

DIRECTION GENERALE DU GENIE RURAL
ET DE L'HYDRAULIQUE AGRICOLE

Centre de Recherches et d'Expérimentation
de Génie Rural

COMMISSARIAT
A L'ENERGIE ATOMIQUE

Service de Contrôle des Radiations
et de Génie Radioactif

DECOLORATION D'UN REJET INDUSTRIEL
CONTENANT DE L'HUMUS EN SOLUTION SODIQUE

par

Jean BOYER
Ingénieur Agronome

avec la collaboration technique de M. Faure-Chappat

S O M M A I R E

Un effluent industriel, présentant des traces de radioactivité, fortement alcalin, coloré en rouge brique par de l'humus et contenant une forte charge en sels solubles, ne peut être rejeté sans inconvénient, en raison surtout de son pH et de sa coloration.

Si la mise à la neutralité d'un liquide alcalin ne présente aucune difficulté technique, la décoloration restait un problème difficile.

Il a été résolu, en laboratoire, par trois méthodes proches les unes des autres et qui font appel aux techniques de floculation des colloïdes et plus précisément des colloïdes humiques.

Ces trois méthodes ont en commun :

- une acidification de l'effluent,
- une (ou deux) coagulation - précipitation,
- une (ou deux) filtration,
- une neutralisation jusqu'à pH 6,0 à 7,0.

Elles sont caractérisées par leurs flocculants, qui sont respectivement :

- . le permanganate de potasse,
- . le sulfate d'alumine et le sulfate ferrique,
- . le sulfate ferrique seul.

On obtient, finalement, un précipité légèrement radioactif et un liquide clair, limpide, neutre, dépourvu de radioactivité, mais assez fortement chargé en sels.

Dans l'exposé des trois méthodes, on a discuté avantages et inconvénients de chacune d'elles.

En annexe, on trouvera un essai d'évaluation, pour chacune des trois méthodes, du prix des produits chimiques nécessaires à une application à l'échelle industrielle.

DECOLORATION D'UN REJET INDUSTRIEL
CONTENANT DE L'HUMUS EN SOLUTION SODIQUE

La liqueur étudiée dans cet exposé représente l'un des résidus de l'extraction de l'uranium à partir d'un schiste carbonifère. Elle provient de l'installation pilote de St-Hippolyte (Haut-Rhin).

Il s'agit d'un effluent de couleur rouge-brunâtre, fortement alcalin, pH = 11, contenant en solution de l'humus et des sels de sodium, surtout sous forme de chlorures, carbonates et nitrates.

L'analyse indique une forte charge en sels (analyse communiquée par l'usine de St-Hippolyte).

Cl	Na	20 gr/litre
CO ³	Na ²	15 à 20 gr/litre
NO ³	Na	20 à 25 gr/litre
CO ⁴	Na ²	2 gr/litre
CO ³	Ca	traces
Uranium		traces

L'humus semble le principal responsable de la coloration foncée. De fait, après oxydation manganique (ébullition pendant 10 minutes en présence de permanganate de potasse en solution sulfurique) et décoloration du permanganate par l'oxalate d'ammonium (1), la liqueur devient claire avec toutefois une légère couleur jaune-verdâtre dont des sels de fer ou d'uranium peuvent être responsables.

Etant donné la difficulté de réaliser sur une grande échelle la technique décrite ci-dessus (nécessité de maintenir l'ébullition pendant 10 minutes, grand volume final, de 6 à 8 fois le volume initial) seuls les procédés usuels de coagulation et de précipitation peuvent donner des résultats pratiquement utilisables.

I

PRINCIPES DE LA COAGULATION

1 - Théorie de la coagulation

Lorsqu'un corps se trouve en solution, il se dissocie en cations et en anions électriquement chargés.

Dans le cas qui nous intéresse ici, l'humus sodique se dissocie en un cation Na électrositif et un anion humique complexe électro-négatif.

Pour qu'une coagulation se produise, il faut annuler la charge des ions et provoquer ainsi l'apparition de colloïdes ; un louche, puis un précipité trouble le liquide et au bout de quelque temps, un flocculat se dépose au fond du vase ; il suffit théoriquement de filtrer et de décantier pour obtenir un liquide clair, à condition toutefois d'opérer dans une gamme convenable de pH, variable suivant les corps.

En pratique, seule la neutralisation des anions se fait aisément.

N'importe lequel des cations est capable théoriquement de provoquer ce phénomène (cations alcalins, alcalino-terreux, cations métalliques bi et trivalents, ions H).

Toutefois, dans le cas de l'humus, il ne faut pas oublier que les humates d'ions monovalents sont chimiquement solubles. Par contre, ces mêmes humates contenant une importante proportion d'ions H deviennent colloïdaux et peuvent alors flocculer.

Cette précipitation par saturation d'ions H se produit spontanément aux environs de $\text{pH} \approx 3,5$ (elle reste incomplète en présence d'un grand excès de cations monovalents ; c'est le cas pour la liqueur traitée ici).

En présence d'ions divalents calcium⁺⁺, ou trivalents Al⁺⁺⁺ et Fe⁺⁺⁺, la précipitation devient beaucoup plus énergique ; l'ion Al⁺⁺⁺ en particulier possède un fort pouvoir flocculant ; en agissant sur les colloïdes chargés, il forme rapidement un flocculat (pH 3,5 à 6) ; toutefois, son action devient meilleure en présence d'ions alcalins ou alcalino-terreux (Ca).

Le calcium intervient ici comme adjuvant de flocculation (il existe beaucoup d'autres corps ayant cette propriété qui agissent soit directement soit indirectement par entraînement physique).

Quant aux ions chargés positivement (cations), ils ne s'éliminent que difficilement. Toutefois, un précipité volumineux permet souvent d'en entraîner une certaine quantité par rétention mécanique à l'intérieur du flocculat.

.../...

- 2 - Les Coagulants

De nombreux corps, utilisés surtout pour la clarification des eaux potables, possèdent la propriété de favoriser la floculation des matières colloïdales en suspension.

Nous citerons ici ceux dont l'utilisation est courante dans la clarification des eaux potables
(2) - (3) - (4) - (5)

le sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3, 9H_2O$ (Filter-alun des Anglo-Saxons.)

C'est le coagulant de beaucoup le plus utilisé. Les auteurs indiquent des doses variables selon l'emploi :

- 14 gr 20 par m³ d'après Stockwell (6)
- 10 à 40 mg par m³, plus si l'eau est chargée en matières organiques.
- et jusqu'à 500 gr à 1 Kg par m³ pour des eaux résiduelles très souillées d'après Levrel (4)
- 34 gr au m³ d'après Lane et Smith (7)

Mais comme il s'agit, dans les exemples cités, d'eaux très différentes et que les auteurs ne précisent pas en général la pureté du produit employé, ces données n'apportent guère qu'un ordre de grandeur.

Même imprécision pour les pH d'utilisation : en effet si pH = 7 correspond au point isoélectrique du fer et de l'alumine, il ne correspond pas obligatoirement à celui des matières entraînées (complexe alumino-colloïdal) (8).

Toutefois on s'accorde à reconnaître au sulfate d'alumine un optimum de coagulation variable suivant les eaux, de pH 4 à 6,8, les pH plus alcalins étant moins favorables.

A partir de pH et au-dessus, le sulfate d'alumine se redissout dans la liqueur.

Sels ferriques (Chlorure et sulfate ferriques)

Agissent dans une très large gamme de pH, de 3,5 à 13, et seraient très actifs pour les eaux très colorées ; aucune dose chiffrée n'est indiquée dans la littérature consultée.

Sulfate ferreux (copperas des Anglo-Saxons)

Agit à pH élevé (pH = 9) sur les eaux très dures.

Sulfate ferreux chloré (chlorinated copperas des Américains, Eisen sulfat-chlorid des Allemands)

Obtenu par réaction du chlore sur le sulfate ferreux ; utilisable dans une large gamme de pH, optimum à pH = 7.

Sulfate de cuivre

Peu utilisé parce que trop cher.

.../...

Aluminate de soude

Peu utilisé

Chlore et Ozone

Utilisés pour oxyder les matières organiques (épuration bactériologique surtout).

Permanganate de potasse

Utilisés pour éliminer le manganèse des eaux potables (12)

- 3 - Adjuvants de floculation (2) - (3)

La chaux

Avec les eaux trop douces, on rétablit l'alcalinité à la chaux.

Carbonate de soude

Le plus utilisé, car il est employé avec le sulfate d'alumine ; il n'accroît pas la dureté et évite les précipitations secondaires.

Argile (Kaolin - Bentonite)

Action mécanique pour accroître la dimension et la vitesse de précipitation du flocculat.

Silicate du sodium ou Silice activée

On fait réagir le silicate de sodium sur $SO_4 H_2 N/10$ pour obtenir la silice activée. Les solutions silicatées traitées à l'acide augmentent la vitesse de coagulation entre pH 5,5 et 7,5 . On les utilise avec les sels d'alumines et les sels ferreux.

Préparation et emploi relèvent de techniques délicates.

Acides (Cl H - $SO_4 H_2$)

..... Considérés comme adjuvants de coagulation lorsqu'on s'en sert pour abaisser le pH au voisinage de l'optimum.

En commentaire à cette liste des coagulants et des adjuvants, on peut ajouter que beaucoup d'auteurs précisent que chaque cas d'épuration d'eau représente un cas particulier et que, chaque fois, il faut rechercher et le coagulant convenable et le pH optimum auquel il agit.

Les essais d'épuration de la liqueur à humus sodique ont montré la justesse de cette remarque.

.../...

- 4 - Choix des réactifs pour la solution d'humus sodique

Il pourrait être tentant d'essayer systématiquement tous les corps coagulants indiqués plus haut ainsi certains sels (phosphates) qui agissent par co-précipitation.

En fait la nature de la solution à épurer et la nécessité de n'utiliser que des produits courants ont conduit à se servir des réactifs habituels à ce genre d'opération.

Acide chlorhydrique Cl H

Le plus employé avec SO_4H_2 pour la neutralisation des effluents alcalins (9) - (10)

Chaux

Utilisée à la fois pour la neutralisation (10) des solutions acides et comme adjuvant de floculation. La chaux semble préférable à la soude en raison de la grande quantité de cations Na déjà présents dans la solution à épurer, le sodium ayant l'inconvénient de rendre soluble la plupart des composés humiques.

En outre les propriétés floculantes d'un cation divalent sont supérieures à celles d'un cation monovalent.

Sels ferriques

On a utilisé en même temps le sulfate ferrique et le perchlorure de fer dans une gamme de pH allant de 10 à 3,5. De pH 10 à pH 5, il y a précipitation des sels ferriques, mais peu ou pas de décoloration de la solution. Aux pH égaux ou inférieurs à 5, la liqueur se décolore, mais le pH s'abaisse fortement vers 2,5 (avec le sulfate ferrique).

Le sulfate ferrique a donné de meilleurs résultats que le perchlorure de fer.

De ce fait la technique de coagulation par les sels ferriques fut une des techniques retenues, et elle s'est révélé une des plus simples.

En mélange avec le sulfate d'alumine, le sulfate ferrique a donné de bons résultats comme adjuvant de floculation.

Sels d'alumine

On a utilisé avec à peu près le même résultat le nitrate d'alumine et le sulfate d'alumine en liqueur normale.

Le sulfate d'alumine appelée "Alum" par les Anglo-Saxons est le floculant de beaucoup le plus employé dans les techniques d'épuration d'eau. Aussi est-ce ce corps qui sera surtout mentionné bien que le nitrate d'alumine ait donné des résultats à peu près similaires.

Au cours des manipulations, il est apparu que le sulfate d'alumine restait en solution à pH 3,5 et en dessous (dans la liqueur à épurer).

.../...

En ajoutant de la chaux, on constate les phénomènes suivants à mesure qu'on élève le pH : pH = 3,8 formation d'un louche, puis d'un léger précipité, lent à se déposer.
pH = 3,8 à 4,4 formation d'un précipité rose, volumineux, se déposant vite. L'adjonction de sulfate de fer accroît la taille des flocons et la vitesse du dépôt.

Vers le pH 4,4, il semble se former un tampon, de telle sorte que de faibles apports supplémentaires de chaux ne relèvent pas le pH

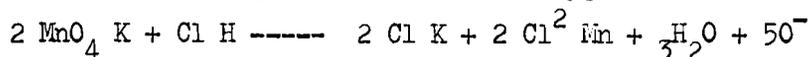
Le liquide surnageant est clair et, avec une dose suffisante de sulfate d'alumine, il est parfaitement limpide.

Après filtration, ce liquide neutralisé par la chaux jusqu'à pH 6,5 à 7 reprend une légère coloration jaune.

Au cours de cette neutralisation, surtout si la première coagulation a eu lieu à un pH compris entre 4 et 4,4, il peut se produire une floculation secondaire ; celle-ci présente l'avantage de diminuer quelque peu la coloration jaune, mais nécessite une nouvelle filtration.

Le Permanganate de potasse MnO_4K (1) (12)

Dans le traitement industriel des eaux, on utilise habituellement le permanganate pour la déferrisation et la démanganisation de l'eau ; en milieu acide, le permanganate libère de l'oxygène naissant :



Et cet oxygène naissant détruit par oxydation les matières organiques et dégage fer et manganèse de leurs combinaisons organiques.

Ces propriétés oxydantes du permanganate de potasse vis à vis de la matière organique ont donné l'idée d'utiliser ce corps pour le traitement de l'effluent humo-sodique de St Hippolyte.

Naturellement, en raison de la forte teneur en matières organiques, il a fallu augmenter considérablement les doses ; au lieu de 1gr/m³ pour les eaux, on a utilisé 2 Kg 370 par m³ qui paraît être la dose optimum pour la décoloration, soit 150 cc de Mn O₄ K N/10 pour un litre d'effluent.

Des doses plus faibles ne décolorent que partiellement le liquide et des doses plus fortes font apparaître la couleur violette du permanganate (naturellement si la teneur en matière organique de l'effluent charge, il faut ajuster les doses de permanganate)

Le résultat de cette réaction chimique est un précipité noir et une liqueur surnageante brune et opaque (matières en suspension) qui se décantent lentement.

L'addition de sulfate d'alumine permet une floculation et une décantation rapide. Après filtration le liquide est limpide, mais souvent coloré en jaune ; une deuxième coagulation au sulfate d'alumine est alors nécessaire.

II

TECHNIQUES DE LA DECOLORATION

L'effluent traité a été fourni le 23 mars 1962 par l'usine-pilote de St Hippolyte (Haut-Rhin). C'est liqueur brun-rouge, alcaline, répondant aux spécifications exposées plus haut ; elle n'est pas stable : exposée à la lumière solaire, elle se décolore lentement.

- 1 - Acidification à l'acide chlorhydrique Cl. H

Nécessaire dans tous les cas, cette acidification est obtenue par addition d'acide chlorhydrique concentré, fumant, R.P., densité $d = 1,19$, et d'acide chlorhydrique en solution approximativement normale (Cl H.R.P. concentré, $d = 1,19$, dilué onze fois).

Les additions d'acide modifient le pH comme suit pour un échantillon de 200 cc :

cl H			
0	cc	12 à 13	11,1
3	cc concentré	10,7	10,0
+	2 cc "	10,3	9,5
+	2 cc "	9,3	9,0
+	2 cc "	7,2	7,6
+	2 cc "	6,8	7,0
+	1,3 cc "	6,7	6,7
+	1,4 cc "	6,4	6,2
+	7,3 cc normal	6	5,7
+	4,4 cc "	3,5	3,2

De pH 11 au pH 5,8-6,0 la neutralisation puis l'acidification s'accompagnent d'un fort bouillonnement avec dégagement de CO_2 du à la destruction des carbonates. En même temps la liqueur change de couleur : elle passe d'un brun-rouge sale à une teinte orangée presque limpide. Vers pH 4 à 3 et au-dessous, une floculation se produit ; spontanément devenu colloïdal, l'humus se charge en ions H et flocule ; le précipité ne devient bien visible qu'après un repos assez long - 12 à 20 heures.

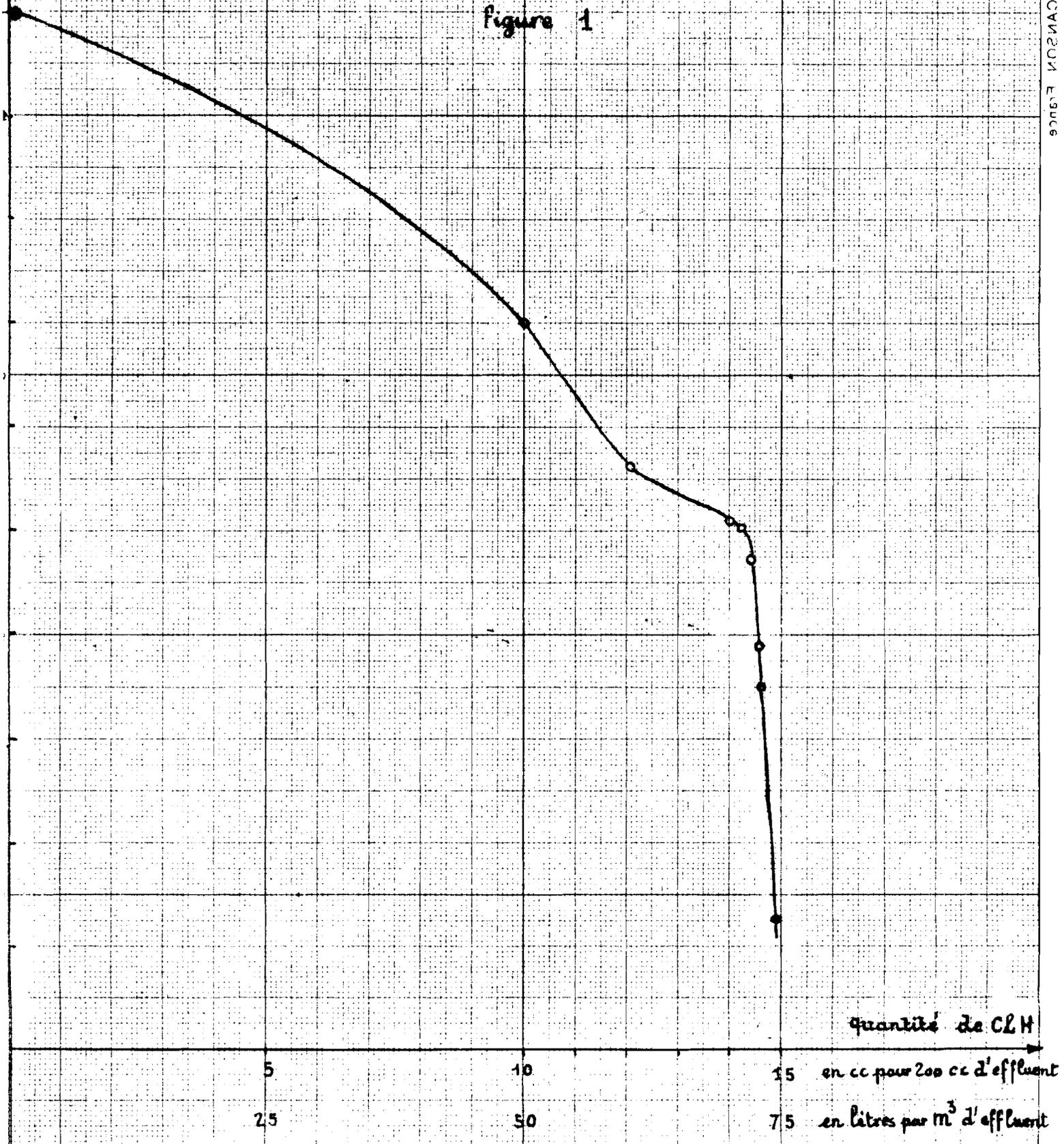
De pH 4 à pH 5, ce phénomène existe mais il est nettement moins intense ; les colloïdes humiques floculent mal et en petite quantité.

Pour des pH supérieurs à 5,0 aucune floculation n'apparaît ; toutefois il semble qu'entre pH 5,8 et pH 5,0 l'humus passe sous forme colloïdale, mais sans qu'il y ait précipitation.

Il faut noter que pour des pH égaux ou supérieurs à 5, le pH n'est pas stable, il a tendance à remonter légèrement (alcalinité d'échange des colloïdes humiques) ; d'où la nécessité d'ajustages fréquents de pH.

.. / / ..

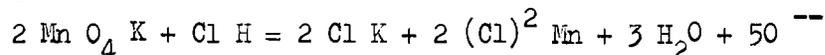
COURBE D'ACIDIFICATION
 PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE
 DE L'EFFLUENT DE ST HIPPOLYTE
 Figure 1



- 2 - Décoloration - coagulation au permanganate de potasse en solution N/10

La solution de permanganate utilisée ici est une solution N/10 (3 gr, 16 par litre) provenant de la mise en solution d'un sel $MnO_4 K$ pur " pour analyser " ; on peut également se servir de solution normale mais la mise en solution exige alors pour être complète, de se faire par passages successifs de petites quantités d'eau chaude sur le permanganate.

On sait que l'action oxydante du permanganate ne se manifeste qu'en milieu acide



mais, comme le permanganate est stable en milieu alcalin, il n'y a aucun inconvénient à le verser directement dans la liqueur de St Hippolyte et à acidifier progressivement le mélange.

Les doses optima de permanganate

Pour obtenir la meilleure décoloration, les quantités nécessaires paraissent être, à la suite d'essais successifs, 30 cc de permanganate pour 200 cc d'effluent humo-sodique, soit 150 cc pour un litre, ou 150 litres par m³ d'effluent (soit 2,370 Kg de permanganate pour un m³ d'effluent).

L'acidification à Cl H

Est plus délicate que pour l'effluent seul car le pH n'est pas stable en présence de permanganate, en particulier au voisinage de la neutralité.

Cette variation se fait toujours dans le sens de l'alcalinisation : voici un exemple d'acidification sur 200 cc de liqueur de St Hippolyte additionnés de 30 cc de permanganate au départ, on ajoute successivement :

10 cc clH concentré	pH	instantané	8,4
+ 1 cc clH "	pH	"	7,8
+ 1 cc clH "	pH	"	6,8
	pH après 1 h de repos		7,0
	pH après 14 h de repos		8,0
+ 1 cc clH concentré	pH	instantané	7,3
+ 1 cc clH "	pH	"	6,8
+ 5 cc clH normal	pH	"	6,6
+ 6 cc clH "	pH	"	6,4
+ 4 cc clH "	pH	"	6,3
+ 6 cc clH "	pH	"	6,2
+ 5 cc clH "	pH	"	6,1
+ 5 cc clH "	pH	"	5,9
	pH après 1 h de repos		6,2
+ 5 cc clH "	pH	instantané	6,0
+ 5 cc clH "	pH	"	5,6
+ 2 cc clH "	pH	"	5,3
+ 2 cc clH "	pH	"	2,9

.. // ..

Toute cette neutralisation s'accompagne d'un fort bouillonnement. Vers pH = 5,0 le tampon formé par la liqueur et le permanganate se détruit, une acidification brutale se produit alors. Sans arriver à des pH aussi bas que dans l'exemple ci-dessus, on a toutefois intérêt à abaisser le pH vers 4 ou un peu en dessous (le pH a tendance à remonter), et la décoloration est d'autant meilleure que le pH est plus bas.

Floculation - décantation

En fin d'acidification, un précipité noir apparaît qui se dépose lentement. Après 12 à 18 heures de repos, ce précipité est complètement déposé, une filtration permet de le séparer complètement d'une liqueur, jaune d'or dans la plus mauvaise éventualité, jaune clair autrement ; ce précipité calciné au four donne 0,7608 de cendres soit 1 Kg 78 de cendres par m³ d'effluent originel.

La radioactivité β γ de ces cendres n'a pas été mesurée au compteur. Toutefois un détecteur I.P.A.B. promené à la surface du filtre frais, n'a permis de déceler aucune activité

Décoloration du filtrat

Le filtrat, de couleur jaune-clair à bouton d'or, exige une nouvelle coagulation. A ce filtrat de pH alors égal ou inférieur à 4, on ajoute 5 à 10 cc de sulfate d'alumine (solution à 57 gr par litre) ou mieux 5 cc de sulfate d'alumine et 2 à 5 cc de sulfate de fer (solution saturée c'est-à-dire à environ 30 gr par litre) .

Puis on remonte le pH par la chaux jusqu'à pH = 6,5, cette opération exige :

200 cc environ de chaux si le pH initial est 2,2

120 cc environ de chaux si le pH initial est 3,8 à 4

il se produit vers pH = 4 à pH = 5, une floculation intense.

Une nouvelle filtration permet d'isoler un filtrat limpide qui présente toutefois une très faible coloration jaune visible seulement à travers une épaisseur d'une dizaine de centimètres de liquide.

Le volume final de liquide est d'environ 400 à 500 cc de liquide pour 200 cc d'effluent au départ.

Avantages et inconvénients de la méthode au permanganate

La décoloration est bonne, le volume final de liquide relativement faible. Par contre, les inconvénients sont nombreux : acidification laborieuse due à des pH instables, utilisation de 4 produits chimiques différents, obligation d'effectuer deux filtrations.

Résumé de la méthode et quantités de produits utilisés

..//..

Par mètre-cubes d'effluent

	<u>Volume</u>	<u>Poids</u>
Permanganate N/10	: 150 litres :	2 Kg 370
Permanganate N	: 15 litres :	2 Kg 370
Acidification jusqu'à pH = 4	: :	:
Cl H concentré, fumant d = 1,19	: 90 litres :	108 Kg 19
Filtration	: :	:
Coagulation	: :	:
Sulfate alumine	: 25,00 litres :	1 Kg 425
ou Sulfate de fer	: 10 litres :	0 Kg 300 environ
Neutralisation	: :	:
chaux sodée (solution satu- rée)	: 600 litres à : 1000 litres :	:
Filtration	: :	:

Le volume final est de 1 m³,900 à 2 m³,300

Par mètre-cube d'effluent d'usino, on a, après traitement :

1kg,78 de cendres provenant du coagulat ; la radioactivité de ces cendres n'a pas été mesurée : elle doit être voisine de celle trouvée par les deux autres méthodes (énoncées plus loin)

1 m³, 900 à 2 m³, 300 de filtrat décoloré, chargé d'environ 40 gr de sels par litre, et dépourvu de toute radioactivité.

N.B. - Les produits chimiques employés ici sont des produits purs pour analyses.

- 3 - Décoloration - Coagulation au sulfate d'alumine additionné de sulfate ferrique.

Le sulfate d'alumine employé (produit R.P.) est mis en solution à la teneur de 57 gr par litre (solution normale), ce qui correspond à peu près à la solution saturante ; son pH est de 3,4.

Le sulfate de fer est en solution saturante (à peu près 30 gr par litre)- son pH est 1,7

.. // ..

Les deux corps agissent comme coagulants ; c'est-à-dire que, l'humus étant déjà sous forme colloïdale, ils forment un flocculat intense qui entraîne les colloïdes humiques par floculation simultanée.

En mélange avec l'effluent de St Hippolyte, le sulfate ferrique précipite à pH 2,7 et au-dessus, le sulfate d'alumine à partir de pH 3,8 à 4 et jusqu'à pH 6,5 à 7.

Mais, alors que la précipitation du sulfate ferrique est brutale et se fait en une seule fois, celle du sulfate d'alumine vers pH = 4 à 4,5 est incomplète et peut se continuer jusque vers pH = 6,5

Loin d'être une gêne, cette propriété peut être mise à profit pour "rattraper" des décolorations manquées.

Acidification de l'effluent

Par addition de Cl H, on amène l'effluent jusqu'à des pH de 4,5 à 5 de préférence. En présence du sulfate d'alumine la tolérance est assez large, jusqu'à 5,3 environ (ce qui peut être avantageux, car au-dessous de pH = 5, le tampon carbonaté de l'effluent étant totalement détruit, la liqueur réagit brutalement à la moindre addition d'acide par des baisses rapides de pH :).

Aux bas pH, l'humus passe sous forme colloïdale : cette transformation, jamais totale, est moins importante, si le pH reste supérieur à 5.

Malgré l'avantage d'opérer à des pH inférieurs à 5, il ne faut tout de même pas trop abaisser le pH, car le retour à la neutralité exige alors de fortes quantités de chaux ; c'est pourquoi l'intervalle de pH 4,5 à 5,0 semble optimum.

Coagulation au sulfate d'alumine et au sulfate de fer

Après un repos d'au moins une douzaine d'heures à pH = 5 ou légèrement au-dessous, on ajoute le sulfate d'alumine puis le sulfate de fer. Le pH baisse, d'environ d'un degré pH avec le sulfate d'alumine, de 1 à 2 degrés encore avec le sulfate de fer (aux doses habituelles)

L'addition de sulfate d'alumine provoque un louche visible au bout de quelques minutes seulement, mais celle de sulfate ferrique déclenche l'apparition d'un flocculat intense de couleur brique.

Les doses de sulfate d'alumine et de sulfate de fer les plus économiques sont, pour des échantillons de 200 cc d'effluent :

- | | | | | |
|----|-------|-------------------|-------|----------------|
| a) | 15 cc | sulfate d'alumine | 10 cc | sulfate de fer |
| b) | 10 cc | " | 10 cc | " |
| c) | 10 cc | " | 5 cc | " |
- (la dose (c) étant un peu moins efficace que a et b)

Les baisses de pH sont alors sur les échantillons a b et c :

- | | |
|----|---------------------------|
| a) | le pH baisse de 5,0 à 2,6 |
| b) | le pH baisse de 5,0 à 2,9 |
| c) | le pH baisse de 5,0 à 3,8 |

Précipitation par addition de chaux

Dès l'apparition du précipité de sulfate de fer, on a intérêt à relever rapidement le pH par la chaux jusque vers pH = 4,0 à 4,4 afin de favoriser la précipitation simultanée du sulfate de fer et du sulfate d'alumine.

A partir de pH = 3,8, le sulfate d'alumine commence à flocculer en un précipité à gros flocons. On continue à rajouter lentement de la chaux, afin d'arriver à pH = 4,5. Il est inutile et même nuisible de dépasser pH = 4,5. Un gros flocculat orange se dépose rapidement.

Le liquide surnageant, si l'opération a été bien menée, est parfaitement clair et limpide (pour obtenir ce résultat, il importe de se rapprocher de pH = 4,5).

Pour effectuer cette opération, on doit disposer de chaux éteinte en solution ; au laboratoire, on s'est servi de chaux sodée en solution saturante et éclaircie par filtration ou décantation.

A titre indicatif, voici les quantités nécessaires, pour revenir vers pH 4,3.

a)	15 cc sulfate alumine, 10 cc sulfate fer	215 cc chaux
b)	10 cc " " , 10 cc " "	200 cc "
c)	10 cc " " , 5 cc " "	90 cc "

(d'un point de vue pratique, la baisse de pH provoquée sur un échantillon de 200 cc à partir de pH = 5 par l'addition de sulfate de fer demande environ 25 cc de chaux sodée par centimètre cube de sulfate de fer pour revenir à ce même pH 5).

Filtration

Après décantation, on filtre la liqueur ; le précipité reste sur filtre (ici papier-filtre) ; le liquide (filtrat) est parfaitement clair, limpide et absolument incolore.

Quant au flocculat resté sur filtre, il se présente sous forme d'une masse gélatineuse de couleur brique.

Recueillis sur filtre sans cendre, séchés à l'étuve, calcinés au four à 650°, les flocculats ont donné des poids de cendres de 0 gr,430 à 0 gr,500 suivant les traitements pour des échantillons initiaux de 200 cc d'effluent d'usine, soit 2 kg à 2 kg,500 de cendres par mètre cube d'effluent ; il faut noter qu'après séchage à l'étuve, le poids du flocculat n'est guère supérieur que de 2 à 3 % au poids après calcination à 600°.

Quant à la radioactivité de ces flocculats, un détecteur I.P.A.B. promené à la surface du filtre contenant le précipité frais n'a décelé aucune activité.

.../...

Par contre, les cendres, au compteur à scintillations, ont montré une activité de 5 microcuries environ par kg de cendres, soit 10 à 13 microcuries par mètre cube de la solution originelle.

Neutralisation et coagulation secondaire

Le filtrat obtenu, de pH = 4,5, parfaitement clair et limpide, doit être neutralisé jusqu'à pH 6 à 7 pour obtenir une liqueur neutre ; on rajoute lentement de petites quantités de chaux jusque vers pH 6 à 6,5 ; une coloration jaune-verdâtre réapparaît dans le liquide vers pH = 5. En même temps, un louche se forme dû à la floculation du sulfate d'alumine encore en solution.

Ce précipité met plusieurs heures, parfois un jour ou deux à se déposer totalement. S'il est assez important en volume, le précipité entraîne en se déposant, la majeure partie de la coloration (on peut rajouter à ce stade quelques centimètres cubes de sulfate d'alumine, mais en général ce n'est pas nécessaire).

Deuxième filtration

Après un temps de repos de 1 à 3 jours, pour bien laisser au précipité (souvent ténu) le temps de se former et de se déposer, il faut filtrer. On recueille sur filtre un précipité jaune clair à reflet nacré, de faible volume.

Le filtrat est limpide mais très légèrement coloré en jaune (cette teinte, ou plutôt cette nuance jaune n'apparaît qu'à travers 5 à 7 cm de liquide). Il est neutre (pH 6,0 à 7,0).

Il est dépourvu de toute radioactivité ; en effet l'activité mesurée au compteur à scintillations sur les sels recueillis après évaporation n'a montré aucune trace mesurable de rayonnement β ou γ .

Par contre son volume est important, 500 cc environ. Enfin, il contient une forte quantité de sels dissous (des chlorures principalement) 18 gr pour 500 cc environ de filtrat final (correspondant à 200 cc d'effluent), ce qui donne 3 kg,600 de sels pour 1 m³ de filtrat (provenant de 400 litres d'effluent d'usine).

Avantages et inconvénients de la méthode au sulfate d'alumine et au sulfate de fer.

La méthode présente l'inconvénient de nécessiter l'intervention de 4 produits chimiques (acide chlorhydrique, sulfate d'alumine, sulfate de fer, chaux) et surtout d'exiger deux filtrations.

Par contre, et c'est son principal avantage, elle est sûre et sans surprise : les pH de la liqueur sont stables et peu sujets, comme dans la méthode au permanganate, à des variations spontanées. En général ses résultats sont constants.

En outre, lorsque pour une raison ou une autre, la coloration reste un peu trop intense, il est toujours possible, en ajoutant un peu de sulfate d'alumine, d'augmenter l'intensité de la coagulation secondaire afin d'éliminer cet inconvénient.

Enfin, le volume final de liquide est habituellement égal ou inférieur à 500 cc pour 200 cc d'effluent originel, ce qui fait 2,5 m³ de filtrat final pour 1 m³ d'effluent d'usine.

Résumé de la méthode au sulfate d'alumine et sulfate de fer et quantités de produits utilisés par mètre cube d'effluent d'usine.

	Volume	Poids
Acidification jusqu'à pH 4,8 - 5,0		
Cl H concentré fumant d = 1,19	73 l.	85 kg
Addition de coagulants		
sulfate alumine	50 l.	2 kg, 85
sulfate de fer	25 à 50 l.	0,75 à 1 kg, 5
Addition de chaux		
jusqu'à pH 4,5		
chaux sodée	500 l. à 1000 l.	
Filtration - Neutralisation		
2ème coagulation à pH = 6		
chaux sodée	250 l. à 500 l.	
2ème filtration		

Par mètre cube d'effluent d'usine, on a après traitement :

2 à 2,5 kg de cendres provenant du coagulat et d'activité
10 à 13 microcuries (5 microcuries au kg)

2 m³,300 à 2 m³,500 de filtrat décoloré, chargé de 36 gr de sels
(chlorures) par litre et dépourvu de toute radioactivité.

N.B. : Les produits chimiques employés ici sont des produits purs pour analyses.

4 - Coagulation - Décoloration au sulfate ferrique

Le réactif employé ici est une solution de sulfate ferrique préparée en faisant dissoudre, jusqu'à saturation, 30 gr de sulfate ferrique R.P. dans 1 litre d'eau distillée. La dissolution est incomplète et on obtient par filtration la solution de sulfate ferrique.

Acidification de l'effluent

On procède avant toute opération à l'acidification de l'effluent. On amène le pH à 5,0 ou mieux légèrement en dessous (de 4,9 à 4,6).

Il faut laisser la liqueur en repos pendant une dizaine d'heures ; en effet, il importe que les carbonates soient entièrement détruits et en outre qu'une certaine proportion d'ions H^+ soit présente dans le liquide afin de favoriser le passage de l'humus sous forme colloïdale, transformation qui n'est pas instantanée ; d'où le temps de repos préconisé.

Ces conditions se révèlent particulièrement impératives dans le cas de la coagulation au sulfate de fer : la brutalité de cette coagulation peut ne pas laisser aux colloïdes humiques le temps de se former s'ils ne sont déjà présents dans la solution et ceci malgré la baisse de pH considérable enregistrée lors de l'addition de ce réactif. D'où des décolorations incomplètes.

Il ne faudrait pas en conclure à la nécessité de l'acidification préventive à bas pH, 2,5 ou 3,0 par exemple, de l'effluent. Si dans ce cas, la décoloration est plus sûre et de même qualité, sinon meilleure, on a ensuite beaucoup de mal à ramener le pH à la neutralité par la chaux ; de ce fait, le volume final devient très vite disproportionné par rapport au volume initial de l'effluent traité (jusqu'à 5 et 6 fois ce volume).

Addition de sulfate ferrique et coagulation

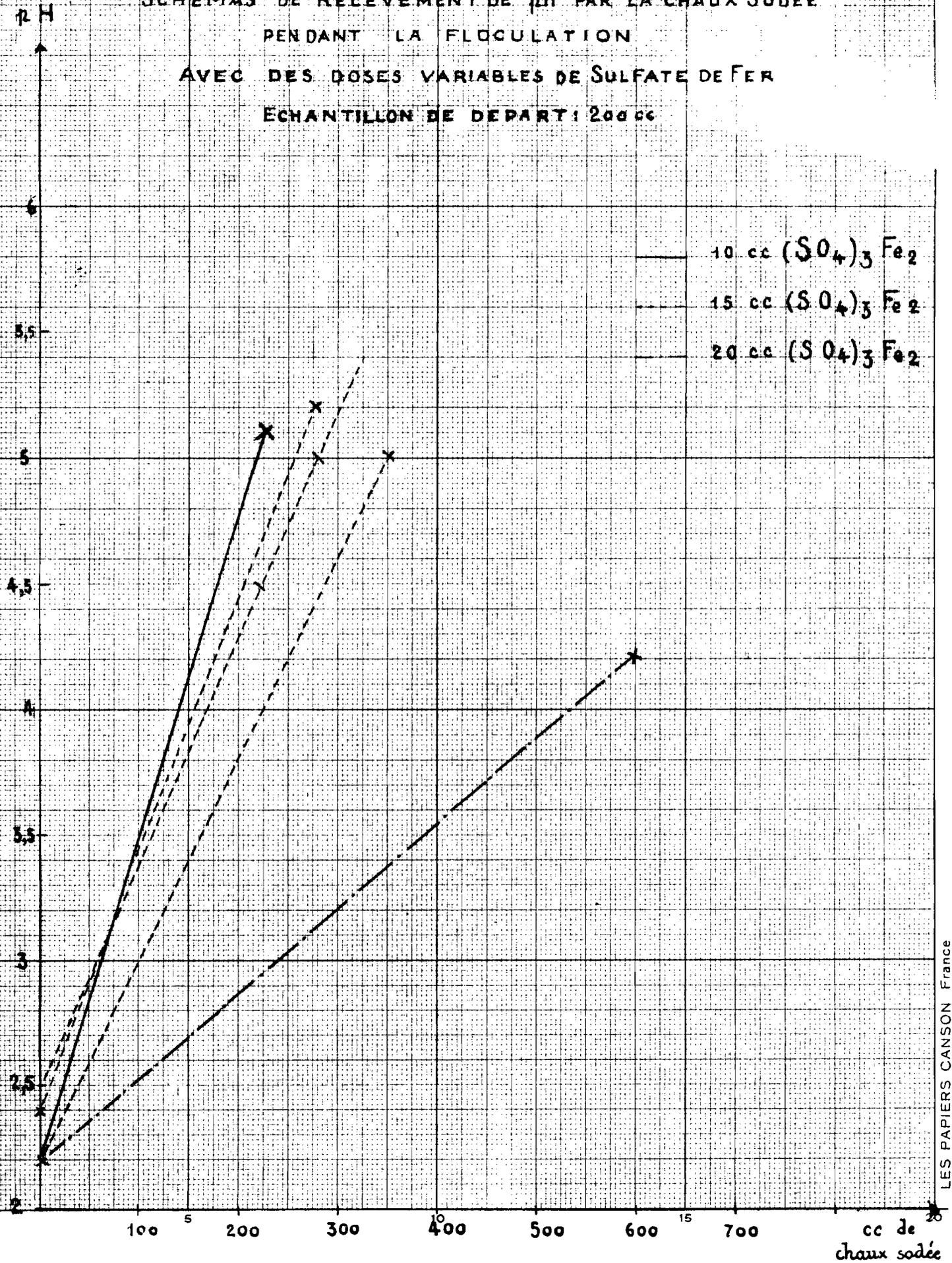
Dès que l'on ajoute du sulfate de fer, il se produit une importante baisse de pH et un précipité abondant de couleur rouille se forme immédiatement.

Afin de favoriser la précipitation simultanée du sulfate de fer et de l'humus, on ajoute rapidement de la chaux (ici chaux sodée) jusqu'à pH 4,5 ; les flocons grossissent rapidement et un volumineux précipité rouge se décante avec rapidité, laissant surnager un liquide limpide sans aucune coloration. (Toutefois, pour des raisons mal précisées, probablement des modifications du pH par apparition de l'alcalinité d'échange, la décoloration peut rester incomplète ; il faut alors procéder à une nouvelle coagulation par du sulfate de fer ou du sulfate d'alumine).

Quelles sont les quantités de sulfate de fer nécessaires ?

Le minimum semble être 15 cc pour 200 cc initiaux d'effluent (75 cc par litre d'effluent ou 75 litres par mètre cube d'effluent) et l'optimum vers 17 ou 18 cc (85 à 90 litres par mètre cube). On peut augmenter la dose de sulfate

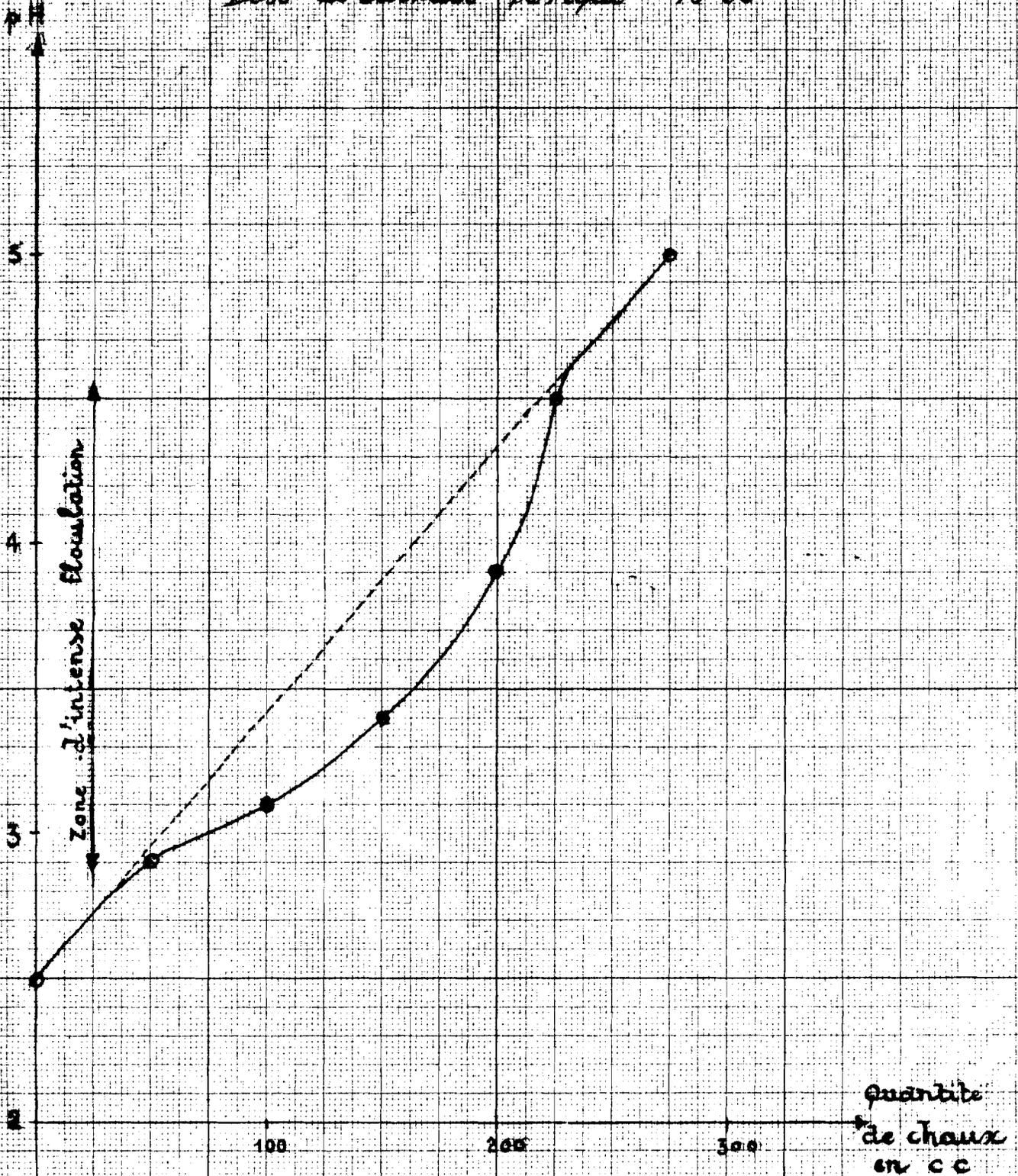
SCHEMAS DE RELEVEMENT DE pH PAR LA CHAUX SODÉE
 PENDANT LA FLOCCULATION
 AVEC DES DOSES VARIABLES DE SULFATE DE FER
 ECHANTILLON DE DEPART: 200 cc



COURBE DE RELEVEMENT DU pH PAR LA CHAUX SODÉE
PENDANT LA FLOCCULATION AU SULFATE FERRIQUE

Echantillon de départ 200 cc

Dose de sulfate ferrique 15 cc



Quantité
de chaux
en cc

de fer, à 20 cc par exemple pour 200 cc d'effluent (100 litres par m³ d'effluent), la décoloration n'en est que meilleure, mais les pH s'abaissent d'autant plus ; voici les pH atteints avec 3 doses de sulfate ferrique mises dans 200 cc d'effluent amenés préalablement à pH = 4,9 :

10 cc (SO ₄) ₃ Fe 2	abaissent le pH à 2,5
15 cc (SO ₄) ₃ Fe 2	abaissent le pH à 2,3
20 cc (SO ₄) ₃ Fe 2	abaissent le pH à 2,1 ,

et lorsqu'il s'agit de remonter le pH vers 4,5 à 5, les quantités de chaux s'accroissent et doublent au minimum en passant de l'échantillon à 15 cc de (SO₄)₃ Fe 2 à l'échantillon à 20 cc de (SO₄)₃ Fe 2 (fig.2).

C'est pourquoi on préconise ici des doses de 15 cc pour 200 cc initiaux d'effluent (75 litres par mètre cube) ou encore 17 cc (85 litres par mètre cube d'effluent).

Filtration

Le "floc" de sulfate de fer et d'humus se dépose très vite laissant surmager un liquide limpide, absolument incolore dans la meilleure éventualité, légèrement coloré parfois.

Une décantation, puis une filtration sur papier filtre, permettent de séparer totalement le précipité du liquide. Séchés à l'étuve, les coagulats ont donné un poids moyen de matières sèches de 0 gr,80 par échantillon de 200 cc (0 gr,71 à 0 gr,84 suivant les cas), soit 4 kg par mètre cube d'effluent. Par calcination au four à 650°, on obtient des poids de cendres très légèrement inférieurs, soit en moyenne 0 gr,78 par échantillon de 200 cc (0 gr,68 à 0 gr,83 suivant les cas) : ce qui montre que, pondéralement, l'humus intervient peu dans le précipité.

Par mètre cube d'effluent de St-Hippolyte, le poids de cendres est donc de 3 kg,900 environ.

Bien qu'un détecteur I.P.A.B. promené à la surface du précipité frais n'ait pu déceler aucune activité α, β ou γ, les cendres "passées" au compteur à scintillations ont montré une certaine activité : par comparaison avec une source de strontium 90, l'activité mesurée pour 3 échantillons ressort à :

	Activité par kg de cendres	Activité par m ³ d'effluent
échantillon à 10 cc (SO ₄) ₃ Fe 2	2,50 microcuries	9,75 microcuries
échantillon à 15 cc "	2,92 "	11,50 "
échantillon à 20 cc "	2,25 "	8,77 "

Soit en gros, une activité de 10 microcuries pour 3 kg,900 de cendres provenant d'un mètre cube d'effluent, activité entièrement contenue dans le précipité.

Deuxième coagulation

Lorsque le filtrat n'est pas absolument clair, on peut procéder à ce stade à une deuxième coagulation, soit par 2 cc de sulfate de fer (10 litres par mètre cube d'effluent initial) soit par du sulfate d'alumine (2 à 5 cc par échantillon, soit 10 à 25 litres par mètre cube d'effluent initial), le sulfate d'alumine présentant l'avantage de moins abaisser le pH.

Si la première coagulation a été faite correctement, la seconde n'est en général pas nécessaire.

Neutralisation

La liqueur, filtrée, claire, se trouve à pH = 4,5 environ ; il importe de la neutraliser jusqu'aux environs de pH = 7.

Il faut, pour cela ajouter de 20 à 40 cc de chaux sodée, en moyenne 35 cc par échantillon de 200 cc d'effluent (soit en moyenne 175 litres par m³ d'effluent originel).

Le volume final ne devrait guère excéder 2,5 fois le volume initial ; toutefois, s'il a fallu effectuer 2 coagulations ou si on a augmenté la dose de sulfate de fer, on peut dépasser largement le volume et atteindre 3 à 6 fois le volume initial.

Le poids de sels (chlorures surtout) contenu dans cette liqueur atteint environ 18 gr (entre 17 gr, 15 et 18 gr suivant les cas) pour un échantillon initial de 200 cc, soit 90 kg de sels par mètre cube d'effluent originel.

En prenant 2,5 comme facteur de multiplication du volume, la liqueur finale décolorée aura donc une charge en sels de 36 gr par litre.

Avantages et inconvénients de la méthode au sulfate ferrique

Le procédé au sulfate ferrique présente de multiples avantages.

Il ne nécessite que la mise en oeuvre de 3 produits chimiques, acide chlorhydrique, sulfate ferrique et chaux.

Une seule filtration est nécessaire, avantage énorme lorsqu'il s'agit de traiter de grosses quantités d'effluent.

Le volume final de liquide obtenu bien qu'un peu plus important est du même ordre de grandeur que par les autres procédés.

Malheureusement la brutalité de la coagulation en fait une méthode capricieuse.

Tout écart dans les pH, dans les temps de repos, et, sans doute aussi, d'autres facteurs mal élucidés entraînent des décolorations insuffisantes. Le "rattrapage" exige alors une deuxième coagulation, ce qui supprime le principal avantage de la méthode.

Ou bien si l'on veut éliminer les aléas en abaissant le pH et en augmentant la dose de sulfate ferrique de 15 à 20 ou 25 cc, par échantillon de 200 cc d'effluent, on multiplie par 5 ou par 6 les quantités de chaux nécessaires d'où un coefficient de multiplication des volumes qui peut aller jusqu'à 5 ou 7 dans les cas extrêmes.

Résumé de la méthode au sulfate ferrique et quantités
de produits nécessaires par mètre cube d'effluent

	Volume	Poids
Acidification à pH = 4,9 Cl. H concentré	73 litres	85 kg
Addition de sulfate ferrique à 30 gr. par litre environ	75 à 85 litres	2 kg 25 à 2 kg 50
Coagulation addition de chaux sodée	1.150 litres (minimum)	
Filtration		
Neutralisation addition de chaux sodée	175 litres à 200 litres	
Poids en cendres du précipité		3 kg 900
Volume final	2 m ³ , 5 au minimum	
Charge en sels de la liqueur après décoloration		36 kg par m ³

La radioactivité du précipité transformé en cendres (calcination à 650°) est de 10 microcuries pour 3 kg 900 de cendres provenant d'un mètre cube d'effluent.

La radioactivité de la liqueur décolorée est nulle : après évaporation, l'activité des sels résiduels est inférieure à la limite de sensibilité du compteur.

N.B. Les produits chimiques employés ici sont des produits purs pour analyse.

I I I

C O N C L U S I O N

Les trois méthodes proposées (permanganate, sulfate d'alumine et sulfate ferrique, sulfate ferrique seul) présentent entre elles de nettes analogies dues à la nature humique de l'effluent traité ; on obtient avec chacune d'elles des résultats tout à fait semblables. Ces similitudes font, qu'il est impossible de donner à l'une plutôt qu'à l'autre une suprématie marquée.

Toutefois, la méthode au permanganate souffre d'un certain handicap : les pH sont difficiles à stabiliser et il faut malgré tout opérer une coagulation au sulfate d'alumine.

Par contre, il est difficile de choisir entre les deux autres méthodes.

Si la méthode au sulfate ferrique est plus simple (une seule filtration), elle est aussi plus délicate à manier : tout écart dans les pH provoque selon le sens de l'écart soit une mauvaise décoloration, soit un accroissement disproportionné du volume final.

La méthode au sulfate d'alumine et au sulfate de fer, légèrement plus compliquée (2 filtrations) se révèle à l'usage plus sûre ; les tolérances de pH sont un peu plus larges et surtout il est toujours possible, grâce à la deuxième coagulation d'éliminer une éventuelle coloration résiduelle.

A Antony, le 25 juin 1962.

J. BOYER

A N N E X E

Prix de revient de la décoloration

Il a paru intéressant au terme de cette étude d'évaluer très approximativement le prix de revient de l'opération de décoloration de l'effluent.

Naturellement, il est hors de notre propos de chiffrer les investissements fixes (bacs de décantation, filtres, etc...) ni la main-d'oeuvre nécessaire. Seuls rentreront en ligne de compte dans ce calcul le prix des produits chimiques utilisés.

Les prix Prolabo sont à ce jour (juin 1962) facturés comme suit :

- acide chlorhydrique technique d = 1,16 à 11 N par bonbonnes de 35 kg	0,63 NF le kg
- permanganate de potasse technique, par 20 kg	5,90 NF le kg
- sulfate d'alumine technique exempt de fer	0,80 NF le kg
- sulfate ferrique, technique, sec	6,60 NF le kg
- chaux sodée ou chaux vive	prix non obtenu.

Comme ce dernier produit est d'un usage courant, et n'a pas besoin d'être pur, son incidence sur le prix de revient global reste certainement très faible.

D'autre part, il est certainement possible d'obtenir de fortes réductions de prix en commandant par grosses quantités et en choisissant un fournisseur mieux adapté à la vente à l'industrie.

Par exemple, suivant le conditionnement, le prix de l'acide chlorhydrique peut varier du simple au quintuple.

- Cl H (bonbonnes 35 kg) - Prolabo.....	630 NF la tonne
- Cl H (bonbonnes 70 kg) - Kuhlman.....	275 NF la tonne
- Cl H Wagon de 18 à 20 tonnes Kuhlman, y compris la location du wagon.....	120 NF la tonne.

Prix qui s'entendent départ usine ou entrepot (juin 1962), transport non compris. Le prix de revient des fournitures dépend ainsi des capacités et des facilités de stockage ; il y a donc une balance à établir entre le conditionnement des produits chimiques et le coût du matériel de stockage.

Dans la comparaison des prix de revient des produits chimiques dans les trois méthodes, nous avons cru bon d'indiquer, à titre d'hypothèse, les trois prix de l'acide chlorhydrique (légèrement majorés pour les deux derniers, afin de tenir compte, dans une certaine mesure, du transport).

.../...

Comparaison des prix de revient des trois méthodes (produits chimiques)

	: Cl H à :630 NF la tonne	: Cl H à : 300 NF la tonne	: Cl H à :150 NF la tonne:	:
<u>Méthode au permanganate:</u>	:	:	:	:
Permanganate	:	:	:	:
2 kg 370	: 13,98	: 13,98	: 13,98	:
Acide chlorhydrique	:	:	:	:
technique	:	:	:	:
118 kg	: 74,35	: 35,40	: 17,70	:
Sulfate alumine de	:	:	:	:
1 kg 500	: 1,20	: 1,20	: 1,20	:
Chaux	: _____ ?	: _____ ?	: _____ ?	:
	: <u>89,53 NF</u>	: <u>50,58 NF</u>	: <u>32,88 NF</u>	:
	:	:	:	:
<u>Méthode au sulfate d'alumine et au sulfate de fer</u>	:	:	:	:
Acide chlorhydrique	:	:	:	:
93 kg	: 58,60	: 27,90	: 13,95	:
Sulfate de fer	:	:	:	:
1 kg 50	: 10,50	: 10,50	: 10,50	:
Sulfate alumine	:	:	:	:
3 kg	: 2,40	: 2,40	: 2,40	:
Chaux	: _____ ?	: _____ ?	: _____ ?	:
	: <u>71,50 NF</u>	: <u>40,80 NF</u>	: <u>16,85 NF</u>	:
	:	:	:	:
<u>Méthode au sulfate de fer</u>	:	:	:	:
Acide chlorhydrique	:	:	:	:
technique	:	:	:	:
93 kg	: 58,60	: 27,90	: 13,95	:
Sulfate de fer	:	:	:	:
2 kg 500	: 16,50	: 16,50	: 16,50	:
Chaux	: _____ ?	: _____ ?	: _____ ?	:
	: <u>75,10 NF</u>	: <u>44,40 NF</u>	: <u>30,45 NF</u>	:
	:	:	:	:

D'après ce calcul sommaire, on se rend compte de l'influence prépondérante du prix de l'acide chlorhydrique sur le coût final.

En outre, aux erreurs près, les deux dernières méthodes sont à peu près équivalentes, la méthode au permanganate étant un peu plus coûteuse.

Si la méthode au sulfate de fer paraît onéreuse pour Cl H à bas prix, il ne faut pas oublier que si le volume à traiter nécessite de gros achats d'acide chlorhydrique, le sulfate de fer devra être également acheté en gros, donc avec de possibles réductions de prix, probablement fort importantes.

Antony, le 25 juin 1962.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) Chaminade R "Sur une méthode de dosage de l'humus dans les sols"
Anna. Agro. 1946 - n° 2 - p. 119-132.
in Brunel "Traité de physiologie végétale"
p. 355, imprimeur Georges Frère - Tourcoing Nord 1948.
- (2) G. Sirgean, P. Frison "Encyclopédie des eaux de consommation"
Cahier n° 5 - 1957 - G. Sirgean auteur-éditeur
19, rue Erlanger Paris.
- (3) Norman J. Howard "Treatment of colored and corrosive water"
The canadian Engineer - avril 1937
n° 27 p. 57-58.
- (4) Leviel M. "La décantation et la floculation des eaux"
Cours de perfectionnement des techniques de
l'eau -1958.
- (5) Blanchard P. "Traitement des eaux par storage, coagulation et
décantation"
Rapport français, congrès de Bruxelles de 1958 de
l'Association Internationale de Distribution
d'Eau, in "Techniques et Sciences Municipales"
février 1959 - 54ème année, n° 3 p.51-94.
- (6) Stockwel H.P. "Chemical Treatment of colored water"
The canadian Engineer - avril 1937, n° 27 - p. 59,
60 et 115.
- (7) Lane M. et Smith L.G "Difficile problème de clarification résolu à Kennelunk"
Journal of New England Water Association. sept. 1949
p. 209-221.
- (8) Navet Paul "La floculation dans les eaux du type Vosdre à Eupen"
Usines à tubes de la Meuse.
- (9) J.L. Hewson "Economic use of water and the solution of effluent
disposal problems in the heavy chemical industry".
Imperial Chemical House - Millbank - London 5ème,
n° 24, juin 1957, p. 45.
- (10) Anonyme "Neutralisation of acidic and alkaline plant effluents"
Water pollution abatement manual, n° 3.
Manufacturing chemists association Inc. -
246 Woodward Building - 15è 8 H Streets -
N.W. Washington 5 DC.

.../...

- (11) O. Wasser "Le traitement des eaux de barrages et d'étangs"
L'eau, 31ème année, n° 12, décembre 1938, p. 135,139.
- (12) Centre Belge d'Etude et de documentation des eaux.
"Livre de l'eau" - vol. 111, p. 253.
- (13) Centre Belge d'étude et de documentation des eaux.
"Livre de l'eau" - vol. 111, p. 64

=====