

# Synthèse d'un sulfatoferrate de potassium et son efficacité dans le traitement des eaux

## Synthesis of potassium sulfatoferrate and its use in wastewater treatment

N. AUBERTIN<sup>1</sup>, N. NEVEUX<sup>1</sup>, R. GERARDIN<sup>1</sup> et O. EVRARD<sup>1</sup>

Reçu le 20 décembre 1994, accepté le 8 septembre 1995\*.

### SUMMARY

Tetraoxoferrate(VI),  $\text{FeO}_4^{2-}$ , possesses properties which make it potentially useful in certain areas of water purification: it is an excellent oxidizing agent, it has a powerful bactericidal action and it spontaneously decomposes over a short period of time. When reduced, the  $\text{FeO}_4^{2-}$  ion generates base in solution and a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  type gel which precipitates and carries down with it other ions (precipitation of hydroxide metal salts). These properties make ferrate(VI) useful in water disinfection and in wastewater treatment because it acts by an oxidation-coagulation-precipitation process.

Iron, in its familiar form exists in the (II) and (III) oxidation states; ferrate(VI) ion has long been known, but, due to its instability and difficulty of preparation, it has not been studied extensively and has not been industrially produced. In this paper, we recommend a method of synthesis of alkali ferrate(VI) salts by a dry powder process, which occurs at room temperature and can be easily used for industrial production of  $\text{Fe}(\text{VI})$ . To minimize ferrate(VI) decomposition, we proceed in a strong alkaline medium (presence of a strong base like potash or caustic soda) where oxidation of an iron (bivalent or trivalent) containing salt becomes easier. By such a synthesis process, we produce stabilized ferrate(VI) which enters a solid solution with the formula:



where M designates Na or K, X is an element whose cation has the electronic structure of a rare gas, e.g.  $\text{X} = \text{S.M}_2\text{XO}_4$  is an isomorph of  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  with closed unit cell parameters. The  $\text{M}_2(\text{Fe},\text{X})\text{O}_4$  formula has been established by chemical means and by X-ray diffraction;  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectrometry has been used to monitor the hexavalent iron oxidation state. This paper deals with sulfatoferrate

1. Laboratoire de chimie du solide minéral. Associé au Centre national de la recherche scientifique. UA 158, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 août 1996.

\*\* Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE « Les sous produits de traitement et d'épuration des eaux », les 29 et 30 septembre 1994 à Poitiers.

$K_2(Fe,S)O_4$  properties for compounds having Fe/S ratios between 1 and 1.5. In aqueous solution,  $K_2(Fe,S)O_4$  dissolves and gives rise to  $FeO_4^{2-}$  and  $SO_4^{2-}$  anions.

In collaboration with NANC.I.E. (Centre International de l'Eau de Nancy), the effectiveness of  $K_2(Fe,S)O_4$  in wastewater treatment has been studied. The product exhibits a real bactericidal effect on both coliforms and total bacteria. This bactericidal efficiency is reached in a short period of time with iron starting levels as low as 5-10 mg.L<sup>-1</sup>. Comparative coagulation jar-tests were carried out on raw wastewater and on secondary effluent using  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  and  $K_2(Fe_{0.54},S_{0.46})O_4$ . Total suspended solids (TSS) removal on the raw wastewater was better with Al(III) and Fe(III) than with sulfatoferrate. On the secondary effluent, 40% removal was achieved with sulfatoferrate as well as with Fe(III). For removal of chemical oxygen demand (COD), better results were reached with Fe(VI) than with either Fe(III) or Al(III). The effectiveness of  $FeO_4^{2-}$  after 30 minutes of contact with the bacterial medium (secondary effluent) has also been studied. At pH = 8.5, a dose of 10 mg.L<sup>-1</sup> iron(VI) removes 99.70% of the total coliforms and 99.90% of the fecal coliforms.

Key Words : *ferrate(VI), bactericide, oxidizing agent, coagulation.*

## RÉSUMÉ

Depuis le milieu du siècle dernier, nous savons que le fer existe à son degré d'oxydation supérieur VI dans l'ion tétraoxoferrate(VI)  $FeO_4^{2-}$ , isostructural de  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^{2-}$ . Cette espèce mise en solution aqueuse oxyde l'eau en  $O_2$ , et ce quelque soit le pH de cette solution. La vitesse de cette réaction est très grande en milieu acide, plus lente en milieu alcalin où elle conduit à la précipitation de  $Fe(OH)_3$ . On peut donc envisager son emploi comme réactif polyfonctionnel : oxydant et floculant, dans le traitement de certaines eaux.

La première partie de ce travail décrit une voie originale de synthèse à l'état solide, à la température ambiante, du sel de formule  $K_2(Fe,S)O_4$ , appelé sulfatoferrate de potassium, qui contient l'entité  $FeO_4^{2-}$ . En effet, jusqu'à ce jour seules des synthèses par voie aqueuse, à rendements très faibles, chimiques ou électrochimiques, ont été utilisées pour obtenir  $FeO_4^{2-}$ .

Dans une seconde partie, nous avons mesuré les propriétés oxydantes et floculantes du sulfatoferrate de potassium agissant sur deux types d'eaux usées urbaines, chargées (MEST = 258 mg.L<sup>-1</sup>, DCO = 549 mg.L<sup>-1</sup>) et peu chargées (MEST = 9 mg.L<sup>-1</sup>, DCO = 37 mg.L<sup>-1</sup>). Cette étude effectuée en collaboration avec le Centre International de l'Eau de Nancy (NANC.I.E.) nous a permis de préciser les conditions optimales d'emploi de  $K_2(Fe,S)O_4$  et de comparer ses performances à celles de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  et  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .

Sur une eau chargée, l'abattement de la MEST est meilleur avec  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  et  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , tandis que  $K_2(Fe,S)O_4$  est plus efficace vis-à-vis de l'abattement de la DCO.

Sur une eau peu chargée, c'est l'effet bactéricide de  $K_2(Fe,S)O_4$  qui est le plus remarquable ; une dose de 10 mg.L<sup>-1</sup> en fer (VI) anéantit 99,70 % des coliformes totaux et 99,90 % des coliformes fécaux.

Mots clés : *ferrate(VI), bactéricide, oxydant, coagulant.*

## 1 – INTRODUCTION

Les traitements des eaux de surface et résiduaires font largement appel à des réactions d'oxydoréduction auxquelles participent des oxydants tels que le dioxygène, le dichlore, l'ozone, le dioxyde de chlore ou l'eau de javel pour ne citer que les principaux. Chacun de ces réactifs est monofonctionnel. Ils sont employés dans des conditions expérimentales aujourd'hui bien maîtrisées qui dépendent du type d'eau à traiter.

Nous présentons dans ce travail quelques-unes des qualités d'un nouvel oxydant qui pourrait enrichir cette gamme, et qui aurait l'avantage d'être polyfonctionnel pour certaines variétés d'eau. Il s'agit de l'ion tétraoxoferrate(VI)  $\text{FeO}_4^{2-}$ .

Le pouvoir oxydant de  $\text{FeO}_4^{2-}$  a été reconnu par FREMY (1841) et c'est WOOD (1958) qui le premier a déterminé le potentiel standard du couple  $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$ , à partir notamment de la mesure de l'enthalpie standard de la réaction de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  sur une solution aqueuse d'acide perchlorique :

$$E^\circ \text{FeO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) = 2,20 \pm 0,03\text{V à pH} = 0,$$

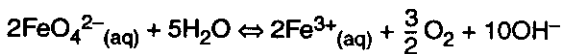
pour la demi-réaction-bilan :



Cette valeur (2,20 V) confère à  $\text{FeO}_4^{2-}$  un pouvoir oxydant supérieur à celui de  $\text{MnO}_4^-$  ( $E^\circ \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2(\text{s}) = 1,68 \text{ V à pH} = 0$ ), supérieur à celui de  $\text{Cl}_2$  ( $E^\circ \text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq}) = 1,36 \text{ V à pH} = 0$ ).

En solution aqueuse non complexante, le produit de réduction de  $\text{FeO}_4^{2-}$  est la forme acide  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  en dessous de pH 3, la forme basique  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  au-dessus ; le potentiel standard apparent du couple  $\text{Fe}(\text{VI})/\text{Fe}(\text{III})$  est toujours au-dessus du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

Ainsi, comme  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$  oxyde l'eau avec dégagement de dioxygène selon l'équation-bilan :



L'étude cinétique de cette réaction a été entreprise par VON MOESER (1895), puis reprise par SCHREYER *et al.* (1951). La loi de vitesse n'est pas facile à appréhender ; elle fait intervenir le paramètre concentration, mais également, en milieu alcalin, des effets auto-catalytiques dus aux hydroxydes ferriques formés. Globalement, la vitesse de la réaction d'oxydation de l'eau par  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  dissous est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée ; elle est quasi instantanée en milieu acide de  $\text{pH} < 7$ .

Cette réduction de  $\text{FeO}_4^{2-}$  par le solvant est incontournable dans l'hypothèse d'une utilisation en traitement des eaux, et va concurrencer l'oxydation des espèces dissoutes oxydables à éliminer ; sous cet angle, elle peut être qualifiée de réaction parasite. Pour autant, elle n'est pas toujours négative car elle peut améliorer l'efficacité de paramètres autres que l'oxydation, comme par exemple :

- le dégagement de microbulles de  $\text{O}_2$  qui peut améliorer la flottabilité de certaines particules solides en suspension,
- la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$  à morphologie spécifique qui peut influencer favorablement sur la taille des floccs et qui peut favoriser la précipitation de métaux lourds s'ils sont présents en très faibles concentrations.

Ces aspects, qui présentent cette espèce  $\text{FeO}_4^{2-}$  comme polyfonctionnelle, doivent être confirmés. Dans ce but, nous avons testé sa réactivité chimique en utilisant comme réactif initial un sulfatoferrate de potassium synthétisé par voie solide.

La synthèse d'un ferrate(VI) est délicate à maîtriser comme le prouvent les essais déjà tentés. Les premiers travaux (WAHL *et al.* (1954), KLEMM (1956)) ont été axés sur des oxydations de mélanges d'oxydes alcalins et de ferrites menées par voie sèche à haute température. Elles ne conduisent qu'à l'obtention de petites quantités de ferrate(VI) et, pour cette raison, ont été abandonnées au profit d'essais selon la voie humide. Ces derniers s'inspirent de la méthode de FREMY (1841) : oxydation d'un sel ferrique en solution basique concentrée par un halogène ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ), un hypohalogénite ( $\text{ClO}^-$ ,  $\text{BrO}^-$ ) ou par électrolyse. On obtient ainsi une solution de ferrate(VI) de sodium, de laquelle est recristallisé  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . C'est selon ce principe qu'ont opéré, HROSTOWSKI *et al.* (1950), THOMPSON *et al.* (1951), SCHREYER *et al.* (1953), DEININGER *et al.* (1984).

Que la synthèse s'effectue par voie chimique ou électrochimique, elle est toujours onéreuse à mettre en oeuvre car elle fait intervenir plusieurs étapes à faibles rendements du fait de la réactivité de  $\text{FeO}_4^{2-}$  sur l'eau.

Pour pallier cet inconvénient, nous proposons une synthèse par voie solide, à la température ambiante, d'un ferrate mixte de potassium : le sulfatoferrate de potassium de formule  $\text{K}_2(\text{Fe,S})\text{O}_4$ . C'est son mode de préparation que nous décrivons en premier lieu dans ce travail. On obtient ce sel en mélange avec de l'hydroxyde de calcium (pouvant être carbonaté) et du chlorure de potassium. La présence de ces deux dernières espèces dans le produit brut ne doit pas être ignorée, mais elle ne gêne pas la mesure des propriétés de  $\text{K}_2(\text{Fe,S})\text{O}_4$  qui font l'objet de la seconde partie de notre mémoire.

## 2 - SYNTHÈSE DU SULFATOFERRATE DE POTASSIUM

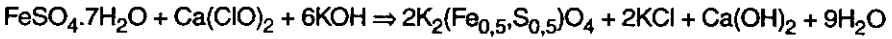
Comme le rappelle le diagramme E-pH du fer en solution aqueuse (*fig. 1*), le degré d'oxydation (VI) est instable vis-à-vis de l'eau, et cette instabilité s'accroît avec l'acidité du milieu.

Amener du fer à ce degré (VI) doit donc être d'autant plus facile que le milieu réactionnel est anhydre et alcalin. La mise en pratique de cette idée a abouti à la synthèse par voie sèche, à la température ambiante, d'oxosels de formules :  $\text{M}_2(\text{Fe,X})\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ;  $\text{X} = \text{S}$ ) et  $\text{M}'(\text{Fe,X})\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ;  $\text{X} = \text{S}$ ) (SCHMITT *et al.* (1989), EVRARD *et al.* (1990)).

Nous décrivons ci-dessous comment on peut obtenir  $\text{K}_2(\text{Fe}_{0,5},\text{S}_{0,5})\text{O}_4$  et  $\text{K}_2(\text{Fe}_{0,54},\text{S}_{0,46})\text{O}_4$  en oxydant respectivement le sulfate ferreux hydraté  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et l'hydroxosulfatoferrate(III) de potassium (jarosite)  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

Le sel ferreux ou ferrique en poudre est mélangé en proportion stoechiométrique avec de l'hypochlorite de calcium en poudre titrant 202 degrés chlorométriques. Dans un réacteur cylindrique tournant autour de son axe horizontal à la

vitesse de  $60 \text{ tr. min}^{-1}$ , ce mélange pulvérulent est mis au contact d'une quantité stoechiométrique de potasse en pastilles qui contient environ 15 % d'eau. A l'interface potasse/poudre se produit la réaction d'oxydation d'équation-bilan :



Elle se réalise grâce à la migration des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{OH}^-$  à travers les produits formés. En fin d'opération, nous récupérons des pastilles creuses, de couleur pourpre, constituées des produits :  $\text{K}_2(\text{Fe},\text{X})\text{O}_4$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ces pastilles, séparées du reste des réactifs par tamisage, sont séchées à l'étuve entre 60 et  $100^\circ\text{C}$ . L'état d'oxydation du fer est contrôlé par spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ . Le spectre ci-dessous (fig. 2) est celui que l'on obtient quand la réaction est totale. Le simple singulet, de déplacement isomérique  $\delta = -0,9 \text{ mm.s}^{-1}$  (repéré par rapport au barycentre du spectre du fer métallique à l'ambiante), caractérise l'état d'oxydation (VI) du fer en coordinence tétraédrique d'oxygène, comme en témoignent les travaux de SHINJO *et al.* (1969), ITO *et al.* (1969), HERBER *et al.* (1979). A titre de comparaison le déplacement isomérique du fer en coordinence tétraédrique d'oxygène dans  $\text{KFeO}_2$  est de  $0,19 \text{ mm.s}^{-1}$ , caractéristique de l'état d'oxydation (III) (FAN *et al.* (1990)).

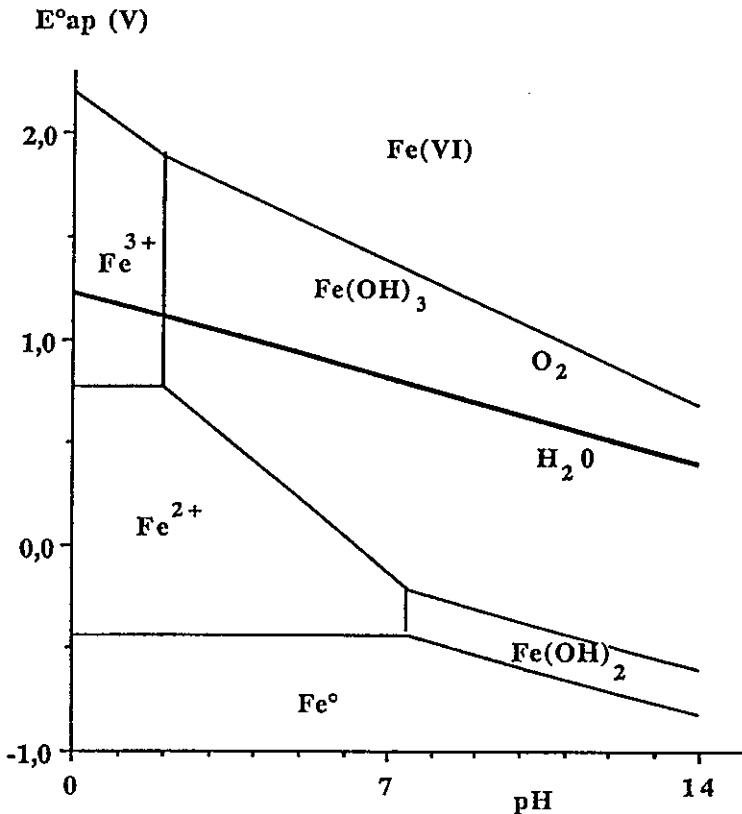
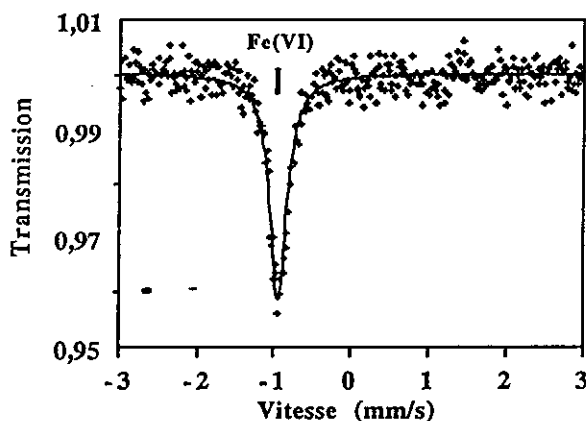


Figure 1 Diagramme simplifié E-pH du fer en solution aqueuse.  
Potential vs pH diagram for iron in aqueous solution.



**Figure 2** Spectre Mössbauer du Sulfatoferrate de potassium à la température ambiante.

*Mössbauer spectrum of potassium sulfatoferrate at room temperature.*

La réaction se déroule à la température ambiante, demande 2 à 3 heures pour être totale. Sa mise en oeuvre est aisée, peu onéreuse, facilement transposable à l'échelle industrielle.

On obtient ainsi des pastilles qui contiennent le sel cristallisé  $K_2(Fe,S)O_4$ , isotype de  $K_2FeO_4$  et  $K_2SO_4$  (AUDETTE *et al.* (1973), HOPPE *et al.* (1982)), en proportion massique de 7 % comptée en élément fer si la synthèse a été faite à partir de sulfate ferreux, de 10 % si elle a été faite à partir de jarosite.

Ces produits bruts sont stables dans le temps à condition d'être conservés en enceintes fermées.

### 3 – PROPRIÉTÉS DU SULFATOFERRATE DE POTASSIUM

Les essais ont été réalisés en collaboration avec le Centre International de l'Eau de Nancy (NAN.C.I.E.), sur des eaux usées de la station d'épuration de Maxéville. Cette station traite en moyenne journalière 150 000 m<sup>3</sup> d'eau qui véhiculent 20 t de matière en suspension totale (MEST), 20 t de pollution en demande biochimique en oxygène (DBO), 41 t de pollution en demande chimique en oxygène (DCO).

Nos expériences ont porté sur de l'eau brute prélevée en tête de station et de l'eau prise au niveau du décanteur secondaire.

#### 3.1 Essais sur eau brute

L'objectif est de comparer les abattements des MEST et DCO obtenus par action de  $K_2(Fe,S)O_4$  à ceux donnés par le chlorure ferrique hydraté  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ou le sulfate d'aluminium hydraté  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  dans les mêmes conditions d'utilisation.

Les essais ont été menés selon le protocole dit du « Jar-Test » dans les conditions suivantes.

Le « Jar-Test » est un ensemble de six béchers de 1 l agités mécaniquement, contenant chacun la solution à traiter. Le déroulement du traitement s'effectue en trois étapes.

La première étape dite de coagulation-floculation est réalisée à  $150 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 10 min. L'effluent est initialement amené à une valeur choisie de pH : 6,5 ; 7,5 ; 8,5 dans le cas du sulfatoferrate, qui est ajouté en poudre.

La seconde étape dite de floculation se fait à  $40 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 10 min, avec au préalable l'ajout de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de floculant commercial (AN 934 FLOERGER), et nouvel ajustement du pH à 7 quelle que soit la nature du coagulant utilisé pour que cette étape se déroule toujours dans les mêmes conditions d'acidité.

La troisième étape de décantation dure 30 min, au terme de laquelle s'effectuent les prélèvements pour analyse.

Les prélèvements sont réalisés par siphonnage au centre et à mi-hauteur du bécher. La masse de MEST est déterminée par filtration sur filtre millipore en fibre de verre (spécial à cet usage), tandis que la DCO est mesurée par oxydation au dichromate selon la norme NFT 90-101.

Les doses des réactifs coagulants-floculants que nous avons ajoutées n'ont pas dépassé  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  et  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , exprimé en  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , de sulfatoferrate. Pour comparer au mieux leurs performances, nous présentons les séries de résultats sur des graphes où ces concentrations portées en abscisses sont exprimées en  $\text{mmol.L}^{-1}$  de leur élément métallique Fe ou Al. Précisons la correspondance :

– Fe à  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  s'obtient par ajout de  $135 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $99 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ .

– Al à  $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  s'obtient par ajout de  $168 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

En ordonnées figure le pourcentage massique de la pollution éliminée, appelé abattement.

### 3.1.1 Evolution du pH de l'eau traitée sous l'action du sulfatoferrate

Le sulfatoferrate est introduit sous forme de poudre dans l'eau brute dont les caractéristiques initiales étaient les suivantes :

$$\text{MEST} = 258 \text{ mg.L}^{-1} \quad \text{DCO} = 549 \text{ mg.L}^{-1}.$$

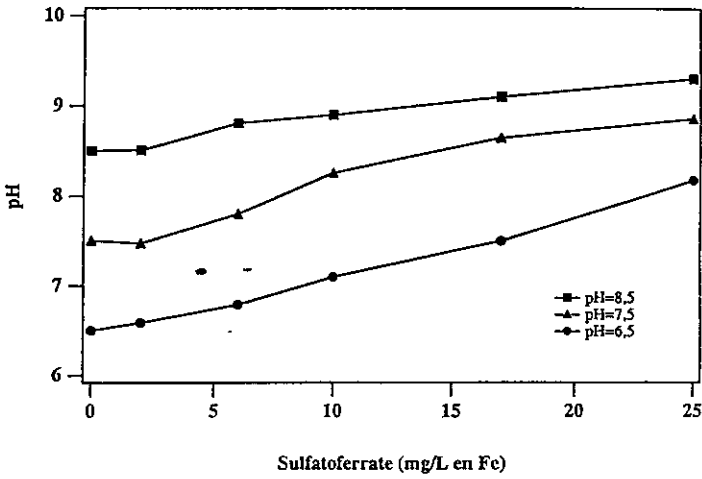
Cet ajout basifie le milieu d'une façon variant avec la dose et le pH initial de l'effluent.

Les valeurs du pH mesuré en fin de traitement, obtenues pour différents essais, sont reportées sur la figure 3.

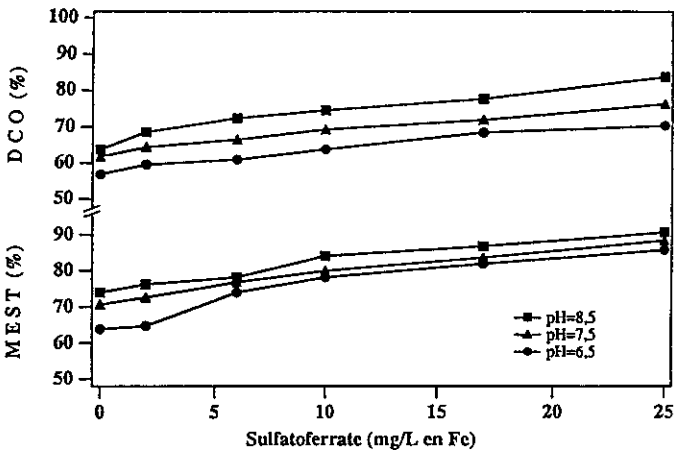
### 3.1.2 Abattements des MEST et DCO par le sulfatoferrate : influence de la concentration et du pH initial de l'effluent

Les résultats sont reportés sur la figure 4.

Les performances augmentent avec la dose et le pH de la solution. Les abattements maxima des MEST et DCO atteignent respectivement 90 et 85 %, alors qu'ils ne sont que de 75 et 65 % pour une décantation naturelle sans ajout.



**Figure 3** Influence de la concentration en sulfatoferrate sur le pH de l'eau.  
*Effect of sulfatoferrate concentration on water pH.*

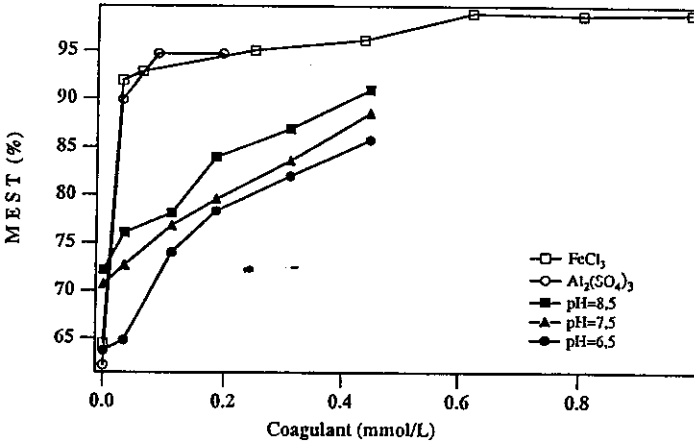


**Figure 4** Abatements des MEST et DCO par le sulfatoferrate : influence de sa concentration et du pH initial de l'eau brute.  
*Reductions in total suspended solids and chemical oxygen demand (COD) as a function of sulfatoferrate concentration and the initial pH of the raw water.*

### 3.1.3 Comparaison des abatements des MEST et DCO obtenus avec le sulfatoferrate, le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium

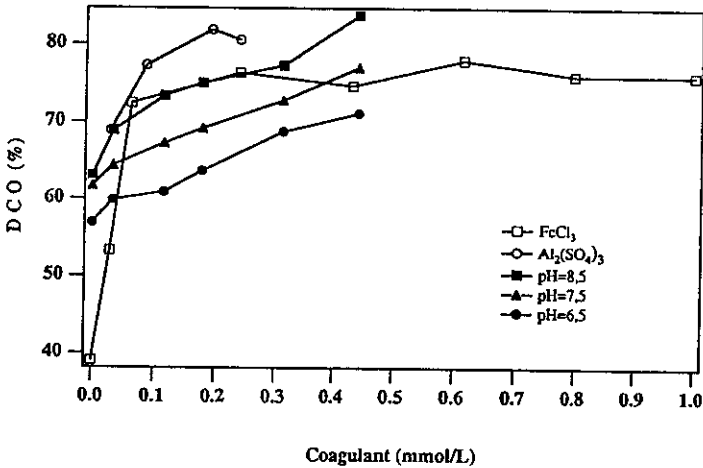
Les figures 5 et 6 montrent les résultats obtenus.





**Figure 5** Effets comparés du sulfatoferrate, du chlorure ferrique, du sulfate d'aluminium sur la MEST d'une eau brute chargée.

*Relative removals of total suspended solids (TSS) by sulfatoferrate compared with ferric chloride and aluminium sulfate on raw water containing high TSS.*



**Figure 6** Effets comparés du sulfatoferrate, du chlorure ferrique, du sulfate d'aluminium sur la DCO d'une eau brute chargée.

*Relative removals of chemical oxygen demand (COD) by sulfatoferrate compared with ferric chloride and aluminium sulfate on raw water containing high COD.*

Dans l'élimination de la MEST le sulfate d'aluminium est plus efficace que le chlorure ferrique, lui-même plus efficace que le sulfatoferrate.

Pour l'élimination de la DCO la situation est moins tranchée. Partant d'un pH initial de 8,5 de l'effluent, le sulfatoferrate fait jeu égal avec le chlorure ferrique et dépasse le sulfate d'aluminium.

Pour ces essais, la première étape de floculation-coagulation s'est effectuée à  $150 \text{ tr. min}^{-1}$ . Nous avons vérifié que l'augmentation de cette vitesse ne modifiait pas les performances du sulfatoferrate vis-à-vis de la MEST alors qu'elle les augmentait légèrement vis-à-vis de la DCO.

### 3.2 Essais sur eau secondaire

L'eau testée a été prélevée après décantation primaire, elle présentait les caractéristiques suivantes :

MEST =  $9 \text{ mg.L}^{-1}$ , DCO =  $37 \text{ mg.L}^{-1}$ , turbidité = 7 NTU,  $[\text{PO}_4^{3-}] = 10,26 \text{ mg.L}^{-1}$ . Il s'agit donc d'une eau peu chargée.

Comme précédemment, nous avons étudié l'influence des trois réactifs coagulants-floculants sur l'abattement des MEST et DCO, en y ajoutant l'évaluation du pouvoir bactéricide du sulfatoferrate.

#### 3.2.1 Comparaison des abattements des MEST et DCO

Nous avons encore utilisé la méthode « Jar-Test » en modifiant les paramètres du protocole : 1<sup>re</sup> étape à  $200 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 10 mn, 2<sup>e</sup> étape à  $40 \text{ tr.min}^{-1}$  pendant 10 mn. Les prélèvements sont effectués après 1 h de décantation.

La décantation seule permet d'amener la MEST à son seuil minimal de détection de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , seuil qui n'est pas modifié par l'ajout de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $5\text{-}20 \text{ mg.L}^{-1}$  ou de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  à  $5\text{-}10 \text{ mg.L}^{-1}$ . En revanche, l'ajout de sulfatoferrate l'augmente ; elle passe à  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  pour  $\approx 35 \text{ mg.L}^{-1}$  équivalent  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  de sulfatoferrate (fig. 7).

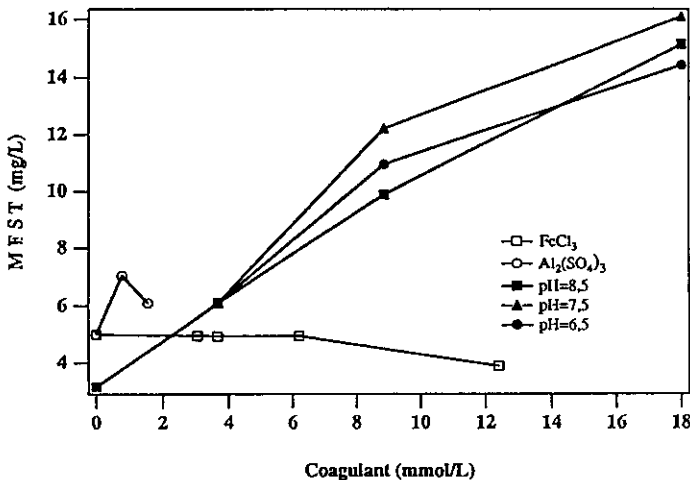
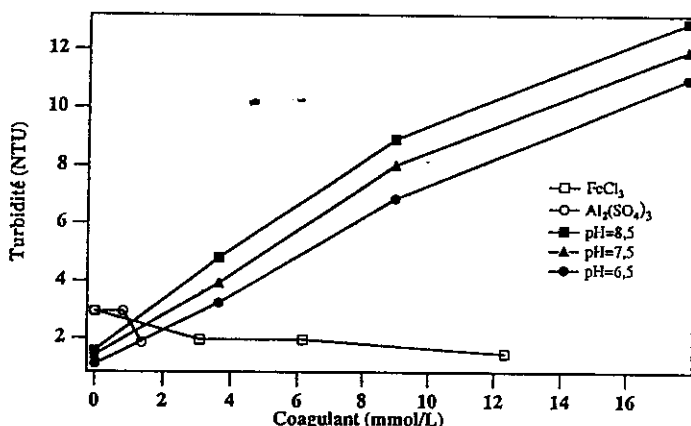


Figure 7

Effets comparés du sulfatoferrate, du chlorure ferrique, du sulfate d'aluminium sur la MEST d'une eau secondaire peu chargée.

*Relative removals of total suspended solids (TSS) by sulfatoferrate compared with ferric chloride and aluminium sulfate on secondary effluent containing low TSS.*

Ceci nous montre que la réduction du sulfatoferrate conduit à la formation de petits floccs qui ne décantent pas naturellement ; ce fait est confirmé par la mesure de la turbidité effectuée sur des solutions non filtrées (fig. 8) en fonction de la dose de coagulant.



**Figure 8** Evolution de la turbidité des solutions non filtrées en fonction des concentrations des coagulants.

*Residual turbidity of unfiltered water samples as a function of coagulant concentration.*

Le chlorure ferrique et le chlorure d'aluminium n'ont pratiquement aucune influence, tandis que la turbidité s'accroît fortement avec la dose de sulfatoferrate et ceci indépendamment du pH initial de l'effluent.

En revanche, des mesures semblables effectuées après filtration nous ont montré que la turbidité est abaissée à 0,5 NTU quels que soient les coagulants et leurs doses.

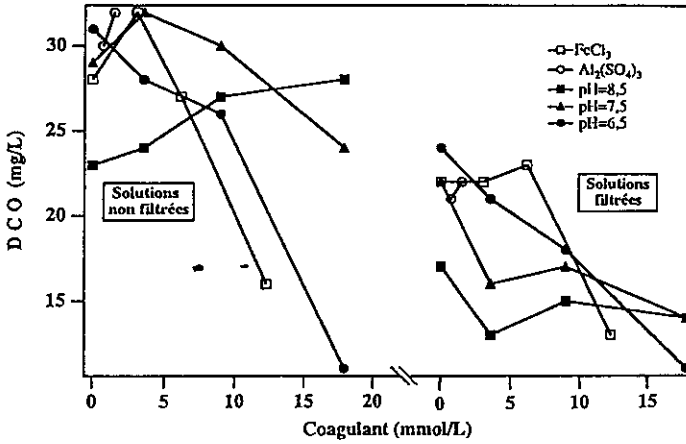
Vis-à-vis de la DCO, l'effet des coagulants sur des solutions filtrées ou non est donné sur la figure 9.

La filtration améliore l'abattement quel que soit le cas de figure ; on note que le sulfatoferrate n'a pas d'action très significative.

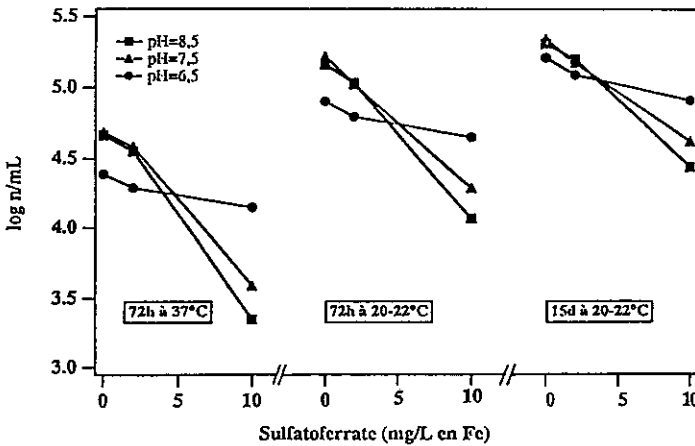
### 3.2.2 Effet bactéricide du sulfatoferrate

Sur cette eau peu chargée, c'est l'effet bactéricide du sulfatoferrate qui est remarquable.

Le sulfatoferrate est introduit en poudre dans l'eau préalablement tamponnée à la valeur désirée : pH = 6,5 ; 7,5 ; 8,5. La solution est agitée à 800 tr.min<sup>-1</sup> pendant 10 min, puis laissée à décanter pendant 20 min. Après ces 30 min de contact, du bouillon nutritif MERK 5443, dix fois concentré, est ajouté à raison de 100 ml.L<sup>-1</sup>. Nous avons vérifié que ce bouillon nutritif neutralisait immédiatement l'excès de sulfatoferrate sans tuer les bactéries.

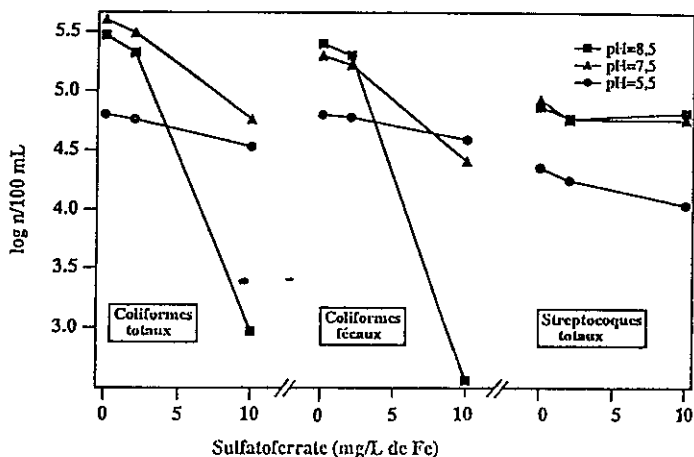


**Figure 9** Abattement de la DCO d'une eau peu chargée, filtrée et non filtrée, en fonction des concentrations des coagulants.  
*Removal of chemical oxygen demand (COD) as a function of coagulant concentrations in a low COD raw water. Effect of prefiltration.*



**Figure 10** Effet bactéricide (bactéries totales) du sulfatoferrate de potassium et estimation de la rémanence du traitement.  
*Sulfatoferrate bactericidal effect on total bacteria.*

L'efficacité du sulfatoferrate est déterminée par dénombrement des différentes colonies de bactéries : coliformes totaux et fécaux, streptocoques fécaux et bactéries totales. Nous avons procédé par filtration sur membrane de 0,45 µm en milieu gélosé selon les normes A.F.N.O.R. Le comptage a été effectué à des dates différentes après l'ajout du bouillon neutralisant : 72 h à 37 °C, 72 h à 20-22 °C et 15 jours à 20-22 °C, pour juger de la rémanence.



**Figure 11** Effet bactéricide du sulfatoferrate de potassium compté sur les coliformes fécaux et totaux ainsi que sur les streptocoques.

*Sulfatoferrate bactericidal effect on fecal and total coliforms, and on streptococci.*

Quelles que soient les conditions, l'abattement des streptocoques fécaux est faible (50 % au mieux).

Sur les bactéries, l'abattement s'accroît avec l'augmentation de la dose en ferrate. Il devient intéressant à pH = 8,5 où, pour 10 mg.L<sup>-1</sup> en Fe de sulfatoferrate, il est de 95 %.

L'effet bactéricide est encore plus remarquable sur les coliformes ; à pH = 8,5, une dose de 10 mg.L<sup>-1</sup> en Fe abat 99,70 % des coliformes totaux et 99,90 % des coliformes fécaux. Au vu des points expérimentaux, on peut penser que 15 mg.L<sup>-1</sup> en Fe anéantirait totalement les coliformes.

#### 4 – CONCLUSION

Au terme de cette étude, les conclusions qui s'imposent nous apparaissent de deux ordres :

- il est possible de stabiliser le groupement tétraédrique FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans un sel mixte solide en l'associant à un autre groupement isotype XO<sub>4</sub>P<sup>-</sup> où X n'engage pas d'électrons d dans sa liaison avec l'oxygène. La fabrication du sulfatoferrate de potassium en est une illustration ; des travaux en cours nous permettent d'espérer substituer d'autres éléments au soufre.

- le sulfatoferrate de potassium se dissocie en solution aqueuse, libérant l'ion FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> remarquable oxydant, puisqu'il oxyde l'eau avec formation d'hydroxyde ferrique. Cette propriété en fait un matériau de choix potentiel utilisable dans le domaine de l'épuration des eaux.

Nous proposons un mode de synthèse peu onéreux de ce sel, mis au point au laboratoire, mais, pensons-nous, facilement transposable à l'échelle industrielle.

A travers quelques essais effectués sur les eaux urbaines usées de la station d'épuration de Maxéville, nous montrons que ce sulfatoferrate de potassium a des performances semblables à celles du chlorure ferrique et du sulfate d'aluminium vis à vis de l'abattement des MEST et DCO, et qu'en plus il manifeste un bon pouvoir bactéricide, ce qui en fait un matériau polyvalent.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AUDETTE R.J., QUAIL J.W., BLACK W.H., ROBERTSON B.E., 1973. Crystal structures of  $M_2FeO_4$  ( $M = K, Rb, Cs$ ). *J. of Solid State Chem.*, 8, 43-49.
- DEININGER J.P., 1984. Process for making potassium ferrate (Fe(VI)) by the electrochemical formation of sodium ferrate. *U.S. Patent n° 4, 435, 256*.
- EVRAUD O., GÉRARDIN R., SCHMITT N., EVRAUD J.L., 1990. Ferrates de métaux alcalins ou alcalinoterreux, leur préparation et leurs applications industrielles. *Brevet International WO 91/07352. United States Patent 5, 284, 642*.
- FAN L., WEN-XIANG W., QI-KUN H., LING W., 1990. Potassium ferrites of  $KFeO_2$  and  $K_{1+x}Fe_{11}O_{17}$  systems ( $x = 0 - 1$ ); studies on leaching behavior in fused iron catalysts. *J. of Solid State Chem.*, 87, 264-273.
- FREMY E.F., 1841. Recherches sur l'action des peroxydes alcalins sur les oxydes métalliques. *C.R. Acad. Sci.*, 257, 23-24.
- HERBER R., JOHNSON D., 1979. Lattice dynamics and hyperfine interactions in  $M_2FeO_4$  ( $M = K^+, Rb^+, Cs^+$ ) and  $M'FeO_4$  ( $M' = Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ). *Inorg. Chem.*, 18, 2786-2790.
- HOPPE M.L., SCHLEMPER E.O., MURMANN R.K., 1982. Structure of dipotassium ferrate(VI). *Acta Cryst.*, B38, 2237-2239.
- HROSTOWSKI H.J., SCOTT A.B., 1950. The magnetic susceptibility of potassium ferrate. *J. Chem. Phys.*, 18, 105-107.
- ITO A., ONO K., 1969. Mössbauer study of  $Fe^{6+}$  in potassium ferrate,  $K_2FeO_4$ . *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 1548.
- KLEMM W., 1956. Valences anormales dans les complexes du fluor et de l'oxygène. *Bull. Soc. Chimique Fr.*, 23, 1325-1331.
- SCHMITT N., EVRAUD O., BRICE J.F., GÉRARDIN R., 1989. Procédé de préparation de ferrates alcalins ou alcalinoterreux par voie solide. *European Patent 0 354 843 A1*.
- SCHREYER J.M., THOMPSON G.W., OCKERMAN L.T., 1950. Oxidation of chromium III with potassium ferrate (VI). *Anal. Chem.*, 22, 1426-1427.
- SCHREYER J.M., THOMPSON G., OCKERMAN L.T., 1953. Potassium ferrate (VI). *Inorganic Synthesis*, vol. IV, 164-168.
- SHINJO T., ICHIDA T., TAKADA T., 1969. Internal magnetic field at  $^{57}Fe$  in hexavalent states. *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 1547.
- THOMPSON G., OCKERMAN L.T., SCHREYER J.M., 1951. Preparation and purification of potassium ferrate (VI). *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1379-1381.
- VON MOESER L., 1895. Zur Kenntnis der eisensauren Salze. *Arch. Pharm.*, 233, 521-527.
- WAHL K., KLEMM W., WEHRMEYER G., 1956. Über einige Oxocomplexe von Übergangselementen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 285, 322-330.
- WOOD R., 1958. The heat, free energy and entropy of the ferrate (VI) ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2038-2041.