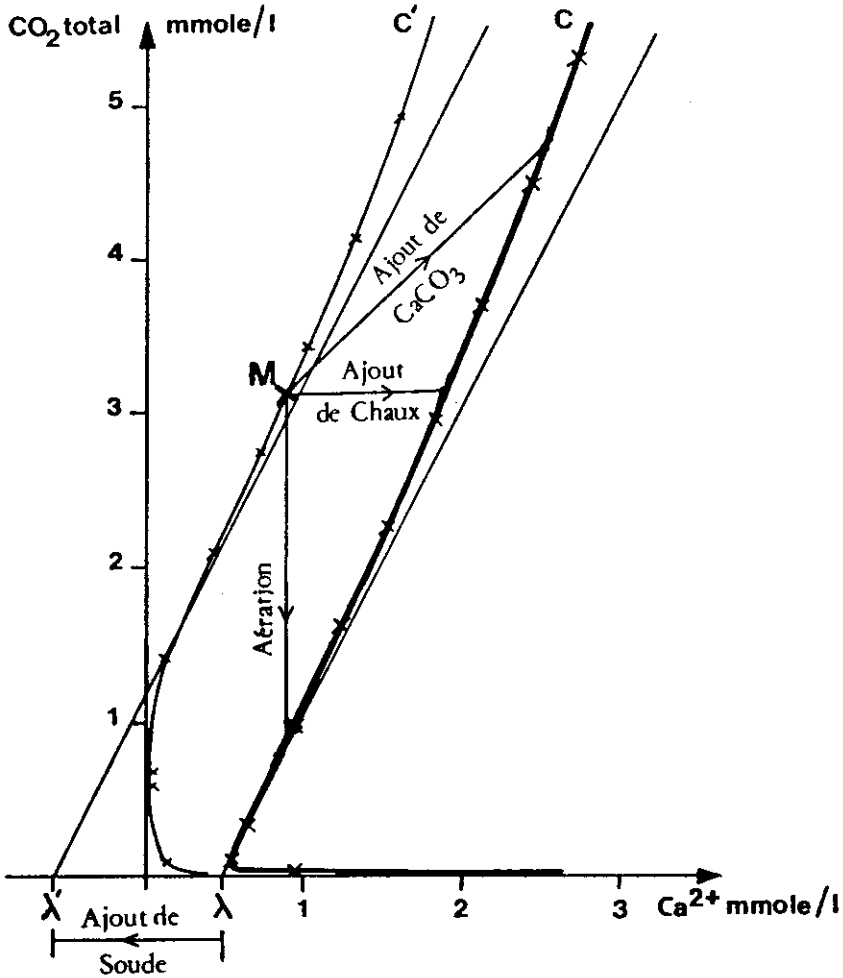


Figure 4.- Représentation graphique des traitements possibles.

Figure 4.- Graphic representation of various possible treatments.

- Cas de l'ajout de soude couplé à l'aération :

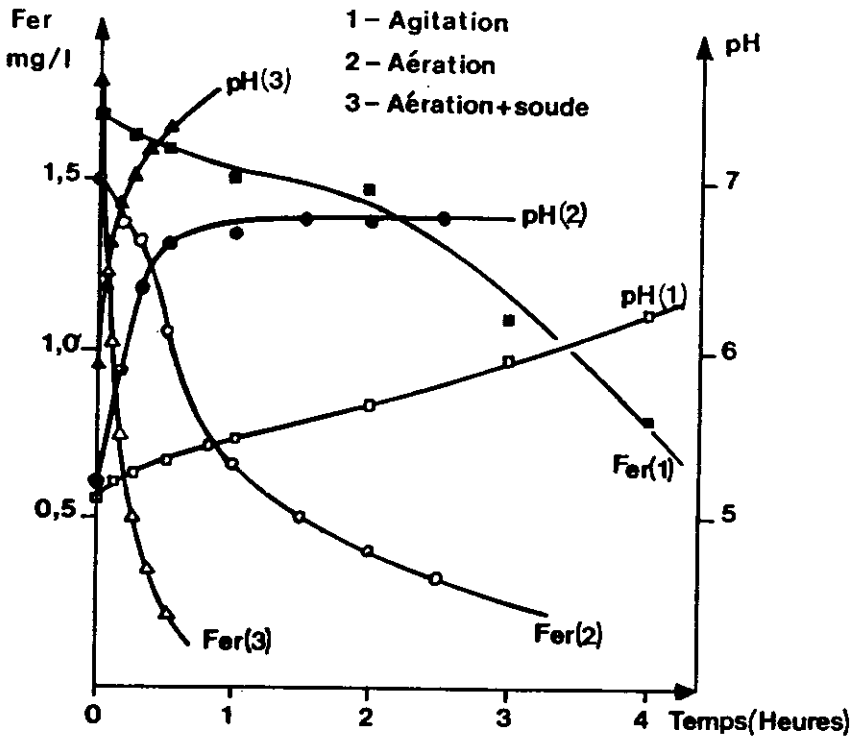
L'addition de soude au début de l'expérience permet d'obtenir aussitôt un pH voisin de 6,5 et l'oxydation du fer ferreux est immédiate ; le temps de demi-oxydation est réduit à moins de 10 mn. Dans le cas le pH de saturation peut être atteint aussitôt après la fin de l'oxydation.

Discussion : Les résultats des expériences en statique montrent qu'une simple aération de l'eau est insuffisante comme traitement de déferri-sation compte tenu de la faible vitesse d'oxydation, et pour aboutir à sa mise à l'équilibre. L'addition d'une base forte comme la soude aura le double avantage d'augmenter la vitesse d'oxydation et d'atteindre l'équilibre calco-carbonique.

Tableau 3.- Les conditions de mise à l'équilibre de l'eau brute.

Table 3.- Equilibrium conditions of the raw water.

PARAMETRES (millimole/l)	EAU BRUTE (point M)	EAU MISE A L'EQUILIBRE PAR :			
		Aération	Ca(OH) <sub>2</sub> 75,1 mg/l	CaCO <sub>3</sub> 165,3 mg/l	NaOH 85,9 mg/l
$\lambda$	0,465	0,465	0,465	0,465	-0,61
Ca <sup>++</sup>	0,89	0,89	1,91	2,54	0,89
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	4,5 10 <sup>-5</sup>	0,01	0,005	0,004	0,01
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,85	0,826	2,87	4,15	3,0
CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O	2,25	0,009	0,23	0,60	0,12
CO <sub>2</sub> tot.	3,1	0,85	3,15	4,75	3,1
pH	5,83	8,2	7,35	7,07	7,66

Figure 5.- Evolution du pH et de Fe<sup>++</sup> en fonction du temps.Figure 5.- Variation of pH and Fe<sup>++</sup> versus time.

La précipitation en milieu basique d'hydroxydes ferriques consécutive à l'oxydation du fer ferreux rend par contre nécessaire une étape supplémentaire de filtration.

b. Expériences en continu

Le pilote de laboratoire (décrit à la figure 2) a permis de préciser les conditions pratiques de mise à l'équilibre et de rendement maximal de déferrisation de l'eau étudiée.

Point d'injection de la soude

1er cas : après la bêche d'eau brute

Les courbes de variation des différents paramètres ont été rassemblées sur la figure 6.

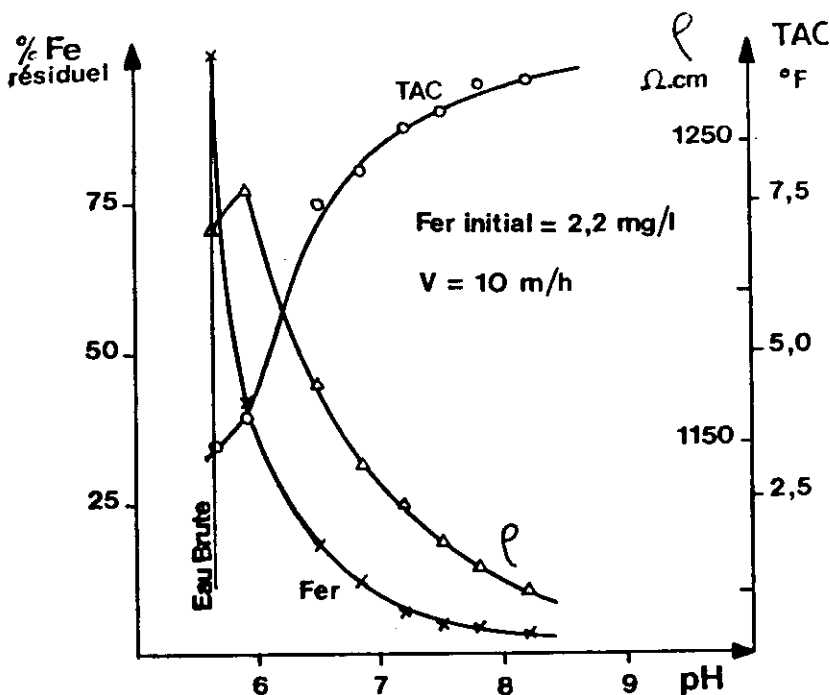


Figure 6.- Evolution des principaux paramètres en fonction du pH.  
 Figure 6.- Variation of different parameters according to the pH.

On peut constater une augmentation normale du TAC<sub>1</sub> ; le pourcentage de fer résiduel diminue rapidement à partir de pH = 6, pour atteindre une valeur inférieure à 5 % des pH = 8.

2ème cas : avant la bêche d'eau brute

On peut noter une légère amélioration du rendement de déferrisation ; l'évolution des paramètres étant identique n'a pas été retranscrite.

## Teneur initiale en fer de l'eau brute

Le tableau 4 rassemble les résultats obtenus pour différentes expériences de déferrisation d'une eau dont la teneur initiale varie de 1 à 4 mg/l. A partir de pH = 7, aucune variation sensible du pourcentage de fer résiduel après filtration ( $v = 10$  m/h) ne peut être constatée.

Tableau 4.- Pourcentage de fer résiduel en fonction du pH et de la teneur initiale en fer.

Table 4.- Percentage of residual Iron according to the pH and the initial concentration

FER RESIDUEL (%)	TENEUR (mg/l) INITIALE EN FER DE L'EAU BRUTE				
	4,0	3,0	1,8	1,25	1,0
6,0	75	53	45	35	28
6,5	25	22	27	17,5	14
pH 7,0	11	11	11	9	6
7,5	4	6	7	5	3
8,0	3	4,5	4,5	4,5	2,5

## Vitesse de filtration

Dans ce but des vitesses de filtration ( $v$ ) variant de 5 à 20 m/h ont été choisies. La figure 7 permet de suivre l'évolution du pourcentage de fer résiduel en fonction de  $v$ , pour plusieurs valeurs de pH.

On note que lorsque  $v$  passe de 5 à 20 m/h, ce pourcentage est multiplié par un facteur 3 à 4, pour un pH donné.

## Nature de la base

L'addition de la chaux sous forme d'eau de chaux, a été étudiée pour son rôle sur la diminution du caractère agressif de l'eau brute parallèlement à celui sur le rendement de déferrisation.

Au point de vue de la déferrisation, l'avantage du remplacement de la soude par la chaux n'est pas très significatif (cf. figure 8).

Au point de vue de la mise en équilibre, l'addition de chaux permet outre l'augmentation du TAC par neutralisation du gaz carbonique, celle de la dureté calcique et par conséquent la correction du caractère agressif pour une valeur de pH plus basse que dans le cas de l'addition de soude.

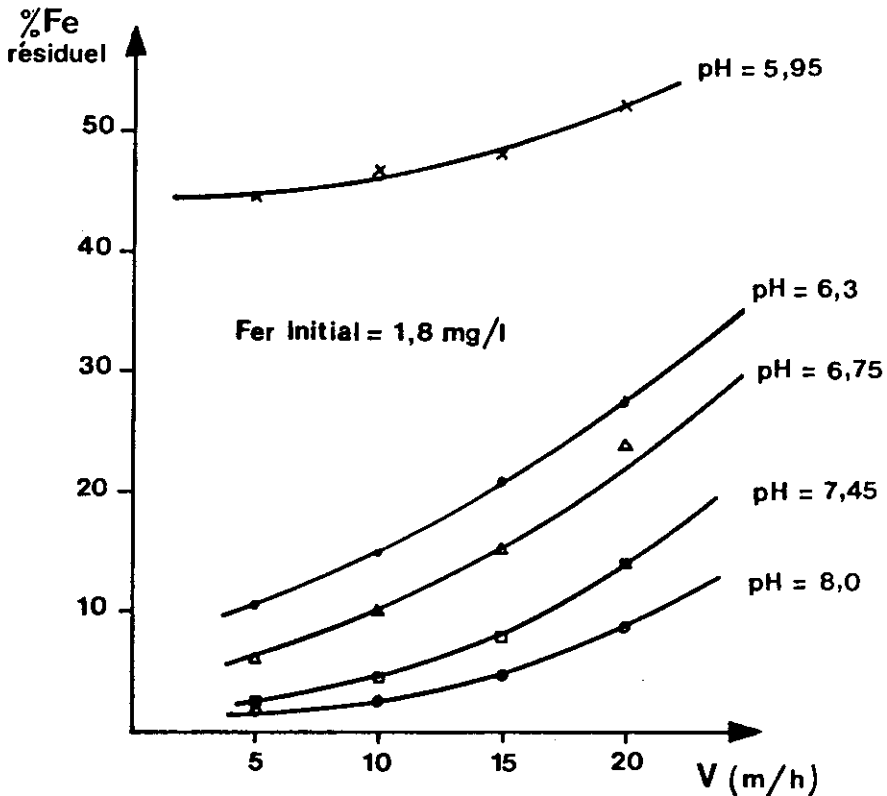


Figure 7.- Influence de la vitesse de filtration sur le pourcentage de fer résiduel.

Figure 7.- Influence of the rate of filtration on the percentage of residual Iron

### 3 - CONCLUSION

L'étude de la mise à l'équilibre calco-carbonique en liaison avec les problèmes de déferrisation de l'eau de la ville de Lomé a permis de répondre à une situation fréquente des eaux tropicales souterraines dont le traitement souvent se limite à une simple désinfection. Il a été ainsi possible de déterminer les conditions de traitement les mieux adaptées pour neutraliser l'agressivité naturelle de l'eau et pour réduire par conséquent son caractère corrosif. Cependant il ne faudrait pas oublier que la présence de fer dans l'eau distribuée à Lomé provient essentiellement de l'action de cette eau sur les canalisations métalliques et que la mise à l'équilibre de l'eau n'éliminera que partiellement ces inconvénients dont une des causes principales est la présence de chlorures.

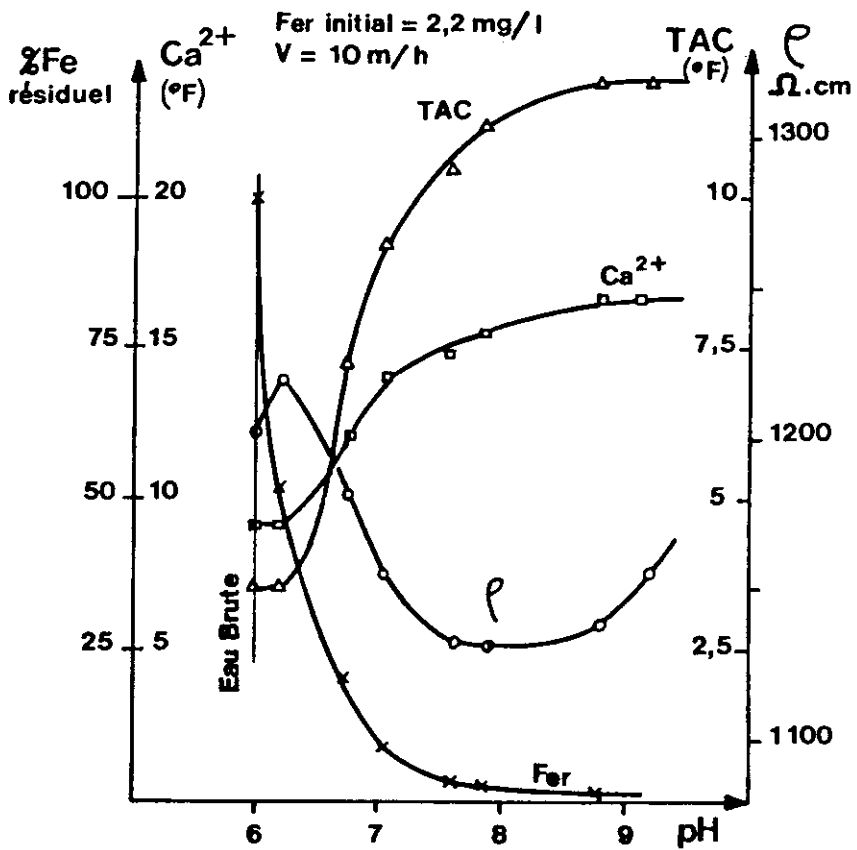


Figure 8.- Evolution des principaux paramètres en fonction du pH.

Figure 8.- Variation of different parameters according to the pH.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier tout particulièrement le Professeur M. DORÉ du laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances de l'Université de Poitiers pour ses conseils et son constant soutien.

Ils remercient également l'ensemble du personnel du Département de Chimie de l'Ecole des Sciences de l'Université du Bénin à Lomé pour son aimable participation aux travaux de cette étude.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) MOUCHET P. (1986). Les difficultés de conception et d'exploitation des usines de potabilisation liées à la qualité des eaux brutes en Afrique. Colloque International "Eau - Formation - Développement", Abidjan. 2-15 février 1986.
- (2) STUMM W., LEE G.E. (1961). Oxygenation of ferrous iron. *Indust. and Eng. Chem.*, 53: 143-146.
- (3) WEBER W.J., STUMM W. (1965). Formation of a silicato-iron complex in dilute aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27: 237-239.
- (4) BOUDOU J.P., KAISER P., PHILIPOT J.M. (1985). Elimination du fer et du manganèse : intérêt des procédés biologiques. *Wat. Supply*, 3: 151-155.
- (5) LEGRAND L., POIRIER G., LEROY P. (1981). Les équilibres carboniques et l'équilibre calco-carbonique dans les eaux naturelles. Etude graphique, utilisation de calculatrices. Collection A.G.H.T.M., Eyrolles.
- (6) MOUCHET P., MAGNIN J., MAZOUNIE P., PUIILL A., FRESSONET B. (1985). Elimination du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines : problèmes classiques, progrès récents. *Wat. Supply*, 3: 137-149.