

Article

« Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique »

E. Lefebvre et B. Legube

Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 4, n° 4, 1991, p. 499-520.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705113ar>

DOI: 10.7202/705113ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique

The effect of preoxidation on the removal of organic matter by coagulation with ferric chloride

E. LEFEBVRE¹, B. LEGUBE¹

Reçu le 18 juin 1990, accepté pour publication le 25 juin 1991*.

RÉSUMÉ

La coagulation par le Fe(III) de substances humiques aquatiques est optimale à pH = 5,5 pour un rapport massique Fe/COT de l'ordre de 2, quant à l'élimination du COT. Le but de cet article est d'étudier l'influence d'une préoxydation sur l'élimination de la matière organique par coagulation dans ces conditions.

La préoxydation (ozone, bioxyde de chlore ou chlore) à faibles doses induit une légère dégradation des rendements de coagulation des acides fulviques. Un taux de préoxydant fort ($\approx 0,5$ mg oxydant par mg de carbone organique initial), pratiqué avant la coagulation, implique de mettre en œuvre une dose de coagulant plus élevée (≈ 3 mg Fe(III) par mg de COT). Cette augmentation est moins marquée dans le cas d'une préchloration.

Les substances humiques ne représentant qu'une partie de la matière organique des eaux naturelles, des manipulations sur des eaux brutes ont donc été entreprises. L'effet de faibles doses d'ozone conduit à une légère amélioration de la coagulation. Cependant de fortes doses d'oxydant (0,5 mg d'ozone ou de bioxyde de chlore par mg COT) nécessitent l'emploi de plus fortes doses de coagulant. De plus, le rendement d'élimination est aussi affecté.

Mots clés : *acides fulviques, ozone, chlore, bioxyde de chlore, coagulation, fer ferrique, eaux brutes.*

1. Laboratoire de Chimie de l'Eau et des Nuisances, UA CNRS 1468, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 septembre 1992.

SUMMARY

We present here some works which take place in the particular frame of the study of the drinking water treatment of reservoir waters containing organics at high concentration, mainly humic substances. Previous studies (LEFEBVRE and LEGUBE, 1990) on coagulation of fulvic acid solutions have proven that the optimal removal of organic matter was reached at pH = 5.5 with 2 mg of ferric iron per mg of organic carbon. The main question in this study is to know the impact of preoxidation (ozone, chlorine dioxide, chlorine) on the removal of organics by iron(III) coagulation

The reconstituted waters obtained by dissolving fulvic acids (*table 1*) in a solution of salts in high-purity water (*table 2*), are defined by both a low inorganic content (as calcium, sulfate and bicarbonate ions) and a high organics concentration, main characteristics of real impounded waters (*table 3*). The experimental procedures of coagulation-flocculation-clarification followed the treatment lines shown in figure 1. Ozonation was carried out in a semi-continuous system (batch solution), by bubbling ozone (*fig. 2*). Chlorination and preoxidation with chlorine dioxide were performed in a batch reactor. The preoxidation steps were carried out at pH of reconstituted waters or of raw waters. A Dohrmann DC 80 was used for the determination of TOC. The accuracy of TOC measurement was found to be ± 0.05 mg/l C (for the range of studied concentration). Residual iron was analysed by atomic absorption on a Perkin Elmer 2380 apparatus (oxy-acetylene flame).

As shown in *table 4*, preozonation induced a slight decrease of Cebren fulvic acid removal by iron(III) coagulation at high ozone dose applied (≈ 0.5 mg O_3 per mg TOC). In order to try to understand why ozone partially inhibits the efficiency of iron coagulation to remove fulvic acid at acidic pH, we determined the optimum dosage of coagulant required to obtain the best percent of removal on preozonated fulvic acid solutions. Figure 4 shows that preozonation at about 0.5 mg O_3 per mg TOC appears to have shifted the region of the optimal TOC removal towards the higher Fe/TOC mass ratios (≈ 3 mg Fe(III) per mg TOC, for two fulvic acids).

Prechlorination (> 1 mg Cl_2 /mg TOC) induced a decrease of Cebren fulvic acid removal by iron(III) coagulation (*table 5*). Hence, we examined the optimum dosage of coagulant required to obtain the best percent of removal on prechlorinated fulvic acid solutions (*fig. 6*). The region of the optimal TOC removal was still obtained for a Fe/TOC mass ratio of 2. However, the difference between the percent TOC remaining for initial fulvic acid of 10 and 15 mg/l was not significant (respectively 61.4 % and 61.9 %). A greater prechlorination dosage (> 0.5 mg Cl_2 /mg TOC) would probably give a shift of the optimal mass ratio.

Preoxidation with chlorine dioxide (even without ClO_2 residual) before a coagulation induced a decrease of TOC (*table 4*). So, we studied the shift of optimum dosage of coagulant required to remove the organic matter. Figure 5 shows that preoxidation (≈ 0.5 mg ClO_2 /mg TOC) shifted the region of optimal TOC removal towards higher Fe/TOC mass ratio (≈ 3 mg per mg for Cebren fulvic acid, in figure 5).

The fulvic acids represent only an amount of TOC of a raw waters. So we carried out experiments on real impounded waters. For the study of the influence of the preozonation on the coagulation efficiency, we chose to work at the optimal coagulant dose determined from previous experiments. Several runs were conducted with different dosages of ozone between 0 and 2 mg/l O_3 . Results reported in tables 6 and 7 indicate that for these two raw waters (Moulin Papon and Cebren), the preozonation slightly improved the efficiency of iron coagulation at acidic pH. These results can only be compared with Cebren fulvic acid when applied ozone dose was 0.2 mg O_3 /mg TOC.

Consequently, other experiments were carried out at a high ozone dose ($\approx 0.5 \text{ mg O}_3/\text{mg TOC}$). They showed a shift in the region of the optimal TOC removal towards the higher coagulant dose (fig. 7), as already observed with the fulvic acid solutions.

Only one experiment was made with chlorine dioxide in the case of Moulin Papon raw water. This preoxidation ($\approx 0.5 \text{ mg ClO}_2/\text{mg TOC}$) induced a shift to higher coagulant dosage but also a decrease of the efficiency of iron coagulation whatever the applied coagulant dosage (fig. 8).

As compared to humic chlorination literature, little information exists concerning ozonation of humics. Furthermore, in spite of small amounts of identified by-products in the literature, ozonation was usually found to increase smaller size materials in humic substances (GLOOR *et al.*, 1981; VEENSTRA *et al.*, 1983; FLOGSTAD and ODEGAARD, 1985; ANDERSON *et al.*, 1986; AMY *et al.*, 1987; LEGUBE *et al.*, 1989). Moreover, analyses of carboxyl-group on the Cebron fulvic acid allowed us to show that the carboxyl content increased as ozone dosage increased (fig. 9).

Some works (VAN BREEMEN *et al.*, 1979) have proven the role of carboxyl groups in the stoichiometry of coagulation reaction of humics with iron(III) at slightly acidic pH. Consequently, it is not surprising that preozonation of fulvic acids appears to have shifted the region of TOC removal up into the higher iron dose range, according to the enhancement of the carboxyl content in the fulvic acids by ozone. This effect of preozonation was already reported by others (JEKEL, 1983; RECKHOW and SINGER, 1983).

Chlorination (GLAZE and PEYTON, 1978) or oxidation with chlorine dioxide (NORWOOD *et al.*, 1983; COLCLOUGH *et al.*, 1983) led also to a decrease of the molecular weight of aquatic organic matter. The oxidative action of chlorine and chlorine dioxide gave many products like aromatic and aliphatic acids (chlorinated or not chlorinated) and probably increased the carboxyl content of humic substances. Hence, those oxidants inhibit the coagulation-flocculation of organic matter.

Key-words : fulvic acids, ozone, chlorine, chlorine dioxide, coagulation, ferric iron, raw waters.

INTRODUCTION

Cette étude se situe dans le cadre général du traitement des eaux de réservoir en voie d'eutrophisation qui présentent, entre autres caractéristiques, une teneur élevée en matière organique du type substance humique et des faibles minéralisation et turbidité. La coagulation a pour objectif principal, dans ce cas, d'éliminer une part importante de la matière organique dissoute.

Avec ce type d'eau de surface, la coagulation de la matière organique est beaucoup plus efficace à pH acide qu'à pH proche de la neutralité (BLACK *et al.*, 1963; KAVANAUGH, 1978; SEMMENS et FIELD, 1980; ALAERTS et VAN HAUTE, 1981; SEMMENS et AYERS, 1985; VIK *et al.*, 1985), l'abaissement du pH étant facilité par le faible pouvoir tampon de l'eau. Toutefois, la diminution du pH, avec des sels d'aluminium, est bien sûr limitée par la solubilité du

métal. Le fer ferrique beaucoup moins soluble se prête donc particulièrement mieux que l'aluminium à la coagulation de la matière organique dissoute, comme montré par plusieurs travaux (ex : HALL et PACKHAM, 1965 ; KAVANAUGH, 1978 ; VAN BREEMEN *et al.*, 1979). Parmi les études effectuées, certaines d'entre elles sur des solutions de substances humiques mettent en évidence la possibilité d'une stœchiométrie entre la matière organique initialement contenue dans l'eau et la dose de fer à appliquer (NARKIS et REBHUN, 1977 ; EDZWALD *et al.*, 1977 et 1979 ; ANGBO, 1989 ; KIM *et al.*, 1989.

La préchloration en traitement d'eau à potabiliser présente globalement plus d'inconvénients que d'avantages. En effet, la production de trihalométhanes et autres composés organohalogénés, la formation de goûts et d'odeurs, la diminution de l'activité biologique des filtres, sont des éléments qui conduisent progressivement à la suppression de ce traitement au dépens de la bonne action algicide du chlore (très utile pour les eaux de réservoir) et de l'oxydation de l'ammoniaque.

Le bioxyde de chlore et l'ozone sont également algicides et ne présentent pas les inconvénients du chlore, sans toutefois pouvoir oxyder l'ammoniaque. Si peu d'études ont mis en évidence l'effet positif de la préoxydation par le bioxyde de chlore sur la clarification des eaux (BRENER et CHEVALIER, 1983), de nombreux travaux ont été cités dans la littérature sur la floculation spontanée des eaux préozonées (appelée « microfloculation ») ou sur l'amélioration de la floculation-clarification par l'ozonation. Des cas importants ont été développés comme ceux de Choisy-le-Roi (France) (SAUNIER *et al.*, 1983 ; PASCAL, 1984 ; GERVAL *et al.*, 1985 ; BABLON *et al.*, 1986), de Los Angeles (USA) (PRENDIVILLE et McBRIDE, 1983 ; GEORGESON et KARIMI, 1988) et du lac Constance (RFA) (MAIER, 1974). Ces différentes études montrent que de basses doses d'ozone améliorent généralement la coagulation tandis que des doses plus élevées peuvent conduire à une détérioration.

Concernant les mécanismes proposés sur l'amélioration de l'élimination de la turbidité par l'ozone, l'idée la plus communément admise (RECKHOW *et al.*, 1986) est que l'ozone réduit « l'effet de la protection colloïdale » en modifiant les composés organiques naturellement adsorbés, comme montré par exemple par JEKEL (1983), en utilisant des solutions d'acide humique aquatique et des particules de silice. Les autres mécanismes les plus intéressants envisagent (RECKHOW *et al.*, 1986) une réaction de l'ozone avec la matière organique dissoute conduisant d'une part à la formation de groupements fonctionnels acides participant à des associations matière organique-métal et/ou calcium, et d'autre part à la formation de polymères de hautes masses moléculaires pouvant agir lors de la floculation. La libération de coagulant métallique (fer) ou biochimique (biopolymères), par action de l'ozone sur les complexes organo-métalliques et les algues respectivement, est un mécanisme également envisagé.

Dans leur revue bibliographique, RECKHOW *et al.* (1986) soulignent que l'effet de la préozonation sur la coagulation du carbone organique dissous n'est pas bien documenté et que, par conséquent, aucune conclusion ne peut être faite. Dans l'exemple de Choisy-le-Roi, la préozonation améliore l'élimination de l'absorbance UV après coagulation et sédimentation (SAUNIER *et al.*, 1983 ; BABLON *et al.*, 1986), mais l'abattement de COT (ou COD) n'est pas

clairement changé (SAUNIER *et al.*, 1983). Néanmoins, l'élimination de la matière organique mesurée par l'oxydabilité au KMnO_4 (H^+) est légèrement accrue quand l'ozonation est pratiquée avant la coagulation (SAUNIER *et al.*, 1983 ; BABLON *et al.*, 1986).

En ce qui concerne la matière organique des eaux de réservoirs (introduites ci-dessus), nous avons montré antérieurement (LEFEBVRE et LEGUBE, 1990) que la dose massique optimale de coagulant à $\text{pH} = 5,5$ et à 20°C est de 1 mg de fer par mg de substance humique, soit environ 2 mg de fer par mg de COT. Cette dose optimale a d'ailleurs été retrouvée dans quelques cas d'eaux brutes coagulées au même pH. L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet de la préozonation sur l'élimination de la matière organique par coagulation avec le fer ferrique dans les conditions optimales de pH et de dose de coagulant et de comparer l'effet de l'ozone avec celui du chlore et du bioxyde de chlore.

MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Notations

Les notations utilisées pour cette étude sont les suivantes :

AFMP : acide fulvique Moulin Papon

AFC : acide fulvique Cébron

[AF]_i : concentration en acide fulvique dans l'influent

COT_i : concentration en carbone organique dans l'influent

COT_e : concentration en carbone organique dans l'effluent

COT_{ox} : concentration en carbone organique dans l'influent oxydé

[Fe]_e : concentration en fer dans l'effluent

Eaux reconstituées étudiées

Les eaux reconstituées sont préparées à partir d'eau Milli Q (Milli RO et Milli Q, COT < $100\ \mu\text{g l}^{-1}$, $\rho = 18\ \text{M}\Omega\text{cm}$) enrichie en composés minéraux (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , NaHCO_3) et en acides fulviques Cébron ou Moulin Papon (*tableau 1*) extraits d'eau brute par la méthode de THURMAN et MALCOLM (1981) avec quelques modifications mineures (LEGUBE *et al.*, 1990).

La composition minérale de l'eau modèle de référence a été volontairement choisie proche de celles des eaux de barrage (utilisées en production d'eau potable), faiblement minéralisées et contenant des teneurs élevées en matière organique. Le tableau 2 présente la composition minérale de cette eau modèle de référence, caractérisée par des faibles concentrations en ions calcium, sulfate et bicarbonate. Les concentrations en ions sodium et chlorure sont élevées dans le but de tamponner légèrement le milieu pour faciliter la régulation de pH pendant la coagulation ainsi que pour pouvoir étudier ultérieurement l'influence de certains sels tout en restant à force ionique constante.

Tableau 1 Analyses élémentaires et caractérisation des acides fulviques extraits d'eau de surface.

Table 1 Fulvic acids extracted from surface waters used for the drinking water supply in France.

(n) : nombre de points pris en compte

(n) : number of values for average

Acides fulviques et période d'extraction	% C	% H	% N	% O	% S	Absorbance UV* (254 nm, 5 cm)	Fonctions carboxyles (méq/g AF)
Cébron (AFC), eau de barrage, novembre 87	50,8 (2)	5,1 (2)	1,8	38,9	1,3 (2)	0,0967 (74)	5,8 (2)
Moulin Papon (AFMP), eau de barrage, octobre 87	51,8 (2)	5,3 (2)	1,8 (2)	37,9	1,3 (2)	0,082 (70)	5,2 (1)

* Rapportée au mg l⁻¹ AF.

Tableau 2 Composition minérale de l'eau reconstituée de référence (force ionique = 5,9 10⁻³ mole l⁻¹).

Table 2 Inorganic chemical composition of particle-free reconstituted water (ionic strength = 5.9 10⁻³ mole l⁻¹).

Cations (méq l ⁻¹)	Anions (méq l ⁻¹)
Na ⁺ : 4,5	Cl ⁻ : 4,5
Ca ²⁺ : 0,8	SO ₄ ²⁻ : 0,4
	HCO ₃ ⁻ : 0,4
Total : 5,3 méq l ⁻¹	Total : 5,3 méq l ⁻¹

Eaux brutes étudiées

Les expérimentations ont été conduites sur des eaux brutes servant à l'alimentation d'usines de production d'eau potable et provenant des barrages Cébron (Deux-Sèvres, France) et Moulin Papon (La Roche-sur-Yon, Vendée, France). De plus, ce sont deux eaux naturelles à partir desquelles nous avons extrait les acides fulviques. Ces eaux se caractérisent par une faible minéralisation et une teneur élevée en matière organique (10 à 11,5 mg l⁻¹ COT). Les caractéristiques physico-chimiques essentielles des eaux brutes étudiées sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 Quelques caractéristiques physico-chimiques des eaux brutes.

Table 3 Some analytical characteristics of the studied raw waters.

	Cébron	Moulin Papon (MP1)	Moulin Papon (MP2)	Moulin Papon (MP3)
Date	19/12/88	2/1/89	9/6/89	3/7/89
COT (mg l ⁻¹)	11,5	10,5	10,0	11,2
Abs. UV (254 nm, 1 cm)	0,334	0,250	0,286	0,305
pH	7,6	7,4	7,4	
HCO ₃ ⁻ (méq l ⁻¹)	1,5	0,8	0,7	0,8
Ca ²⁺ (méq l ⁻¹)	1,5	0,7		
Fe (µg l ⁻¹)	370	500	360	650

Coagulation-floculation-clarification par le Fe(III)

La procédure de coagulation-floculation-clarification est décrite sur la figure 1.

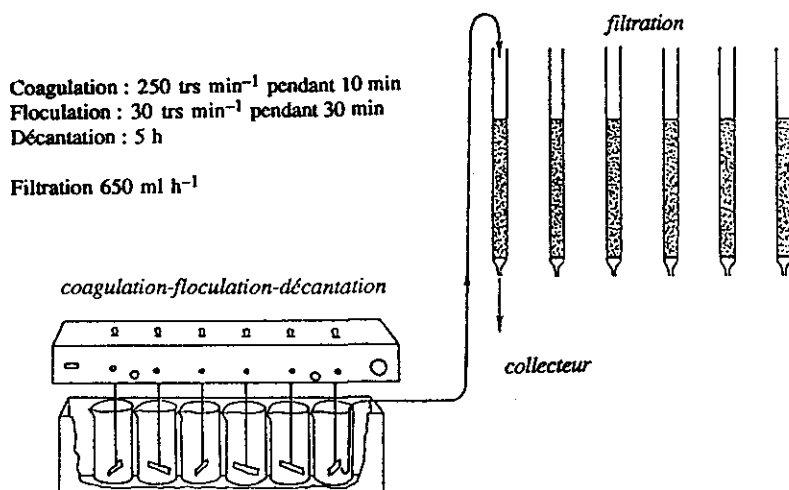


Figure 1 Méthode de coagulation-floculation-clarification.

Laboratory apparatus used for coagulation-floculation-clarification.

La coagulation et la floculation sont effectuées dans des béchers de 1 litre en utilisant un Jar test « Vittadini » à pales rectangulaires. Le coagulant est introduit sous forme de petits volumes pendant les premières minutes de l'agitation rapide. Le pH est ajusté aussi pendant cette étape par ajout de soude ou d'acide chlorhydrique. La température est maintenue constante à 20 °C ± 0,5 °C. Les eaux décantées sont filtrées sur du sable « propre », changé à chaque manipulation. Un échantillonneur automatique permet de prélever 5 échantillons par colonne filtrante, échantillons sur lesquels sont effectuées les analyses de matière organique et de fer résiduel. L'étude de l'influence de quelques paramètres (temps des agitations, temps de décanta-

tion, effet de la filtration, effet de la température) a été reportée ailleurs (LEFEBVRE et LEGUBE, 1990 ; LEFEBVRE, 1990).

Préoxydation

L'ozone produit à partir d'air par un ozoneur « Trailigaz Labo 76 », est délivré au travers d'un fritté à la base d'un réacteur (erlenmeyer) agité mécaniquement (fig. 2). L'ensemble du montage est constitué de verre et de téflon. Les concentrations en ozone sont mesurées à l'entrée et à la sortie du réacteur par la méthode iodométrique dont le principe repose sur l'oxydation par l'ozone des iodures en iodates.

Les solutions ozonées sont laissées sous agitation mécanique toute la nuit en flacon fermé de façon à ce que tout l'ozone résiduel en solution soit consommé. Les valeurs de taux d'ozonation annoncées ci-dessous sont donc très proches des valeurs de consommation d'ozone.

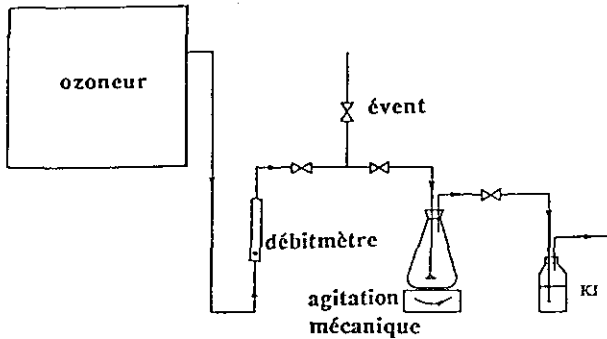


Figure 2 Schéma du montage d'ozonation.

Laboratory apparatus used for ozonation.

Les chlorations ont été réalisées à l'obscurité et à température ambiante pendant 14 heures, en erlenmeyer à col rodé par ajout de microvolumes d'une solution mère de chlore (9 à 10 g l⁻¹ Cl₂, pH = 12) neutralisée, diluée et dosée (iodométrie) avant usage. Il n'y a eu aucune neutralisation du chlore résiduel avant l'étape de coagulation-floculation-clarification. La détermination de chlore résiduel éventuel a été effectuée avec une solution chlorhydrique d'ortholidine à 0,1 % (chlore) (RODIER, 1984).

Les préoxydations au bioxyde de chlore ont été pratiquées dans des erlenmeyers à col rodé, à température ambiante et pendant 14 heures, par ajouts de petits volumes à l'obscurité d'une solution de bioxyde de chlore préparée à partir d'acide sulfurique et de chlorite de sodium et dosée par spectrométrie UV à 360 nm (GORDON *et al.*, 1972). Aucune neutralisation du bioxyde de chlore résiduel éventuel n'a été pratiquée avant l'étape de coagulation-clarification. La détermination du ClO₂ résiduel a été effectuée par la méthode au rouge de chlorophénol par mesure de l'absorbance à 570 nm (HARP *et al.*, 1981).

Toutes les préoxydations ont été réalisées au pH des eaux reconstituées (pH = 7 à 8) ou celui des eaux brutes (pH = 7,4 à 7,6).

Techniques analytiques

Des mesures de carbone organique total (COT), de fer et de pH sont réalisées avant et après traitement.

Les analyses de COT sont effectuées sur un appareil Dohman DC 80 par oxydation UV-persulfate. La précision des analyses, d'après le constructeur, dans la gamme de COT allant de 0,1 à 20 mg l⁻¹ est de $\pm 0,05$ mg l⁻¹, avec un intervalle de confiance de 95 %.

Les analyses de fer sont effectuées par spectrométrie d'absorption atomique sur un appareil Perkin Elmer 2380 à la longueur d'onde de 248,3 nm avec une flamme acétylène-air oxydante. Le seuil de détection est de 25 $\mu\text{g l}^{-1}$. En conséquence, toute analyse inférieure à ce seuil de détection a été notée ≤ 25 .

Les valeurs indiquées pour le COT représentent les moyennes de trois analyses dans le cas de la solution à traiter et les moyennes des mesures effectuées sur les cinq échantillons dans le cas de l'effluent filtré (cf. ci-dessus). Pour les analyses de fer sur les eaux filtrées, les cinq échantillons sont regroupés car les premières manipulations n'ont pas fait apparaître de variations significatives.

Les fonctions carboxyles présentes dans la structure des acides fulviques ont été déterminées par un titrage potentiométrique par la soude 0,02 N sur 40 ml de solution concentrée en acide fulvique ($[\text{AF}] = 450$ mg l⁻¹ dans KCl 0,1 M), selon la méthode préconisée par THURMAN (1985).

Divers

Toute la verrerie est nettoyée avec un mélange sulfochromique puis rincée à l'eau Milli Q. Les solutions de réactifs (coagulant, oxydant, ...) ont été préparées à partir d'eau Milli Q. Tous les sels utilisés sont des réactifs purs de qualité analytique.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'effet du pH de coagulation sur l'élimination de la matière organique par coagulation avec Fe(III) a été étudié sur plusieurs acides fulviques et eaux brutes (LEFEBVRE, 1990). Dans le cas des acides fulviques, le pH optimum vis-à-vis de l'élimination de la matière organique est voisin de 4,5 alors qu'il est proche de 5,5 pour le résiduel de fer. En outre, le rendement d'élimination du COT à pH = 5,5 est maximum pour une dose de coagulant appliquée d'environ 2 mg de fer par mg de COT (LEFEBVRE et LEGUBE, 1990). Cette dose

optimale est non seulement indépendante de la concentration initiale en COT (montré avec AFC et AFMP et eaux brutes) mais aussi de l'origine de la matière organique (montré avec 9 acides fulviques et eaux brutes). En outre, dans chaque cas étudié un sous-dosage de coagulant par rapport à la dose optimale conduit à l'apparition de fer résiduel dans l'eau filtrée (effluent). La figure 3 présente deux exemples de résultats obtenus avec une solution d'acide fulvique (AFC) et une eau brute (MP1). Notons qu'avec l'acide fulvique, l'expérience a été effectuée à dose constante de coagulant et à concentration variable en acide fulvique.

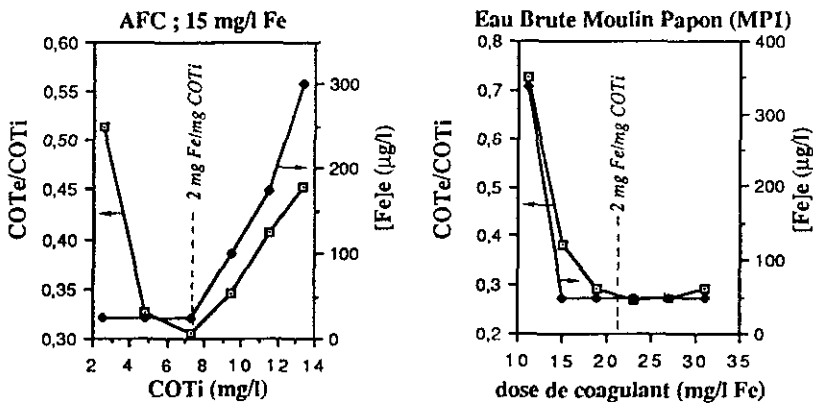


Figure 3 Coagulation à pH = 5,5 et à 20 °C de AFC par 15 mg l⁻¹ Fe(III) et d'une eau brute Moulin Papon (MP1)

Coagulation at pH = 5.5 and at 20 °C of CFA solutions with 15 mg l⁻¹ Fe(III) and of Moulin Papon raw water (MP1).

Influence d'une préoxydation sur la coagulation à pH = 5,5 des acides fulviques

Les manipulations ont été conduites à partir de AFC et AFMP, avec 15 mg l⁻¹ Fe(III), à un pH de coagulation régulé à 5,5 et à 20 °C. Pour chaque série de manipulations, nous avons réalisé un « témoin », c'est-à-dire un échantillon traité dans les conditions optimales d'élimination du COT (rapport massique Fe/COTi ≈ 2) et non préoxydé.

Comme montré dans le tableau 4, la préozonation suivie de la coagulation n'induit qu'une légère augmentation du rapport COTe/COTi dans le cas des deux premiers taux d'ozonation pratiqués. Cette augmentation du rapport COTox/COTi qui croît avec le taux de préozonation peut être due au fait que l'oxydation de la matière organique par le COT-mètre n'était probablement pas maximale quant à l'analyse de l'influent.

Pour la forte dose d'ozone (0,5 mg O₃/mg COTi), la diminution de l'efficacité de la coagulation est plus significative.

Tableau 4 Effet de la préozonation sur l'élimination de AFC (15 mg l⁻¹) par coagulation au Fe(III) (2 mg Fe/mg COTi ; pH = 5,5 ; 20 °C).

Table 4 Effect of preozonation of *Cebren fulvic acid* (15 mg l⁻¹) by coagulation with iron (2 mg Fe/mg TOCi ; pH = 5,5; 20 °C).

Taux de préozonation (mg O ₃ /mg COTi)	Taux de préozonation (mg l ⁻¹ O ₃)	COTe/COTi	COTox/COTi	[Fe]e (µg l ⁻¹)
0	0	0,320	1	50
0,1	0,75	0,322	1,013	38
0,3	2,25	0,328	1,019	63
0,5	3,75	0,341	1,03	50

Pour essayer de préciser comment l'ozone inhibe l'efficacité de la coagulation de la matière organique par Fe(III) à pH = 5,5, nous avons déterminé les doses de coagulant nécessaires à l'obtention de la meilleure élimination de deux solutions ozonées d'acides fulviques. La figure 4 montre qu'une préozonation à environ 0,5 mg O₃/mg COTi pour les deux acides fulviques déplace la région d'élimination optimale du COT vers des rapports massiques Fe/COTi plus élevés (comparer figure 3 et figure 4 dans le cas de AFC).

En effet, dans chaque cas étudié, le rapport optimal est supérieur à 3 mg Fe/mg COTi. En d'autres termes, la préozonation de solutions d'acide fulvique à un taux d'environ 0,5 mg O₃/mg COTi conduit à une augmentation de la dose de coagulant nécessaire pour obtenir la meilleure élimination de COT. Ces observations faites au niveau des analyses du paramètre COT sont confirmées par les mesures de fer résiduel dans les échantillons filtrés. En effet, il y a apparition significative de fer résiduel dès que la dose appliquée est inférieure aux rapports optimaux.

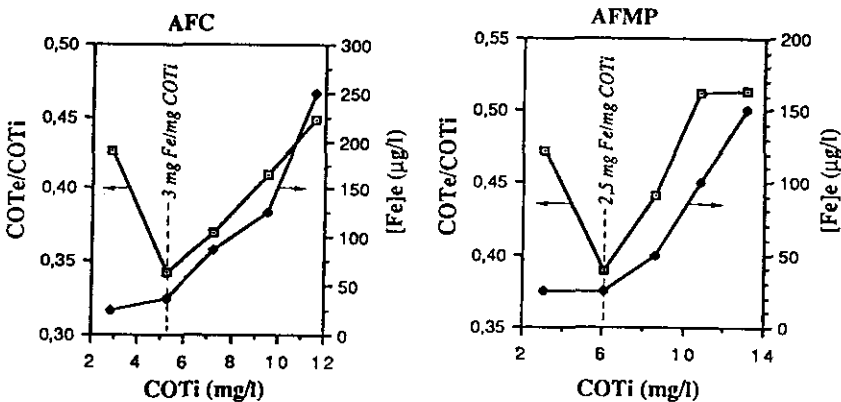


Figure 4 Coagulation d'acides fulviques préozonés (0,5 mg O₃/mg COTi) par 15 mg l⁻¹ Fe(III) à pH = 5,5 et à 20 °C.

Influence of increasing concentrations of ozonated fulvic acids (0.5 mg O₃/mg TOCi) on coagulation with 15 mg l⁻¹ Fe(III) at pH = 5.5 and at 20 °C.

Le tableau 5 présente les résultats obtenus pour la séquence oxydation au bioxyde de chlore, coagulation par Fe(III) à pH = 5,5 et clarification.

La préoxydation au bioxyde de chlore entraîne une diminution très significative de l'efficacité de la coagulation, malgré un léger abattement du COT initial par oxydation seule.

Tableau 5 Influence du taux de préoxydation au bioxyde de chlore sur les rendements d'élimination de AFC par coagulation au Fe(III) (2 mg Fe/mg COTi ; pH = 5,5 ; 20 °C.

Table 5 Effect of preoxidation with chlorine dioxide on the removal of Cebtron fulvic acid by coagulation with iron (2 mg Fe/mg TOCi ; pH = 5.5 ; 20 °C).

Taux de ClO ₂ (mg l ⁻¹ ClO ₂)	Taux de ClO ₂ mg ClO ₂ /mg COTi	COTe/COTi	COTox/COTi	[Fe]e (µg l ⁻¹)
0,0	0,0	0,320	1	≤ 50
1,5	0,2	0,380	1	≤ 50
3,0	0,4	0,405	0,983	≤ 50
4,6	0,6	0,400	0,964	≤ 50
6,1	0,8	0,404	0,953	≤ 50
7,6	1,0*	0,407	0,940	≤ 50

* Présence de ClO₂ résiduel

Par suite, nous nous sommes intéressés au déplacement de l'optimum d'élimination de la matière organique. Une préoxydation au bioxyde de chlore (0,6 mg ClO₂/mg COTi) implique une augmentation du rapport massique Fe/COTi à mettre en œuvre pour avoir une élimination maximale du COT. Ce déplacement vers des rapports massiques plus élevés est souligné par les résultats obtenus sur le fer des eaux filtrées.

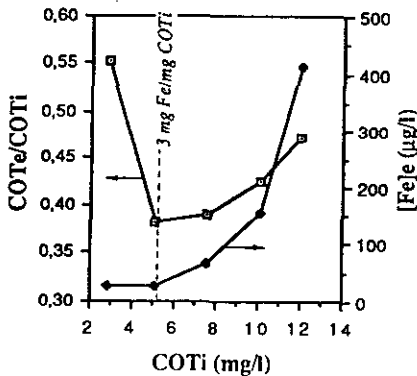


Figure 5 Coagulation de AFC préoxydé au bioxyde de chlore (0,6 mg ClO₂/mg COTi) par 15 mg l⁻¹ Fe(III) à pH = 5,5 et à 20 °C.

Influence of increasing concentrations of preoxidated Cebtron fulvic acid (0.6 mg ClO₂/mg TOCi) on coagulation with 15 mg l⁻¹ Fe(III) at pH = 5.5 and at 20 °C.

En ce qui concerne la préchloration, les résultats obtenus sont comparables à ceux du bioxyde de chlore. En effet, des doses croissantes de chlore impliquent une moins bonne élimination de la matière organique (tableau 6) à partir de taux de préchloration élevés (0,4 mg Cl₂/mg COTi).

Tableau 6 Influence du taux de préchloration sur les rendements d'élimination de AFC (15 mg l⁻¹) par coagulation au Fe(III) (2 mg Fe/mg COTi ; pH = 5,5 ; 20 °C.

Table 6 Effect of prechlorination on the removal of Cebren fulvic acid (15 mg l⁻¹) by coagulation with iron (2 mg Fe/mg TOCi ; pH = 5.5 ; 20 °C).

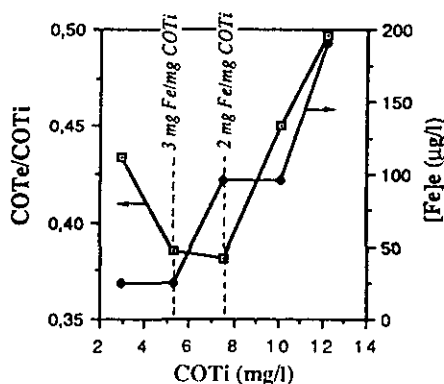
Taux de Cl ₂ mg l ⁻¹	Taux de Cl ₂ mg Cl ₂ /mg COTi	COTe/COTi	COTox/COTi	[Fe]e (µg l ⁻¹)
0	0	0,350	1	≤ 50
1	0,13	0,350	0,983	≤ 50
3	0,4	0,373	0,992	≤ 50
5	0,67	0,397	0,988	≤ 50
7,5*	1*	0,427	0,979	≤ 50

* Présence de ClO₂ résiduel

Comme pour les deux autres préoxydants, nous avons cherché à voir l'influence d'une préchloration sur le rapport massique Fe/COTi à mettre en œuvre. Un taux de préchloration de 0,5 mg Cl₂/mg COTi conduit à une plage d'élimination du COT plus large (fig. 6). En effet, l'optimum est toujours à 2 mg Fe/mg COTi, mais la différence entre les pourcentages de matière organique restante varie de 61,4 % et 61,9 % pour des concentrations initiales en AFC respectives de 10 et 15 mg l⁻¹. Il est probable qu'un taux de préchloration plus élevé (> 0,5 mg Cl₂/mg COTi) aurait conduit à un déplacement de l'optimum d'élimination du COT. Du fer résiduel apparaît en solution dès une concentration initiale en AFC ≥ 15 mg l⁻¹ soit pour un rapport massique inférieur à 3 mg Fe/mg COTi.

Figure 6 Coagulation de AFC préchloré (0,5 mg Cl₂/mg COTi) par 15 mg l⁻¹ Fe(III) à pH = 5,5 et à 20 °C.

Influence of increasing concentrations of chlorinated Cebren fulvic acid (0.5 mg Cl₂/mg TOCi) on coagulation with 15 mg l⁻¹ Fe(III) at pH = 5.5 and at 20 °C.



Effet de la préoxydation sur la coagulation-floculation des eaux brutes

Nous avons étudié dans un premier temps l'influence de la préozonation sur la coagulation pratiquée à la dose optimale de 2 mg Fe/mg COTi. Les préozonations ont été conduites au pH de l'eau brute (7,4 pour Moulin Papon et 7,6 pour Cébron). Différents taux de préozonation ont été appliqués allant de 0 à 2 mg l⁻¹ O₃. Les résultats sont portés dans les tableaux 7 et 8 :

Tableau 7 Effet de la préozonation sur l'élimination de la matière organique par coagulation : cas de l'eau brute de Moulin Papon (MP1).

Table 7 Effect of preozonation on the removal of the organic matter by coagulation : case of the Moulin Papon raw water (MP1).

(Conditions de coagulation :
23 mg l⁻¹ Fe(III) ;
pH = 5,5 ; 20 °C)

(Coagulation conditions :
23 mg l⁻¹ Fe(III) ;
pH = 5.5 ; 20 °C)

Taux de préozonation (mg l ⁻¹ O ₃)	Taux de préozonation (mg O ₃ /mg COTi)	COTe/COTi	COTox/COTi	[Fe]e (µg l ⁻¹)
0	0	0,259	1	≤25
0,5	0,05	0,262	1	40
1	0,1	0,253	0,981	35
1,5	0,15	0,251	0,992	40
2	0,2	0,248	0,976	45

Tableau 8 Effet de la préozonation sur l'élimination de la matière organique par coagulation : cas de l'eau brute du Cébron.

Table 8 Effect of preozonation on the removal of the organic matter by coagulation : case of the Cebbron raw water.

(Conditions de coagulation :
24 mg l⁻¹ Fe(III) ;
pH = 5,5 ; 20 °C)

(Coagulation conditions :
24 mg l⁻¹ Fe(III) ;
pH = 5.5 ; 20 °C)

Taux de préozonation (mg l ⁻¹ O ₃)	Taux de préozonation (mg O ₃ /mg COTi)	COTe/COTi	COTox/COTi	[Fe]e (µg l ⁻¹)
0	0	0,334	1	≤25
0,5	0,04	0,332	-	≤25
1	0,09	0,333	1	≤25
1,5	0,13	0,323	-	≤25
2	0,18	0,309	0,994	≤25

La préozonation améliore légèrement l'efficacité de la coagulation par le fer à pH = 5,5. Notons toutefois que cet effet peut être dû à l'action de l'ozone seul qui conduit à une légère diminution du COT.

Ces résultats peuvent être uniquement comparés avec ceux obtenus avec AFC quand la dose d'ozone appliquée était de 0,1 mg O₃/mg COTi

(tableau 4) où peu de changements significatifs du COT avaient été observés. Afin de pouvoir comparer avec les essais sur les acides fulviques, d'autres expériences ont été menées sur les eaux brutes Moulin Papon (MP2 et MP3) (fig. 7). L'ozonation à hautes doses d'ozone ($0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg COTi}$) apparaît avoir déplacé la région d'élimination optimale vers des doses de coagulant plus élevées, comme déjà observé avec les solutions d'acide fulvique (fig. 4). Ainsi, un taux de $0,5 \text{ mg O}_3$ par mg COTi décroît l'efficacité de la coagulation aux sels de fer.

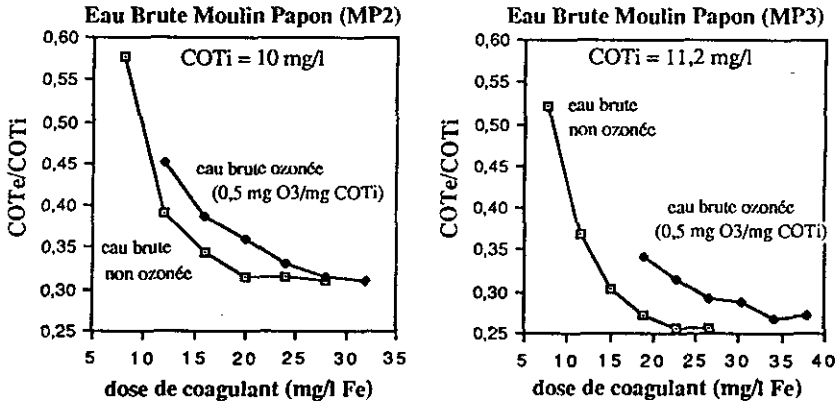


Figure 7 Effet de la dose de coagulant sur l'élimination du COT : cas des eaux brutes non ozonées et ozonées (MP2 et MP3) ($0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg COTi}$).
Effect of increasing coagulant dosage on the TOC removal : case of unozonated and ozonated ($0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg TOCi}$) samples of Moulin Papon raw waters.

Une seule expérience a été menée avec une préoxydation au bioxyde de chlore dans le cas de l'eau brute de Moulin Papon (MP3, fig. 8). La préoxydation ($0,5 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COTi}$) induit non seulement un déplacement de la région optimale d'élimination du COT vers des doses de coagulant plus élevées mais aussi un pourcentage d'élimination nettement moins bon. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus dans le cas de la préoxydation au bioxyde de chlore de AFC (fig. 5).

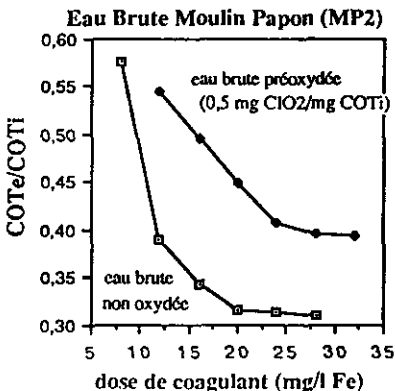


Figure 8 Effet de la dose de coagulant sur l'élimination du COT : cas de l'eau brute Moulin Papon (MP2) non préoxydée et préoxydée ($0,5 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COTi}$).

Effect of increasing coagulant dosage on the TOC removal : case of unoxidated and oxidated ($0,5 \text{ mg ClO}_2/\text{mg TOCi}$) samples of Moulin Papon raw waters.

DISCUSSION

Contrairement à la chloration des substances humiques, il n'existe que peu d'informations sur l'ozonation de ce type de matière organique et tout particulièrement sur les consommations d'ozone et les constantes cinétiques d'ozonation. Quelques auteurs (STAEHELIN et HOIGNE, 1985 ; RECKHOW *et al.*, 1986 ; LEGUBE *et al.*, 1989) ont montré que les substances humiques consomment rapidement l'ozone particulièrement en l'absence d'ions bicarbonates. Ces derniers sont des pièges à radicaux hydroxyles qui, par leur présence, limitent la consommation d'ozone par les substances humiques (RECKHOW *et al.*, 1986 ; LEGUBE *et al.*, 1989).

La consommation d'ozone par les substances humiques conduit généralement à un faible abattement du carbone organique (RECKHOW, 1984 ; ANDERSON *et al.*, 1986 ; CROUE, 1987 ; GRASSO et WEBER, 1988 ; FARVARDIN et COLLINS, 1989) ou parfois à une augmentation qui est en fait une amélioration par l'ozone du rendement du COT-mètre vis-à-vis de tels composés (KILLOPS, 1986 ; cette étude, *tableau 4*). L'ozonation entraîne également une diminution de l'absorbance UV (MALLEVIALLE, 1979 ; RECKHOW et SINGER, 1983 ; ANDERSON *et al.*, 1986 ; GRAHAM et KOTSANI, 1988) et une augmentation des fractions de faible masse moléculaire aux dépens de celles de haute masse moléculaire (GLOOR *et al.*, 1981 ; VEENSTRA *et al.*, 1983 ; FLOGSTAD et ODEGAARD, 1985 ; ANDERSON *et al.*, 1986 ; AMY *et al.*, 1987 ; LEGUBE *et al.*, 1989) ainsi qu'une augmentation des fonctions carboxyles (JEKEL, 1983 ; RECKHOW et SINGER, 1983 ; LEGUBE *et al.*, 1989) et OH-phénoliques (CROUE, 1987).

Ainsi, l'ozonation de l'acide fulvique Cébron induit une augmentation très nette des fonctions carboxyles (*fig. 9*), soit une augmentation de 15 % pour une consommation de 0,48 mg O₃/mg COTi. Il doit probablement en être de même pour les fonctions OH-phénoliques (pas vérifié dans le cas de l'acide fulvique Cébron).

Par suite, connaissant l'importance des groupements acides dans le processus de coagulation (VAN BREEMEN *et al.*, 1979 ; LEFEBVRE et LEGUBE, 1990), il n'est pas surprenant que l'ozonation des acides fulviques entraîne une modification de l'efficacité de la coagulation. Ainsi, pour les acides fulviques Moulin Papon et Cébron (*fig. 4*), de fortes doses d'ozone (0,5 mg O₃/mg COTi) conduisent à un déplacement de la dose optimale, Fe/COTi vers un rapport massique plus élevé de 2,5 et 3, respectivement. Ce déplacement mesuré par le rapport COTe/COTi est également observé par analyse du fer résiduel qui apparaît pour une dose de coagulant immédiatement inférieure à la dose optimale (*fig. 4*).

Compte tenu du rôle « positif » pris par les fonctions carboxyles de la matière organique sur le rendement d'élimination par coagulation (LEFEBVRE et LEGUBE, 1990 ; LEFEBVRE, 1990), nous devrions observer une augmentation de l'efficacité de la coagulation entre les échantillons non préozonés (pour Fe/COTi = 2) et les échantillons préozonés (pour Fe/COTi = 3). Cette amélioration n'est pas du tout observée sur la figure 4. Ceci peut être dû

principalement à deux facteurs, le premier est une augmentation probable des fonctions OH-phénoliques parallèlement à celle des fonctions carboxyles, le deuxième est une augmentation des fractions de faible masse moléculaire rendant ainsi la matière organique moins facilement éliminable par coagulation-floculation (ex. : TAMBO et KAMEI, 1978 ; SINSABAUGH *et al.*, 1986 ; KUO et AMY, 1988 ; LEFEBVRE et LEGUBE, 1990).

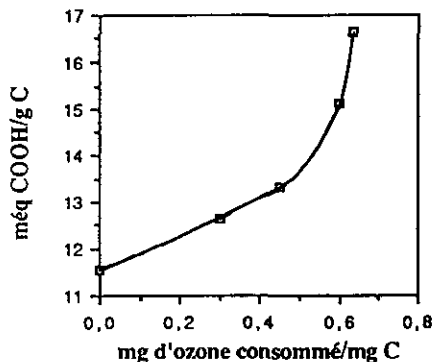


Figure 9 Influence de la préozonation sur la teneur en fonctions carboxyles.

Ozonation of Cebron fulvic acid : evolution of carboxyl content.

Le fait important est qu'à dose constante de coagulant il a toujours été observé une inhibition de la coagulation des substances humiques par la préozonation. Cette variation nette, à forts taux d'ozone, devient très limitée voire peu significative à faibles doses d'ozone (tableau 4).

Notons que ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de JEKEL (1983) soulignant que le traitement d'ozonation augmente l'acidité mais ne change pas la capacité de complexation de l'aluminium par les acides humiques, comme si les nouveaux groupements carboxyles ne contribuaient pas à la formation de ligands. Par contre, nos résultats permettent les mêmes conclusions que d'autres études. VAN BREEMEN *et al.* (1979) obtiennent une large détérioration, par la pré-ozonation, de la coagulation d'acides fulviques par le fer(III). En effet, d'après ces auteurs, le pourcentage d'élimination passe de 57 % à seulement 22 % dans le cas d'acides fulviques (31 mg l⁻¹ COT) préozonés (40 mg l⁻¹) et coagulés par 22,3 mg l⁻¹ Fe(III). Plus récemment, RECKHOW et SINGER (1983) notent une diminution de l'efficacité (COT et potentiel de formation de composés organohalogénés) de la coagulation-floculation par l'aluminium d'une solution d'acide fulvique aquatique lorsque la préozonation est appliquée. Il en est de même pour GRAHAM et KOTSANI (1986) qui signalent une augmentation, par préozonation de la dose optimale de sulfate d'aluminium à pH = 6 pour éliminer des substances humiques aquatiques.

En ce qui concerne les eaux brutes, l'effet de la préozonation a été étudié dans le cas des eaux brutes de Moulin Papon et du Cébron. Les tableaux 7 et 8 montrent que la préozonation pratiquée à faibles doses (0,5 à 2 mg l⁻¹ O₃ ; soit 0,05 à 0,2 mg O₃/mg COTi) n'induit pas d'évolution significative sur la matière organique restante après coagulation. Une légère amélioration est

observée, mais elle semble principalement due à l'action de l'ozonation seule. A fortes doses d'ozone ($0,5 \text{ mg O}_3/\text{mg COTi}$ soit environ $5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_3$), la préozonation diminue le rendement d'élimination de la matière organique (fig. 7). En outre, la dose optimale de coagulant semble déplacée vers les fortes doses de coagulant comme le montrent les résultats de la figure 7, sur des eaux brutes de Moulin Papon (MP2 et MP3).

Comme pour l'ozone, l'action du chlore (GLAZE et PEYTON, 1978) et celle du bioxyde de chlore (NORWOOD *et al.*, 1983 ; COLCLOUGH *et al.*, 1983) conduit à une diminution des valeurs des masses moléculaires de la matière organique aquatique. Cette action oxydative du chlore et du bioxyde de chlore entraîne la formation de nombreux produits de réaction du type acides aromatique et aliphatique (chlorés ou non). Ainsi, lors de la chloration des acides fulviques, outre la formation de CHCl_3 , CHCl_2COOH et CCl_3COOH , d'autres composés acides ont été mis en évidence, comme les acides chloropropionique, dichloromalonique, chloro et dichloromaléique... (par exemple : CHRISTMAN *et al.*, 1983 ; CROUE, 1987). Il en est de même pour l'action du bioxyde de chlore (NORWOOD *et al.*, 1983 ; COLCLOUGH *et al.*, 1983) où les principaux acides détectés sont principalement non chlorés comme les acides benzène carboxyliques, méthylbenzène carboxyliques, des monoacides et diacides aliphatiques et des acides carboxyphényl glyoxyliques.

Il est donc probable que l'action du chlore et du bioxyde de chlore augmente significativement la teneur en COOH des substances humiques.

En conséquence, il n'est pas étonnant que l'action de ces oxydants en préoxydation inhibe, comme l'ozone, la coagulation-floculation de la matière organique. Cette inhibition se traduit par un déplacement de l'optimum dans le cas du bioxyde de chlore (fig. 5). Pour le chlore, le déplacement est moins prononcé (fig. 6). De plus, la préoxydation par le chlore et le bioxyde de chlore diminue le rendement d'élimination de la matière organique par coagulation à dose constante de Fe(III) et ceci quels que soient les taux d'oxydant appliqués ($0,2$ à $2,3 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COTi}$, tableau 5 ; $0,4$ à $1 \text{ mg Cl}_2/\text{mg COTi}$, tableau 6).

Ces résultats sont en accord avec ceux de VAN BREEMEN *et al.* (1979) dans lesquels la coagulation au sulfate ferrique ($22,3 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe(III)}$) après préchloration (30 mg l^{-1}) de solution d'acide fulvique ($31 \text{ mg l}^{-1} \text{ COT}$) conduit à une diminution de l'élimination du COT et de la turbidité. Toujours par préchloration d'acides fulviques (et de kaolinite), COLLINS *et al.* (1987) signalent que des doses de chlore de 1 à 5 mg l^{-1} impliquent une augmentation du COT non volatil de 16 à 25% après coagulation. Ces observations, d'après COLLINS *et al.* (1987), suggèrent que les substances humiques sont plus faciles à éliminer que les produits de chloration dérivés de ces mêmes matières organiques. Enfin, SINSABAUGH *et al.* (1986) ont simplement noté que l'utilisation du bioxyde de chlore peut diminuer les valeurs moyennes de masse moléculaire. Cela peut ainsi réduire l'efficacité de l'élimination de la matière organique par coagulation.

La seule manipulation sur des eaux brutes a été conduite avec le dioxyde de chlore et dans le cas de forte dose ($0,5 \text{ mg ClO}_2/\text{mg COTi}$) (fig. 8). Le pourcentage d'élimination est nettement moins bon. En plus, la dose optimale de coagulant semble déplacée vers les fortes doses.

CONCLUSION

L'étude de l'influence d'un traitement de préoxydation sur la coagulation (Fe(III) pH = 5,5) floculation-clarification a permis de mettre en évidence les points suivants quant aux manipulations réalisées avec les acides fulviques :

- La préozonation à faibles doses dégrade légèrement la qualité de l'effluent obtenu après l'étape de coagulation-floculation. Il en est de même pour l'action oxydante du chlore ou du dioxyde de chlore qui inhibe significativement la coagulation, même à faibles doses.

- La préoxydation à fortes doses d'oxydant ($\approx 0,5$ mg d'oxydant par mg COTi) implique un déplacement des optima d'élimination des acides fulviques par coagulation vers des rapports massiques plus élevés. Ceci est cependant moins marqué dans le cas du chlore que dans ceux de l'ozone et du bioxyde de chlore.

Les résultats obtenus sur des eaux brutes indiquent qu'à faibles doses, l'ozone peut légèrement améliorer l'étape de coagulation-clarification. L'étude effectuée avec de fortes doses d'oxydant ($\approx 0,5$ mg O_3 par mg COTi ou $\approx 0,5$ mg ClO_2 par mg COTi) montre un déplacement de la dose optimale comme signalé avec les acides fulviques. Le bioxyde de chlore entraîne aussi une nette dégradation de l'élimination de la matière organique par coagulation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALAEERTS G., VAN HAUTE A., 1981. Floculation of brackish water from a tidal river. *Wat. Res.*, 15 (5): 517-523.
- AMY G.L., COLLINS M.R., KUO C., KING P.H., 1987. Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter. *J. Am. Water Wks Ass.*, 79 (1) : 43-49.
- ANGBO, 1989. *Etude de l'adsorption des acides humiques sur floes préformés d'hydroxyde d'aluminium*, Thèse de Doctorat, Limoges, 23 décembre 1989, n° 41.
- ANDERSON L.J., JOHNSON J.O., CHRISTMAN R.F., 1986. Extent of ozone's reaction with isolated aquatic fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 739-742.
- BABLON G., HOTELIER J., DAMEZ F. 1986. Mise au point d'un modèle mathématique pour contrôler le traitement de préozonation/coagulation. *Water Supply*, 4 (4) : 117-127.
- BLACK A.P., CHRISTMAN R.F., 1963. Characteristics of colored surface waters. *J. Am. Water Wks Ass.*, 55 (6) : 753-770.
- BRENER L., CHEVALIER C., 1983. Effet de la préoxydation par le bioxyde de chlore sur le processus de coagulation-floculation. *Techniques et Sciences Municipales*, 1-2 : 13-18.
- CHRISTMAN R.F., JOHNSON J.D., MILLINGTON D.S., STEVENS A.A., 1983. Chemical reactions of aquatic humics with Cl_2 , ClO_2 , O_3 , and chloramines. *Environmental research brief*.
- COLCLOUGH C.A., JOHNSON J.D., CHRISTMAN R.F., MILLINGTON D.S., 1983. Organic reaction products of chlorine dioxide and natural aquatic fulvic acids. In « Water Chlorination : Environmental impact and

- health effects », ed. by Jolley R.L., Ann Arbor Science, Michigan, USA, Vol. 4 : 219-230.
- COLLINS M.R., AMY G.L., BRYANT C.W., 1987. Evaluation of factors affecting performance of direct filtration, *Jour. Environ. Engineering*, 113 (2), April : 330-344.
- CROUE J.Ph., 1987. Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 9 juillet 87, n° 89.
- EDZWALD J.K., 1979. Coagulation of humic substances, *AIChE Sym. Series 190, Water 1979*, 75 : 54-62.
- EDZWALD J.K., HAFT J.D., BOAK J.W., 1977. Polymer coagulation of humic acid waters, *Jour. Environ. Engineering, Div-ASCE*, 103 : 989-1000.
- FARVARDIN M.R., COLLINS A.G., 1989. Preozonation as an aid in the coagulation of humic substances - optimum preozonation dose, *Wat. Res.*, 23 (3) : 307-316.
- FLOGSTAD H., ODEGAARD H., 1985. Treatment of humic waters by ozone, *Ozone Sci. Eng.*, 7 : 121-136.
- GEORGESON D.L., KARIMI A.A., 1988. Water quality improvements with the use of ozone at the Los Angeles water treatment plant, *Ozone Sci. Eng.*, 10 : 255-270.
- GERVAL R., RECKHOW D., BABLON G., DAMEZ F., 1985. Combined preozonation-coagulation at the Choisy-le-Roi drinking water treatment plant, *Proceedings of the 7th Ozone World Congress, Tokyo, September 9-12*, 239-244.
- GLAZE W.H., PEYTON G.R., 1978. Soluble organic constituents of natural waters and wastewaters before and after chlorination, In « Water Chlorination : Environmental impact and health effects », Ed. by JOLLEY R.L. and HAMILTON D.H., Ann Arbor Science, Michigan, USA, Vol. 2, 1, chap. 1 : 3-14.
- GLOOR R., LEIDNER H., WUHRMANN K., FLEISCHMANN Th., 1981. Exclusion chromatography with carbon detection. A tool for further characterisation of dissolved organic carbon, *Wat. Res.*, 15 (4) : 457-462.
- GORDON G., KIEFFER R.G., ROSENBLATT D.H., 1972. The chemistry of chlorine dioxide, In « Progress in organic chemistry », ed. by Lippard S.J., John Wiley and Sons, New York, Vol. 15 : 201-286.
- GRAHAM N.J.D., KOTSANI C., 1988. Changes in coagulant demand with preozonation of colored water, *Proc. Instn. Civ. Engrs, Part 2*, 85, Dec. : 713-719.
- GRASSO D., WEBER W.J.Jr. 1988. Ozone induced particle destabilisation, *J. Am. Water Wks Ass.*, 80 (8) : 73-81.
- HALL E.S., PACKHAM R.F., 1965. Coagulation of organic color with hydrolysing coagulants, *J. Am. Water Wks Ass.*, 57 (9) : 1149-1166.
- HARP D.L., KLEIN R.L., SCHOONOVER D.J., 1981. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide, *J. Am. Water Wk Ass.*, 73 : 387-388.
- JEKEL M., 1983. Die Komplexierung von Aluminiumionen mit Huminsäuren im Flockungsprozeß, *Z. Wasser-Abwasser Forsch.*, 61 : 349-361.
- KAVANAUGH M.C., 1978. Modified coagulation for improved removal of trihalomethane precursors, *J. Am. Water Wks Ass.*, 70 (11) : 613-620.
- KILLOPS S.D., 1986. Volatile ozonation products of aqueous humic material, *Wat. Res.*, 20 (2) : 153-166.
- KIM J.S., CHIAN E.S.K., SAUNDERS F.M., PERDUE E.M., GIABBAI M.F., 1989. Characteristics of humic substances and their removal behaviour in water treatment, In « Aquatic humic substances : Influence on fate and treatment of pollutants », ed. by Suffet I.H. and Mac Carthy P., *Advances in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington*, chap. 29 : 472-497.
- KUO C.J., AMY G.L., 1988. Factors affecting coagulation with aluminum sulfate-II Dissolved organic matter removal, *Wat. Res.*, 22 (7) : 863-872.
- LEFEBVRE E., 1990. Coagulation de substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Effet de la préoxydation, Doctorat de l'Université de Poitiers, 3 mai 90 n° 324.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B., 1990. Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24 (5) : 591-606.
- LEGUBE B., CROUE J.P., DE LAAT J., DORE M., 1989. Ozonation of an extracted aqua-

- tic fulvic acid : Theoretical and practical aspects, *Ozone Sci. Eng.*, **11** (1) : 69-91.
- LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P., DORE M., 1990. Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore, *Revue des Sciences de l'Eau*, **3** (4) : 399-424.
- MAIER D., 1974. Wirkung von Ozon auf die gelösten organischen Substanzen im Budenseewasser, *Wasser*, **43** : 127-160.
- MALLEVIALLE J., 1979. Transformation of humic acid by ozone, Procédés d'oxydation appliqués au Traitement de l'Eau potable, Recueil de conférences du congrès Karlsruhe, 1978, Khun W., Sontheimer H., édition 1979, 319-338.
- NARKIS N. and REBHUN M., 1977. Stoichiometric relationship between humic and fulvic acids and flocculants, *J. Am. Water Wks Ass.*, **69** (6) : 325-328.
- NORWOOD D.L., JOHNSON J.D., CHRISTMAN R.F., MILLINGTON D.S., 1983. Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH, In « Water Chlorination : Environmental impact and health effects », ed. by Jolley R.L., Ann Arbor Science, Michigan, USA, Vol. 4, 1, chap. 13 : 191-200.
- PASCAL O., 1984. Chemometric control for a coupled preozonation/coagulation process. The example of Choisy-le-Roi (France) waterworks - 800,000 CUM/day, *Int. Oz. Ass.*, Montreal Workshop on September 1984.
- PRENDIVILLE P.W., Mac BRIDE D.G., 1983. Ozonation-Direct filtration of Los Angeles drinking water, *Proceedings of the 6th World Ozone Congress*, IOA.
- RECKHOW D.A., SINGER P.C., TRUSSELL R.R., 1986. Ozone as coagulant aid - Presented at the 1986 AWWA National Conference, pp. 1-28, June, 1986. (In AWWA Semin. - Proc. : Ozonation - Recent advances and research needs, AWWA, DENVER CO).
- RECKHOW D.A., 1984. Organic halide formation and the use of pre-ozonation and alum coagulation to control organic halide precursors, Ph D Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, N.C.
- RECKHOW D.A., SINGER P.C., 1983. Removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation, Presented at Conference of the AWWA, Las Vegas, Nevada, pp. 1-32, June 7, 1983. (Autre ref. : *J. Am. Water Wks Ass.*, **76** (4) : 151-157, 1984).
- RODIER J., 1984. L'analyse de l'eau, Dunod, Paris.
- SAUNIER B.M., SELLECK R.E., TRUSSELL R.R., 1983. Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment, *J. Am. Water Wks Ass.*, **75** (5) : 239-246.
- SEMMENS M.J., AYERS K., 1985. Removal by coagulation of trace organics from Mississippi river water, *J. Am. Water Wks Ass.*, **77** (5) : 79-84.
- SEMMENS M.J., FIELD T.K., 1980. Coagulation : Experiences in organics removal, *J. Am. Water Wks Ass.*, **72** (8) : 476-483.
- SINSABAUGH R.L., HOEHN R.C., KNOCKE W.R., LINKINS A.E., 1986. Removal of dissolved organic carbon by coagulation with iron sulfate, *J. Am. Water Wks Ass.*, **78** (5) : 74-82.
- STAEHELIN J., HOIGNE J., 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **19** : 1206-1213.
- TAMBO N., KAMEI T., 1978. Treatability evaluation of general organic matter. Matrix conception and its application for a regional water and waste water system, *Wat. Res.*, **12** (11) : 931-950.
- THURMAN E.M., 1985. Developments in biogeochemistry : Organic geochemistry of natural waters, by Nijhoff M., Dr W. Junk Publishers, Dordrecht.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, **15** (4) : 463-466.
- VAN BREEMEN A.N., NIEUWSTAD T.J., VAN DER MEENT-OLIEMAN, 1979. The fate of fulvic acids during water treatment, *Wat. Res.*, **13** (8) : 771-780.
- VEENSTRA J.H., BARBER J.B., KHAN P.A., 1983. Ozonation : Its effect on the apparent molecular weight of naturally occurring organics and trihalomethane production, *Ozone Sci. Eng.*, **5** : 225-244.
- VIK E.A., CARLSON D.A., EIKUM A.S., GJESING E.T., 1985. Removing aquatic humus from Norwegian lakes, *J. Am. Water Wks Ass.*, **77** (3) : 58-66.