

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

environnement et qualité de la vie

POLLUTION CHIMIQUE DUE AUX INDUSTRIES DE L'ÉNERGIE

Blow-up from microfiche original

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

environnement et qualité de la vie

POLLUTION CHIMIQUE DUE AUX INDUSTRIES DE L'ÉNERGIE

Etude effectuée sous contrat par
S.A.P.E.C., France

Service de l'Environnement et de la Protection des Consommateurs

ABSTRACT

La présente étude fait le point de la pollution chimique due aux industries de l'énergie. Elle présente successivement :

- le classement des eaux utilisées pour la réfrigération dans les centrales thermiques.
- les traitements à leur appliquer pour lutter contre les phénomènes d'entartrages, de corrosion, de développement bactérien.
- l'évaluation de l'impact de leurs rejets sur la faune et la flore aquatique.
- les traitements à appliquer à ces rejets pour limiter cet impact.

Pour chacun de ces quatre aspects, les données fournies restent des données générales, sans entrer dans le cas particulier de telle ou telle installation.

The present study set the point of the chemical pollution owed to the energy's industries. It presents successively :

- the classification of the waters used for the cooling in the thermal centrals.
- the treatment they must undergo to struggle against scaling, corrosion and bacterial developments phénoménons.
- the estimation of the shock of theirs rejections on the aquatic faune and flora.
- the treatment to be applied them to limit this impact.

For each of the four aspects studied the data stay general data no entering in the particular case of such or such installation.

R E S U M E

Actuellement, la plupart des Centrales de puissance et de production de vapeur, et des Raffineries d'hydrocarbures réfrigèrent leurs installations à l'aide d'eaux y circulant une seule fois. A la sortie de ces installations, ces eaux sont rejetées, réchauffées dans les fleuves et les rivières où elles ont été puisées.

Cette manière d'opérer, qui met en jeu des débits souvent importants, provoque une élévation de température dans les cours d'eaux récepteurs, causant ainsi des dommages à la faune et à la flore aquatique de ces milieux.

Un des moyens de diminuer dans des proportions notables cette pollution thermique est de fermer les circuits de réfrigération sur tours atmosphériques. Malheureusement, leur fermeture amplifie les phénomènes d'entartrage, de corrosion et de développement, d'algues et de bactéries. Si ces phénomènes ne sont pas combattus, les circuits de réfrigération sont rapidement bouchés ou détériorés. La lutte contre ces phénomènes consiste à traiter les eaux circulant à l'aide de produits antitartre, anticorrosion, antialgues et bactéricides.

On obtient ainsi une réduction importante de la pollution thermique. Cependant, une autre forme de pollution apparaît : la pollution chimique qui a elle aussi un impact non négligeable sur la faune et la flore aquatique.

La présente étude fait le point sur cette dernière pollution et sur les moyens à mettre en oeuvre pour la réduire. Elle examine successivement les points suivants :

- Classement des différentes eaux utilisées dans les circuits de réfrigération,
- Traitements à appliquer à ces eaux en fonction de leur qualité pour limiter ou supprimer dans ces circuits les phénomènes d'entartrage, de corrosion et de développement bactérien,
- Estimation des répercussions des rejets d'eaux de ces circuits sur la faune et la flore aquatique,
- Traitements à appliquer à ces rejets afin d'abaisser à un niveau acceptable leur concentration en éléments polluants.

.../...

- Classement des différentes eaux utilisées dans les circuits de réfrigération

Le classement adopté dans cette étude a été le suivant : séparation des eaux en deux catégories principales : les eaux douces et les eaux de mer.

Pour les eaux douces deux grandes catégories ont été considérées :

- les eaux provenant des régions à roches acides,
- les eaux provenant des régions à roches basiques.

Dans chacune de ces catégories on a donné les caractéristiques suivantes : TH, TAC, TACI, SO_4^{2-} , Cl, Na^+ , SiO_2 . A partir de ces données, un exemple de classification des eaux douces réparties en eaux de salinité très faible, faible et moyenne a été indiqué.

Pour les eaux de mer, la composition minérale moyenne en mg/kg des eaux des océans a été indiquée, ainsi que la diversité des autres substances (organiques notamment qu'elles contiennent).

- Traitements à appliquer à ces eaux

On a examiné successivement : les phénomènes dont les circuits de réfrigération sont le siège et les traitements qui doivent leur être appliqués pour les contrer.

Les principaux phénomènes examinés sont les suivants :

- La formation des dépôts, l'entartrage, le développement des algues et des bactéries, la corrosion des métaux constituant les circuits.

Les principaux traitements exposés ont été les suivants :

- Les traitements antidépôts, antitartre, antialgues, antibactériens, et anticorrosion.

- Estimation des répercussions des rejets de ces eaux

Les eaux des circuits de réfrigération contiennent principalement un ou plusieurs des composés suivants : phosphates, polyphosphates, composés chlorés, chlore libre, sels de chrome hexavalent, sels sodiques d'acides divers dissous.

On a examiné l'effet de leur rejet sur les trois niveaux trophiques principaux : les poissons, les invertébrés et les algues.

Les composés phosphorés provoquent principalement le phénomène d'eutrophication.

Les composés chlorés et les chloramines ont des effets allant de la diminution d'activité à la destruction instantanée en passant, pour les poissons, par la nage erratique, le retard au frai, et à la croissance.

Les composés chromés ont un effet léthal sur les poissons à doses variables

.../...

suivant les espèces, mais de toute façon toujours très faibles. Les bactéries et les champignons y résistent relativement bien, par contre les algues y sont très sensibles.

Les eaux de salinité élevées augmentent ou diminuent le métabolisme des poissons. Dans les deux cas, la mort des poissons en résulte à plus ou moins brève échéance.

- Traitements à appliquer aux rejets

On a successivement examiné la déphosphatation, la déchromatation et la déchloration de ces rejets par des procédés continus. Ont été exposés :

- pour la déphosphatation : les procédés à la chaux, aux sels d'aluminium et aux sels de fer.
- pour la déchromatation : les procédés par réduction et précipitation et par absorption sur résines échangeurs d'ions.
- pour la déchloration : les procédés au charbon actif et aux résines échangeurs d'ions.

PLAN GENERAL DE L'ETUDE

CHAPITRE I

NATURE ET QUALITES DES EAUX UTILISEES DANS
LES CIRCUITS DE REFRIGERATION

1 - EAUX DOUCES

11 - Généralités

12 - Composition des eaux douces

2 - EAU DE MER

CHAPITRE II

TRAITEMENTS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION

AVANT-PROPOS

1 - TRAITEMENTS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION FERMES SUR REFRIGERANTS ATMOSPHERIQUES

11 - Description des principaux phénomènes se produisant dans ces circuits

111 - Formation des dépôts

112 - Développement des algues et des bactéries

113 - Détérioration des parties en bois des tours de réfrigération

114 - Contamination des eaux des circuits de réfrigération par les gaz éventuellement contenus dans l'atmosphère

115 - Corrosion des métaux constituant les circuits

12 - Traitements à appliquer à ces circuits pour supprimer ces phénomènes

121 - Traitements antidépôts

122 - Traitements antialgues et antibactéries

123 - Traitements de protection des parties en bois des tours de réfrigération

124 - Traitements de protection contre la contamination des eaux par les gaz éventuellement contenus dans l'atmosphère

125 - Traitements anticorrosion

a) Protection de l'acier

b) Protection du cuivre

c) Protection de l'aluminium

2 - TRAITEMENTS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION OUVERTS SANS REFRIGERANTS ATMOSPHERIQUES

21 - Description des principaux phénomènes se produisant dans ces circuits

211 - Formation des dépôts

212 - Développement des algues et des bactéries

213 - Corrosion des métaux constituant les circuits

a) Corrosion de l'acier

.../...

- b) Corrosion du cuivre
- c) Corrosion de l'aluminium

22 - Traitements à appliquer à ces circuits pour supprimer ces phénomènes

221 - Traitements antidépôts

222 - Traitements antialgues et antibactéries

223 - Traitements anticorrosion

CHAPITRE III

REPERCUSSIONS ECOLOGIQUES DES REJETS DES EAUX UTILISEES DANS LES CIRCUITS DE REFRIGERATION

AVANT-PROPOS

1 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES COMPOSES PHOSPHORES

- 11 - Définition et description du phénomène d'eutrophisation
- 12 - Causes du phénomène d'eutrophisation
- 13 - Mode d'action du phosphore
 - 131 - Biochimie du phosphore
 - 132 - Disponibilité des différents composés du phosphore
 - 133 - Rythmes journaliers des conversions du phosphore
 - 134 - Rôle de la concentration sur l'absorption du phosphore
- 14 - Conséquences du phénomène d'eutrophisation
 - 141 - Conséquences sur la flore
 - 142 - Conséquence sur la faune
 - 143 - Détérioration de la qualité de ces eaux en tant que sources d'approvisionnement en eau industrielle et potable

2 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES COMPOSES CHLORES

- 21 - Effets sur les poissons
 - 211 - Toxicité du chlore libre résiduel
 - a) Toxicité du chlore résiduel pour le carrelet
 - b) Toxicité du chlore résiduel pour le menhaden
 - c) Toxicité du chlore résiduel pour le mullet
 - d) Toxicité du chlore résiduel pour le vairon
 - 212 - Toxicité des chloramines
- 22 - Effets sur les invertébrés
- 23 - Effets sur la flore aquatique

.../...

3 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES SELS DE CHROME

31 - Toxicité vis-à-vis des poissons

311 - Effet sur la truite

312 - Effet sur le poisson rouge

313 - Effet sur le poisson lune

314 - Effet sur le saumon

32 - Toxicité vis-à-vis des bactéries

33 - Toxicité vis-à-vis des champignons

34 - Toxicité vis-à-vis des algues

4 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES EAUX DE SALINITE ELEVEE

CHAPITRE IV

TRAITEMENTS DES REJETS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION

AVANT-PROPOS

1 - DEPHOSPHATATION

- 11 - Déphosphatation par traitement à la chaux
 - 111 - Théorie du procédé
 - 112 - Description et schémas du procédé
 - 113 - Données techniques
 - a) Paramètres de fonctionnement
 - b) Caractéristiques de l'équipement
 - c) Performances
 - d) Investissements et frais de fonctionnement
- 12 - Déphosphatation par traitement aux sels d'aluminium
 - 121 - Théorie du procédé
 - a) Traitement par le sulfate d'aluminium
 - b) Traitement par l'aluminate de soude
 - 122 - Description et schéma du procédé
 - 123 - Données techniques
 - a) Paramètres de fonctionnement
 - b) Caractéristiques de l'équipement
 - c) Performances, investissements et frais de fonctionnement
- 13 - Déphosphatation par traitement aux sels de fer
 - 131 - Théorie des procédés
 - a) Traitement par les sels ferriques
 - b) Traitement par les sels ferreux
 - 132 - Description et données techniques du procédé

2 - DECHROMATATION

- 21 - Déchromatation par réduction et précipitation
 - 211 - Théorie du procédé
 - a) Phase de réduction
 - b) Phase de précipitation

LISTE DES SYMBOLES UTILISES DANS LA PRESENTE ETUDE

SYMBOLES	DEFINITIONS	UNITES
PH	Cologarithme de la concentration en ions H^+ . Définit l'acidité, la neutralité ou la basicité d'une solution donnée	Valeurs conventionnelles de 0 à 14 - 0 - 7 = Sol. acide 7 = - neutre 7 - 14 = - basique
TH Total (Titre hydrotimétrique total)	Indication globale de la teneur en sels de calcium et de magnésium	S'exprime en degrés 1° Degré Français correspond à 10 ppm de $CO_3 Ca$ équivalent 1° Français = 0,56° Allemand = 0,7° Angl.
T.A.C. (Titre alcalimétrique complet)	Alcalinité totale mesurée par acidimètre en présence d'hélianthine (carbonates, bicarbonates et/ou hydroxydes)	d°
T. A. C. I. (Titre acidimétrique)	Acidité totale (en SO_4^{2-} , ClH , NO_3H)	S'exprime en degrés : 1° = 1/5 de milli. équivalent Nombre de milli. équivalent = $\frac{\text{Conc. en g/l.}}{\text{Poids atomique en g.}} \times 1000$
SO_4^{2-}	Concentration en ions SO_4^{2-}	d°
Cl^-	d° Cl^-	d°
Na^+	d° Na^+	d°
p.p.m. (parties par million)	Unité de concentration	mg/l

N. B. : Dans la présente étude, toutes les mesures sont exprimées en unités Françaises.

.../...

CHAPITRE I

NATURE ET QUALITES DES EAUX UTILISEES DANS

LES CIRCUITS DE REFRIGERATION

La réfrigération des condenseurs des Centrales de Puissance et des unités de production des Raffineries, se fait soit avec des eaux douces, soit avec de l'eau salée, suivant que ces installations sont situées à l'intérieur des terres ou au bord de la mer.

Les eaux douces utilisées et actuellement disponibles sont principalement les eaux des fleuves, des rivières, des lacs et des nappes souterraines. L'eau salée est évidemment celle des mers ou des océans. Dans le cas d'utilisation de ces dernières eaux, la réfrigération se fait uniquement en circuit ouvert (un seul passage ayant rejet en mer ou en océan).

Le présent chapitre donne le classement de ces différentes eaux suivant leurs compositions physiques et chimiques.

1 - EAUX DOUCES

11 - Généralités

Les eaux les plus pures sont les eaux de pluies formées à haute altitude ; elles ne contiennent en solution que les gaz de l'atmosphère et quelques milligrammes par litre de nitrates, de chlorures, de sels de calcium et de sodium. Celles qui se sont formées autour des agglomérations industrielles sont plus fortement souillées, particulièrement par de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et des produits organiques.

Les eaux de pluie viennent en contact avec le sol et cheminent dans des terrains plus ou moins perméables ; elles se chargent donc en substances minérales et organiques. En principe, elles peuvent renfermer à peu près toutes les substances minérales qui forment la croûte terrestre, mais les plus communes sont celles qui sont moyennement et très solubles (sulfates, chlorures, nitrates, silicates de Ca, Mg, Na, K, Al) ou qui se dissolvent en formant des combinaisons avec le gaz carbonique (bicarbonates).

Les eaux de rivières étant formées par la réunion des eaux de source et de ruissellement ont une composition variable selon les proportions du mélange puisque les premières sont beaucoup plus minéralisées que les secondes. En outre, les rivières reçoivent les eaux usées des villes et les eaux résiduaires industrielles ; elles peuvent donc avoir une composition extrêmement complexe, variable d'un point à un autre et susceptible de se modifier également dans le temps, car elles sont fort heureusement le siège d'une auto-épuration chimicobiologique plus ou moins complète.

Le sol européen comprend deux grandes classes de constituants : les roches acides riches en silice et les roches basiques dont l'élément essentiel est le calcaire. Corrélativement, il existe deux grandes catégories d'eaux : celles qui proviennent des terrains acides et celles issues des terrains basiques.

Les premières sont caractérisées par une minéralisation faible, la dureté totale atteint rarement 10 degrés hydrotimétriques. La silice dont la teneur peut égaler 40 mg/litre constitue une part importante de la salinité ; la teneur en NaCl et sels de magnésium est faible, sauf au voisinage immédiat des côtes.

Les eaux de la seconde catégorie sont plus fortement minéralisées, la dureté totale dont la valeur moyenne est de 25° environ peut atteindre 200°.

La silice peut y varier de 0 à 15 mg/l ; exceptionnellement, ce corps peut exister sous de fortes concentrations : 80 mg/l dans certaines eaux de forage. Le chlorure de sodium et les sels de magnésium peuvent également se rencontrer en quantité importante, soit dans les fleuves près de leur embouchure, soit dans certaines eaux de fond. On rencontre également, mais plus rarement, des teneurs importantes en sulfate, chlorure et bicarbonate de sodium.

En définitive, les eaux douces peuvent être classées en fonction de leur dureté de la façon suivante :

- Eau douce	:	TH < 50
- Modérément douce	:	50 < TH < 100
- Légèrement douce	:	100 < TH < 150
- Modérément dure	:	150 < TH < 250
- Dure	:	250 < TH < 350
- Très dure	:	> 350

Quelle que soit leur origine, elles peuvent contenir :

.../...

- des composés de Ca : bicarbonate, sulfate, chlorure, silicate
- " " " Mg : " " " "
- " " " Fe : " " oxyde
- " " d'Al : oxyde, silicate
- " " de Na : bicarbonate, sulfate, chlorure, nitrite, nitrate
- des composés ammoniacaux
- de la silice
- des gaz CO₂, N₂, O₂
- des produits organiques divers

De plus, les eaux épurées chimiquement peuvent contenir, en outre, des hydroxydes (Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Ca(OH)₂, NaOH), du carbonate de sodium, des phosphates alcalins.

L'analyse chimique ne permet pas de fixer avec précision la nature des constituants, elle donne simplement la nature et la concentration des ions en présence. C'est pour cette raison que les résultats d'analyse des eaux sont présentés sous une forme conventionnelle par la norme AFNOR T. 90.000. Le tableau I ci-après donne un exemple d'un tel type d'analyse d'eau :

Tableau I - Analyse d'une eau			
Cations (mé/litre)		Anions (mé/litre)	
Ca ⁺⁺	4,2	CO ₃ H ⁻	4,1
Mg ⁺⁺	0,28	SO ₄ ⁼	0,34
Na ⁺	0,24	Cl ⁻	0,40
K ⁺	0,12	NO ₃ ⁻	0,00
<u>Total</u>	<u>4,84</u>	<u>Total</u>	<u>4,84</u>

12 - Composition des eaux douces

Les tableaux II et III donnent les compositions des eaux douces européennes des deux origines (terrains acides et terrains basiques) à l'exclusion des contaminants organiques et des constituants minéraux à l'état de traces. Il convient de noter que pour un même lieu de prélèvement, la composition est variable dans le temps, en raison

.../...

des perturbations atmosphériques et des déversements industriels.

Les compositions que nous donnons proviennent, pour la majeure partie, d'analyses effectuées par les laboratoires des 9 Pays de la Communauté.

Malgré la grande diversité des compositions, il est possible de classer les eaux de rivières en quelques catégories. A titre d'exemple, le tableau IV donne un exemple de cette classification. Il a été établi après dépouillement systématique de 150 analyses effectuées par les laboratoires des eaux.

Tableau II - Eaux provenant de régions à roches acides						
Composition						
TH degrés	TAC degrés	TACI degrés	SO ₄ ²⁻ degrés	Cl ⁻ degrés	Na ⁺ degrés	SiO ₂ mg/litre
8 7	7 6	2,2 4	1 1	1,2 3	1,2 3	15 5
4 3,5 10	12,5 3,5 5	24,5 1,5	4 0,5	20,5 1	33 1,5	55 11
1 8,5	5	5,5	3,5	2 2	2 2	5 43
9,5 4 8,8 7 0,8	5,5 2 4 0,4	9 12,3 10 2	4 6,8 3 0,4	5 0,6 5,5 7 1,6	5 0,6 5,5 7 1,6	18 2
8 2,3 3 3 4,5	7,4 3 2 0 3,5	1,0 0,8 2 3	0,6 0,4 1 3 1	0,4 0,4 1 2	0,4 1,5 1 2	14 21 7 4
8	6,5	3,5	1,5	2	2	7

Tableau III - Eaux provenant de régions à roches basiques

TH degrés	TAC degrés	TACI degrés	SO ₄ ²⁻ degrés	Cl ⁻ degrés	Na ⁺ degrés	SiO ₂ mg/litre
38,5	31,5	28	15	13	21	12
37,8	32	18,8	7,8	11	13	
51,2	40	21,2	11,2	10	10	21
33,5	28,5	21	11	10	16	
29,6	27,8	8,7	5,6	3,1	6,9	12
24,2	20,7	6,2	5	1,2	2,7	4,7
28,8	25,7	5	3,1	1,9	1,9	16,5
24	13	14	11	3	3	7
29,5	24,3	10,1	5,2	4,9	4,9	14,5
26,8	23,6	4,8	3,2	1,6	1,6	11,6
37,4	33,6	7,1	3,8	3,3	3,3	14,5
18,5	16,5	3,5	2	1,5	1,5	3,5
39	37	5	2	3	3	26
24,5	21,6	6,5	2,5	4	4	
27,8	25	4,8	2,8	2	2	10
40,3	30,3	12,1	10,0	2,1	2,1	12,8
34	26	10,5	8	2,5	2,5	8,5
23	18,6	9,1	4,4	4,7	4,7	12
27	22,5	8,2	4,5	3,7	3,7	10
20,6	19,5	2,3	1,1	1,2	1,2	4
33	30	6	3	3	3	8
24	21,5	5	2,5	2,5	2,5	8
32	25	9	7	2	2	12
26	18	12	8	4	4	
27,4	23,9	8,3	3,4	4,9	4,9	6
24	20	6	4	2	2	8
198	20	186	178	8	8	19
100	26	83	74	9	9	20
20,9	19,1	3,3	1,8	1,5	1,5	5,2
24	22	2,5	2	0,5	0,5	5,5
22,7	20,2	4,5	2,5	2	2	6,2
84	35	59	51	8	10	10
23	20	3,8	3	0,8	0,8	3
26	23	3,4	3	0,4	0,4	4,6
128	53	93	75	18	18	48
26,2	22,7	6,5	3,5	3	3	5,2
26,5	22,7	6,8	3,8	3	3	7,4
24,4	22,8	6	3	3	3	6,2
36,6	27,6	11,6	10	1,6	1,6	5
27,5	24,6	2,1	0,6	1,5	1,5	
27,4	23,1	5,4	3,6	1,8	1,8	
23,3	21,0	1,7	0,5	1,2	1,2	
24,4	20,6	2,6	1,1	1,5	1,5	
31,5	26,3	3,0	1,1	1,9	1,9	
23,8	20,3	3,5	2	1,5	1,5	
21,9	20,3	4,5	2,5	2	2	
21,5	18,0	5,1	2,5	2,6	2,6	
22,7	20,2	5,3	3,4	1,9	1,9	
29,5	22,3	4,7	3,2	1,5	1,5	
29,6	21,5	8,0	3,5	4,5	4,5	

Tableau III (suite)

26,5	22,5	6,2	4	2,2	2,2	13
21	20,5	3,5	0,5	3	3	14
24	20,8	6,0	3,2	2,8	2,8	12
24	23,5	4,0	0,5	3,5	3,5	12
23	21	4,5	2	2,5	2,5	14
20	18	7	2	5	5	12
160	30	131	130	1	1	11
23	21					
98	11	147	10	137	60	6
223	11	330	13	317	120	1
34,5	8,2	42	5	37	15	6,5
102	18	130	10	120	46	9,6
17,5	14	5,5	3,5	2	2	2,6
28,2	22,9	11,1	5,3	5,8	5,8	5,7
20	10	13	10	3	3	
20	19		1			2
17,4	13,8	6,1	3,6	2,5	2,5	4,3
23,6	17	19,7	1,2	18,5	13	9,5
23,6	15,1	12,9	2,7	10,2	4,4	4,5
33,7	16,0	43	2,6	40,4	25,3	1
18	11		7			11
17,5	14,5	4	3	1	1	2
24	21	4,5	3	1,5	1,5	12
38	22	22	16	6	6	
17	10	10	7	3	3	
35	31	9	4	5	5	19
20	20	2	1	1	2	20
8,5	7	3,5	1,5	2	2	13
15	13	4	2	2	2	
11,3	10,8	2,5	0,5	2	2	8,3
18	10	10	8	2	2	
41	24	32	17	15	15	13
48	62	24	0	24	38	59
40	45	6	0	6	11	52
31	15		16			
38	29					
15	12	3,5	3	0,5	0,5	9
16,6	16	3,2	0,6	2,6	2,6	8
11,5	10,5	2,5	1	1,5	1,5	4
17,5	12					
21	20	2,6	1,6	1	0,6	4
11	10	2	1	1	1	4,3
10	12,5	2,5	0	2,5	2,5	10
31	16	17	15	2	2	
54	28	37	26	11	11	

Tableau IV - Exemple de classification des eaux

Caractère principal	Composition chimique (degrés)					
	TH	TAC	TACI	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺
RAS Salinité moyenne	22,4	20,5	3,9	1,9	2	2
RAS Salinité très faible	3,3	2,3	2	1	1	1
RAS Salinité faible	12,5	11	5	1,5	3,5	3,5
Magnésienne	40	35	7,5	5	2,5	3
Chlorurée	35,2	8,2	42	5	37	15
Sulfatée	74	33	49	41	8	8

2 - EAUX DE MER

La salinité des eaux de mer est le caractère fondamental qui oppose ces eaux à celles des rivières et des lacs non privées d'écoulement vers les Océans.

La salinité moyenne générale de l'Océan Mondial est de 34,72 gr par litre d'eau et les 3/4 du volume total de l'Océan ont une salinité comprise entre 34 et 35 gr. Au contraire, dans les mers bordières et surtout dans les mers continentales qui ne sont reliées aux Océans que par un détroit, la salinité peut aller de plus de 42 gr en certains cas (Nord de la Mer Rouge) à moins de 4 gr en d'autres (Golfs de la Mer Baltique) : ce contraste est même un des faits essentiels par lesquels les mers diffèrent des Océans.

Non compris les gaz dissous, la composition pondérale de l'eau des Océans est la suivante :

.../...

Eléments	mg/Kg	Eléments	mg/Kg
Chlore	18980	Cuivre	0,001 - 0,01
Sodium	10561	Zinc	0,005
Magnésium	1272	Plomb	0,004
Soufre	884	Sélénium	0,004
Calcium	400	Césium	0,002
Potassium	380	Uranium	0,0015
Brome	65	Molybdène	0,0005
Carbone	28	Thorium	< 0,0005
Strontium	13	Cerium	0,0004
Bore	4,6	Argent	0,0003
Silice	0,02 - 4,0	Vanadium	0,0003
Fluor	1,4	Lanthanum	0,0003
Azote	0,01 - 0,7	Yttrium	0,0003
Aluminium	0,5	Nickel	0,0001
Rubidium	0,2	Scandium	0,00004
Lithium	0,1	Mercure	0,00003
Phosphore	0,001 - 0,10	Or	0,000006
Barium	0,05	Radium	0,2-3 x 10 ⁻¹⁰
Iode	0,05	Cadmium	présent
Arsenic	0,01 - 0,02	Chrome	présent
Fer	0,002 - 0,02	Cobalt	présent
Manganèse	0,001 - 0,01	Etain	présent

La salinité est exprimée en ‰. Parfois, au lieu d'exprimer la salinité, on exprime la chlorinité (teneur en chlore, brome et iode) également en ‰. La relation entre salinité et chlorinité est la suivante :

$$\text{Salinité} = 0,03 + 1,805 \times \text{chlorinité}$$

ou plus simplement la chlorinité est approximativement égale à 55 % de la salinité.

Le chlore constitue donc à lui seul environ 55 % du poids total des sels dissous. Le rapport entre la quantité de chlore et celle des 9 éléments cités à sa suite dans la liste ci-dessus est remarquablement constant. Par contre, pour tous les autres qui ne constituent pas 0,02 % du total des sels, ce rapport peut fluctuer sous l'influence des apports par les fleuves ou des réactions biologiques.

Des variations cycliques de l'azote nitrique, nitreux ou ammoniacal, des phosphates et de la silice sous l'influence des populations d'algues et de diatomées ont été constatées partout où elles ont été étudiées.

.../...

D'autre part, les organismes marins sont capables de concentrer dans leurs tissus la plupart des éléments présents dans le milieu à des taux bien plus élevés que ceux de l'eau ambiante. Il en résulte que dans les eaux à forte productivité planctonique, la concentration en cuivre, argent, or, uranium par exemple, est beaucoup plus élevée que dans les eaux à productivité faible.

En plus de substances minérales, l'eau de mer contient toujours une quantité très variable de substances organiques. Il s'agit de déchets métaboliques, de complexes colloïdaux produit par la décomposition des cadavres et de produits de sécrétion (vitamines ou hormones connues sous le nom global de substances ectocrines). Les premières influencent certaines propriétés physiques de l'eau comme, par exemple, la pénétration de la lumière ; les dernières ont une énorme action sur la vie des autres organismes.

Enfin, on trouve dans l'eau de mer : des algues, du phytoplancton, du zooplancton, une microflore, une microfaune et tout le peuplement ichthyologique.

~::~::~::~::~~

CHAPITRE II

TRAITEMENTS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION

AVANT-PROPOS

Il existe dans l'industrie deux types principaux de circuits de réfrigération :

1 - LES CIRCUITS FERMES SUR REFRIGERANTS ATMOSPHERIQUES

Dans ces circuits, les eaux de réfrigération, après un traitement préliminaire adéquat, tournent en circuit fermé entre les installations à réfrigérer et les réfrigérants atmosphériques. Ce type de circuit est utilisé lorsque les ressources en eaux sont trop faibles par rapport aux besoins de réfrigération et lorsque les contraintes de protection des fleuves et des rivières contre les rejets sont impératives.

2 - LES CIRCUITS OUVERTS NON EQUIPES DE REFRIGERANTS ATMOSPHERIQUES

Dans ces circuits, les eaux de réfrigération qui peuvent être préalablement traitées, passent une seule fois dans les installations à réfrigérer. A la sortie de ces installations, ces eaux retournent dans les cours d'eau où elles ont été puisées. Ce type de circuit n'est utilisé que lorsque de grands volumes d'eau sont disponibles à bas prix et à température suffisamment basse.

Sous l'effet des conditions naturelles et artificielles dans lesquelles ces circuits sont placés des phénomènes de dépôts, d'entartrage, de corrosion, de croissance d'algues et de développement bactérien se produisent. Pour lutter contre ces phénomènes néfastes il est nécessaire de traiter les eaux des circuits de réfrigération par des procédés physiques et chimiques appropriés.

Dans ce chapitre, nous exposerons d'abord les problèmes se posant dans les circuits de réfrigération fermés et les traitements qu'on leur applique pour y remédier. Les problèmes se manifestant dans les circuits ouverts étant de même nature mais moins importants, leurs natures et les traitements nécessaires seront exposés ensuite.

.../...

1 - TRATTEMENTS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION FERMEES SUR REFRIGERANTS ATMOSPHERIQUES

11 - Description des principaux phénomènes se produisant dans ces circuits

111 - Formation des dépôts

La nature de ces dépôts est très variable. On distingue principalement :

- les dépôts provenant des solides en suspension,
- les dépôts de tartre : principalement des sels alcalino-terreux sous forme de carbonates, de sulfates, de phosphates et de silicates,
- les dépôts de phosphates,
- les dépôts de sels métalliques,
- les dépôts organiques provoqués par des développements bactériens.

Les dépôts provenant des solides en suspension :

Ces solides sont principalement constitués par des argiles, de la poussière agglomérée, des excréments d'oiseaux. Ils peuvent se trouver dans les eaux des circuits de réfrigération par suite d'un pré-traitement physico-chimique insuffisant : mauvaise coagulation, floculation et/ou mauvaise filtration.

Dans les zones stagnantes des circuits de réfrigération (coudes de tubes, tête de réfrigérant par exemple) ces solides précipitent. Leur accumulation présente aux points de dépôts les inconvénients suivants :

- diminution de la transmission de chaleur,
- constitution de sites excellents pour les développements bactériens,
- initiation de la formation de piles de corrosion locales,
- obstacle à la circulation des eaux de réfrigération, avec augmentation de l'énergie de pompage nécessaire.

Les dépôts de tartres

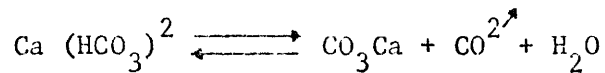
Ils sont essentiellement constitués par :

- du carbonate de calcium CO_3Ca
- du sulfate de calcium SO_4Ca
- des silicates de calcium et de magnésium : SiO_3Ca et SiO_3Mg
- de la silice SiO_2

.../...

Leur formation est due à deux facteurs principaux :

- a) concentration dans les eaux des circuits jusqu'à dépassement de leurs limites de solubilité ;
- b) dans le cas du CO_3Ca , dégagement du CO_2 "équilibrant" par le réchauffement des eaux de réfrigération. Ce CO_2 maintient la dureté temporaire sous forme de bicarbonate. L'équilibre de la réaction réversible :



est rompu par une élévation de température qui diminue la solubilité du CO_2 dissous et CO_3Ca précipite.

Les dépôts formés sont généralement accompagnés de carbonate d'hydroxyde de magnésium et d'oxyde de fer. Ils adhèrent fortement aux parois métalliques, réduisant considérablement les transferts de chaleur dans les échangeurs thermiques.

Comme les dépôts dus aux solides en suspension, ils peuvent entraver et même totalement obstruer les circuits de réfrigération.

Les dépôts de phosphates

Ces dépôts proviennent des polyphosphates utilisés comme détartrants ou inhibiteurs de corrosion. A chaud, ces polyphosphates se transforment progressivement en orthophosphate de calcium insoluble qui précipite. Si les eaux de réfrigération contiennent des sels de fer et d'aluminium, il y a précipitation de PO_4Al et/ou de PO_4Fe insolubles.

Ces dépôts sont collants et ont pour inconvénients principaux de réduire la concentration nécessaire en polyphosphate dans l'eau traitée, de diminuer les transferts de chaleur et d'accélérer le métabolisme bactérien.

Les dépôts de sels métalliques

Ils proviennent, en général, des zones de corrosion existante dans les différentes parties des circuits. Ce sont, principalement, des sels de fer et de cuivre, particulièrement indésirables car, déposés sur les autres métaux des circuits, ils forment des piles de corrosion très actives.

.../...

Les dépôts organiques

Les dépôts de nature biologique sont examinés en détail dans le paragraphe suivant.

Maguire, Betz et Betz (23), Talbot et Williams (24,25) ont publié des études sur les dépôts se formant dans les circuits de réfrigération semi-fermés.

112 - Développement des algues et des bactéries

Ces organismes trouvent des conditions de développement très favorables dans les circuits de réfrigération fermés sur réfrigérants atmosphériques.

Les algues sont particulièrement favorisées par l'exposition au soleil et à l'air des eaux de réfrigération, dans les tours de refroidissement et les bacs d'aspersion. Ces facteurs joints à la salinité des eaux accélèrent leur croissance. Des quantités importantes se forment dans les circuits de réfrigération ce qui entrave la circulation des eaux et le refroidissement proprement dit. En outre, les algues favorisent la corrosion des métaux des circuits. Selon Maguire et Betz le mécanisme corrosif dans le cas des algues vivantes réside dans l'action de dépolarisation des piles de corrosion locales, par l'oxygène libéré par ces algues au cours de la photosynthèse. Les algues mortes quant à elles, se déposent dans les échangeurs de chaleur et ont une action corrosive locale.

Les bactéries se développent d'une façon différente et plus particulièrement sous forme de dépôts organiques ou vase. Cette vase est une masse gélatineuse composée essentiellement des bactéries elles-mêmes, de micro-organismes tels que protozoaires, champignons, saccharomyces, de matières solides organiques et minérales. Elle se forme dans les endroits faiblement éclairés et son développement est favorisé par une augmentation modérée de température et une élévation de la concentration en solides dissous et en suspension. Sa nature gélatineuse lui confère une grande résistance aux agents physico-chimiques. Comme les autres types de dépôts, cette vase fait obstacle au transfert de chaleur et favorise l'apparition de piles de corrosion locales.

Un type de bactérie particulièrement dangereuse pour la corrosion des circuits est celui des bactéries désulfurantes. Quoique de nature anaérobie, il arrive souvent qu'on en trouve dans les circuits de réfrigération semi-fermés où elle se développe sous les dépôts, à l'abri de l'oxygène dissous dans l'eau. Elle transforme alors les sulfates dissous dans l'eau en H_2S qui attaque l'acier des circuits, causant ainsi des corrosions graves.

.../...

Brooke (1) a publié un tableau d'identification des algues, des bactéries et des champignons rencontrés dans les eaux de réfrigération des circuits semi-fermés.

113 - Détérioration des parties en bois des tours de réfrigération

Cette détérioration se produit couramment dans les installations comportant des tours de réfrigération avec système de ruissellement en bois.

Le processus de dégradation est soit chimique, soit micro-biologique.

Dans la dégradation par voie chimique, on distingue les phases suivantes :

- a) lessivage par les eaux des circuits, des composés solubles se trouvant dans le bois et le protégeant naturellement,
- b) attaque des matières organiques du bois par le chlore utilisé en tant que bactéricide et par les autres substances alcalines se trouvant éventuellement dans les eaux des circuits.

Dans l'attaque biologique, plusieurs espèces de champignons agressent les parties en bois.

Il est très vraisemblable que la dégradation chimique se produise la première et rende le bois plus vulnérable à l'attaque biologique.

114 - Contamination des eaux des circuits de réfrigération par les gaz éventuellement contenus dans l'atmosphère

Les eaux de refroidissement des circuits semi-fermés sont en contact permanent avec l'air dans les réfrigérants atmosphériques. Si cet air contient des gaz n'entrant pas dans sa composition normale, ces gaz en se dissolvant dans les eaux de réfrigération vont en modifier les caractéristiques. Cette modification peut présenter les inconvénients suivants :

- gêner le traitement des eaux et même en annihiler l'efficacité ;
- rendre ces eaux acides ou basiques et exiger un traitement différent ;
- changer la nature des dépôts se produisant dans les circuits et les effets de ces dépôts.

Les principaux polluants gazeux atmosphériques que l'on rencontre dans les zones industrielles sont :

- l'hydrogène sulfuré : H_2S
- l'anhydride sulfureux : SO_2
- l'ammoniac : NH_3

L'hydrogène sulfuré réduit les chromates utilisés pour la lutte contre la corrosion et peut, s'il est présent en quantité suffisante, en empêcher l'utilisation. Par suite, l'on est obligé de recourir à d'autres inhibiteurs de corrosion moins efficaces.

Le gaz sulfureux acidifie les eaux et cause de graves corrosions.

L'ammoniac alcalinise les eaux et si les circuits de réfrigération comportent des parties en cuivre ou en laiton "Amirauté" leur attaque est rapide et importante.

La contamination des eaux de réfrigération des circuits semi-fermés par les gaz polluants, éventuellement contenus dans l'atmosphère, est donc un phénomène important en ce qui concerne le traitement des eaux et la tenue de ces circuits.

115 - Corrosion des métaux constituant les circuits

Il existe trois types principaux de corrosion :

- la corrosion chimique,
- la corrosion électro-chimique,
- la corrosion microbiologique.

Dans les circuits de réfrigération semi-fermés, ces corrosions se manifestent essentiellement :

- dans les échangeurs de chaleur,
- dans les conduites de circulation des eaux vers ou à partir de ces échangeurs.

Ce sont les échangeurs de chaleur qui sont le plus affectés par les corrosions. Les points de jonction des tubes et des calandres, les calandres elles-mêmes et tout endroit de ces échangeurs où existent des conditions de stagnation, risquent d'être le siège de corrosions importantes.

Les types de corrosions se manifestant dépendent des conditions régnant dans les circuits et des métaux dont ils sont composés. Dans ce paragraphe, nous exposerons les corrosions se produisant sur les divers métaux constituant le circuit, à savoir principalement : l'acier bas carbone, le cuivre et l'aluminium.

Corrosion de l'acier

Cette corrosion peut se produire selon un ou plusieurs des trois types de corrosion mentionnés ci-dessus et être provoquée par les facteurs suivants :

- composition des eaux,
- présence de gaz dissous,
- formation de dépôts.

Corrosion provoquée par la composition des eaux

Dans les circuits semi-fermés les eaux présentent une concentration élevée en corps dissous. Cette concentration est maintenue à une certaine valeur par purge continue d'une partie des eaux en circulation. Simultanément, une injection continue d'acide sulfurique maintient le pH de ces eaux, qui a tendance à monter, entre 6 et 7,5 en général.

La teneur élevée en corps dissous augmente la conductivité de la solution. Ceci accélère les phénomènes de dépolarisation des piles de corrosion dont les zones cathodiques et anodiques sont très éloignées les unes des autres et d'autant plus distantes que la concentration en sels dissous est plus grande. Il en résulte donc une corrosion plus importante que dans des eaux non concentrées.

La nature des corps dissous joue également un rôle important dans les phénomènes de corrosion. Ainsi, l'anion chlore est l'anion habituellement présent (rôle bactéricide). Il complexe le fer dissous, entrave la formation des films anticorrosifs, pénètre ceux qui sont constitués stimulant ainsi les réactions de corrosion. La concentration maximum admissible en chlore est de 0,4 ppm.

Il est à noter enfin que si le pH des eaux en circulation tombe en-dessous de 6 (par dérèglement de l'injection de SO_4H_2 par exemple) les eaux deviennent trop acides et des corrosions importantes s'ensuivent.

.../...

Corrosion provoquée par les gaz dissous

Les eaux des circuits de réfrigération semi-fermés sont saturées en oxygène. Ce fait est inhérent à ces circuits par suite de leur nature. Cet oxygène dissous peut être la cause de corrosions importantes dans les différentes parties des circuits. Il en est de même pour les autres gaz pouvant être introduits dans les eaux au niveau des tours de réfrigération H_2S , SO_2 , NH_3 principalement et accessoirement au niveau des fuites d'échangeurs.

Corrosion provoquée par la formation des dépôts

Si la vitesse de circulation des eaux dans les circuits est trop faible il se produit des zones de stagnation (coudes des tubes, points de jonction tubes/plaques de fond notamment), dans lesquels des dépôts se forment. Les surfaces couvertes par ces dépôts constituent alors des zones de corrosion électro-chimiques, préférentielles, indépendantes de la nature de ces dépôts. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des développements bactériens générateurs de corrosion microbiologiques. (Voir paragraphe 112 au sujet des bactéries sulfato-réductrices). Il est donc préférable d'avoir une vitesse de circulation des eaux suffisante pour que ces dépôts ne se produisent pas. Cependant il ne faut pas que cette vitesse soit telle qu'elle empêche la formation des films protecteurs sur les surfaces métalliques.

Le problème de la formation des dépôts est donc indissociable de celui de la corrosion.

Corrosion du cuivre

Le cuivre et le laiton "Amirauté" présentant un coefficient de transmission de chaleur supérieur à celui de l'acier doux sont fréquemment utilisés dans les circuits de réfrigération semi-fermés (ceux des Centrales Atomiques notamment). Les facteurs susceptibles de provoquer la corrosion du cuivre et de ses alliages sont les mêmes que ceux pouvant aboutir à celle de l'acier doux.

.../...

Il est à noter que le cuivre et le laiton "Amirauté" d'ordinaire plus résistants à la corrosion que l'acier doux, donnent lieu à des problèmes plus aigus, que ce dernier, dans les deux cas suivants :

- a) lorsque les eaux de réfrigération sont à des pH inférieurs à 5 et supérieur à 9. A pH supérieur à 9 par exemple, par contamination des eaux par NH_3 , le cuivre est rapidement dissous et complexé. A pH inférieur à 5, par exemple par contamination par H_2S , le cuivre est très vite attaqué et transformé en sulfures ;
- b) lorsqu'ils sont largement utilisés dans les circuits de réfrigération. Dans ces cas, des phénomènes de corrosion électrochimiques sont amplifiés, par la nature des métaux en présence (Fe - Cu) et par la fréquence d'existence de ces couples galvaniques.

Corrosion de l'aluminium

Cette corrosion a lieu sous l'influence des mêmes facteurs que pour la corrosion de l'acier doux et du cuivre, sauf en ce qui concerne les gaz dissous.

La corrosion provoquée par la composition des eaux paraît être le facteur dominant dans le cas de l'aluminium. A ce sujet, Haywood et Minford divisent les eaux de réfrigération en quatre groupes :

- a) les eaux contenant des métaux lourds,
- b) les eaux neutres ou quasi-neutres (pH 6 à 8),
- c) les eaux acides (pH 4,5 à 6),
- d) les eaux alcalines (pH 8 à 9).

a) Action des eaux contenant des métaux lourds

Les métaux lourds, gênant dans ce cas, sont le cuivre, le nickel et le plomb. Au contact d'eau ainsi chargée l'aluminium se pique. L'action du cuivre est la mieux connue. Elle diminue à mesure que le pH des eaux augmente et que sa solubilité baisse.

b) Action des eaux neutres ou quasi-neutres

Les eaux n'ont que peu d'effet sur l'aluminium.

.../...

c) Action des eaux acides

L'aluminium résiste bien aux eaux acides. Mais d'autres métaux existant dans le circuit (Fe et Cu par exemple) peuvent être attaqués, passés en solution et être redéposés dans d'autres parties du circuit. Il peut alors se former des piles de corrosion, aboutissant à l'attaque de l'aluminium.

d) Action des eaux alcalines

Ces eaux noircissent les alliages d'aluminium mais ne provoquent pas de pertes de poids substantielles.

En ce qui concerne l'attaque des parties en aluminium des circuits de réfrigération, par les gaz dissous (O₂, CO₂, H₂S), elle n'est pas à craindre.

Les dépôts produisent les mêmes effets que dans le cas du cuivre et de l'acier doux. Il en est de même pour les effets de la vitesse de circulation des eaux.

12 - Traitements à appliquer à ces circuits pour supprimer ces phénomènes121 - Traitements antidépôts. Traitements contre les dépôts provenant des solides en suspension

Les traitements classiques de floculation, coagulation, ne sont appliqués aux eaux d'appoint, utilisées dans les circuits semi-fermés, que si le volume de ces eaux reste dans des valeurs limites compatibles avec la rentabilité d'exploitation des installations. Dans tous les autres cas, les eaux brutes puisées dans les cours d'eaux sont simplement décantées, puis filtrées sur filtre à sable avant d'être pompées dans les circuits. Comme des particules solides peuvent être introduites en permanence dans les eaux au niveau des réfrigérants atmosphériques, une filtration continue de ces eaux en dérivation sur le circuit principal est recommandable.

. Traitements contre les dépôts de tartre

Ces traitements ont pour but principal de limiter la précipitation du CO₃Ca. Comme il est hors de question, pour des raisons de corrosion, d'adoucir, au préalable, les eaux

.../...

d'appoint (soit par la chaux, soit par les résines échangeuses d'ions) les principaux traitements pour empêcher les dépôts de tartre sont :

- la vaccination des eaux,
- le maintien de la concentration en calcium à une valeur convenable par purges contrôlées,
- leur dispersion par le traitement "de seuil" aux polyphosphates,
- l'utilisation de composés séquestrants et d'inhibiteurs de cristallisation.

. La vaccination des eaux

Elle consiste en l'injection continue, dans les eaux des circuits, d'acide sulfurique afin de maintenir leur pH entre 6 et 7,5. Dans cet intervalle, les phénomènes de corrosion et d'entartrage sont généralement réduits au minimum.

. Les purges contrôlées

Dans les circuits semi-fermés, les eaux se concentrent par évaporation. Les concentrations en calcium et en magnésium peuvent alors atteindre des valeurs prohibitives. Les pH de solubilité de certains sels alcalino-terreux se trouvent alors largement dépassés et des précipités importants se produisent. Pour éviter cela et pour des raisons d'efficacité de la réfrigération, les concentrations en sels dissous sont limitées à des valeurs fixées à l'avance par purges continues d'une partie des eaux des circuits. Ces eaux de purges sont remplacées en permanence par des eaux d'appoint filtrées. Ceci afin de maintenir le volume total de ces eaux en circulation, et de régler le taux de concentration.

. Le traitement "de seuil" aux polyphosphates

Ce traitement consiste à ajouter aux eaux des circuits la quantité minimum nécessaire de polyphosphates pour complexer et disperser les dépôts de tartres. Les doses ordinairement employées sont de 2 ppm. Les phosphates actuellement les plus utilisés sont le pyrophosphate et le tripolyphosphate. L'inconvénient majeur du traitement aux polyphosphates est un retour à l'orthophosphate et la formation d'un dépôt de phosphate de calcium.

. L'utilisation des composés séquestrants et d'inhibiteurs de cristallisation

Ces composés empêchent les dépôts de tartres en les dispersant et maintiennent les surfaces métalliques propres. Les principaux composés de ce type utilisés sont :

.../...

les octylamino-alcools, les glyoxalidines substituées, les alkylsulfonates, les alkyl-arylsulfonates, les tannins, la lignine, les sels d'ammonium quaternaire, les polyacrylates.

. Traitement contre les dépôts de phosphates

Ces dépôts, comme on l'a vu plus haut, peuvent provenir de deux sources :

- points chauds dans les circuits et réversion des polyphosphates en orthophosphates qui précipitent sous forme de sel de calcium ;
- réaction avec d'éventuels ions Al^{+++} et précipitation de phosphate d'aluminium insoluble.

Les traitements contre ces dépôts consistent principalement à éviter si possible les points chauds et à éliminer les ions Al^{+++} .

. Traitement contre les dépôts de sels métalliques

Ces dépôts proviennent des corrosions internes des circuits. Le traitement contre la formation de ces dépôts étant un traitement anti-corrosion, sera examiné par la suite.

122 - Traitements antialgues et antibactériens

Les principaux produits utilisés pour détruire ou limiter la croissance des algues et des bactéries sont par ordre d'importance :

- le chlore,
- les chloramines,
- les composés phénolés,
- les sels de cuivre,
- les sels d'ammonium quaternaire,
- le brome.

. Utilisation du chlore

Le chlore est l'agent microbiologique le plus utilisé dans le traitement des eaux des circuits de réfrigération. Il est introduit soit sous forme gazeuse soit sous forme liquide. Son utilisation peut poser des problèmes de maintenance et de sécurité.

En règle générale, de nombreux composés organiques et minéraux dissous ou en suspension dans les eaux peuvent réagir avec le chlore. Il s'ensuit qu'il faut injecter ce dernier en excès suffisant afin de maintenir un taux résiduel de

.../...

0,5 à 1 ppm, destiné à détruire les algues et les bactéries. La détermination de la valeur de cet excès est évidemment à chaque fois un cas d'espèce. Cette valeur est à préciser par des essais de laboratoire.

L'efficacité algicide et bactéricide du chlore est plus grande en milieu acide qu'en milieu basique par suite de réactions du chlore avec les composés alcalins.

L'injection du chlore peut se faire soit en continu soit en discontinu (traitement de choc). Le premier moyen est plus efficace mais le second est plus économique.

Maguire, Betz and Betz (23) ont donné un excellent résumé du traitement par le chlore des circuits de réfrigération semi-fermés.

. Utilisation des chloramines

Ce traitement est une variante du précédent. Les chloramines résultent de l'action du chlore sur l'ammoniac ou sur certains composés ammoniacaux. Ces produits ont été utilisés pour réduire la consommation de chlore, mais leur efficacité et leur vitesse d'action sont bien moindres que celles du chlore seul.

. Utilisation des composés phénolés

Les composés phénolés les plus couramment utilisés sont les mono, tri et pentachlorophénols. Ils forment une catégorie importante d'algicides et de bactéricides et sont efficaces. Leur inconvénient est de poser des problèmes de rejet étant donné leur haute toxicité. Ils sont, en général, utilisés à des doses de 15 à 20 ppm.

Des composés phénolés plus complexes que ceux cités ci-dessus, existent. Ils sont obtenus en introduisant dans les molécules de chlorophénols des groupements butyl, benzyl ou phényl. Le tableau ci-après donne les concentrations (en ppm) de ces produits à utiliser pour inhiber la croissance de deux types de bactéries (Aérobacter aérogènes et Bacillus mycoïde) et de deux types de champignons (Aspergillus niger et Penicillium expansum).

.../...

Type de Produits	Concentration d'inhibition en p.p.m. pour			
	l'Aérobacter aérogènes	le Bacillus mycoïdes	l'Aspergillus niger	le Penicillium expansum
- Chloro-0-phénylphénol	40	25	35	35
- 2 tert-Butyl 4-chloro- 5-méthylphénol	35	6	95	75
- 0-Benzyl-p-chlorophénol	55	5	80	80
- 4-6-Dichlorophénol	30	0,7	2	40
- Sels de sodium de :				
- 0-Phénylphénol	200	200	150	150
- 2-4-5-Trichlorophénol	20	15	15	7
- Chloro 2 phénylphénol	60	30	55	30
- 2 chloro 4 phénylphénol	45	20	65	50
- 2 bromo 4 phénylphénol	60	15	150	80
- 2,3,4,6 tetrachlorophénol	400	7	20	30
- pentachlorophénol	200	4	25	30

Les mélanges de deux ou plusieurs composés phénolés augmentent leur toxicité individuelle par effet de synergie (Maguire, Betz et Betz (23)).

. Utilisation des sels de cuivre

Ces composés sont des algicides très efficaces et agissent à des concentrations très faibles, inférieures à 1 ppm. Le plus utilisé est le sulfate de cuivre. Le pH des eaux traitées doit être maintenu le plus bas possible pour limiter au maximum la précipitation de l'hydroxyde de cuivre.

L'emploi des sels de cuivre est à prohiber dans les cas où les circuits de réfrigération comportent des parties en aluminium. Dans ce cas, en effet, il se produit de fortes corrosions de ce métal, même avec des solutions de sels de cuivre très diluées.

. Utilisation des sels d'ammonium quaternaire

Bien que les propriétés bactéricides de ces composés soient inférieures à celles des autres produits cités ci-avant, ils sont largement utilisés actuellement. Les doses d'emploi sont de l'ordre du ppm, l'utilisation se faisant souvent en formulation. Par exemple, Cross (55) préconise l'emploi d'un mélange de sels d'ammonium quaternaires, d'éthers polyglycoliques et d'amines à chaîne longue.

A noter cependant que dans certaines conditions, les composés quaternaires sont inefficaces. Chambers (56) a montré que si les concentrations en bicarbonates, sulfates et chlorures de calcium sont trop élevées, l'action de ces sels est inhibée.

123 - Traitement de protection des parties en bois des tours de réfrigération

. Protection contre l'attaque chimique

Le chlore utilisé comme bactéricide est le principal responsable de l'attaque chimique du bois et de sa délignification à cause de son grand pouvoir oxydant. Ce pouvoir est annihilé en maintenant sa concentration dans les eaux des circuits en-dessous de 1 ppm. De plus, les dépôts de sels basiques (tels que CO_3Na_2 par exemple) doivent être évités et pour cela, il est essentiel de maintenir le pH des eaux en-dessous de sa valeur critique. Cette valeur varie suivant les auteurs qui la situent à 7, 7,5 ou 8,5.

. Protection contre l'attaque microbiologique

Cette protection consiste principalement à imprégner les bois de protecteurs insolubles dans les eaux de réfrigération. Ces protecteurs agissent soit en créant une surface fongistatique et antibactérienne soit en obstruant les pores du bois empêchant ainsi la pénétration des microorganismes. Les deux actions sont souvent utilisées simultanément. Pour cela, on pulvérise à la surface du bois une solution de sulfate de cuivre et on laisse pénétrer. L'opération est ensuite répétée avec du chromate de soude. Il en résulte un précipité fongistatique et bactéricide de chromate de cuivre à l'intérieur même du bois. L'opération peut être effectuée également avec du pentachlorophénate de soude, de l'acide arsénieux, du sulfate de zinc et des composés xyléniques.

Ce traitement présente l'inconvénient de laisser éventuellement des sels de cuivre et de zinc dans les eaux des circuits. Ces sels peuvent être la cause de dépôts notables et de corrosions importantes. On devra donc, après traitement, purger les eaux des circuits et les rincer abondamment afin d'éliminer ces composés indésirables.

Une série d'articles excellents ont été publiés sur ce sujet par Hurst (57-58), Talbot (24), Maguire (23), Brooke (1) et Cormeaux (59).

.../...

124 - Traitements de protection contre la contamination des eaux par les gaz éventuellement contenus dans l'atmosphère

Cette contamination est un facteur important du fonctionnement des circuits semi-fermés étant donné le grand nombre de gaz indésirables qui peuvent se dissoudre dans les eaux, dans les réfrigérants atmosphériques.

Si les émissions de gaz ne peuvent être supprimées à la source, étant donné que ces gaz réagissent avec les produits de traitements utilisés, il faudra remplacer ces produits par d'autres non susceptibles d'être attaqués. Par exemple, en raffinerie, les traitements aux chromates ne pourront être utilisés si de grosses émissions d'H₂S se produisent. Ceci parce que les chromates seraient réduits par l'H₂S. Il faudra donc trouver d'autres composés n'étant pas sensibles à l'H₂S.

125 - Traitements anti-corrosion

Les principaux traitements anti-corrosion appliqués aux circuits de réfrigération semi-fermés sont les suivants :

- Formation d'un film de CO₃Ca
- Traitement par les chromates
- Traitement par les polyphosphates
- Traitement par le silicate de soude
- Traitement par les inhibiteurs organiques
- Traitement par d'autres composés
- Traitement par des combinaisons d'inhibiteurs
- Prétraitement des surfaces

De très bons travaux au sujet de ces traitements ont été publiés par de nombreux auteurs (Références bibliographiques 60 à 146).

a) Protection de l'acier

- Protection par formation d'un film de CO₃Ca

Déposé sur les parois intérieures des circuits de réfrigération, le carbonate de calcium est un bon agent anti-corrosion. Il n'est pas cher et il suffit que l'épaisseur du film ne soit pas assez importante pour gêner les transferts de chaleur. Il est recommandé, pour l'obtention d'un bon film que les eaux de réfrigération contiennent au moins 50 ppm de Ca⁺⁺ exprimé en CO₃Ca. Ce film minimise les dosages requis pour les autres inhibiteurs.

.../...

Le film de CO_3Ca doit être déposé correctement, car la formation d'un film boueux non adhérent favorise la corrosion. Le film protecteur de CO_3Ca (généralement sous forme de mélange avec Fe_2O_3) ne se forme que si le taux de CO_2 dissous dans l'eau est juste celui nécessaire par la stabilisation de bicarbonate de calcium présent dans cette eau. De toute façon, la plus petite augmentation du pH suffit pour rendre le liquide situé près du métal sursaturé en CO_3Ca . L'indice de LANGELETTIER qui est la différence entre le pH actuel de l'eau et la valeur de pH atteinte quand le bicarbonate de l'eau est en équilibre, indique la possibilité de formation du film protecteur. La première valeur du pH doit être plus élevée que la seconde pour que ceci se produise et une addition de chaux est nécessaire si ce n'est pas le cas.

La présence de Fe_2O_3 est nécessaire pour donner de la solidité au film de CO_3Ca . Suffisamment d'oxygène doit être présent dans l'eau afin qu'un tel film se forme. En effet, en présence d'oxygène $\text{Fe}(\text{OH})_2$ absorbe le CO_2 libre et combiné, conduisant ainsi à la formation d'une solution sursaturée en calcium à la surface de Fe_2O_3 . Fe_2O_3 et CO_3Ca précipitent alors ensemble comme couche protectrice. En l'absence d'oxygène, la couche de Fe_2O_3 formée est pratiquement libre de CO_3Ca et n'est pas protectrice. Ainsi le taux d'oxygène des eaux de réfrigération est un facteur critique pour la protection par le film de CO_3Ca .

Protection par les chromates

Ces produits sont en général utilisés actuellement comme les principaux ingrédients des combinaisons d'inhibiteurs. Cependant, ils sont très efficaces même employés seuls.

Le mécanisme de leur action anti-corrosive est mal connu et deux théories principales s'affrontent à ce sujet :

- . la théorie du film protecteur
- . la théorie de l'adsorption

La théorie du film protecteur dit que la protection se fait par précipitation à la surface du métal d'un mélange d'oxyde ferrique et d'oxyde de chrome. La théorie de l'adsorption dit qu'une couche d'ions chromate est adsorbée à la surface du métal avec les charges positives éloignées du métal.

Pratiquement, l'application des traitements aux chromates peut se faire de deux façons différentes :

.../...

- soit injecter en continu une dose faible de produit ;
- soit injecter une dose massive de produit en début de traitement et revenir à la dose faible ensuite.

La deuxième manière d'opérer établit très rapidement le film protecteur et permet son entretien avec des doses de chromate plus faibles que si l'on n'avait pas procédé à cette opération préliminaire. On obtient ainsi, en général, une protection meilleure et plus économique. Les doses utilisées étaient au début de 500 à 1000 ppm (en $\text{CrO}_4^{=}$) pour le traitement préliminaire et de 100 ppm pour la suite. A mesure que la technique des traitements s'améliorait, les doses utilisées décroissaient. Elles sont tombées à 30 - 40 ppm pour le traitement préliminaire et à 15 - 20 ppm pour la suite.

Quoique d'utilisation très étendue, les chromates présentent un ensemble d'avantages et d'inconvénients qui peuvent parfois faire hésiter à les employer.

Les avantages sont :

- une bonne efficacité,
- un coût relativement bas,
- la possibilité d'application à de nombreux métaux.

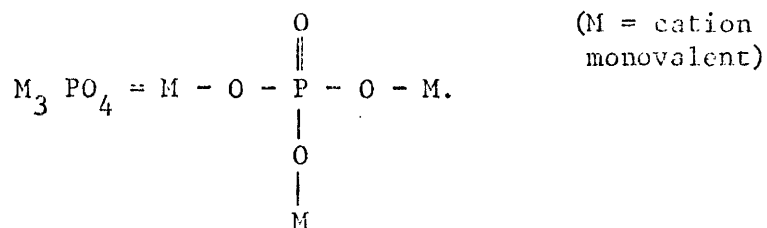
Les inconvénients sont :

- l'action néfaste qu'exercent sur eux les ions Cl^- ce qui conduit à accroître d'une façon importante les quantités nécessaires. La protection par les chromates chute à mesure que la teneur des eaux en ions Cl^- croît. L'ion Cl^- est capable de traverser le film de protection et par suite d'occasionner de la corrosion sous ce film ;
 - la possibilité, sous certaines conditions, de provoquer la corrosion par points quand ils sont utilisés en quantité insuffisante. Il est à présumer que, dans ces cas là, l'attaque est intensifiée aux points faibles ou aux discontinuités des films protecteurs et qu'alors, les perforations se produisent rapidement ;
 - leur toxicité qui pose des problèmes de manipulation et de rejet.
- Protection par les phosphates

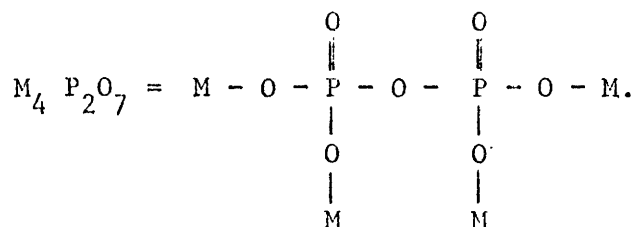
Les phosphates représentent la seconde grande classe des inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits de réfrigération semi-fermés. Comme les chromates, ces produits furent d'abord utilisés seuls, mais on les trouve maintenant associés dans des formulations à d'autres inhibiteurs.

Les principaux phosphates utilisés sont :

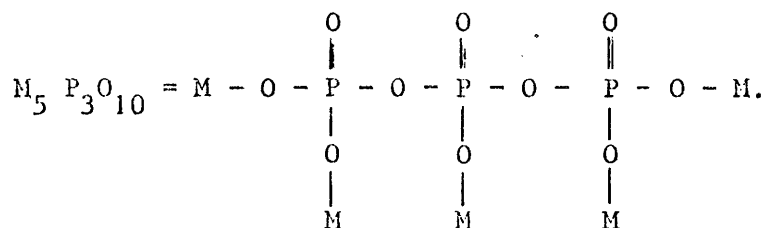
- les orthophosphates :



- les pyrophosphates :



- les tripolyphosphates :



- une grande variété de polyphosphates vitreux et plus particulièrement leurs sels de calcium et de magnésium. Leur structure est difficile à définir. Ce sont, en général, des mélanges de polyphosphates à longueur de chaîne variée. Pour le metaphosphate de soude vitreux $(PO_3Na)_x$ les premiers chercheurs ont attribué la valeur 6 à x et ce composé était encore récemment appelé "hexamétaphosphate". Aujourd'hui ces corps vitreux sont préférentiellement caractérisés par le rapport de Na_2O et P_2O_5 qu'ils contiennent. Le produit commercial "Calgon" qui est probablement le polyphosphate le plus utilisé pour le conditionnement des eaux, présente un rapport Na_2O/P_2O_5 approximativement égal à 1,1.

.../...

Certains polyphosphates vitreux d'un usage commun sont des produits anhydres avec des rapports moléculaires

$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ de $\frac{n+2}{n} = 1,5$ et $1,285$ (où n est la longueur

de la chaîne). Ces produits ont été appelés tétra et heptapolyphosphates respectivement.

Les mécanismes d'inhibition par les ortho et les polyphosphates sont différents l'un de l'autre. Les orthophosphates inhibent la corrosion par un mécanisme anodique tandis que les polyphosphates agissent cathodiquement. De nombreux auteurs ont écrit sur cette question exposant chacun leur théorie. (Cf. Références bibliographiques 76, 86, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99).

Pratiquement, l'action anti-corrosion se fait par la formation d'un film protecteur de polyphosphates. La formation de ce film n'est pas gênée par les variations de température ou de pH. La vitesse de formation est fonction de la vitesse d'apport des polyphosphates à la surface métallique.

Donc, de plus grandes concentrations initiales de phosphates sont favorables, 100 ppm environ pendant deux jours. Pour la suite des traitements, les doses d'entretien pour les circuits semi-fermés vont de 10 à 25 ppm. Le film protecteur tient pendant très longtemps après que le traitement ait été stoppé. Ceci est une raison de plus pour son établissement rapide. Les polyphosphates donnent une bonne protection jusqu'à + 99°C et pour des valeurs de pH supérieures à 5.

Ces produits présentent eux aussi un ensemble d'avantages et d'inconvénients qu'il ne faut pas perdre de vue quand il s'agit de les mettre en oeuvre.

Les avantages sont :

- une bonne efficacité,
- un coût bas,
- aucune toxicité,
- pas de possibilité d'initiation de corrosion par points.

Les inconvénients résident en ce que les polyphosphates sont corrosifs en solutions concentrées.

.../...

- Protection par les silicates de sodium
(Réf. Bibliographiques 66, 100 à 105)

Ces composés existent sous plusieurs formes caractérisés par leur rapport : $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. Parmi tous les types de silicate celui qui présente un rapport :

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ de } 1/3,22$$

est le plus utilisé dans les circuits de réfrigération semi-fermés lorsque les pH d'utilisation sont supérieurs à 6.

Les silicates sont moins utilisés que les autres produits pour la protection contre la corrosion des systèmes de réfrigération semi-fermés. Ils sont moins efficaces que les chromates, mais très utiles dans les cas où ces derniers ne peuvent pas être utilisés. Avec un niveau de traitement de 50 ppm en SiO_2 , les vitesses de corrosion obtenues se situent entre 15 et $75 \cdot 10^{-3}$ mm/an.

Le mécanisme de la protection contre la corrosion par les silicates consiste en la formation d'un film protecteur sur le métal. Ce film se forme initialement très près du point où les silicates sont injectés et s'étend ensuite graduellement. Sa formation est par la suite plus longue que pour les autres inhibiteurs.

Comme pour le film protecteur de CO_3Ca , il sera préférable que de l'oxyde de fer soit présent dans le milieu avant l'injection des silicates car ceux-ci sont absorbés et fixés par Fe_2O_3 déjà présent sur les parois. De plus Fe_2O_3 jouera un rôle de renforcement du film comme pour CO_3Ca . Il résulte de ces faits que les silicates seront de bons inhibiteurs de corrosion dans les systèmes qui sont déjà corrodés.

La présence d'ions calcium Ca^{++} dans les eaux de réfrigération paraît être bénéfique pour l'inhibition aux silicates tandis que les bicarbonates et les chlorures seraient nocifs.

Du point de vue pratique, les doses de silicates à utiliser vont de 25 à 60 ppm. Le pH des eaux devra être compris entre 7,9 et 9,2. Pour ces produits également, un traitement de choc au départ permet une bonne protection à des taux faibles par la suite. Il est indispensable, durant tout le traitement, d'avoir un bon contrôle de la quantité de silicate introduite afin d'éviter de sérieux problèmes d'entartrage si l'on en met trop, et des problèmes de corrosion par points si l'on n'en met pas assez.

.../...

- Protection par les inhibiteurs organiques
(Réf. bibliographiques 106, 107, 108).

Les inhibiteurs de corrosion organiques ne sont pas utilisés à grande échelle dans les circuits de réfrigération semi-fermés. En général, leur coût et leur manque d'efficacité lorsque les concentrations en oxygène sont élevées, en excluent l'emploi. Ces inhibiteurs sont principalement des huiles solubles et émulsifiées, des sulfoglucosates et des chromoglucosates de sodium, des produits glycérolés, des polyamines acylées, des tannins et de l'amidon.

Parmi tous ces produits seuls les chromoglucosates ont quelques utilisations dans des eaux très chaudes (+ 80 à + 95°C). Dans ces eaux, le taux d'oxygène a baissé et les inhibiteurs organiques deviennent efficaces.

Le mécanisme de protection par les chromoglucosates n'est pas bien connu. C'est probablement une combinaison du mécanisme de protection des chromates et de celui des inhibiteurs organiques, aboutissant à la création d'un film protecteur couplé avec de l'oxyde de fer. L'utilisation des chromoglucosates est limitée par les hauts dosages requis, leur possibilité de décomposition et les problèmes des bactéries.

Un inhibiteur similaire aux chromoglucosates a été récemment breveté. Il est obtenu en faisant réagir 2 à 5 parties d'amidon avec une partie de CrO₃. Cet inhibiteur a été efficace à des doses de 3 à 5 ppm.

Les huiles solubles et émulsifiées montrèrent quelques possibilités, mais cela a été limité par les phénomènes de séparation huile-eau, les surchauffes, la protection ponctuelle, la formation de sels de calcium et l'attaque micro-biologique.

- Protection par d'autres composés
(Réf. bibliographiques 76, 112, 113, 116).

D'autres composés que les chromates, phosphates, silicates et chromatoglucosates sont susceptibles d'agir en tant qu'inhibiteur de corrosion. Ce sont les permanganates, molybdates, tungstates, pertechnates et perrhénates.

Les permanganates et les perrhénates qui paraissent être efficaces à cause de leur haut pouvoir oxydant n'ont montré aucune action. Un haut potentiel d'oxydation ne paraît pas être suffisant à lui seul pour inhiber la corrosion.

.../...

Les molybdates et les tungstates paraissent agir comme les chromates à cause de leurs structures similaires. Ce sont de bons inhibiteurs mais pas aussi efficaces que les chromates. Leur action nécessite la présence d'oxygène dissous ce qui n'est pas le cas pour les chromates. Leur coût élevé par rapport à ces derniers empêchent leur application.

Les pertechnates se sont révélés être de très bons inhibiteurs de corrosion à des doses aussi faibles que 5 à 10 ppm. Ils n'ont cependant pas trouvé le développement industriel correspondant.

- Protection par des combinaisons d'inhibiteurs
(Réf. bibliographiques 45, 117, 119, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 133).

Pratiquement toutes les grandes installations de réfrigération en circuits semi-fermés sont actuellement traitées avec des formulations en combinaisons d'inhibiteurs. Un mélange adéquat d'inhibiteurs procure une protection améliorée à un coût plus bas que l'utilisation des mêmes inhibiteurs séparés.

On a vu précédemment que les principaux inhibiteurs utilisés pouvaient être classés de la façon suivante :

- . Inhibiteurs cathodiques : orthophosphates, zinc.
- . Inhibiteurs anodiques : polyphosphates, chromates, ferrocyanures.

Les principales combinaisons de ces inhibiteurs qui sont utilisés dans la protection anti-corrosion des circuits de réfrigération sont :

- . la combinaison polyphosphates-chromates
- . la combinaison polyphosphates-chromates-zinc
- . la combinaison polyphosphates-ferrocyanures
- . la combinaison polyphosphates-dérivés chlorés
- . la combinaison polyphosphates-fluorures
- . Protection par la combinaison polyphosphates-chromates

Cette combinaison est une des plus connues et des plus efficaces. Elle fut développée à l'origine pour stopper la corrosion par points et la tuberculation qui intervient avec les chromates à bas dosages. Tandis que le phosphate seul n'est pas satisfaisant pour lutter contre ces deux phénomènes, sa combinaison avec le chromate est très efficace. Par exemple, un mélange de 40 ppm de polyphosphate et de 20 ppm de chromate donne une diminution radicale

.../...

de la corrosion par points, par rapport aux traitements à 60 ppm avec des chromates et des phosphates seuls, dans une fourchette de pH allant de 5 à 8. De plus, les quelques points de corrosion qui se développent sont peu profonds tandis que ceux produits lors des traitements individuels le sont. Pour les valeurs de traitement ci-dessus, la corrosion avec le polyphosphate seul a été de 5/10^{ème} de mm par an, avec le chromate seul de 1/10^{ème} et avec le traitement combiné de 5/100^{ème}. Kahler (122) affirme que les meilleurs résultats par la combinaison phosphate-chromate sont obtenus avec une concentration totale comprise entre 30 et 50 ppm et un rapport :

$$\frac{\text{PO}_4}{\text{CrO}_4} \text{ de } 2/1$$

Le terme "traitement dianodique" qui est généralement utilisé pour cette combinaison n'est correct que pour la combinaison avec les polyphosphates étant donné que les orthophosphates ne sont pas des inhibiteurs anodiques.

Le pH des eaux traitées par la combinaison polyphosphate-chromate est généralement maintenu entre 6 et 6,5. Cette basse valeur est utilisée afin de minimiser la transformation des polyphosphates en orthophosphates. Un bon contrôle de ce pH est donc indispensable pour éviter soit des dépôts gênants soit de la corrosion et de l'entartrage.

Le mécanisme de l'action anti-corrosive de la combinaison phosphate-chromate n'a jamais été totalement élucidé.

Certains auteurs pensent que les polyphosphates bouchent les trous cathodiques laissés libres par le traitement aux chromates ou bien que ces derniers fournissent une protection anodique supplémentaire que les polyphosphates ne donnent pas.

Protection par la combinaison polyphosphates-chromates-zinc

Le traitement polyphosphates-chromates a été amélioré durant les dernières années par adjonction de zinc. Ce métal est ajouté à l'eau sous forme de sulfate à des doses telles que la concentration en ions Zn⁺⁺ soit de 1 à 2 ppm dans les eaux traitées. La protection paraît être maximum à ce niveau. Au-dessus des problèmes de dépôts apparaissent.

Le mécanisme exact de l'action anti-corrosive du zinc n'est pas exactement connu. On pense que l'ion zinc joue le rôle d'inhibiteur cathodique. De plus, des sels de zinc insolubles se forment, se mélangent avec le film protecteur et le rendent très adhérent.

• Protection par la combinaison polyphosphates-ferrocyanures

Cette combinaison est sur le marché depuis de nombreuses années. Le ferrocyanure qui y est présent en quantités relativement petites a un effet synergique. Aucune explication valable de cet effet n'a encore été donnée, d'autant plus que le ferrocyanure par lui-même n'est pas très efficace.

Ce traitement est utilisé en général à des doses de 15 à 20 ppm en PO_4 et dans un intervalle de pH de 6 à 6,5.

Des études ont été faites pour évaluer l'effet de l'adjonction de cations lourds à la combinaison polyphosphates-ferrocyanures. Les cations améliorant l'effet de la combinaison sont : Co, Ce, Cr, Mn, Cd, Zn et Ni. Ceux gênant cet effet sont : Ur, Tb, Zr, Fe, Cu, Sb, Be et Al.

• Protection par la combinaison polyphosphates-dérivés chlorés

Kahler et Georges (128) ont trouvé que le traitement avec 26 ppm de tripolyphosphate de sodium, 26 ppm de PO_4Na_3 et 2 ppm de Cr Cl3 donne une bonne inhibition. Brooke (132) rapporte qu'un mélange de Cu Cl2 et n'importe lequel des polyphosphates en quantité égale constitue un bon inhibiteur de corrosion. Il cite un exemple dans lequel de l'acier en contact avec de l'eau aérée à pH 6,5 présente une vitesse de corrosion de 4 mm par an. Le traitement par la combinaison polyphosphates-Cu Cl2 réduit cette corrosion à moins de 0,025 mm par an.

• Protection par la combinaison polyphosphates-fluorurés

Les fluorures sont souvent utilisés dans les formulations d'inhibiteurs de corrosion pour les circuits de réfrigération. Ce ne sont pas des inhibiteurs au sens propre du terme.

Leur but est de complexer les cations tels que Al^{+++} et Fe^{+++} qui peuvent être présents dans les eaux et poser des problèmes. L'utilisation de l'ion fluor a amélioré d'une façon considérable l'inhibition de la corrosion par les chromates et les phosphates dans de nombreuses grosses installations. Cette utilisation se fait en général à des doses de 10 à 100 ppm exprimé en NaF.

- Protection par le prétraitement des surfaces
(Réf. bibliographiques 135, 137, 138).

L'inhibition optimum de la corrosion est obtenue en déposant le film protecteur rapidement et de manière qu'il soit bien adhérent. Ce résultat est en grande partie sous la dépendance de l'état de surface du métal que l'on veut traiter.

Par la suite, il est entré dans les moeurs de bien préparer les surfaces devant être protégées et d'appliquer après une grande quantité d'inhibiteurs. Cette préparation consiste, en général, en l'enlèvement des films huileux, de la poussière et de la rouille par des agents solvants et des agents appropriés. Lorsque les parties à protéger sont accessibles, le sablage et le polissage des surfaces peuvent également être exécutés.

L'expérience a prouvé qu'un bon prétraitement donne une inhibition meilleure et plus économique, que lorsque cette inhibition est obtenue par la voie conventionnelle sans prétraitement.

b) Protection du cuivre

(Réf. bibliographiques 32, 91, 140, 141, 142, 143).

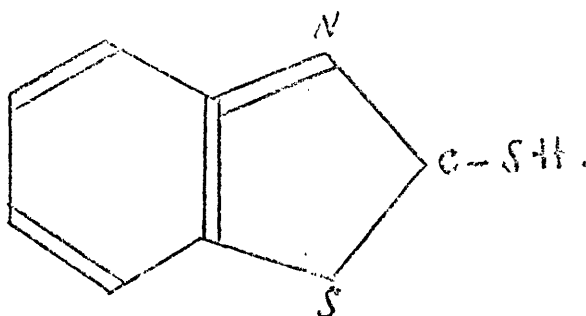
En général, si les systèmes contenant à la fois du fer et un alliage de cuivre, tel que le laiton "Amirauté" par exemple, sont construits correctement (c'est-à-dire sans couples galvaniques et/ou tensions internes) la corrosion de l'alliage de cuivre ne peut être comparée à celle de l'acier doux. Cependant, l'introduction de l'un ou l'autre de ces facteurs peut provoquer une attaque considérable de l'alliage de cuivre.

Tous les traitements appliqués pour la protection de l'acier doux dans les circuits semi-fermés et exposés au paragraphe précédent s'appliquent à la protection du cuivre dans ces mêmes circuits. A une seule exception près (celle du mercaptobenzothiazole) les inhibiteurs de corrosion ne furent pas développés spécifiquement pour le cuivre dans les circuits de réfrigération semi-fermés. Ce sont plutôt les inhibiteurs développés pour l'acier qui le furent simultanément pour le cuivre. Les principales combinaisons pour la protection du cuivre contre la corrosion ont été :

- les polyphosphates seuls,
- les polyphosphates - zinc,
- les polyphosphates - ferrocyanure,
- les polyphosphates - zinc - chromate,
- les polyphosphates - chromate.

De nombreux auteurs ont écrit sur le mode d'action anticorrosif de ces combinaisons pour la protection du cuivre et sur leurs modes d'utilisation. (Cf. références bibliographiques données en tête de chapitre). Il s'avère que le meilleur inhibiteur parmi les composés classiques est le mélange polyphosphate-chromate.

Néanmoins, l'inhibiteur de corrosion de choix pour le cuivre est le mercaptobenzothiazole ou MBT de formule :



Il agit à des doses extrêmement basses et est utilisé en général à raison de 1 à 2 ppm à des pH supérieurs à 6. Il peut être employé avec les chromates ou les polyphosphates ou les deux à la fois. Malgré ces qualités, le M.B.T. présente certains inconvénients : son incompatibilité avec le chlore, sa faible solubilité, son prix élevé (5 Frs le Kg environ).

En ce qui concerne son mode d'action, le M.B.T. est considéré généralement comme ayant une action inhibitrice cathodique. Une liaison forte, extrêmement adhésive se forme entre les ions cuivre et le M.B.T. à la surface du métal et empêche sa pénétration dans la solution.

c) Protection de l'aluminium

(Réf. bibliographiques 39, 45, 114, 146).

Les procédés de traitement contre la corrosion décrits ci-dessus pour l'acier et le cuivre, s'appliquent à l'aluminium. Cependant, les inhibiteurs les plus couramment utilisés se limitent aux chromates, aux polyphosphates et aux silicates de soude.

L'aluminium est naturellement protégé dans les circuits fermés par la couche d'oxyde superficielle qui se forme au contact des eaux de réfrigération saturée en oxygène. Pour que cette couche donne une bonne protection, il faut qu'elle soit continue et suffisamment épaisse.

Lorsque les chromates sont utilisés, ceux-ci étant d'excellents filmogènes, conservent la couche en bon état, lui assurant une épaisseur continue. Les doses d'utilisation vont de 200 à 500 ppm dans des eaux dont le pH est maintenu entre 7 et 8,5. Les corrosions constatées ne dépassent pas 2/1000 de mm par an.

.../...

Avec les polyphosphates, les traitements se font en général à des doses de 10 à 35 ppm pour des eaux dont le pH se situe entre 6 et 7,5.

Les silicates, utilisés dans de bonnes conditions, sont des inhibiteurs de corrosion très efficaces pour l'aluminium. Les pH d'application vont de 8 à 9,5. Cela limite leur utilisation dans les circuits à réfrigérants atmosphériques à cause des risques d'entartrage. Toutefois, ils sont utilisés avec une grande efficacité dans les circuits de réfrigération nécessitant de faibles quantités d'eau d'appoint et dont les eaux n'atteignent pas ainsi le niveau de dureté où il y a risque d'entartrage.

2 - TRAITEMENTS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION OUVERTS SANS REFRIGERANTS ATMOSPHERIQUES

21 - Description des principaux phénomènes se produisant dans ces circuits

211 - Formation des dépôts

Comme pour les circuits fermés, les principaux dépôts pouvant se produire sont :

- les dépôts provenant des solides en suspension,
- les dépôts de tartre,
- les dépôts de boues phosphatées,
- les dépôts de sels métalliques,
- les dépôts organiques provoqués par des développements bactériens.

- Les dépôts provenant des solides en suspension

Ces dépôts ont la même origine que dans les circuits de réfrigération semi-fermés. Les mêmes remarques s'y appliquent.

- Les dépôts de tartre

Ils sont peu importants dans ces circuits, car la température des eaux de réfrigération n'y est jamais très élevée. De plus, aucune concentration ne s'y produit, l'eau n'y recirculant pas par définition.

.../...

- Les dépôts de boues phosphatées

Les circuits ouverts peuvent être traités contre la corrosion et l'entartrage par les polyphosphates. Ces composés se transforment en orthophosphates si le circuit présente des points suffisamment chauds. Ces orthophosphates réagissent avec les parties en acier doux ou en aluminium des circuits de réfrigération et donnant des phosphates de fer et d'aluminium insolubles qui précipitent.

- Les dépôts de sels métalliques

Comme pour les circuits fermés, si les circuits ouverts sont le siège de corrosions importantes, des sels de fer et de cuivre peuvent précipiter.

- Les dépôts organiques

Ces dépôts sont des accumulations de micro-organismes et débris organiques se produisant de la même façon que dans les circuits fermés, mais en quantité moindre.

Les inconvénients de ces dépôts sont, comme pour les circuits fermés, les suivants :

- Inconvénients des dépôts provenant des solides en suspension

Même inconvénients que dans les circuits semi-fermés.

- Inconvénients des dépôts de tartre

Ces dépôts diminuent les coefficients de transfert de chaleur des parois métalliques, causant ainsi une moins bonne réfrigération des installations.

- Inconvénients des dépôts organiques et de boues phosphatées

Ces dépôts s'opposent, comme les dépôts de tartre, au transfert de chaleur dans les échangeurs et créent de plus des pertes de charge importantes dans les circuits par obstruction plus ou moins prononcée. Ils causent ainsi un gros accroissement de l'énergie de pompage nécessaire et par suite une augmentation du coût général des opérations de réfrigération. Les obstructions partielles peuvent évidemment devenir totales si les circuits ne sont pas convenablement traités contre les algues et les bactéries. De plus, ces dépôts initient des zones de corrosions préférentielles.

.../...

- Inconvénients des dépôts de sels métalliques

Comme pour les circuits fermés, les dépôts de ces sels dans les circuits ouverts occasionnent des corrosions électro-chimiques par création de piles entre ces sels et les métaux des circuits.

212 - Développement des algues et des bactéries

Ce phénomène se produit comme dans les circuits fermés. Cependant, il est moins intense pour les algues qui n'ont pas la lumière nécessaire. Par contre, son intensité est la même pour le développement des bactéries. Ces dernières donnent lieu à la même formation de vase dont la composition a été donnée au paragraphe précédent et les inconvénients en sont identiques.

A la différence des eaux de réfrigération des circuits fermés sur réfrigérants atmosphériques, les eaux des circuits ouverts n'ayant pas de tels réfrigérants peuvent devenir rapidement anaérobie. Dans ces conditions, les bactéries sulfato-réductrices trouvent un champ de prolifération particulièrement favorable. Ces bactéries réduisent les sulfates des eaux jusqu'au stade H₂S, lequel donne lieu à de sévères corrosions par point.

213 - Corrosion des métaux constituant les circuits

Les métaux constituant les circuits ouverts sont les mêmes que ceux constituant les circuits fermés : acier doux et cuivre principalement et aluminium accessoirement. Ils sont le siège des mêmes phénomènes de corrosion que dans les circuits fermés -corrosion chimique, électro-chimique et microbactérienne-

a) Corrosion de l'acier

Comme dans les circuits fermés, les principaux facteurs influençant cette corrosion sont :

- la composition des eaux de réfrigération,
- la présence de gaz dissous,
- la formation de dépôts.

.../...

Les facteurs de composition des eaux de réfrigération, la présence de gaz dissous sont moins importants que pour les circuits fermés car la concentration des eaux en sels et gaz dissous sont plus faibles. Par contre, les facteurs de vitesse de circulation des eaux et formation de dépôts ont la même intensité et par suite les mêmes effets.

b) Corrosion du cuivre

Les parties en cuivre des circuits de réfrigération ouverts subissent les mêmes effets de corrosion galvanique que celles des circuits fermés sur réfrigérants atmosphériques. Seule la contamination des eaux de réfrigération par l'H₂S ou par l'ammoniaque n'est pas à craindre puisqu'il n'y a la possibilité d'introduction de ces produits par les réfrigérants atmosphériques comme cela est le cas pour les circuits fermés. La corrosion globale subie par ce métal dans les circuits ouverts est donc en principe moindre que dans le cas des circuits fermés.

c) Corrosion de l'aluminium

Les parties en aluminium des circuits de réfrigération ouverts subissent les mêmes effets de corrosion que ceux exposés au Chapitre II.1 pour les circuits fermés. Ces effets sont moins importants par suite de la possibilité plus réduite de contamination des eaux des circuits par des composés acides ou alcalins.

22 - Traitements à appliquer à ces circuits pour supprimer ces phénomènes

221 - Traitements anti-dépôts

La lutte contre les dépôts en circuits ouverts se résume pratiquement au traitement "de seuil" aux polyphosphates ou à l'utilisation de dispersants tels que les tannins, la lignine, les polyacrylates. Les autres traitements, l'adoucissement préalable des eaux, la vaccination, sont économiquement impraticables vu les volumes d'eaux de réfrigération à traiter.

222 - Traitements anti-algues et anti-bactéries

Mêmes traitements que pour les circuits fermés en utilisant le chlore, le brome, les chlorophénols, les sels de cuivre et les sels d'ammonium quaternaires principalement, mais à des doses beaucoup plus faibles (0,1 à 0,5 ppm).

223 - Traitements anti-corrosion

En circuit ouvert, ces traitements se limitent dans la majorité des cas, à l'application aux eaux à traiter du traitement limité aux polyphosphates. Les autres procédés de traitement (chromate, sels de zinc, silicates) sont prohibitifs sur le plan économique.

Les polyphosphates sont utilisés à la dose de 2 ppm. Ils donnent aussi des résultats remarquables, jusqu'à 20 % de corrosion en moins par rapport à un circuit non traité.

A noter qu'il est fait usage parfois de la protection cathodique, pour éviter la corrosion galvanique due à la présence de plusieurs métaux au contact du même électrolyte.

Cette protection consiste à rompre les circuits électriques en séparant les métaux par des joints isolants ou à protéger cathodiquement le métal le plus corrodable (et les autres à fortiori) en reliant l'ensemble métallique au pôle négatif d'une source de courant continu de façon à en faire une cathode. On peut également connecter cet ensemble à une anode réactive de zinc ou de magnésium afin d'abaisser le potentiel du métal le plus corrodable en-dessous du potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte.

Cette technique bien connue tombe en défaut lorsque des matières en suspension viennent se déposer sur les anodes et en modifier le fonctionnement.

~::~::~::~::~-

CHAPITRE III

REPERCUSSIONS ECOLOGIQUES DES REJETS DES EAUX UTILISEES

DANS LES CIRCUITS DE REFRIGERATION

AVANT-PROPOS

Les eaux de purges des circuits de réfrigération contiennent principalement un ou plusieurs des composés suivants :

- des phosphates et des polyphosphates,
- des composés chlorés et du chlore libre,
- des sels de chrome hexavalent,
- des sels sodiques d'acides dissous, divers,
- et éventuellement, des composés phénolés dans le cas des raffineries.

Le rejet de ces purges dans les eaux de surface a un impact important sur les trois niveaux trophiques principaux :

- les poissons,
- les invertébrés,
- les algues.

Cet impact varie peu avec les caractéristiques physico-chimiques du milieu dans lequel se fait le rejet. Les paragraphes suivants exposent les répercussions écologiques de chacune des catégories de produits énumérés ci-dessus.

1 - REPERCUSSION DES REJETS DES COMPOSES PHOSPHORES

La répercussion principale des rejets de ces composés est le phénomène d'eutrophisation des milieux aquatiques récepteurs : fleuves, rivières ou lacs.

.../...

11 - Définition et description du phénomène d'eutrophisation

L'eutrophisation est un enrichissement des eaux en substances nutritives qui aboutit généralement à des modifications symptomatiques telles que production accrue d'algues et autres plantes aquatiques, dégradation de la pêche, détérioration de la qualité des eaux ainsi que tous les usages qui en sont fait, en général.

Ce phénomène est d'autant plus accusé que la vitesse d'écoulement des eaux est plus faible. Par suite ce sont surtout les lacs qui en sont le siège. Viennent après les fleuves et les rivières à écoulement lent ou coupés de barrages et de retenues.

Il est difficile de donner une définition brève de l'eutrophisation car le phénomène est complexe et suivi d'une série de conséquences et d'effets qui ne sont pas encore suffisamment connus. On peut, cependant, le schématiser d'une façon générale comme suit en distinguant trois phases principales :

1ère phase

Enrichissement en substances nutritives et développement subséquent des algues et des plantes aquatiques. Cette phase est la plus visible car elle recouvre les eaux de surface d'inflorescences d'algues.

2ème phase

Décomposition de la flore produite dans la 1ère phase, cette flore ayant une durée de vie très courte.

3ème phase

Epuisement de l'oxygène dissous disponible par suite de la décomposition se produisant dans la 2ème phase.

La demande en oxygène de la 2ème phase se situe surtout en profondeur en raison de la sédimentation de la flore morte. Cette demande arrive à épuiser rapidement tout l'oxygène des eaux et crée ainsi des conditions anaérobies. Ces conditions permettent la formation de gaz tels que H₂S, NH₃ et CH₄ notamment, se dégageant des sédiments en putréfaction. Ces gaz empêchent alors la fixation normale dans les sédiments des substances nutritives contenues dans les eaux, favorisant ainsi leur recyclage, ce qui relance l'ensemble du phénomène.

Le processus que l'on désigne aujourd'hui sous le nom d'eutrophisation se traduit donc par une dystrophie, c'est-à-dire par un recyclage incomplet des éléments dans le cycle biologique, ou par l'apparition de discontinuités et de blocages dans la succession normale des différentes étapes de ce cycle.

Cette représentation schématique donne cependant lieu à de larges variations selon les différentes conditions naturelles (limnologiques, écologiques, climatologiques... etc). Ainsi, par exemple, dans le Lough Neagh (Irlande du Nord) on a seulement les deux premières phases et pas la troisième (il reste encore 90 % d'oxygénation) alors que dans les lacs Finlandais on trouve un type spécial d'eutrophisation principalement représenté par la troisième phase (absence d'oxygène et conditions anaérobies). Ce dernier type d'eutrophisation est dû principalement à une forte charge en substances humiques.

12 - Causes du phénomène d'eutrophisation

Les causes réelles du phénomène d'eutrophisation n'ont pas encore pu être entièrement élucidées à ce jour. Les principales substances nutritives provoquant l'eutrophisation sont les composés phosphorés et azotés.

Le taux de phosphore des eaux et son rapport au taux d'azote apparaissent comme les causes majeures du phénomène.

On admet, en général, qu'une eau est en danger d'eutrophisation quand sa concentration en phosphore dépasse 10 mg par m³, ou bien si les apports sous forme de combinaisons s'élèvent à 0,2 - 0,5 g de phosphore par m² de plan d'eau et par an.

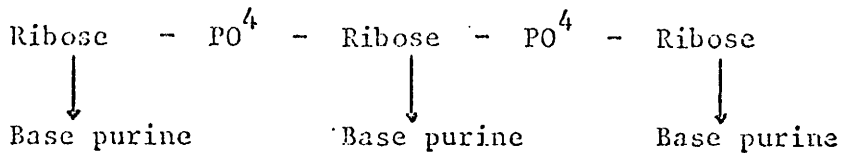
Phosphore et azote sont des facteurs limitants essentiels, en ce sens que leurs concentrations toujours assez faibles dans les eaux limitent la prolifération des végétaux aquatiques. Le phosphore intervient sous forme "mobile" dans le métabolisme des cellules et en est un composant important. Dans les eaux, il revêt des formes très diverses (organique particulaire, organique et inorganique dissoutes... etc). La forme la plus directement assimilable par les végétaux est la forme phosphates dissous. Des observations in-situ ont montré que son absorption par les végétaux est proportionnelle à sa concentration dans les eaux et à son rapport avec les composés azotés. Des concentrations élevées de ces derniers composés se traduisent par une forte augmentation de la teneur en phosphore dans les végétaux notée dans la littérature comme une "consommation de luxe" (luxury uptake).

Ces quelques idées sur le rôle du phosphore et de l'azote dans l'eutrophisation ne constituent cependant pas l'explication de l'ensemble du phénomène car dans chaque cas interviennent également des éléments d'ordre morphométriques, hydrologiques, optiques et climatiques, ainsi que des facteurs nutritifs autres que le phosphore et l'azote et de nature complexe.

13 - Mode d'action du phosphore131 - Biochimie du phosphore

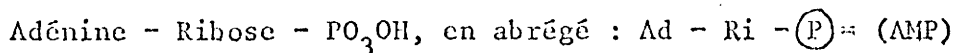
Dans les combinaisons cellulaires organiques, le phosphore est présent dans de multiples composés, soit en tant qu'élément de base de substances bien déterminées, soit en tant qu'élément "mobile" du métabolisme cellulaire.

Le groupe $PO_4^{=}$ s'insère, dans une séquence régulière, comme élément structural dans les nucléinates, et ce dans la forme :



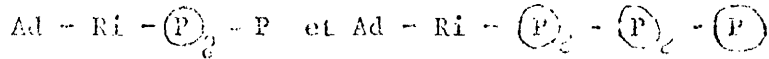
où il faut faire la distinction entre nucléinate de ribose (RNA) et désoxy nucléate de ribose (DNA) suivant que le ribose est un β -O Ribose ou un β -P Désoxyribose. Les premiers se trouvent "dissous" en tant que "molécules faibles" (jusqu'à des poids moléculaires de 20.000 à 30.000) dans le protoplasme et en tant que "molécules fortes" (poids moléculaires supérieurs à 1 million) dans des structures submicroscopiques, appelées ribosomes qui prennent une part essentielle dans la synthèse des protéines. Le DNA est le matériel génétique du noyau cellulaire. Les deux structures en chaîne, aussi bien le RNA que le DNA, ne participent guère au recyclage rapide épiliminique.

Le groupe $PO_4^{=}$ comme on le sait déjà depuis longtemps pour certaines substances, est incorporé également dans des composés moléculaires faibles et généralement en tant qu'élément de liaison dans une combinaison d'ester. On peut citer en exemple la lécithine (ester phosphorique de choline et de glycérine), les enzymes carboxylases (ester phosphorique d'aneurine), la coenzyme A (ester phosphorique d'adénosine), la vitamine B12, la phytine...etc. Parmi les combinaisons moléculaires faibles, il faut citer les nucléotides (nucléosides), car leur importance dans le métabolisme énergétique et constitutif des cellules est extrêmement grande. Ces nucléotides existent en tant que mono, di et tri-phosphates. Leur abréviation est par conséquent N-MP, N-DP, et N-TP (N étant le nucléoside correspondant). Le plus connu et le plus important d'entre eux est l'adénosine qui est constitué d'adénine et de ribose. Estérifié avec de l'acide phosphorique, il se forme de l'adénosine monophosphate selon la formule :



.../...

Par condensation avec un autre groupe de phosphate selon la formule ci-dessus, il se forme de l'adénosine-diphosphate (ADP) et de l'adénosine-triphosphate (ATP), qui peuvent s'abréger comme suit :



Le signe δ représente ce qu'on appelle un "high energy bond" dont l'énergie libre standard (potentiel de Gibb) d'hydrolyse s'élève pour :

(ATP \longrightarrow ADP + Orthophosphate) à - 7 kcal/Mol et pour

(ADP \longrightarrow AMP + " ") à - 8 " "

Le système ADP + P $\xrightleftharpoons{\quad}$ ATP est, avec le NADP-NADPA2 (nicotinaride adénide dinucléotide phosphate), le système communiquant l'énergie dans le métabolisme cellulaire, qui est "chargé" par exemple dans la photosynthèse ,



Le ATP en se changeant en ADP transmet son énergie aux mécanismes impliqués dans l'assimilation du CO₂.

Au point de vue des méthodes d'études, les composants phosphorés de la cellule peuvent être classés en quatre groupes principaux:

1er groupe

Phosphates solubles dans l'acide trichloracétique.

2ème groupe

Phosphates provenant des lipides (extraction à froid et à chaud du résidu par l'éthanol).

3ème groupe

Phosphates provenant de nucléinate (extraction à chaud du résidu par l'acide trichloracétique).

4ème groupe

Phosphates provenant des phosphoprotéines (extrait alcalin du résidu).

.../...

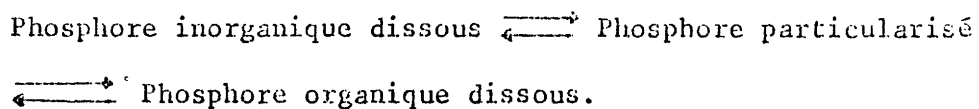
Overbeck (1962) a découvert en outre que dans le métabolisme du phytoplancton une fraction, appelée "phosphate de 7 minutes" (extraction à chaud par HCl du résidu insoluble par le TCA) est tout particulièrement significative pour le bilan du phosphore.

L'étude du comportement des différents groupes de phosphates s'est révélée particulièrement fructueuse pour les examens portant sur la reminéralisation.

132 - Disponibilité des différents composés du phosphore pour la croissance des plantes aquatiques

La forme de phosphore la plus importante pour l'alimentation des plantes est le groupe PO_4 ionisé. Mais dans la décomposition post-mortem, une fraction seulement du phosphore global transmis des cellules à l'eau est cédée sous cette forme alors que le reste est présent sous forme organique soit en combinaison organiquement dissoute, soit plus probablement sous forme de bactéries (Krause 1964). Au rang des composants spécifiques dissous dans l'eau, on a pu identifier d'une manière certaine l'ATP. (Holin-Hansen et Booth 1966).

Watt et Hayes (1963) ont étudié les relations et les équilibres des principales fractions globales du phosphore dans l'eau (les "compartiments du phosphore" dans la terminologie de Riegler (1964) c'est-à-dire "phosphore particularisé", "phosphore organique dissous", "phosphore inorganique dissous"). Selon leurs résultats, ces fractions ne sont pas liées, entre elles, par un équilibre cyclique, mais plutôt de la manière suivante :



Dans cet équilibre, le phosphore particularisé qui est principalement celui des bactéries, a donc un rôle d'intermédiaire.

Ce schéma n'est cependant pas entièrement satisfaisant puisqu'une formation d'ions PO_4 catalysé par un enzyme chloré dans l'eau n'est pas pensable. Mais Overbeck et Babenzien (1964) Stuckland et Solorzano (1966) ont découvert des phosphates libres dans l'eau, et d'après eux l'existence d'estérase peut expliquer l'absence presque totale de combinaison de phosphore esterase hydrolysable dans l'eau de mer alors qu'elles ont été détectées dans le filtrat de diverses cultures planctoniques.

La majorité de ce qu'il est convenu d'appeler les phosphates organiques dissous dans l'eau serait donc constitué par des nucléinates et des phosphates de protéine. Le schéma de Watt et Hayes ne semble par conséquent pas pouvoir prétendre à avoir une valeur générale.

Selon Hooper et Heliot (1953) les ciliates benthiques peuvent également séparer le phosphore inorganique du phosphore organique.

Plusieurs auteurs (Chu 1946, Abott 1957, Provasoli 1958) ont découvert que le phytoplancton peut également utiliser comme source de phosphore des esters phosphoreux (p. ex. le glycérophosphate). Cette capacité, comme celle d'utiliser d'autres combinaisons du phosphore, semble cependant dépendre des ectoenzymes correspondants. Selon Overbeck (1962) le Scenedesmus quadricauda par exemple ne peut absorber spontanément ni le pyrophosphate ni les phosphates organiques, mais uniquement des phosphates inorganiques, alors que la Chlorella pyrenoidosa pour sa part est capable de dissocier les pyrophosphates et les glycérophosphates.

La question de savoir si les combinaisons organiques du phosphore peuvent être assimilées directement par la membrane de la cellule, est d'importance secondaire du point de vue écologique car il est probable que, dans le milieu naturel des groupes d'organismes sont toujours présents qui peuvent soit dissocier enzymatiquement les groupes PO_4 des composés organiques, soit céder les ectoenzymes directement dans l'eau, ce qui catalyse la dissociation. En fait, il est plus important de savoir :

- quelle est la fraction de phosphore, définie comme "phosphore organique" qui est accessible à l'attaque enzymatique et qui est ainsi disponible pour l'utilisation biologique par les plantes ;
- et à quelle vitesse les compartiments relatifs sont remplis à partir du réservoir de phosphore particularisé.

133 - Rythmes journaliers des conversions du phosphore

Un autre aspect du problème a été discuté par Overbeck (1961) qui a fourni une contribution intéressante sur la question des fluctuations rythmiques de la teneur de l'eau en phosphates inorganiques dissous. Selon ses observations entreprises dans un étang, les teneurs varient considérablement entre le jour et la nuit. Ce phénomène a été attribué au rythme de reproduction de la Scenedesmus quadricauda, qui constituait la masse principale du phytoplancton de cet étang.

.../...

Il a été constaté que les phosphates libres atteignent leur minimum pendant la nuit avant et pendant la phase nocturne de sporulation et de partage cellulaire, de toute évidence par suite de l'augmentation des besoins en phosphates des cellules en rapport avec les conversions d'énergie. Inversement, les cellules en croissance recèdent dans le courant de la journée une partie des phosphates dans l'eau.

Cette observation a pu être faite grâce à une assez grande synchronisation de la population des Scenedesmus. On ne sait encore dans quelles mesures ces constatations peuvent être généralisées ; mais tout porte à croire cependant que des populations naturelles de plancton, sont, au moins temporairement, plus ou moins synchronisées (Soeder 1965) et il est possible qu'il y ait là aussi un rapport avec les rythmes journaliers de la photosynthèse, observés à plusieurs reprises (Doty et Oguri, 1957, Obie 1958, Vollenweider et Hanwerck, 1961, Beyers 1965). Si ces variations de la teneur en phosphate étaient confirmées par ailleurs, il s'imposerait d'être encore plus prudent quant à l'appréciation des chiffres d'analyses relatifs aux phosphates dans l'eau, ce qui d'ailleurs est déjà très problématique en soi, car il faudrait tenir compte des heures de la journée auxquelles se réfèrent les données.

134 - Rôle de la concentration sur l'absorption du phosphore, les taux de croissance et de rendement et le besoin minimum par volume cellulaire

Le rôle de la concentration sur l'absorption des phosphates a été étudié en 1939 par Ketchum, parallèlement à d'autres problèmes, sur l'espèce marine de diatomées, la Nitzschia closterium. Selon ses constatations, les taux d'absorption (en 10^{-8} mg/heure/cellule) jusqu'à des concentrations de 50 mg/l en PO_4 (environ 17 mg P par litre) sont proportionnelles à ces dernières et atteignent un plateau de saturation à environ 150 mg de PO_4 /litre (environ 50 mg P par litre). De plus, les valeurs absolues de ces taux sont fonction des teneurs en nitrates des eaux.

Des études approfondies sur les taux de croissance et les rendements en fonction des concentrations initiales dans des solutions de culture ont été effectuées par Chu (1942) sur plusieurs algues planctoniques d'eau douce. Dans toutes les espèces étudiées, les limites supérieures de tolérance pour le phosphore étaient, au-dessus des concentrations normalement rencontrées dans les conditions naturelles soit au-dessus de 9 à 18 mg de P par litre alors qu'une croissance suboptimale a été observée selon les espèces en-dessous de 18 à 90 mg P/litre. Cette question a été étudiée par la suite par Rodhe (1948), Mackareth (1953), Saraceni (1966).

Rodhe a suggéré la classification ci-après de la dépendance des algues planctoniques en fonction des concentrations de phosphate :

1. Espèces dont la croissance optimum et la limite supérieure de tolérance est au-dessus de 20 mg de P par litre (p. ex. des chlorophylées, telles que Scenedesmus, Ankistrodesmus).
2. Espèces dont la croissance optimum et la limite supérieure de tolérance est en-dessous de 20 mg de P par litre (p. ex. Dionbryon, Uroglena).
3. Espèces dont la croissance optimum est en-dessous de 20 mg mais dont la limite de tolérance est au-dessus de 20 mg de P par litre (p. ex. Astérionella formosa et autres diatomées).

Rodhe a constaté en outre pour l'Astérionella la capacité d'utiliser dans l'eau naturelle (eaux d'Erken) des quantités de PO_4 inférieures à celles des cultures, ce qu'il explique par la présence de facteurs organiques de croissance dans l'eau naturelle. En effet, il a été prouvé depuis longtemps pour beaucoup d'algues, qu'elles ont besoin de vitamines (Provasoli 1958) ce qui est notamment le cas pour l'algue Fragilaria crotenensis indicatrice d'un début d'eutrophisation (Vollen-Weider et Saraceni 1964). Selon les résultats obtenus par Saraceni (1966) la fragilaria crotenensis et la Tabellaria fenestrata appartiennent au premier des trois groupes cités plus haut, alors que les résultats obtenus par Rodhe concernant le Dinobryon et l'Uroglena n'ont pu être confirmés.

Par rapport à leur besoin en P pour leur croissance, les différentes algues étudiées jusqu'ici, peuvent être classées de la façon suivante :

- l'Astérionella formosa bien connue dans les eaux oligotrophes qui a le besoin le moins important, c'est-à-dire qu'elle est en mesure d'atteindre avec des concentrations très basses des densités maximum.
- la Tabellaria et la Fragilaria qui atteignent leurs densités maximum à des concentrations d'environ 45 mg de P par litre.
- la Scenedesmus ayant besoin de concentrations élevées (environ 500 mg/l).
- l'Oscillatoria rubescens qui atteint son développement maximum à une concentration de 3 mg/l en P.

Sur la base des données précédentes, des volumes cellulaires et des densités maximum de cellules obtenues à la fin de la culture on peut évaluer la quantité minimum de phosphore que nécessite un volume unitaire de cellule algale. On a, pour les différentes algues citées ci-dessus, les valeurs ci-après :

.../...

Espèces	Besoin minimum en P (en mg/mm ³ de volume de cellule)	Calculé par
Astérionella	< 0,2	Mackareth et Saraceni
Fragilaria	0,2 à 0,35	Saraceni
Tabellaria	0,45 à 0,60	Saraceni
Scenedesmus	> 0,5	Rodhe et Overbeck
Oscillatoria	> 0,5	Staub
Microcystis	> 0,5	Gerloff

Bien que ces chiffres représentent des ordres de grandeur et que la progression de l'Asterionella aux Cyanophycées ne soit que partiellement représentative, on obtient une indication importante à l'égard de la production primaire : la quantité de phytoplancton (exprimée en volume cellulaire) qui peut être produite avec 1 mg de P par litre, s'évalue de 2 à 5 mm³/litre.

Ce sont des densités de plancton que l'on trouve dans les lacs oligotrophes et mésotrophes. (Ruttner 1959, Pavoni 1963).

Des analyses sur le plancton naturel donneraient en général des valeurs légèrement inférieures. Grim (1952) a déterminé la teneur moyenne en P du phytoplancton du Lac de Constance à 0,19 % du poids sec, ce qui correspond (pour des poids secs de 25 à 50 % du poids frais) à des teneurs en phosphore de 0,5 à 1 mg de P/mm³ de phytoplancton frais.

Dans d'autres cas, cependant, ces teneurs sont nettement supérieures. Staub (1961) a trouvé pour les Oscillatoria, des teneurs en phosphore de 0,3 à 0,5 % du poids sec ce qui correspond à peu près aux données calculées sur la base des informations d'Ambühl (1966) et d'Edmonson (1966). Il s'ensuit que la production de phytoplancton correspondant à 1 mg par litre dans des conditions naturelles ne dépasserait pas 1 mm³ par litre.

Néanmoins, un tel rapport P/Phytoplancton est toujours assez considérable puisque 10 mg de PO₄ par litre seraient suffisants pour produire 10 m³ de phytoplancton, ce qui correspond à la production d'un lac eutrophe.

Les teneurs supérieures en phosphore, observées dans la nature, peuvent probablement être interprétées comme étant une consommation de "luxé" (Rodhe 1948, Overbeck 1962). Overbeck a prouvé que lors d'un grand appoint de phosphore dans les eaux, le dépôt cellulaire du "phosphate dit 7 minutes" est effectué intégralement et qu'inversement, dans des conditions de défaut de phosphore, c'est ce dépôt qui est mobilisé le premier. Une analyse systématique du "phosphate dit 7 minutes" pourrait donc probablement donner rapidement des renseignements sur la situation nutritive en P du phytoplancton, mais à l'heure actuelle, cette voie n'a pas encore été abordée.

L'exposé qui précède représente, en outre, une contribution au problème de la succession biocénotique qui est parallèle au processus d'eutrophisation. L'explication n'est cependant que partielle. On peut comprendre pourquoi on trouve dans des eaux oligotrophes plutôt des diatomées du type *Asterionella* et des chrysophycées du type *Scenedesmus* car, quand les concentrations en phosphates sont basses, les cyanophycées du type *Oscillatoria microcystis*... etc ne sont pas compétitives. Rien n'explique cependant pourquoi, à des concentrations supérieures, les formes plutôt oligotrophes sont éliminées, étant donné que suivant les résultats obtenus dans des monocultures, ce ne sont guère des intolérances de phosphore qui en sont responsables. Il est probable qu'il s'agit ici d'une question d'effets oligodynamiques dus à des substances secrétées par les algues (Lefevre et Farrugia 1958) et des toxines produites par certaines Cyanophycées (Gorhan 1960, 1961) ou des produits de décomposition.

14 - Conséquences du phénomène d'eutrophisation

Les conséquences écologiques du phénomène d'eutrophisation provoqué par le rejet des phosphates servant à traiter les eaux des circuits de réfrigération sont nombreuses. On observe notamment dans les eaux de surface recevant ces rejets les phénomènes exposés ci-après.

141 - Conséquences sur la flore

Comme cela a été exposé en détail dans les paragraphes précédents, il se produit : la raréfaction de certaines espèces de plancton abondantes dans les lacs oligotrophes, l'augmentation de la biomasse de certaines diatomées et le passage à la prépondérance des chlorophycées et/ou des cyanophycées. La production végétale augmente aussi bien en ce qui concerne les algues que les macrophytes (extension des ceintures végétales). Les couches superficielles des eaux (épilimnion) présentent un déficit de plus en plus précoce et de plus en plus accusé au fur et à mesure de l'aggravation de la situation.

.../...

Sur le plan pratique, il en résulte :

- une augmentation rapide de la turbidité et une altération de la coloration des eaux passant du bleu au vert, puis au brun et parfois au rouge ("fleur" d'eau à Oscillatoria rubescens),
- un développement quasi-explosif de ces "fleurs" d'eau qui sont des algues unicellulaires ou filamenteuses, se rassemblant en surface pour former d'épais amas qui sont ensuite concentrés dans certains secteurs en fonction du régime des vents et des courants. Certaines algues formant ces fleurs d'eau communiquent à l'eau des goûts et odeurs désagréables et secrètent des substances toxiques pour les animaux ou d'autres végétaux.

Elles constituent, sur le plan esthétique, une véritable nuisance gravement préjudiciable aux activités de loisirs (baignade, voile... etc), tourisme local.

142 - Conséquence sur la faune

Une dégradation importante de la pêche se produit. Par suite de l'appauvrissement des couches de fond (hypolimnion) en oxygène les salmonidés de fond très appréciés et de grandes valeurs comme l'omble chevalier, la truite et le saumon, disparaissent. Dans les couches superficielles, les populations de cyprinidés peu appréciés des pêcheurs prennent un grand développement.

Ainsi, pour le Lac du Bourget de 1949 à 1965 soit en 16 ans, le pourcentage de cyprinidés dans les captures est passé de 10 à 80 %, celui de la perche de 5,3 à 25 % et les salmonidés ont régressé de 63,5 à 1,4 %. (David 1967).

143 - Détérioration de la qualité de ces eaux en tant que sources d'approvisionnement en eau industrielle et potable

La production de ces eaux à partir d'eaux de surface de plus en plus eutrophisées, s'avère de plus en plus difficile. On ne sait pas en effet actuellement éliminer économiquement les matières organiques solubles contenues dans des proportions de plus en plus grandes dans les eaux eutrophisées, et les usines existantes sont de plus en plus inadaptées. De même pour l'élimination des goûts et des odeurs désagréables de ces eaux. De plus, la présence de substances toxiques de plus en plus fréquente constitue un danger sérieux pour les divers utilisateurs de l'eau et la faune aquatique.

La dégradation de la qualité des eaux est apparue d'abord dans les lacs où elle y atteint un niveau spectaculaire.

Dans les eaux courantes les phénomènes sont moins apparents en raison de l'évacuation continue vers l'aval des substances reçues ou produites. Cependant, la teneur en phosphates des eaux de rivières subit actuellement une élévation très rapide, en raison notamment des pollutions par les égouts urbains. Les dosages réalisés par la division qualité des eaux du C.E.R.A.F.E.R. font apparaître très souvent des teneurs dépassant 1 mg/l en PO₄. En général, l'eutrophisation se manifeste plutôt par le développement très important des macrophytes allant jusqu'à freiner l'écoulement normal des eaux. Dans les cours d'eau lents ou coupés de retenues, la prolifération des algues planctoniques présente des nuisances comparables à celle observées dans les lacs eutrophisés (augmentation de la turbidité, couleurs anormales, altération des qualités organoleptiques...etc).

On voit donc en définitive l'étendue des dégâts que peut causer aux eaux superficielles le phénomène d'eutrophisation étant donné son caractère ubiquiste. Il s'ensuit donc que le rejet des eaux de réfrigération chargées de polyphosphates devra pour sa part être réduit au maximum.

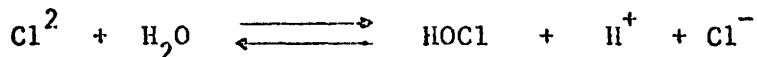
2 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES COMPOSES CHLORES

Le rejet des eaux de réfrigération chlorées (à des taux de 0,05 à 0,5 ppm) peut avoir des répercussions écologiques importantes suivant le contexte dans lequel ils ont lieu (fleuves et rivières à faible débit, lacs de capacités insuffisantes ou déjà surchargés par ailleurs). Ces répercussions se manifestent sur les trois niveaux trophiques principaux :

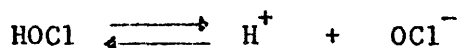
- les poissons,
- les invertébrés,
- la flore aquatique.

21 - Effets sur les poissons

L'addition de chlore gazeux aux eaux aboutit à la formation d'acide chlorhydrique et d'acide hypochloreux selon l'équation réversible :



L'acide hypochloreux se dissocie en ions hydrogène et en ions hypochloreux selon la réaction :



.../...

Les quantités d' OCl^- et de HOCl présents en solution sont fonction de la température des eaux et de leur pH. A + 20° C, les rapports

$\frac{\text{HOCl}}{\text{OCl}^-}$ pour des pH de 5, 6, 7, 8 et 9 sont respectivement de :

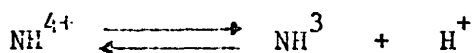
(9) (2,4) (2,6) (0,26) (0,03). On voit que la quantité d'acide hypochloreux décroît lorsque le pH augmente. La variation la plus brutale dans le rapport :

$$\frac{\text{HOCl}}{\text{OCl}^-}$$

survient pour un pH compris entre 7 et 8. L'utilisation du chlore gazeux a tendance à faire baisser le pH des eaux traitées. Si l'on utilise de l'hypochlorite de calcium, l'effet est inverse, le pH tend à monter.

Le chlore et les hypochlorites réagissent avec un grand nombre de substances contenues dans les eaux traitées et en particulier, avec les composés ammoniacaux. Tant qu'il n'y a pas assez de chlore pour saturer tous les corps dissous ou en suspension susceptibles de réagir avec lui, il ne peut y avoir de chlore résiduel libre et ce corps n'existe jusque-là qu'à l'état combiné.

Avec l'ammoniac en solution dans l'eau, le chlore réagissant sous forme de ClOH , donne des mono, di et trichloramines. On a :



A noter que Cl_2 peut également réagir avec les phénols, les composés organiques insaturés, les sulfocyanures.

En définitive, il y a principalement deux sortes de chlore en solution dans les eaux de réfrigération traitées :

- le chlore libre résiduel sous forme de : Cl_2 , ClOH , ClO ;

- le chlore combiné sous forme de chloramines si de l'ammoniac NH_3 a été introduit soit en tant que produit de traitement, soit accidentellement par les réfrigérants atmosphériques.

.../...

211 - Toxicité du chlore libre résiduel

Sous cette forme, le chlore agit comme un poison lent en attaquant les branchies des poissons et en exerçant une action lente et alanguissante. Il est plus toxique à froid qu'à chaud c'est-à-dire à + 4, + 5°C qu'à 10, + 15°C.

Les poissons les plus courants peuvent être classés par ordre de résistance croissante au chlore de la manière suivante : brochet, truite, rotengle, carpe, perche, tanche, **anguille**. L'écrevisse est très résistante. Par contre, la truite est tuée instantanément pour une concentration en chlore de 0,5mg/l et la carpe meurt au bout de quelques jours à des concentrations de 0,1 à 0,2 mg/l.

Des essais systématiques de mesures de toxicité ont été fait sur des poissons tels que : le carrelet, le menhaden, le mullet et le vairon.

Pour les trois premiers, la mesure de la toxicité a été faite avec et sans effet thermique (choc de + 10°C à partir de la température ambiante).

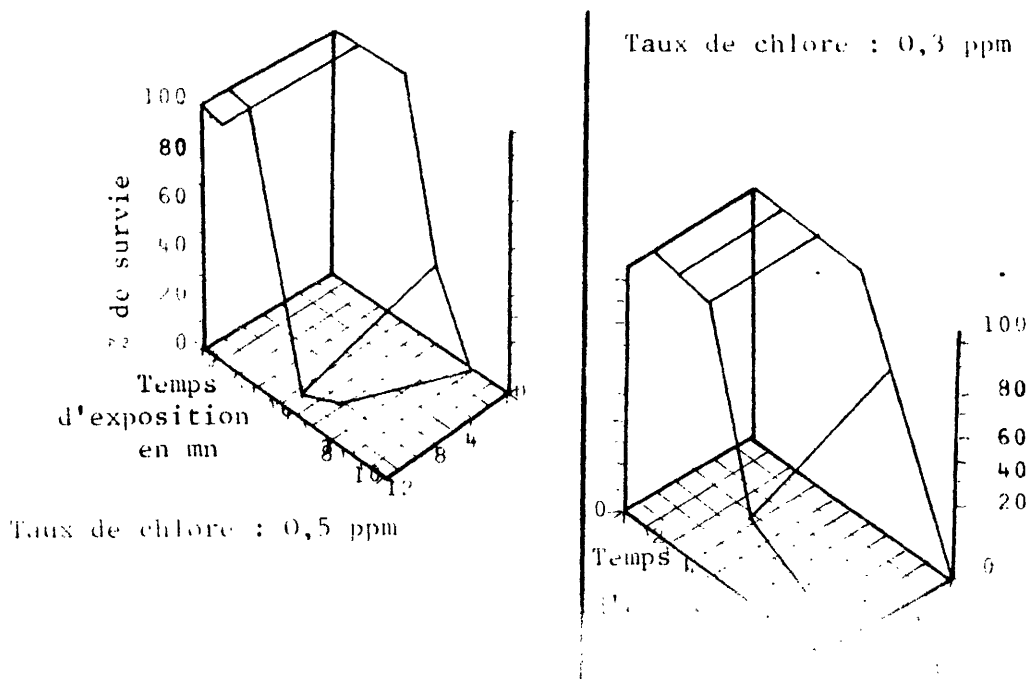
a) Toxicité du chlore résiduel pour le carrelet

Pour 0,3 ppm de chlore sans choc thermique et à la température ambiante, les mortalités ont été les suivantes :

- 0 % au bout de 5 minutes
- 20% au bout de 7 minutes
- 100% au bout de 10 minutes.

Pour 0,5 ppm, la mortalité s'est manifestée à partir de trois minutes.

Si un choc thermique de + 10°C est appliqué, les temps de survie sont réduits. Les courbes ci-après donnent l'ensemble de ces résultats.



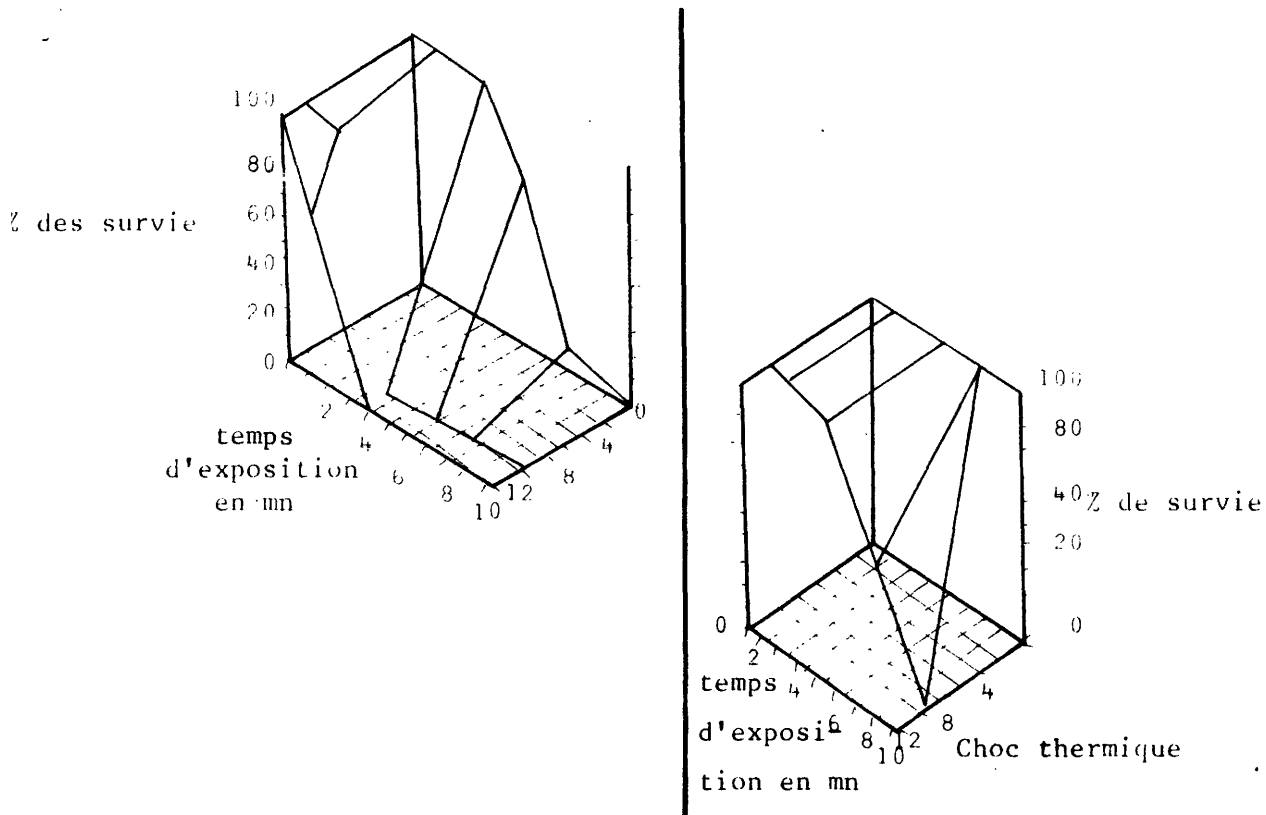
b) Toxicité du chlore pour le menhaden

Pour 0,3 ppm à la température ambiante sans choc thermique il n'y a pas de mortalité.

Pour 0,5 ppm, les résultats sont les mêmes que pour le carrelet. Si un choc thermique est appliqué, les temps de survie sont réduits. Les courbes ci-après donnent l'ensemble de ces résultats :

Taux de chlore : 0,5 ppm

Taux de chlore : 0,3 ppm



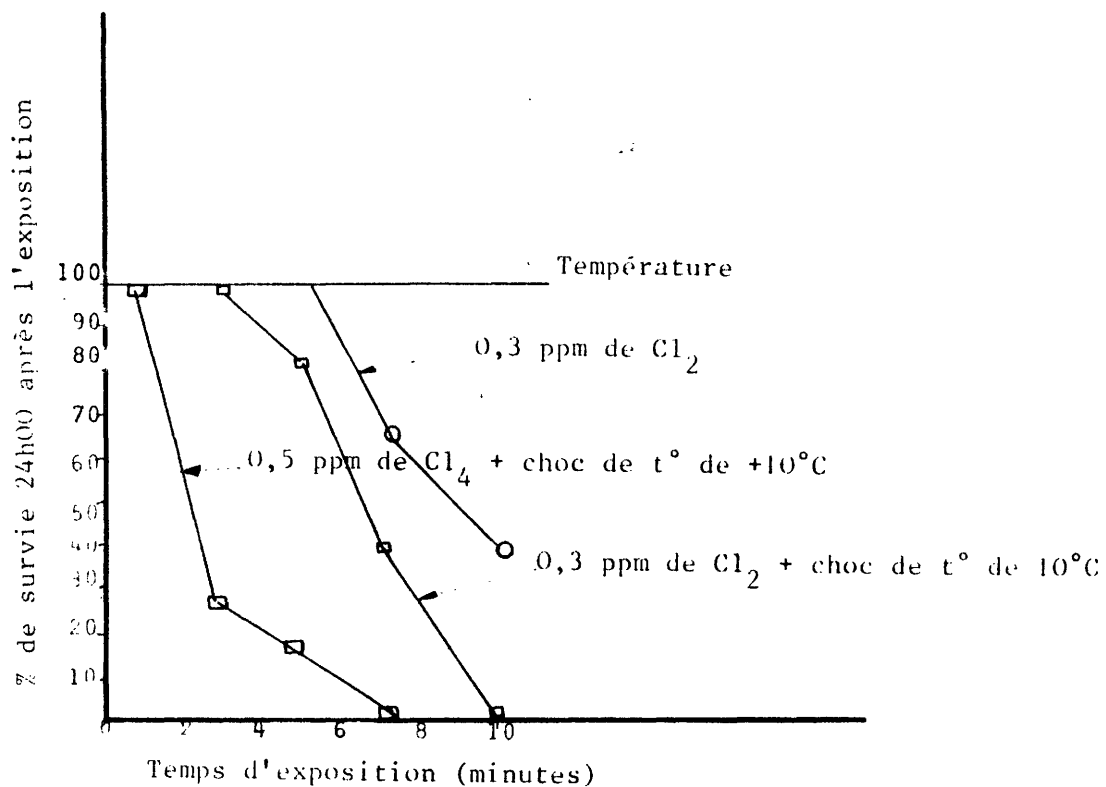
c) Toxicité du chlore résiduel pour le mullet

Pour 0,3 ppm à la température ambiante sans choc thermique la mortalité est de 40% au bout de 7 minutes. Avec un choc thermique de + 10°C la mortalité s'élève à 80% au bout du même temps.

Pour 0,5 ppm à la température ambiante et avec un choc thermique de + 10°C la mortalité est de 80% au bout de trois minutes.

Si un seul choc thermique de + 10°C est appliqué pendant 10 minutes, il n'y a aucune mortalité.

Les courbes ci-après donnent l'ensemble des résultats :



d) Toxicité du chlore résiduel pour le vairon

Cette toxicité a été évaluée sur deux effluents ayant des teneurs différentes en chlore. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-après :

Cl ₂ résiduel dans les effluents (mg/l)		
Symptômes	Effluent n° 1	Effluent n° 2
Concentration de seuil de toxicité	0,04	0,05
Stress subléthale	0,04 - 0,05	0,05 - 0,09
Mort d'une partie des poissons	0,07 - 0,14	0,11 - 0,19
100% de mort	0,16	0,21

On voit que le chlore libre est toxique à des concentrations de quelques centièmes de mg/l. Dans ces conditions, on peut se demander pourquoi il n'y a pas plus de poissons qui meurent lors des rejets des effluents chlorés. Ceci est dû au fait que les poissons évitent les zones polluées à des concentrations bien en-dessous des seuils de toxicité.

Dans un très intéressant article "Effects of residual chlorine on aquatic life" W.A. Brungs donne une sélection des effets aigus et chroniques du chlore libre résiduaire sur les poissons. Il donne également un échantillon des effets produits par le chlore sur les poissons lors d'une brève exposition. Les deux tableaux ci-après résument ces données :

Tableau I = Effets aigus et chroniques du chlore résiduel			
Espèces	Effet final	Conc. de Cl ² résiduel (mg/l)	Références bibliographiques
Saumon coho.	50 % de survie à 7 jours	0,083	211
Saumon rose	Mort. 100 % sous 1 à 2 jours	0,08 - 0,10	212
Saumon coho.	"	0,13 - 0,20	212
Saumon rose	Maximum non léthal	0,05	212
Saumon coho.	"	"	"
Truite de ruisseau	50 % de survie à 7 jours	0,083	211
"	Absence	0,015	244
Truite marron	"	"	"
Truite de ruisseau	67 % de mort en 4 jours	0,01	170
"	Diminution d'acti- vité	0,005	272
Truite arc-en- ciel	50 % de survie en 96 heures	0,14 - 0,29	243
"	50 % de survie à 7 jours	0,08	198
"	Mort en 12 jours	0,01	269

Tableau I : suite

Frai de truite	Mort en 2 jours	0,06	160
Perche jaune	50 % de survie à 7 jours	0,205	211
Bass à grande bouche	"	0,261	211
Bass à petite bouche	Absence	0,1	244
White sucker	50 % de survie à 7 jours	0,132	211
Walleye	"	0,15	211
Chabot noir	50 % de survie à 96 heures	0,099	211
Vairon	"	0,05 - 0,16	247, 248
"	50 % de survie à 7 jours	0,082 - 0,115	211
"	Concentration inof- fensive	0,0165	163
Golden Shiner	50 % de survie à 96 heures	0,19	248
Poissons d'es- pèces diverses	50 % de mort	0,01	244

.../...

Tableau II - Effets du chlore résiduel lors d'une brève exposition

Espèces	Effet final	Temps d'exposition	Conc. en Cl ² résiduel mg/l	Références bibliographiques
Chinvok Salmon	Première mort	2,2 heures	0,25	206
Truite de ruisseau	Mortalité moyenne	90 minutes	0,5	159
"	Temps moyen de survie	9 heures	0,35	271
"	"	18 "	0,08	271
"	"	48 "	0,04	271
"	Diminution d'activité	24 "	0,005	271
Truite marron	100 % de mort.	2 minutes	0,04	271
Truite arc-en-ciel	Léger éloignement	10 "	0,001	269
"	Mort.	2 heures	0,3	162
Frai de truite	"	Instantané	0,3	160
Perche jaune	Survie de 50 %	1 heure	> 0,88	211
"	"	12 heures	0,494	211
Bass à petite bouche	Mortalité moyenne	15 "	0,5	159
White sucker	Mort	30-60 min.	1	209
Bass à grande bouche	Survie de 50 %	1 heure	> 0,74	211
"	"	12 heures	0,365	211
Vairon	"	1 heure	> 0,79	211
"	"	12 heures	0,26	211
Poissons divers	Début de mort.	15 minutes	0,28	210
"	Nage erratique	6 "	0,09	210

On voit donc que les rejets d'eaux de réfrigération chlorée peuvent causer de graves préjudices à la faune piscicole.

D'après W.A. Brungs il y a lieu de distinguer entre les rejets d'eaux qui ont été chlorés en continu et ceux qui l'ont été par intermittence (traitement de choc). Les doses maximum de chlore résiduel tolérables ne seraient pas les mêmes dans les deux cas. Le tableau ci-après donne ces doses et le degré de protection correspondant pour les poissons :

Type de chloration	Concentration en chlore résiduel	Degré de protection
Continue	Sans excéder 0,01 mg/l	Pas de protection pour les truites et les saumons. Partiellement mortel pour les poissons les plus sensibles.
	Sans excéder 0,002 mg/l	Protection de la majorité des organismes aquatiques.
Intermittente	Pour 2 heures par jour : jusqu'à 0,2 mg/l	Pas de protection pour les truites et les saumons.
	Pour 2 heures par jour : jusqu'à 0,04 mg/l	Protection de la majorité des poissons.

212 - Toxicité des chloramines

Ces composés dont la toxicité croît de la mono à la trichloramine, sont plus toxiques que le chlore libre pour les poissons d'eaux chaudes.

Les poissons adultes meurent instantanément à partir de 0,4 mg/l et en 7 jours à des concentrations de 0,08 mg/l. Les concentrations mortelles pour un certain nombre de poissons particuliers sont les suivantes :

- Vairon : mort instantanée à partir de 0,76 mg/l.
- Vairon : en 3 jours à partir de 0,154 mg/l.
- Poisson rouge et chabot : mort instantanée à partir de 0,40 mg/l.

.../...

- Frai de truite : mort instantanée à partir de 0,05 mg/l.

Les chloramines ont un effet très marqué sur la ponte des poissons et sur la diversité des espèces. Sur la ponte des vairons, par exemple, le nombre de pontes et le nombre d'oeufs par ponte subissent une réduction importante à partir de 0,043 mg/l pour être totalement éliminés à partir de 0,085 mg/l. Sur la diversité des espèces, les chloramines provoquent, aux doses subléthales, un changement dans cette diversité plutôt qu'une réduction de leur nombre. (Tsai et Chufa "Effects of Chlorinated Sewage Effluents on Fish in Upper Patuxent River, Maryland" Chesapeake Sci. 9, 2, 83 - 1968).

Comme il a été exposé plus haut, l'action des chloramines sur la vie aquatique n'a évidemment lieu que si des composés ammoniacaux ont été introduits dans les eaux afin de permettre leur formation.

22 - Effets sur les invertébrés

R.I. Mac Lean, dans un article assez bien documenté (Chlorine and temperature stress on estuarine invertebrates JWPCT VOL 45 - 5 Mai 1973) a étudié les effets du chlore libre résiduel sur la faune aquatique des invertébrés et plus particulièrement sur les organismes suivants :

- les larves de Barnacle (Balanus Sp.) ;
- les copepodes (Acartia tonsa) ;
- les crevettes : Palaemonetes pugio ;
- les amphipodes : Melita nitida, Gammarus Sp.

Les larves de Barnacle meurent à 80 % après 5 minutes d'exposition au chlore avec une concentration de 2,5 mg/l. Les Copepodes (A. Tonsa) meurent à 90 % après le même temps et à la même concentration.

Les crevettes ne présentent pas de mortalité après 3 h 00 d'exposition, une mortalité de 70 % après 48 h 00 et de 100 % après 96 h 00.

Les amphipodes ont une mortalité de 25 % après 3 h 00 et de 97,2 % après 96 h 00.

Le tableau suivant récapitule ces résultats pour les Crevettes et les Amphipodes :

.../...

Mortalité (en %) de divers invertébrés soumis au chlore									
Conditions d'essais	Crevettes			Amphipodes <i>Melita nitida</i>			Amphipodes <i>Gammarus tigrinus</i>		
	MM.* en 3h00	MM. en 48h00	MM. en 96h00	MM. en 3h00	MM. en 48h00	MM. en 96h00	MM. en 3h00	MM. en 48h00	MM. en 96h00
Conc. en Cl ² = 2,5 mg/l Temps = 5 min	0	0	-	3,2	4,0	-	-	-	-
Conc. en Cl ² = 2,5 mg/l Temps = 3h00	2	72	98	27	79,2	97,2	4,8	15,2	24,8

* MM. = Mortalité moyenne

A noter que l'écrevisse (*Orconectes virilis*), les vers du type "*Physa intégra*" sont peu sensibles au chlore et présentent une mortalité de 50 % à 7 jours pour un taux de Cl² de 0,78 mg/l. L'amphipode, *Gammarus pseudolimnaeus*, et l'*Aeronemias lycorias* ont une mortalité de 50 % à 7 jours comprise entre 0,083 et 0,261 mg/l. *Daphnia magna* meurt si le chlore résiduel est supérieur à 0,014 mg/l.

Cinquante pour cent des décès observés pour ces organismes surviennent dans les 12 premières heures. La toxicité persiste pendant 3 jours si le taux de chlore résiduel après ces 12 heures est encore égal à 0,24 ppm.

En ce qui concerne les effets du chlore sur la reproduction des invertébrés, Mac Lean note que pour "*Daphnia magna*" la reproduction reste acceptable en-dessous de 0,003 mg/l de chlore libre résiduel. Pour *Gammarus pseudolimnaeus* la reproduction chute si le chlore résiduel est supérieur à 0,012 mg/l.

De ce qui précède, l'on peut déduire que les larves de Barnacles et les Copépodes sont de bons indicateurs des effets de chloration. Les Copépodes sont, d'autre part, en relation avec les larves de poisson dont ils constituent la nourriture. Les Amphipodes mis à part, *Gammarus tigrinus* présentent un taux de mortalité élevée après 3h00 d'exposition à une concentration de chlore de 2,5 mg/l.

.../...

Pour les effets produits par les chloramines sur les invertébrés, on note surtout :

- que l'Amphipode Gammarus pseudolimnaeus supporte 220 mg/l de ces produits pendant 96h00 ;
- qu'un dysfonctionnement dans leur reproduction peut résulter d'une courte exposition à un taux élevé de ces produits. Gammarus pseudolimnaeus ne se reproduit pas s'il est exposé à des concentrations en chloramines supérieures à 35 mg/l.

23 - Effets sur la flore aquatique

Peu de travaux ont été exécutés en ce qui concerne l'effet du chlore sur cette flore et par suite peu de données existent dans la littérature sur ce sujet.

Cependant, Brook et Baker dans "Science " 176 (4042) 1414 - 1415 (1972) notent un effet de réduction de la photosynthèse du plancton. Pour un chlore résiduel libre de 0,03 mg/l cette réduction atteint 20 % par rapport à un effluent non chloré.

Hirayama et Hirano dans "Influences of High Temperature and Residual Chlorine on Marine Phytoplankton" Marine Biologie (W. Ger), 7, 205 (1970), disent que 5 à 10 minutes d'exposition à des taux de chlore résiduel de 0,65 à 10 mg/l suffisent pour retarder la croissance des algues. L'algue Skeletoma costatum est tuée par 5 à 10' d'exposition à des taux de chlore résiduel de 1,5 à 2,3 mg/l. De plus, la croissance du phytoplancton (Cyclotella nana) dans l'eau de mer est inhibée quand il est exposé 10 à 20 minutes à un taux de chlore résiduel de 0,15 ppm ou 6 secondes à 0,45 ppm.

On ne trouve pas dans la littérature de données relatives à l'action des chloramines sur la flore aquatique.

En résumé, l'on peut dire, au sujet des conséquences des rejets des eaux de réfrigération chlorées dans les eaux de surface :

1. que les caractéristiques de l'environnement ne paraissent pas affecter d'une manière significative la toxicité du chlore libre résiduel quoique à bas pH cette toxicité puisse être plus élevée par suite de la plus grande proportion de chlore présent ;
2. que la truite et le saumon sont plus sensibles que les poissons d'eau chaude, les escargots de mer, et les écrevisses ;
3. que les effets toxiques sur la croissance et la reproduction de la faune et de la flore se produisent à des concentrations nettement plus basses que la valeur létale ;

.../...

4. que la plupart des effets léthaux dus au chlore résiduel ont lieu après 12 à 24 h d'exposition. L'effet léthal du chlore étant d'ailleurs plus rapide et survenant à des concentrations plus basses que pour les chloramines ;
5. que la chloration des eaux de réfrigération donne une grande variété de produits en plus des chloramines ;
6. que, dans les zones recevant des eaux réfrigérées traitées au chlore d'une façon continue, le chlore résiduel total ne devra pas excéder 0,01 mg/l pour la protection des organismes les plus résistants ou 0,002 mg/l pour la protection de la plupart des organismes aquatiques ;
7. que, dans les zones recevant des eaux réfrigérées traitées au chlore d'une façon intermittente, le chlore résiduel total ne devra pas excéder 0,2 mg/l pendant 2 heures par jour pour les poissons les plus résistants ou 0,04 mg/l pendant le même temps pour la truite et le saumon. Si du chlore libre persiste, le chlore résiduaire total ne devra pas dépasser 0,01 mg/l pendant 30 minutes par jour dans les zones à truites et à saumons.

3 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES SELS DE CHROME

Dans les rejets des eaux de purge des circuits de réfrigération, les sels de chrome utilisés pour la lutte anti-corrosion dans ces circuits, s'y trouvent sous les valences III ou VI selon que ces rejets aient été traités ou non.

Les sels de chrome s'y trouvant à la valence III sont : le chlorure, le sulfate, le nitrate et l'acétate. Ceux où il se trouve à la valence VI sont : le chromate et le bichromate. Les sels de chrome de valence VI sont beaucoup plus toxiques que ceux à valence III.

Leur rejet dans les eaux de surface ont un gros effet de toxicité sur les poissons, les bactéries, les champignons et les algues.

31 - Toxicité vis-à-vis des poissons

Les chromates et les bichromates de potassium sont les plus toxiques.

311 - Effet sur la truite

Avec le chromate de potassium, les temps de survie sont les suivants pour différentes concentrations :

- . à 20 mg/l : temps de survie = 60 h
- . à 50 mg/l : temps de survie = 30 h
- . à 1 g/l : temps de survie = <1 h

.../...

Avec le bichromate de potassium on a un temps de survie de 70 h pour 20 mg/l.

De nombreux auteurs ont noté que les métaux lourds tels que le chrome, provoquent la mort par la coagulation de la muqueuse des ouies.

312 - Effet sur le poisson rouge

Ce poisson survit 108 heures pour une concentration en chrome hexavalent de 100 mg/l et 72 heures pour 500 mg/l.

Le chrome trivalent (CrO₃) permet sa survivance pendant 96 h dans une solution à 100 mg/l de CrO₃ (52 mg/l de Cr). Ceci dans une eau dure. La même concentration dans une eau douce tue le poisson rouge en 30 - 35 minutes, car il y a moins d'éléments pouvant complexer le chlore et le rendre moins toxique.

313 - Effet sur le poisson lune

Ce poisson vit pendant 20 jours dans une solution contenant 45 mg/l de chrome (solution en eau dure), et pendant 5 jours si la concentration en chrome est portée à 68 mg/l.

314 - Effet sur le saumon

Pour ce poisson, la concentration minimum létale est la suivante :

- en chrome hexavalent	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ mg/l de Cr}^{6+} \text{ en eau douce} \\ 17,8 \text{ " " " de mer} \end{array} \right.$
- en chrome trivalent	

On voit que, comme pour les autres catégories de rejets, la truite et le saumon sont les espèces les plus sensibles.

32 - Toxicité vis-à-vis des bactéries

Les résultats concernant les activités bactériostatiques et bactéricides des sels de chrome sur ces micro-organismes sont rassemblés dans le Tableau I ci-dessous.

68.

Concentrations bactériostatiques et bactéricides (exprimées en ppm.Cr.)

	Cl ₃ Cr		(SO ₄) ₃ Cr ₂		(NO ₃) ₃ Cr		CrO ₄ K ₂		Cr ₂ O ₇ K ₂		(CH ₃ COO) ₃ Cr	
Aeromonas	170	600	160	970	110	300	50	3.000	10	790	190	800
Bacillus	50	750	30	1.600	190	1.500	30	2.010	8	1.320	90	800
Escherichia	100	1.200	90	1.070	90	650	20	1.740	30	1.500	100	950
Micrococcus	60	2.500	60	350	60	480	40	3.500	260	1.700	80	850
Moraxella	210	1.700	140	260	60	350	30	3.400	10	970	60	510
Pseudomonas	210	1.900	90	480	110	1.600	130	3.700	30	1.300	160	650
Sarcina	210	2.100	160	1.850	220	650	30	1.700	220	2.100	670	600
Serrotia	380	1.500	210	2.600	190	1.650	290	2.600	50	1.900	250	510
EG I Pseudomonas	170	1.500	180	750	140	1.700	120	2.200	70	800	90	610
EG II Aeromonas	130	400	160	1.100	60	550	80	1.900	8	950	90	720
EG III Acinetobacter	50	850	70	900	60	610	8	750	40	1.200	20	415
EG IV Empedobacter	90	650	80	1.250	70	700	10	650	50	2.100	40	500
EG V Empedobacter	50	950	90	1.600	70	1.250	10	1.200	30	1.350	40	510
EG VI Acinetobacter	50	1.200	50	950	30	1.300	8	1.150	10	900	20	720

Ces résultats montrent que les bactéries résistent relativement bien aux sels de chrome. En effet, les concentrations bactéricides actuellement déterminées sont très élevées et éloignées des taux rencontrés dans les eaux. On s'aperçoit, par contre, que certaines espèces voient leur croissance inhibée pour des concentrations en chrome de l'ordre de 8 ppm dans le cas des sels à valence VI et de 20 ppm dans le cas des sels à valence III.

Les résultats obtenus au respiromètre de Warburg et consignés dans le tableau II ci-après, permettent de compléter nos données concernant ce problème.

Concentrations bactériostatiques (exprimées en ppm.Cr.). Méthode de Warburg

	Cl ₃ Cr	(SO ₄) ₃ Cr ₂	(NO ₃) ₃ Cr	CrO ₄ K ₂	Cr ₂ O ₇ K ₂	(CH ₃ COO) ₃ Cr
Aeromonas	117	208	152	13	3	748
Bacillus	58	145	88	26	15	935
Escherichia	87	83	164	40	9	1.500
Micrococcus	78	41	88	13	15	551
Moraxella	78	41	88	52	3	561
Mycobactérium	29	104	88	13	15	1.122
Pseudomonas	136	83	99	13	3	561
Sarcina	175	104	152	13	3	1.496
Serrotia	126	312	218	241	12	935
EG I Pseudomonas	97	104	109	26	178	374
EG II Aeromonas	195	208	218	268	268	561
EG III Acinetobacter	147	156	65	201	35	280
EG IV Empedobacter	146	156	164	26	35	374
EG V Empedobacter	146	104	54	26	35	561
EG VI Acinetobacter	97	156	109	26	35	374

.../...

On constate que les sels de chrome VI inhibent certaines espèces à la concentration de 3 ppm tandis que pour les sels de chrome III, l'inhibition n'apparaît que pour des concentrations de 30 à 40 ppm. Il est donc ainsi possible de confirmer la plus grande toxicité des sels de chrome à la valence VI.

Par contre, l'influence de la nature de l'anion (chlorure, nitrate, sulfate, acétate) paraît moins nette et les concentrations inhibitrices semblent varier en fonction des espèces bactériennes testées.

33 - Toxicité vis-à-vis des champignons

Les résultats concernant les activités fongistatiques des sels de chrome sont consignés dans le tableau III ci-dessous.

Activités fongistatiques (exprimées en ppm.Cr.)

	Cl_3Cr	$(SO_4)_3Cr_2$	$(NO_3)_3Cr$	CrO_4K_2	$Cr_2O_7K_2$	$(CH_3COO)_3Cr$
Fusarium	450	520	310	530	220	400
Aspergillus	480	280	300		150	150
Trichoderma	450	290	310	530	350	160
Penicillium	460	320	315		150	155
Geotrichum	460	460	300	530	300	140

Ces résultats montrent que les champignons sont peu sensibles aux sels de chrome. En effet, il est indispensable d'atteindre des concentrations en chrome VI de l'ordre de 150 ppm pour inhiber la croissance d'espèces appartenant aux genres Penicillium et Aspergillus.

34 - Toxicité vis-à-vis des algues

Les résultats des activités algistatiques et algicides sont consignés dans le tableau VI ci-après :

Activités algistiques et algicides (exprimées en ppm.Cr.)

	Cl_3Cr	$(SO_4)_3Cr_2$	$(NO_3)_3Cr$	CrO_4K_2	$Cr_2O_7K_2$	$(CH_3COO)_3Cr$
Chlorella	1- 4	21,6-37,7	11,7-13	0,8-1,3	1,75-3,5	2,5-5
Arthrospira	2- 8	21,6-32,4	9,75-13	1,3-4	1,75-3,5	1-25
Chlamydomonas	2- 9	13-37,7	11,7-13	1,3-4	1 -2	8-10
Navicula	4-10	16,2-27	9,1-9,75	0,3-1,3	0,35-1,75	1-3,5
Stichococcus	1- 8	21,6-27	7,8-10,4	2,6-4,8	3,5-6	2-4,5
Scenedesmus	1- 9	27 -53,8	11,7-13	0,8-1,3	1,75-1,75	12,5-22,5

.../...

L'examen de ces résultats montre que les algues sont très sensibles aux sels de chrome, puisque pour certaines espèces on obtient un arrêt du développement pour des concentrations de 1 ppm en Cr^{3+} et de 0,8 ppm en Cr^{6+} et un effet létal pour des concentrations de 4 ppm en Cr^{3+} et de 1,3 ppm en Cr^{6+} . Il est possible que cette toxicité importante résulte d'une précipitation des phosphates présents dans le milieu qui, de ce fait, ne pourraient être utilisés par l'algue. Il semble dans ce cas que l'influence de l'anion soit plus nette et que parmi les sels à valence III, le chlorure soit plus toxique que l'acétate et surtout que le nitrate et le sulfate. Les sensibilités des diverses espèces semblent également variables et on peut remarquer une action toxique particulièrement nette vis-à-vis de diatomées appartenant au genre *Navicula*.

En conclusion, on voit que parmi les micro-organismes étudiés, les champignons sont assez peu sensibles à l'action des sels de chrome. Par contre, certaines espèces bactériennes couramment rencontrées dans les eaux, telles qu'*Aeromonas* et *Pseudomonas* voient leur activité biologique partiellement réduite pour des concentrations en Cr^{6+} de l'ordre de 3 ppm.

Les bactéries semblent, par contre, rester vivantes mêmes pour des concentrations beaucoup plus élevées.

Les algues dont le rôle dans l'autoépuration n'est pas négligeable semblent particulièrement sensibles aux sels de chrome, puisque des concentrations en Cr^{6+} de l'ordre de 2 à 6 ppm permettent d'éliminer la flore algale. Parmi les différents sels testés, les chromates et les bichromates sont les plus actifs. Les sels de Cr^{3+} sont moins toxiques et l'influence de l'anion n'est pas toujours facile à mettre en évidence, bien qu'il semble que les anions à faible poids moléculaire, tels que les chlorures, pénètrent plus facilement dans les cellules et soient de ce fait plus toxiques.

La sensibilité des algues aux sels de chrome est très importante car la disparition de certaines espèces peut entraîner des modifications irréversibles de l'équilibre écologique du milieu.

4 - REPERCUSSIONS DES REJETS DES EAUX DE SALINITE ELEVEE

Si les eaux de réfrigération des circuits ouverts et semi-fermés sont rejetées telles quelles dans les eaux de surface, elles peuvent contenir des taux élevés de sels dissous : polyphosphates de soude, sels chlorés, chromate de soude, sulfate de zinc notamment.

La salinité excessive de ces eaux agit alors sur les poissons de la façon suivante :

.../...

- Dépression ou élévation de leur métabolisme (mesuré par leur consommation d'oxygène par unité de poids).
- Diminution de leur respiration (mesurée par leur consommation d'oxygène à l'heure).
- Appauvrissement de leur condition biologique générale.
- Réduction de leur vitesse de natation.
- Réduction de la population globale.

Ces effets diminuent les chances de survie des poissons en affectant leur activité normale telles que l'alimentation et la fuite devant les prédateurs. Le résultat final en est l'accroissement du taux de mortalité. Un autre effet plus subtil de l'accroissement de la salinité, en-dessous de la dose létale, est la réduction du taux de croissance des poissons et de leur taille finale (Kinne 1960, 1964). Le "stress" causé par l'excès de salinité mobilise une partie de l'énergie du poisson qui n'est plus disponible pour la croissance. Les poissons deviennent ainsi adultes et en état de reproduire plus tard que normalement. Simultanément, les poissons plus âgés et en état de reproduction, meurent soit par excès de salinité soit pour d'autres causes. Le résultat de ces deux facteurs, retard de croissance et mort des adultes en état de reproduire, est un abaissement important de la population piscicole.

L'élévation du métabolisme des poissons adultes par excès de salinité peut être négative pour l'ensemble de la population piscicole, le résultat final étant un accroissement de la mortalité.

En effet, dans les eaux trop salées, les poissons ont besoin de plus d'oxygène que dans les eaux normales. Or, précisément, c'est dans les eaux trop salées que l'on trouve un taux d'oxygène dissous plus faible que dans les eaux douces. Pour compenser, le poisson est obligé de respirer davantage et plus vivement et cela constitue un stress qu'il ne peut supporter indéfiniment. Cette hyperactivité aboutit à la production dans le sang du poisson d'une quantité excessive d'acide lactique, qui change son équilibre acido-basique. Si cet état d'activité métabolique élevée se maintient trop longtemps, la quantité d'acide lactique produite devient trop grande et le poisson meurt.

On devra donc, en vue de protéger l'équilibre écologique du milieu de rejet, dessaler au maximum les purges des eaux des circuits de réfrigération. A noter que ce dessalement coïncide en grande partie avec les différentes opérations de traitement de ces rejets : déphosphatation, déchromatation, déchloration principalement.

CHAPITRE IV

TRAITEMENTS DES REJETS DES EAUX DES CIRCUITS DE REFRIGERATION

AVANT-PROPOS

Le chapitre II du présent rapport a exposé les traitements appliqués aux eaux des circuits de réfrigération semi-fermés et ouverts : traitements anti-tartres, anti-corrosion, anti-algues et anti-bactéries.

Les principaux produits utilisés pour ces traitements sont : les polyphosphates de soude, les chromates, le chlore, les sels de cuivre et les composés phénolés. Leurs rejets dans les eaux de surfaces, au cours du fonctionnement des circuits de réfrigération, ont des répercussions écologiques néfastes. Les polyphosphates ont un important effet d'eutrophisation des eaux par suite de leur haute valeur nutritive pour la flore aquatique (algues en particulier). Les autres composés présentent une forte toxicité pour la faune et la flore de ces milieux. Le rejet de cet ensemble de produits sera donc de plus en plus interdit. Dans le présent chapitre, nous exposerons les procédés de traitement actuellement connus comme étant capables d'abaisser les concentrations de ces produits dans ces rejets à des niveaux compatibles avec la vie aquatique.

Il est à remarquer que par suite des valeurs presque toujours importantes des débits d'eaux de réfrigération utilisées dans les circuits ouverts, il est hors de question, pour des motifs économiques évidents, de les dépolluer. Le présent chapitre examinera donc uniquement le traitement des purges des circuits semi-fermés. La solution pour les circuits ouverts consistera donc à les fermer, ce qui ramène cette question au cas examiné ci-après.

Il est à noter que les prix indiqués pour les investissements et les frais de fonctionnement sont des estimations car à notre connaissance il n'existe pas de gens qui traitent leurs rejets hormis pour la déchromatation.

Actuellement, les eaux rejetées par les circuits de réfrigération semi-fermés sont traitables en continu pour :

- déphosphatation,
- déchromatation,
- déchloration.

1 - DEPHOSPHATATION

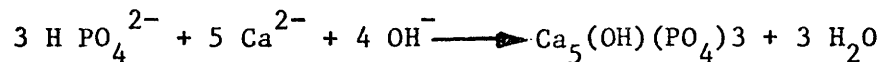
Cette opération peut se faire industriellement, en traitant les eaux contenant des phosphates par :

- de la chaux,
- des sels d'aluminium,
- des sels de fer.

11 - Déphosphatation par traitement à la chaux

111 - Théorie du procédé

L'ion calcium réagit avec l'ion phosphate en présence de l'ion hydroxyde pour donner de l'hydroxylapatite insoluble. On a (avec P se trouvant dans les eaux sous forme de HPO_4^{2-}) :



Le déroulement de cette réaction dépend du pH du milieu. La solubilité de l'hydroxylapatite est si faible qu'à pH 9, la majeure partie des composés phosphorés peut être éliminée. La dose de chaux à employer dépend des réactions parasites de ce produit avec les autres composés en solution dans l'eau (bicarbonate de Ca, Na et Mg notamment). Des essais de laboratoire sont nécessaires pour déterminer la dose à employer dans chaque cas. Si le pH des eaux est porté à 11 ou au-dessus afin d'assurer un taux d'enlèvement de phosphate élevé, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ précipite également.

En fin de traitement, il est nécessaire d'abaisser le pH afin de satisfaire aux normes de rejet, et d'éliminer l'excès de chaux. Ceci se fait par adjonction de SO_4H_2 ; l'excès de chaux précipite alors en partie à l'état de SO_4Ca . On a :



112 - Description et schémas du procédé

Les principales étapes du procédé sont les suivantes :

1. Mélange rapide en ligne des eaux de purge des circuits de réfrigération avec de la chaux, de façon à ce que le pH soit compris entre 10 et 11, dans le flocculateur.
2. Flocculation du mélange avec adjonction de flocculant anionique A 23 de DOW, afin de permettre une bonne agglomération des flocons d'apatite et des autres précipités en cours de formation.

.../...

3. Décantation pour séparer les précipités du liquide traité, et recyclage d'une partie de ces précipités sur le flocculateur.
4. Filtration de ce liquide afin de séparer les précipités éventuellement entraînés. Recyclage des eaux de lavage du filtre sur le flocculateur.
5. Traitement de l'eau épurée et filtrée par SO_4H_2 afin d'éliminer son excès de chaux et d'abaisser son pH entre 5,5 et 8,5 (normes de rejets françaises).
6. Rejet de cette eau dans les eaux de surface.
7. Evacuation par épandage de l'excès de précipités recueillis dans le décanteur.

L'installation permettant de mettre en oeuvre ce procédé peut être réalisée en deux versions différentes :

- a) la version bassins séparés pour chacune des phases du procédé ;
- b) la version flocculateur-décanteur intégrant les phases 2 et 3 du procédé.

Les schémas de ces deux versions sont donnés en Annexe I et III.

113 - Données techniques

a) Paramètres de fonctionnement

Température : l'opération se fait à la température ordinaire.

pH : réglé entre 10 et 11 en tête du circuit dans le flocculateur et à 8 en fin de circuit après la filtration.

Temps de séjour : 3" dans le mélangeur rapide
15' dans le flocculateur et le bac de
régulation du pH
1 h 30 dans le décanteur.

b) Caractéristiques de l'équipement

b.1) Version bassins séparés

Dimensions des appareils : ces dimensions sont fonction des débits d'eaux résiduelles à traiter et des temps de séjour donnés ci-dessus.

Mélangeur rapide : du type convergent-divergent.

Flocculateur : bac rectangulaire équipé d'un agitateur tournant lentement et d'un pH-mètre régulateur-enregistreur.

.../...

Décanteur : bac cy lindro-conique avec dispositif d'extraction et de recyclage partiel des boues sur le flocculateur.

Filtre : Floklin à décolmatage automatique.

Bac de réglage du pH : bac rectangulaire équipé d'un agitateur à grande vitesse et d'un pH mètre régulateur-enregistreur.

Pompe d'extraction des boues du décanteur.

Pompe d'évacuation des eaux de lavage du filtre.

Pompes doseuses pour le lait de chaux, le flocculant et l'acide sulfurique.

b.2) Version intégrée

Dimensions des appareils : ces dimensions sont fonction des débits d'eaux résiduaires à traiter et des temps de séjour donnés en a).

Flocculateur-décanteur : type décanteur accéléré :

- . flocculation avec agitation lente à la partie centrale supérieure où se fait le mélange de la chaux, du flocculant et des eaux à traiter ;
- . décantation à la partie inférieure avec reprise et recirculation des boues au sommet.
- . sortie des eaux traitées par déversement périphérique à la partie supérieure.

Filtre : Floklin à décolmatage automatique.

Bac de réglage du pH : bac rectangulaire équipé d'un agitateur à grande vitesse et d'un pH mètre régulateur-enregistreur.

Pompe d'extraction des boues au fond du flocculateur décanteur.

Pompe d'évacuation des eaux de lavage du filtre.

Pompes doseuses pour le lait de chaux, le flocculant et l'acide sulfurique.

.../...

c) Performances

Le procédé, qu'il soit appliqué en version bassins séparés ou en version intégrée, donne les taux d'épuration suivants :

- . réduction du taux des phosphates = 95 à 98 % ;
- . abaissement de la DBO = 50 % ;
- . enlèvement des solides en suspension = 90 à 93 %.

d) Investissements et frais de fonctionnement

Les Annexes II et IV à la présente étude donnent les investissements et les frais de fonctionnement annuels respectivement pour la version bassin séparés et la version intégrée pour des débits d'eaux de purges allant de 40 à 640 m³/h. Les calculs ont été faits sur une base de 60 ppm de phosphates à éliminer dans ces purges.

Pour la version bassins séparés les investissements totaux varient de 420.000 à 1.050.000 F soit de 10.500 à 1.700 F au m³/h traité. Les frais de fonctionnement totaux vont de 80.000 à 160.000 F soit de 2.000 à 250 F au m³/h traité.

Pour la version intégrée, ces mêmes données varient de 375.000 à 980.000 F soit de 9.500 à 1.500 F au m³/h traité et de 77.500 à 155.000 F soit de 1.950 à 240 F au m³/h traité.

12 - Déphosphatation par traitement aux sels d'aluminium121 - Théorie du procédé

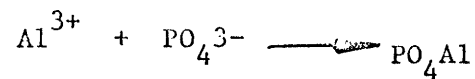
Les deux principaux sels d'aluminium utilisés sont :

- le sulfate d'aluminium hydraté : $(SO_4)_3 Al_2, 14 H_2O$
- l'aluminate de sodium hydraté : $Al_2O_4 Na_2, 3 H_2O$

.../...

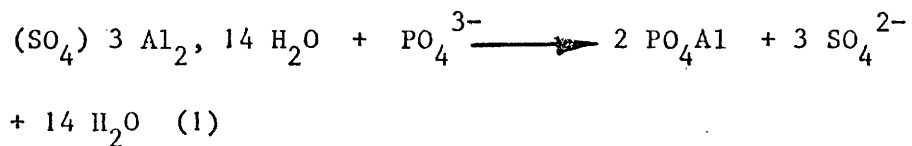
a) Traitement par le sulfate d'aluminium

L'ion orthophosphate PO_4^{3-} réagit avec l'ion Al^{3+} suivant la réaction :



en donnant du phosphate d'aluminium.

Avec : $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2, 14 \text{H}_2\text{O}$ on a :



La solubilité de PO_4Al dépend du pH du milieu réactionnel. Pour les pH de 5,6 et 7, la solubilité est la suivante :

pH	Solubilité en mg/l
5	0,03
6	0,01
7	0,3

On voit que cette solubilité est minimum à pH 6. La zone de pH optimum pour la précipitation des phosphates se situe donc de 5,5 à 7. Dans la réaction (1) le pH du milieu réactionnel a tendance à se maintenir à cette valeur puisqu'il se forme du sulfate de soude et que l'alcalinité initiale des eaux traitées est, en général, comprise entre ces valeurs. Si le pH est tombé en-dessous de 6, il faut rajouter NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en fin de traitement.

S'il est monté au-dessus de 6,5 il faut rajouter SO_4H_2 . Ces deux opérations compliquent le traitement et il vaut mieux en définitive ajouter un excès de sulfate d'aluminium. En fait, ceci est toujours le cas car le sulfate

.../...

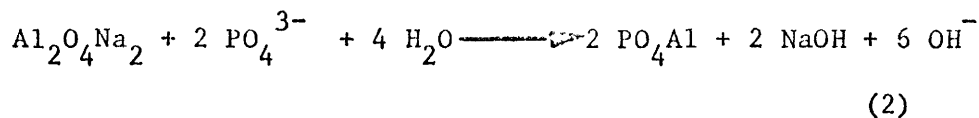
d'aluminium réagit avec les autres corps en solution dans l'eau. Il faut donc en ajouter un excès si l'on veut avoir une quantité résiduelle suffisante pour enlever les phosphates. Les essais de laboratoire ont montré que les proportions à utiliser sont, en général, en fonction du pourcentage de phosphore que l'on désire enlever, les suivantes :

% de réduction de phosphore requis	Rapport pondéral (SO ₄) ₃ Al ₂ , 14H ₂ O P à observer
75 %	13/1
85 %	16/1
95 %	22/1

Ces données sont évidemment à vérifier par des essais préliminaires, dans chaque cas.

b) Traitement par l'aluminate de soude

Dans ce traitement, la réaction avec les phosphates est la suivante :



Contrairement au traitement par le sulfate d'aluminium, le pH des eaux traitées tend à s'élever. L'équation (2) montre que les rapports théoriques Al/P à observer sont les suivants :

- Al/P (moléculaire) = 1/1
- Al/P (pondéral) = 0,87/1

De même que pour le sulfate d'aluminium, il faut employer un excès d' $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ car ce produit réagit avec les autres

composés en solution dans les eaux à traiter.

.../...

Les essais de laboratoire ont montré que la proportion à utiliser se situe en général aux alentours de :

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_4\text{Na}^2}{\text{P}} = 3,6/1 \text{ (rapport pondéral)}$$

Cette donnée doit naturellement être vérifiée par des essais préliminaires dans chaque cas.

122 - Description et schéma du procédé

Les principales étapes du procédé, que l'on traite les eaux par (SO₄)₃Al₂ ou Al₂O₄Na₂ sont les suivantes :

1. Mélange rapide en ligne des eaux de purge des circuits de réfrigération avec la quantité voulue de sel d'aluminium.
2. Floculation du mélange avec adjonction de flocculant afin d'avoir une bonne agglomération des flocons de PO₄Al, et des autres précipités en cours de formation.
3. Décantation pour séparer les précipités du liquide traité et recyclage de ces précipités sur le flocculateur.
4. Filtration de cette eau, afin de séparer les précipités éventuellement entraînés. Recyclage des eaux de lavage du filtre sur le flocculateur.
5. Traitement de l'eau épurée et filtrée par SO₄H₂ ou NaOH afin de régler son pH dans la zone des normes de rejet soit : 5,5 à 8,5.
6. Rejet de l'eau épurée dans les eaux de surface.
7. Evacuation pour épandage de l'excès de précipités recueillis dans le décanteur.

L'installation permettant de mettre en oeuvre ce procédé est analogue à celle utilisée dans le traitement à la chaux. Elle existe également en deux versions : bassins séparés ou flocculateur-décanteur intégré.

123 - Données techniques

a) Paramètres de fonctionnement

Température : le traitement se fait à la température ordinaire.

Temps de séjour : les mêmes que pour le traitement à la chaux.

b) Caractéristiques de l'équipement

Mêmes données que pour le traitement à la chaux que ce soit en version bassins séparés ou en version intégrée.

c) Performances, investissements et frais de fonctionnement

Du même ordre de grandeur que dans le traitement à la chaux (Cf. Annexes II et IV).

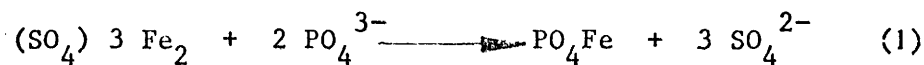
13 - Déphosphatation par traitement aux sels de fer131 - Théorie des procédés

On utilise les sels ferriques et les sels ferreux.

a) Traitement par les sels ferriques

Ces sels sont principalement : le sulfate et le chlorure ferrique.

Avec le sulfate ferrique, on a :



Il y a précipitation de phosphate ferrique. Le pH optimum de précipitation est de 4,5 à 5. Ce procédé est peu réalisé sur le plan industriel par suite des difficultés techniques de mise en œuvre.

L'équation (1) montre que les proportions nécessaires de

$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{PO}_4^{3-}}$ sont les suivantes :

- rapport moléculaire : 1/1
- rapport pondéral : 1,8/1

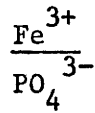
En fait, comme pour les procédés précédents, au sulfate d'aluminium et à l'aluminate de soude, il faut un excès de sel ferrique car ce dernier réagit non seulement avec les phosphates, mais encore avec les autres composés dissous dans les eaux résiduaires. Cet excès est à déterminer dans chaque cas par des essais de laboratoire. De plus, il faut ajouter du $\text{SO}_4 \text{H}_2$ en tête d'installation afin de régler le pH dans la zone optimum de précipitation soit 4,5 à 5.

.../...

b) Traitement par les sels ferreux

Ces sels sont principalement le sulfate ferreux et les liqueurs de décapage contenant SO_4Fe et SO_4H_2 ou HCl libre.

Les réactions de ces sels avec les phosphates sont complexes et mal connues. Il se forme du phosphate ferreux précipitant préférentiellement à pH 8. Il faut donc ajouter de la chaux ou de la soude au milieu réactionnel surtout si l'on utilise les liqueurs acides de décapage. Le rapport moléculaire à observer pour :



est 3/2. Même problème d'excès de sels ferreux devant être employés que pour les sels ferriques.

132 - Description et données techniques des procédés

Les installations utilisées sont les mêmes que pour les traitements au sulfate d'aluminium et à la chaux. Les performances et les coûts sont sensiblement équivalents. Il est à noter cependant, que les procédés aux sels de fer sont beaucoup moins employés que ceux décrits précédemment, par suite des colorations résiduelles qui peuvent subsister dans les eaux épurées.

2 - DECHROMATATION

Dans les eaux de purges des circuits de réfrigération semi-fermés, l'ion chrome se trouve à l'état hexavalent et sous cette forme sa toxicité est très élevée.

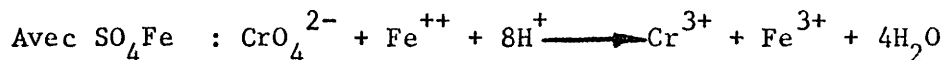
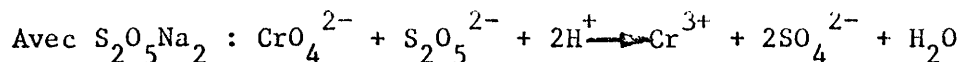
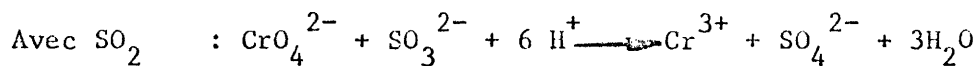
Il existe deux procédés continus principaux d'épuration de ces eaux ainsi polluées par les sels de chrome :

- le procédé par réduction et par précipitation ;
- le procédé par échange d'ions et récupération des sels de chrome.

21 - Déchromatation par réduction et précipitation211 - Théorie du procédéa) Phase de réduction

Les ions Cr^{6+} sont réduits sous la forme Cr^{3+} à pH inférieur à 3 par des réducteurs tels que SO_2 , SO_3HNa , SO_3Na_2 , $\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2$, SO_4Fe .

Durant la réduction, les réactions suivantes se produisent :



Ces réactions sont pratiquement instantanées à pH inférieur à 2. Il faut donc acidifier les eaux à traiter ce qui est fait d'ordinaire avec de l'acide sulfurique. Les réducteurs les plus employés couramment sont SO₂ et SO₃Na₂. Les quantités stoechiométriques à employer sont aisément calculables à l'aide des réactions ci-dessus. La pratique montre qu'il faut en employer en moyenne 2 à 3 fois plus par suite des réactions de ces réducteurs sur les autres composés en solution ou en suspension dans les eaux à traiter. La détermination des quantités réelles à employer ne peut évidemment résulter que d'essais de laboratoires préliminaires.

b) Phase de précipitation

Les eaux issues de la phase précédente et contenant le chrome sous la forme Cr³⁺ sont traitées par de la chaux ou de la soude, afin de remonter leur pH au-dessus de 8. Ceci permet la précipitation de Cr³⁺ sous forme de Cr(OH)₃.

212 - Description du procédé et schéma de l'installation

Nous donnons ci-après le détail du procédé utilisant SO₂ comme agent réducteur. Ce procédé est le plus commode à mettre en oeuvre. (Les procédés utilisant les autres réducteurs sont identiques à la nature près de ces réducteurs).

Le détail du procédé au SO₂ est dont le suivant :

1. Abaissement de pH des eaux résiduaires en-dessous de 3 par injection d'acide sulfurique. Injection simultanée du SO₂ pour procéder à la réduction des ions Cr⁶⁺ en ions Cr³⁺.
2. Injection de Ca(OH)₂ ou de NaOH pour remonter le pH du milieu réactionnel au-dessus de 8 et précipitation Cr(OH)₃.
3. Séparation du précipité de Cr(OH)₃ par décantation.
4. Rejet des eaux épurées sous contrôle du taux de chrome résiduel.
5. Evacuation du Cr(OH)₃ formé.

.../...

Le schéma de l'installation permettant de mettre en oeuvre ce procédé est donné en Annexe V.

213 - Données techniques

a) Paramètres de fonctionnement

Température : le traitement a lieu à la température ordinaire.

pH :

pendant la phase de réduction : impérativement maintenu en-dessous de 3.

pendant la phase de précipitation : impérativement maintenu au-dessus de 8.

Temps de séjour : 15' dans les bacs d'acidification réduction et d'ajustement du pH à plus de 8.
1 h 30 dans le décanteur final.

b) Caractéristiques de l'équipement

Dimensions des appareils : ces dimensions sont fonction des débits d'eaux résiduaires à traiter et des temps de séjour donnés ci-dessus.

Bac de réduction : bac parallélépipédique assurant :

- . le mélange des eaux (préalablement traitées au SO₂) avec l'acide sulfurique ;
- . l'homogénéisation du mélange avec un agitateur ;
- . Ce bac est équipé :
 - d'une prise de fond pour la recirculation d'une partie des eaux dans le sulfonateur,
 - d'une surverse pour l'envoi des eaux traitées vers le bac de précipitation du Cr³⁺.
 - d'un pH mètre enregistreur-contrôleur réglant automatiquement l'injection d'acide en fonction du pH désiré ;
 - d'un enregistreur-contrôleur de potentiel d'oxydo-réduction pour le réglage de la quantité optimum de SO₂.

.../...

Bac de précipitation : bac parallélépipédique assurant le mélange et l'homogénéisation à l'aide d'un agitateur, des eaux issues du bac de réduction à la chaux.

Ce bac est équipé de plus :

- . d'une surverse pour envoi des eaux contenant le mélange précipité vers le décanteur ;
- . d'un pH mètre enregistreur contrôleur réglant automatiquement l'injection de chaux ou de soude caustique en fonction du pH de précipitation désiré.

Décanteur : bac cylindroconique équipé en fond d'un dispositif de reprise des boues et d'une surverse périphérique pour évacuation des eaux traitées.

Analyseur continu de chrome.
Pompe d'extraction des boues chromatées.

c) Performance

La norme actuelle de rejet des chromates limite à 0,1 mg/l la teneur en ions Cr^{6+} des eaux résiduaires. Le procédé de traitement décrit ci-dessus permet, s'il est correctement conduit, d'atteindre des taux résiduels de 0,05 mg/l maximum.

d) Investissements et frais de fonctionnement

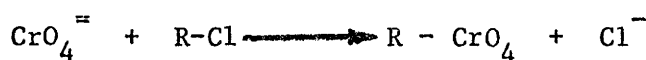
L'Annexe VI à la présente étude donne les investissements et les frais de fonctionnement annuels pour des débits d'eaux de purge allant de 40 à 640 m³/h et un taux de chromates moyen de 500 ppm.

Les investissements varient de 600.000 à 1.900.000 F soit de 15.000 à 3.000 F au m³/h traité. Les frais de fonctionnement totaux vont de 65.000 à 295.000 F soit de 1625 à 450 F au m³/h traité.

22 - Déchromatation par les résines échangeuses d'ions

221 - Théorie du procédé

Les ions Cr^{6+} peuvent être sélectivement retirés des eaux de purge des circuits de réfrigération en les fixant sur une résine échangeuse d'ions. Cette résine est une résine anionique chlorée. On a :



Résine chlorée

.../...

A la régénération de la résine à l'aide de chlorure de sodium, on obtient une solution très pure de chromate dans l'eau contenant de 3 à 5 % en poids de $\text{CrO}_4^{=}$. Cette solution est immédiatement réutilisable pour traiter les eaux des circuits de réfrigération contre la corrosion. On a, à la régénération :



222 - Description du procédé et schéma de l'installation

Les différentes phases du procédé sont les suivantes :

1. Filtration des eaux résiduaires pour éliminer les matières en suspension.
2. Abaissement du pH des eaux résiduaires à 2,5 - 3 par injection de SO_4H_2 .
3. Passage sur résine échangeuse d'ion anionique jusqu'à ce qu'elle soit saturée en ions Cr_6^{+} . Durant cette opération, l'eau épurée dont le pH est compris entre 5,5 et 8,5 est rejetée dans les eaux de surface.
4. Régénération de la résine par une solution de NaCl . Récupération de la solution de chromate obtenue.
5. Filtration finale des eaux épurées.
6. Détermination continue du taux de chrome final.

Le schéma de l'installation permettant de mettre en oeuvre ce procédé est donné en Annexe VII.

223 - Données techniques

a) Paramètres de fonctionnement

Température : ordinaire.

pH : 2,5 à 3 dans l'ensemble de l'installation.

Temps de séjour : 15 minutes.

b) Caractéristiques de l'équipement

Dimension des appareils : ces dimensions sont fonction des débits d'eaux résiduaires à traiter et des temps de séjour (jusqu'aux limites techniques ordinairement admissibles).

Filtration : filtre Floklin à décolmatage automatique.

.../...

Bac d'acidification : bac rectangulaire revêtu intérieurement de résine époxy et muni d'un agitateur et d'un pH mètre enregistreur-régulateur réglant automatiquement l'injection de SO_4H_2 en fonction du pH requis.

Colonnes ou batteries d'absorption: au nombre de 2 minimum, en acier avec revêtement de résine époxy, remplies de résine anionique chlorée. Une colonne est en absorption tandis que l'autre est en régénération. Le passage d'une phase à l'autre se fait par l'intermédiaire d'un manifold entièrement automatisé au moment où les eaux sortant de la colonne ne sont plus conformes au point de vue taux de chrome résiduel. La mise en régénération de la colonne saturée se fait également à ce moment-là en automatique.

Filtres des eaux épurées : filtre Floklin à décolmatage automatique.

Analyseur continu de chrome

Bac de stockage du chlorure de sodium : bac classique en PVC.

Bac de stockage de la liqueur de chromates récupérés : bac classique en acier.

c) Performances

Le procédé d'enlèvement des chromates par les résines échangeuses d'ions est aisé à conduire et à régler. Par suite, il permet d'obtenir facilement un taux de chrome résiduel en-dessous de la norme de rejet soit moins de 0,1 mg/l.

d) Investissements et frais de fonctionnement

L'Annexe VIII à la présente étude donne les investissements et les frais de fonctionnement annuels pour des débits d'eaux de purges allant de 40 à 640 m³/h et présentant un taux de chromates moyen de 500 ppm. Les investissements varient de 1.000.000 à 3.150.000 F soit de 25.000 à 5.000 F au m³/h traité. Les frais de fonctionnement totaux vont de 96.000 F à 387.000 F soit de 2.400 à 600 F au m³/h traité.

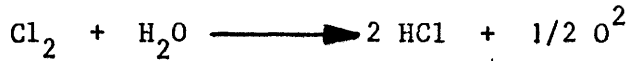
3 - DECHLORATION

Deux procédés principaux sont utilisés industriellement pour la déchloration des eaux résiduaires : le procédé au charbon actif et le procédé par résine échangeuse d'ions.

.../...

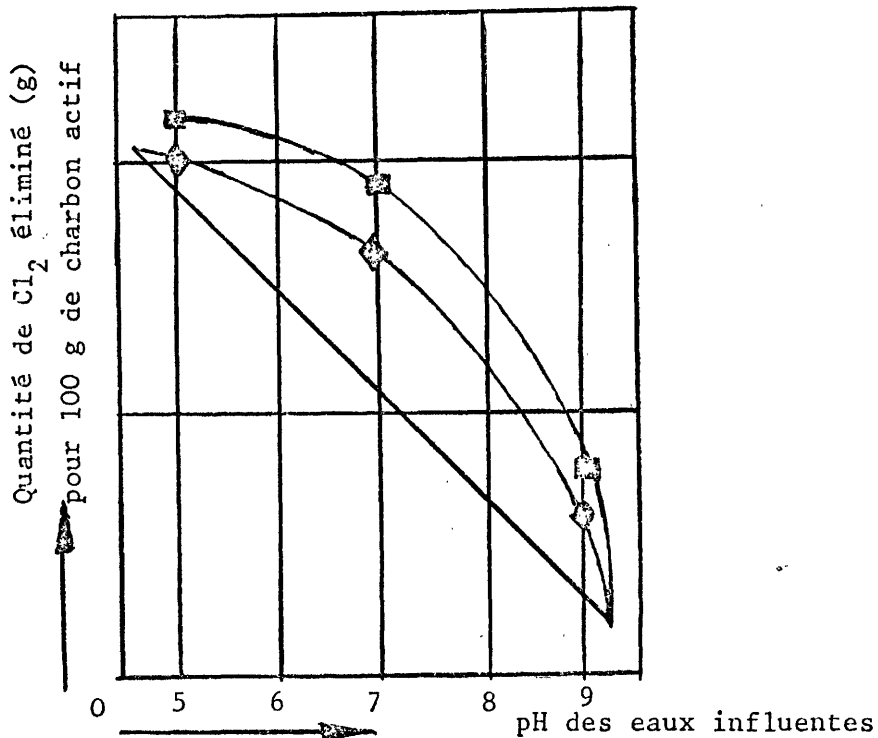
31 - Déchloration par le charbon actif311 - Théorie du procédé

Lorsque l'on fait passer de l'eau chlorée sur du charbon actif, ce dernier catalyse la réaction suivante :



Il n'y a donc ni adsorption ni combinaison du chlore avec le charbon actif. Au cours de la réaction le pH de l'eau déchlorée s'abaisse par suite de la formation d' HCl.

La quantité de chlore éliminée est d'autant plus grande que le pH de l'eau traitée est plus bas, et que la vitesse spatiale de passage de l'eau chlorée sur le charbon est plus faible. Les courbes ci-après rendent compte de ce phénomène pour un taux de chlore de l'eau traitée inférieur à 0,5 mg/l.



Traitement par percolation
Influence du pH sur la quantité de chlore éliminée (perte inférieure à 0,5 mg/l)

Vitesse spatiale = ● 25 ◆ 10,7 ■ 9

Le pouvoir déchlorant du charbon actif est perturbé par tout ce qui peut gêner le contact entre le charbon et l'eau à traiter : dépôts de CO_3Ca , adsorption de polluants divers tels que matières organiques, chlorophénols, détergents.

.../...

L'utilisation du charbon actif en lit filtrant correspond à une extraction sur colonne à plateaux multiples. On peut ainsi obtenir une eau ayant une fuite résiduelle de polluants très faible.

312 - Description du procédé et schéma de l'installation

Les différentes phases du procédé sont les suivantes :

1. Filtration des eaux résiduaires afin d'éliminer tout corps en suspension susceptible de polluer le charbon actif.
2. Réglage du pH de ces eaux.
3. Percolation des eaux résiduaires à travers l'une des deux colonnes de charbon actif, le sens de circulation se faisant de haut en bas. Durant cette opération l'autre colonne de charbon actif est en régénération.
4. Filtration de l'effluent de la colonne afin d'éliminer le charbon actif éventuellement entraîné.
5. Rejet des eaux traitées sous contrôle continu du taux de chlore résiduel dans les eaux de surface.

Le schéma de l'installation permettant de mettre en oeuvre ce procédé est donné en Annexe IX.

313 - Données techniques

a) Paramètres de fonctionnement

Températures : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Phase de percolation} = \text{température ordinaire} \\ \text{Phase de régénération} = + 600^{\circ} \text{ C.} \end{array} \right.$

pH : inférieur ou égal à 5.

Temps de séjour : 0h30 dans l'ensemble de l'installation.

b) Caractéristiques de l'équipement

Dimensions des appareils : ces dimensions sont fonction des débits d'eaux résiduaires à traiter et du temps de séjour donné ci-dessus.

Filtration : filtre Floklin à décolmatage automatique.

Bac d'acidification : bac parallélépipédique revêtu intérieurement de résine époxy. Ce bac est muni d'un agitateur et d'un pH mètre enregistreur-régulateur, réglant automatiquement l'injection de SO_4H_2 en fonction du pH demandé.

.../...

Colonnes ou batteries d'absorption : au nombre de deux, en acier avec revêtement intérieur de résine époxy, remplies de charbon actif. Une colonne est en percolation tandis que l'autre est en régénération. Le passage d'une phase à l'autre se fait par l'intermédiaire d'un manifold entièrement automatisé, au moment où les eaux sortant de la colonne de percolation ne sont plus conformes au point de vue taux de chlore résiduel. La mise en régénération de la colonne saturée se fait également à ce moment-là en automatique.

Filtre Floklin final : analyseur continu du taux de Chlore final.

c) Performances

Ce procédé est aisé à conduire et à régler. Il permet d'obtenir une fuite résiduelle de chlore dissous dans les eaux traitées inférieure à 0,1 mg/l.

d) Investissements et frais de fonctionnement

L'Annexe X à la présente étude, donne les investissements et les frais de fonctionnement annuels pour des débits d'eaux de purges allant de 40 à 640 m³/h.

Les investissements varient de 240.000 à 1.600.000 F. soit de 6.000 à 2.500 F. au m³/h traité. Les frais de fonctionnement totaux vont de 39.000 à 150.000 F. soit de 980 à 230 F. au m³/h traité.

32 - Déchloration par les résines échangeuses d'ions

321 - Théorie du procédé

Les ions Cl⁻ peuvent être sélectivement retirés des eaux de purges des circuits de réfrigération en les fixant sur une résine échangeuse d'ions. Cette résine est une résine anionique forte, macroporeuse de type I.

On a, à l'absorption, avec le chlore sous la forme ClNa :



.../...

A la régénération de la résine se faisant avec de la soude à 4 % la réaction inverse se produit, la résine est reconstituée et ClNa reformé est éliminé sous forme concentrée (15 à 20 fois sa concentration initiale dans les eaux de réfrigération soit 15 à 20 ppm).

Le pouvoir d'échange de la résine est perturbé par tout ce qui peut gêner le contact entre elle et l'eau à traiter : dépôts de CO_3Ca , matières organiques, chlorophénols. Une filtration primaire s'impose donc avant l'envoi des eaux à traiter sur les colonnes d'absorption.

322 - Description du procédé et schéma de l'installation

Les différentes phases du procédé sont les suivantes :

1. Filtration des eaux résiduares afin d'éliminer tout corps en suspension susceptible de polluer la résine.
2. Percolation des eaux résiduares à travers l'une des deux colonnes de résine, le sens de circulation se faisant de haut en bas. Durant cette opération, l'autre colonne de résine est en régénération, la solution de soude de régénération circulant de bas en haut.
3. Filtration de l'effluent de la colonne afin d'éliminer la poussière de résine éventuellement entraînée.
4. Contrôle continu du taux de chlore résiduel de l'effluent.
5. Rejet des eaux traitées dans les eaux de surface.

Le schéma de l'installation permettant de mettre en oeuvre ce procédé est donné en Annexe XI.

323 - Données techniques

a) Paramètres de fonctionnement

<u>Températures</u>	{	Phase de percolation : $< + 40^\circ \text{ C}$
		Phase de régénération : $< + 40^\circ \text{ C}$

Cette température maximum de $+ 40^\circ \text{ C}$ est relative à la protection de la résine, qui subirait au-dessus une dégradation importante.

.../...

pH : pratiquement indifférent : de 1 à 13.

Temps de séjour : 0 h 30 dans l'ensemble de l'installation.

b) Caractéristiques de l'équipement

Dimensions des appareils : ces dimensions sont fonction des débits d'eaux résiduaires à traiter et du temps de séjour donné ci-dessus.

Filtration primaire : filtre Floklin à décolmatage automatique.

Colonnes ou batteries d'absorption : au nombre de deux en acier avec revêtement intérieur en résine époxy, remplies de résine anionique forte. Une colonne est en phase d'échange tandis que l'autre est en régénération. Le passage d'une phase à l'autre se fait par l'intermédiaire d'un manifold entièrement automatisé, au moment où les eaux sortant de la colonne d'échange ne sont plus conformes au point de vue taux de chlore résiduel. La mise en régénération de la colonne saturée se fait également à ce moment-là en automatique.

Filtration finale : filtre Floklin à décolmatage automatique.

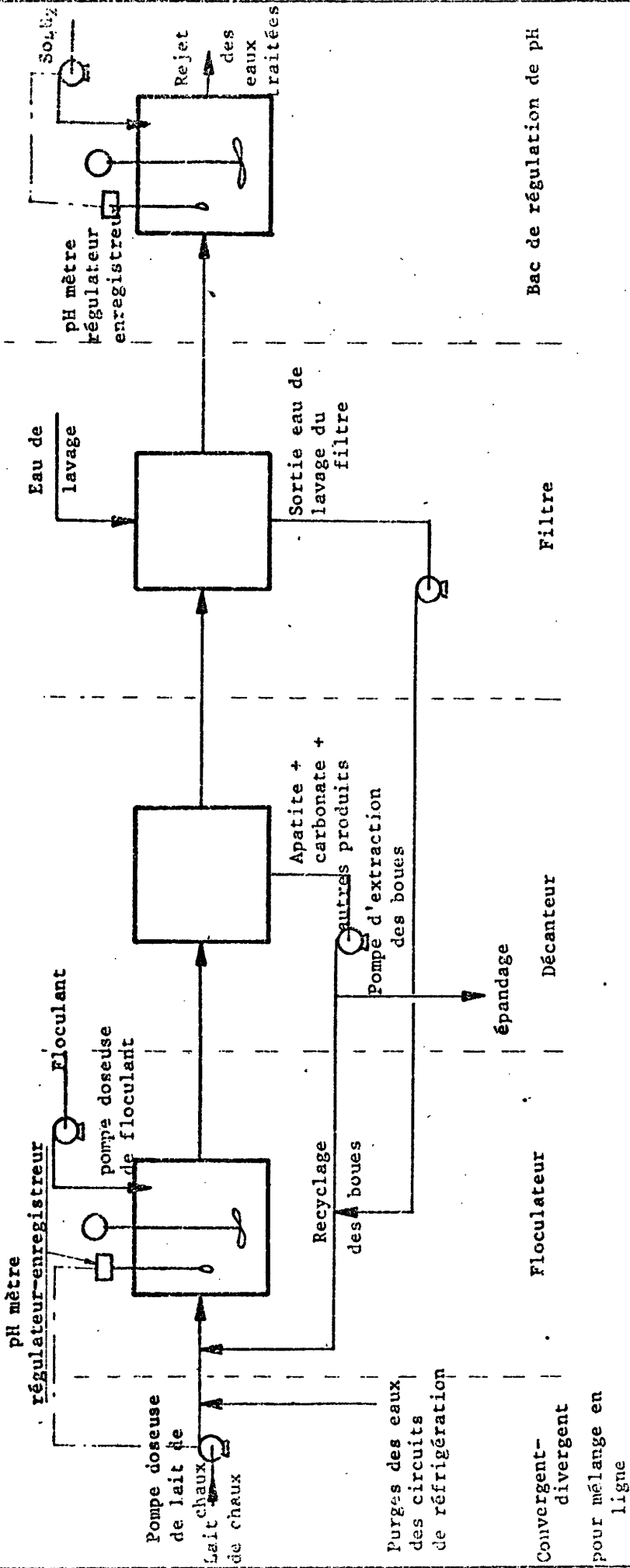
Détermination du taux de chlore final : analyseur continu.

c) Performances

Ce procédé est aisé à conduire et à régler. Il permet d'obtenir une fuite résiduelle de chlore dissous dans les eaux traitées inférieure à 0,1 ppm.

d) Investissements et frais de fonctionnement

L'Annexe XII à la présente étude donne les investissements et les frais de fonctionnement annuels pour des débits d'eaux de purges allant de 40 à 640 m³/h. Les investissements varient de 560.000 à 6.000.000 de Frs soit de 14.000 à 9.500 Frs au m³/h traité. Les frais de fonctionnement totaux vont de 70.000 à 580.000 Frs soit de 1.700 à 900 Frs au m³/h traité.



ANNEXE - I - INSTALLATION DE DEPHOSPHATATION VERION BASSINS SEPARES	affaire N° B 0626
	N° 1 éch.
10 - 5 - 1975	

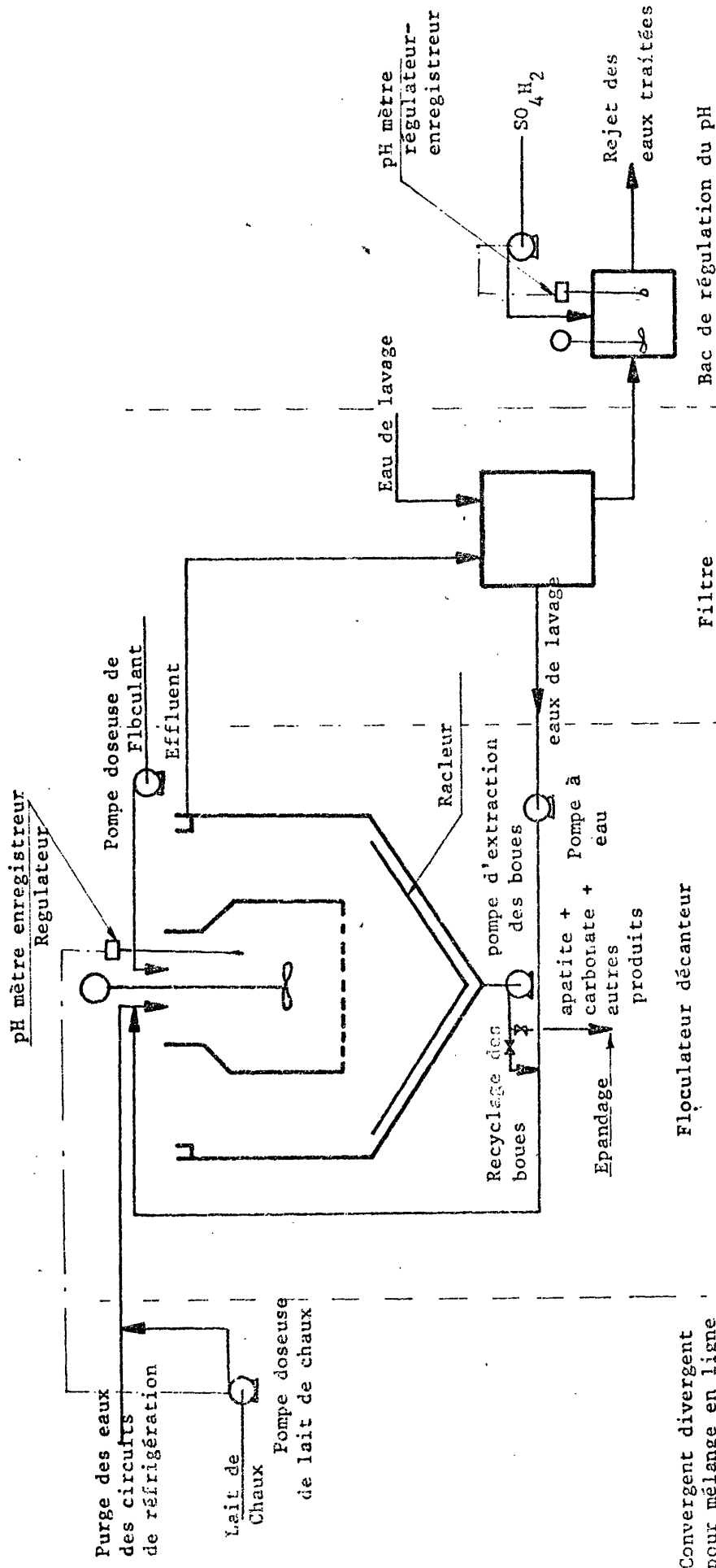
ANNEXE II

Investissements et frais de fonctionnement annuels pour la déphosphatation
des eaux de purges des circuits de réfrigération
(en F.F. Hors Taxes)

Procédé continu à la chaux - Version bassins séparés

Débites traités de 40 à 640 m³/heure

Débit traité en m ³ /heure	40	80	160	320	640
Investissement Total	420.000	550.000	700.000	870.000	1.050.000
Investissement au m ³ /heure traité	10.500	7.000	4.500	2.700	1.700
Frais totaux de Fonctionnement	80.000	85.000	100.000	130.000	160.000
Frais de fonctionnement au m ³ /heure traité	2.000	1.050	630	400	250



ANNEXE - E - INSTALLATION DE DEPHOSPHATATION VERSION INTEGREE	affaire N° B 0626
	N° 2
Traitement des eaux	
20.1.1955	

ANNEXE IV

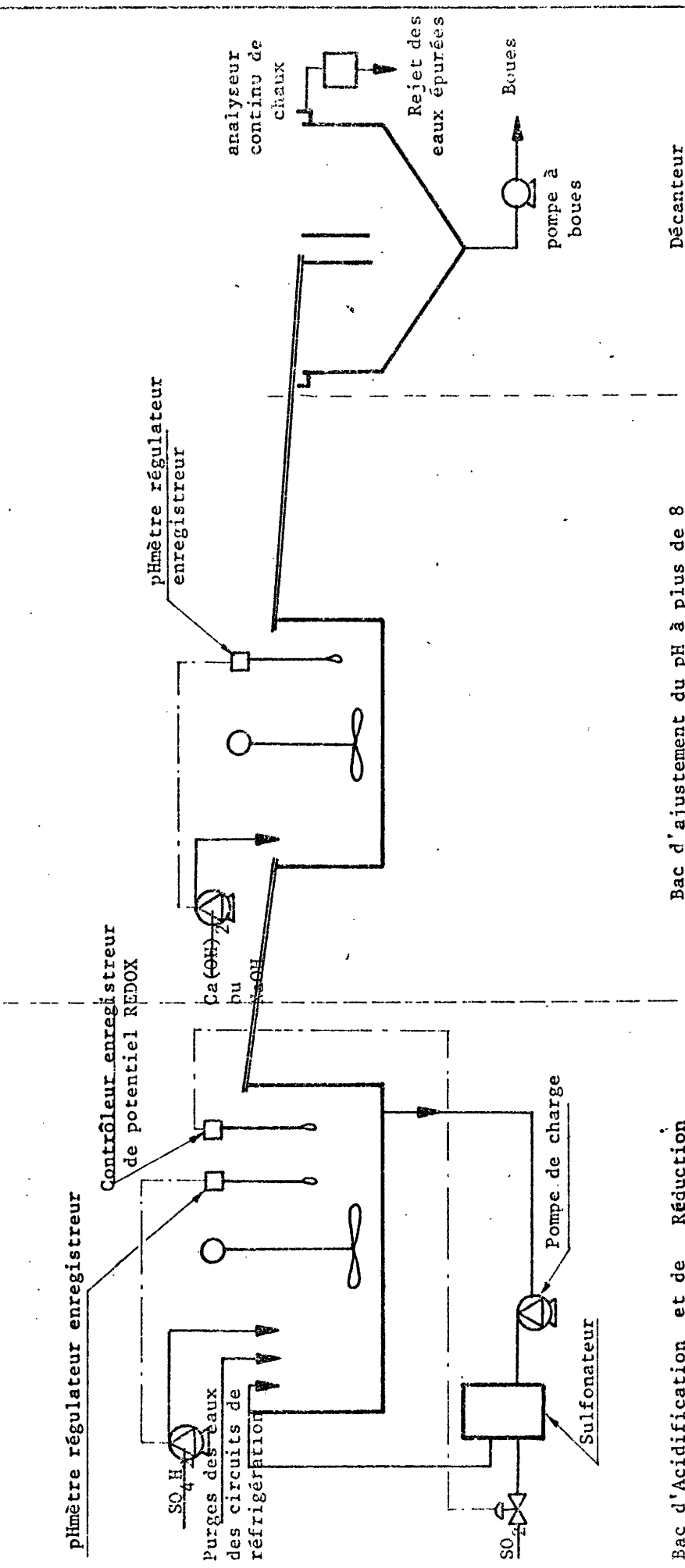
Investissements et frais de fonctionnement annuels pour la déphosphatation
des eaux de purges des circuits de réfrigération

(en F.F. Hors Taxes)

Procédé continu à la chaux - Version intégrée

Débits traités de 40 à 640 m³/heure

	40	80	160	320	640
Débit traité en m ³ /heure		80	160	320	640
Investissement Total	375.000	490.000	630.000	790.000	980.000
Investissement au m ³ /heure traité	9.500	6.000	4.000	2.500	1.500
Frais totaux de Fonctionnement	77.500	81.000	100.000	145.000	155.000
Frais de fonctionnement au m ³ /heure traité	1.950	1.000	625	450	240



Bac d'Acidification et de Réduction

Bac d'ajustement du pH à plus de 8

Décanteur

ANNEXE - V - INSTALLATION DE DECHROMATATION PAR REDUCTION	affaire N B 0626
	N° 3 CCH 20.1 1975

ANNEXE VI

Investissements et frais de fonctionnement annuels pour la déchromatation
des eaux de purges des circuits de réfrigération

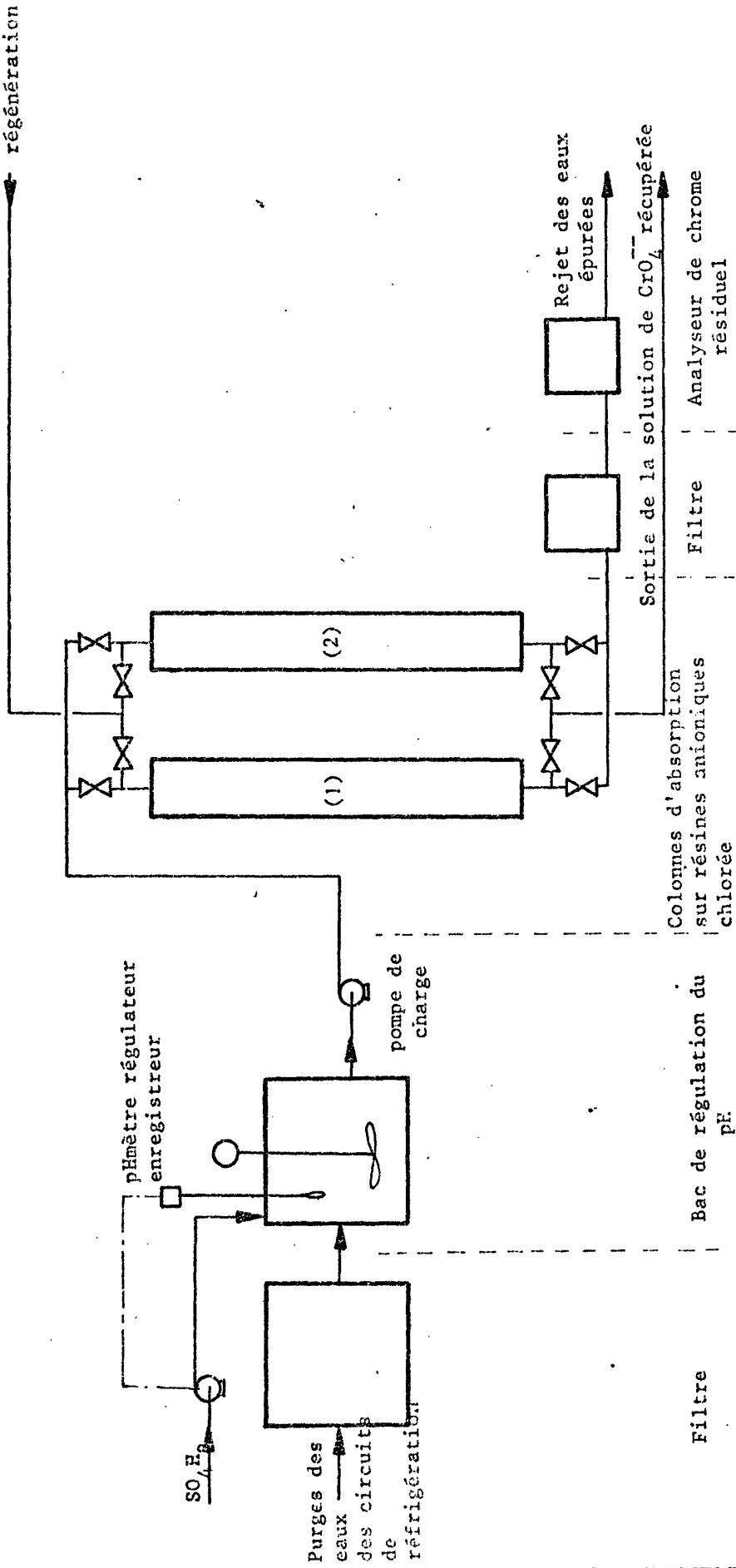
(en F.F. Hors Taxes)

Procédé continu à l'anhydride sulfureux et à la chaux

Débits traités de 40 à 640 m³/heure

Débit traité en m ³ /heure	40	80	160	320	640
Investissement Total	600.000	900.000	1.200.000	1.560.000	1.900.000
Investissement au m ³ /heure traité	15.000	11.250	7.500	5.000	3.000
Frais totaux de Fonctionnement	65.000	95.000	130.000	195.000	295.000
Frais de fonctionnement au m ³ /heure traité	1.625	1.200	800	600	450

NaCl de régénération



Trasement des eaux	PAR RESINES ECHANGEURS D'IONS	ANNEXE VII	affaire N°
		INSTALLATION DE DECHROMATATION	B 0626
			N° 4
			ech
			2-1-1975

ANNEXE VIII

Investissements et frais de fonctionnement annuels pour la déchromatation
des eaux de purges des circuits de réfrigération

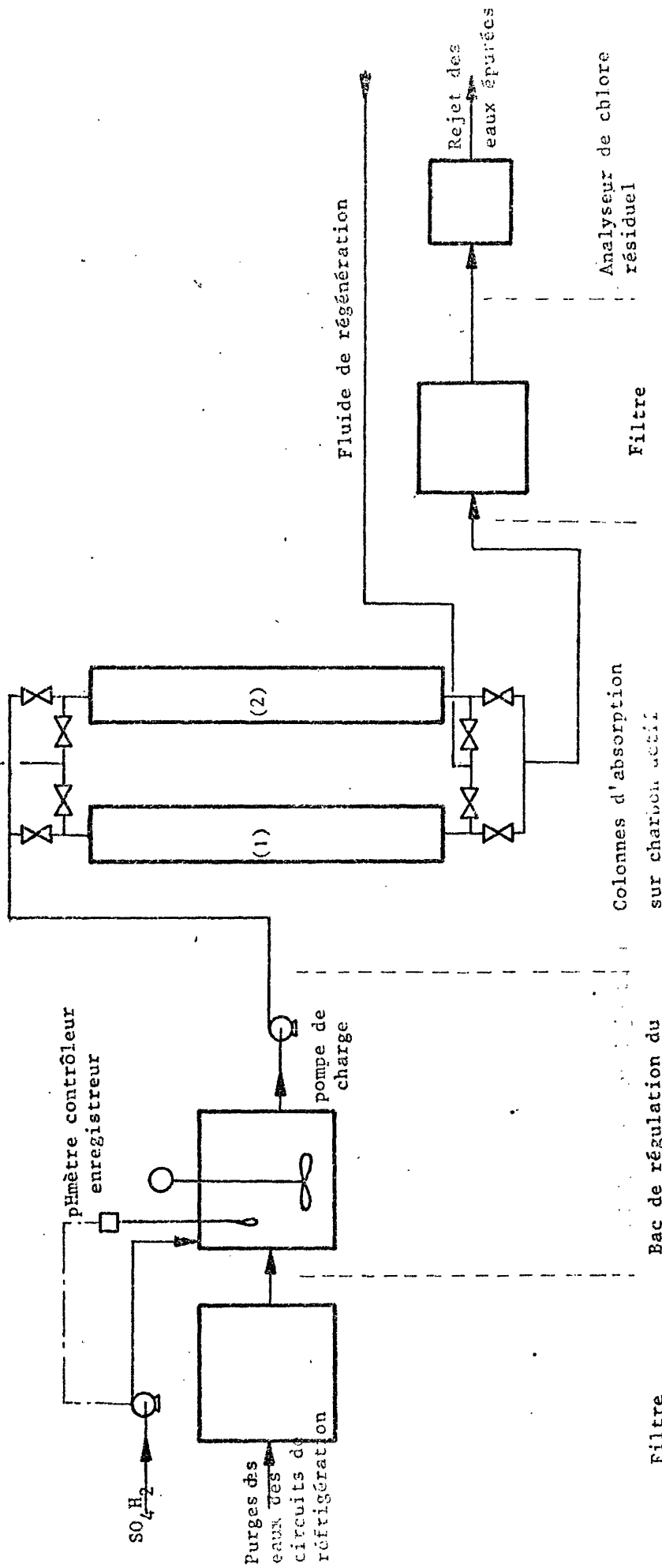
(en F.F. Hors Taxes)

Procédé continu aux résines échangeurs d'ions

Débits traités de 40 à 640 m³/heure

	40	80	160	320	640
Débit traité en m ³ /heure		80	160	320	640
Investissement Total	1.000.000	1.500.000	2.000.000	2.600.000	3.150.000
Investissement au m ³ /heure traité	25.000	18.750	12.500	8.000	5.000
Frais totaux de Fonctionnement	96.000	139.000	152.000	271.000	387.000
Frais de fonctionnement au m ³ /heure traité	2.400	1.800	1.200	850	600

Sortie du fluide de régénération



Filtre

Bac de régulation du pH

Colonnes d'absorption sur charbon actif

Filtre

Analyseur de chlore résiduel

STATION N° B. 0626
ANNEXE IX
INSTALLATION DE DECHLORATION
SUR CHARBON ACTIF
N° 5
21-1-1975

ANNEXE X

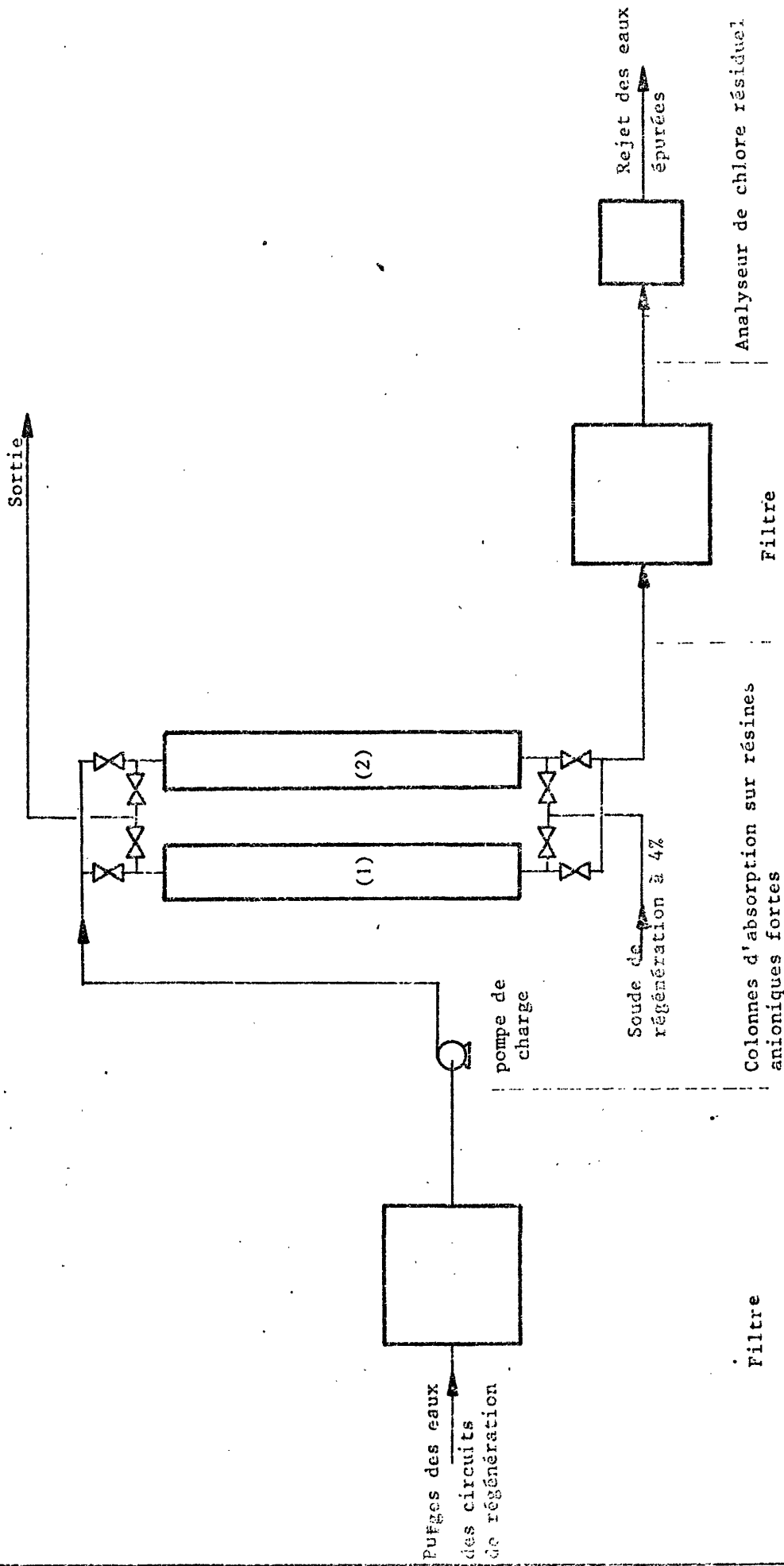
Investissements et frais de fonctionnement annuels pour la déchloration
des eaux de purges des circuits de réfrigération

(en F.F. Hors Taxes)

Procédé continu au charbon actif

Débits traités de 40 à 640 m³/heure

Débit traité en m ³ /heure	40	80	160	320	640
Investissement Total	240.000	385.000	615.000	990.000	1.600.000
Investissement au m ³ /heure traité	6.000	4.800	3.850	3.100	2.500
Frais totaux de Fonctionnement	39.000	52.000	69.000	98.000	150.000
Frais de fonc- tionnement au m ³ /heure traité	980	650	430	300	230



ANNEXE XI N° 3.0524	INSTALLATION DE DECHLORATION	armoire N° 6
TRITEMENT des eaux	PAR RESINES ECHANGEURS D'IONS	Ech 21 1 1978

ANNEXE XII

Investissements et frais de fonctionnement annuels pour la déchloration
des eaux de purges des circuits de réfrigération

(en F.F. Hors Taxes)

Procédé continu aux résines échangeuses d'ions

Débits traités de 40 à 640 m³/heure

	40	80	160	320	640
Débit traité en m ³ /heure		80	160	320	640
Investissement Total	560.000	1.100.000	2.000.000	3.500.000	6.000.000
Investissement au m ³ /heure traité	14.000	13.000	12.500	11.000	9.500
Frais totaux de Fonctionnement	70.000	117.000	198.000	340.000	580.000
Frais de fonctionnement au m ³ /heure traité	1.700	1.500	1.300	1.100	900

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

1. Brooke, M. Cooling-water treatment : a review. Petroleum Refiner 36, 142-8, Feb. 1957.
2. Thornley, J.L. Corrective water treatment prevents scale deposit, corrosion. Heating, Piping, and Air Conditioning, 31, No. 8, 112-15, Aug. 1959.
3. Forbes, M.C. Approaching problems of cooling-water corrosion. Petroleum Refiner, 36, No. 4, 164-5, 216, Apr. 1957.
4. Dalbke, R.G., and Masterson, J.M. Treat your cooling water right. Power Plant Eng. 61, No. 7, 56-9, July 1957.
5. Kennedy, E.F. Cooling-tower treatment (Paper No. A 157-6-2). Proc. Natl. Conf. Instr. Methods Anal., Chicago, 1957.
6. Grossom, J. and Johnson, J.O. Cooling-tower water treatment. Oil gas J., 55, No. 49, 91-5, Dec. 9, 1957.
7. Recirculating Cooling-water Work Group. Water utilization and treatment efficiency on Gulf Coast cooling towers. Corrosion, 13, No. 8, 527t-30t, Aug. 1957. Tables 3.1 and 3.2 reprinted by courtesy of CORROSION.
8. Helwig, J.D., and Mc Conomy, H.F. How 31 refineries condition cooling water systems. Oil gas J., 55 No. 48, 101, 103-6, Dec. 2, 1957.
9. Cook, G.H. Corrosion and deposit control in cooling water systems. Combustion, 27, No. 3, 53-6, Mar. 1956.
10. Drane, G.W. Water treatment for recirculating systems. Chem. and Ind., No. 46, 1367-72, Nov. 24, 1956.
11. Paulsen, G.C. Water-treatment problems in open-type recirculating cooling systems. National Eng., 60, No. 8, 26-7, 39, Aug. 1956.
12. Gibson, J.W. A survey of water conditioning practices. Petroleum Engr. 27, No. 10, C44-6, C48-9, C53, Sept. 1955.
13. Winzig, W.J. Water treatment for cooling towers. Blast Furnace Steel Plant, 42, No. 7, 812-6, July 1954 ; World Oil, 138, No. 5, 261-4, 266, Apr. 1954.
14. Fitzpatrick, L.W. Treatment for cooling waters. Power Plant Eng., 58, 82-4, Feb. 1954.
15. Slough, J.M. Right water treatment extends cooling-tower life, saves money. Power, 98, No. 5, 100-1, 232-8, May 1954.
16. Evans, U.R. Corrosion problems arising from water in chemical industry. Chem. and Ind., No. 53, 1193-200, Dec. 31, 1951.

.../...

17. Miller, D. Objectives and techniques of cooling-water treatment. Oil Gas J., No. 16, 139+, Aug. 23, 1951.
18. Mc Conomy, H.F. Literature survey of corrosion in cooling-water systems, 1940-1953. Proc. Am. Petroleum Inst. III, 35, 32-79, 1955.
19. Rice, J.K. Treatment of recirculated cooling water. Corrosion, 8, No. 11, 375-80, Nov. 1952.
20. Recirculating Cooling Water Sub-Committee. Some of the economic data on chemical treatment of Gulf Coast cooling waters. Corrosion, 11, 61-2, Nov. 1955.
21. Bregman, J.I., and Newman, T.R. (unpublished data).
22. Hatch, G.B., and Rice, O. Threshold treatment of water systems : corrosion control and scale prevention with glassy phosphate. Ind. Eng. Chem., 37, No. 8, 710-5, Aug. 1945.
23. Maguire, J.J., Betz, W.H., and Betz, L.D. Biological fouling in recirculating cooling-water systems. Ind. Eng. Chem., 48, No. 12, 2162-7, Dec. 1956. Table 3.3. reprinted by courtesy of the authors and INDUSTRIAL AND CHEMICAL ENGINEERING.
24. Talbot, L.E., et al. Treatment of water for cooling purposes. Am. Ry. Eng. Assoc. Bull., 525, 339-42, 1955.
25. Williams, A.E. Control of slime and algae in cooling-water systems. Cheap Steam, 37, 74-5, Oct. 1953 ; Fuel Abstr., 15, 94, 1954.
26. Updegraff, D.M. Microbiological corrosion of iron and steel. Corrosion, 11, No. 10, 442t-6t, Oct. 1955.
27. Wormwell, F., and Nurse, T.J. The corrosion of mild steel and brass in chlorinated water. J. Appl. Chem., 2, Pt. 12, 685-92, Dec. 1952.
28. Uhlig, H.H. Corrosion Handbook (New-York : John Wiley & Sons, Inc. 1953), p. 545.
29. Walker, C., and Bregman, J.I. (unpublished data).
30. Anon. Microbiological corrosion controlled by amine-type treatment. Chem. Processing, 23, 127-8, Sept. 1960.
31. Hurst, E.H. Water treatment for polymetallic cooling systems. Proc. Nineteenth Annual Am. Water Conf. Engr. Soc. W. Pa., 17-32, 1958.
32. Powell, J.L. Corrosion of copper in open recirculating water systems. Ind. Eng. Chem., 51, No. 3, 75A-6A, Mar. 1959.
33. Murray, R.G., and Tester, M.E. Four-tower water treatment test facility. U.S. Atomic Energy Comm. Publication GAT-247, Sept. 23, 1958.
34. Picarazzi, J.J. Cities Service tackles brackish-cooling water corrosion. Oil Gas J. 50, No. 45, 271-4, May 17, 1952.
35. DeHalas, D.R. Heat-transfer effects on aluminium corrosion. I. U.S. Atomic Energy Comm. Publications HW-42585, Rev. 1956.

36. Corrosion characteristics of aluminium cooling towers. Heating and Ventilating, 51, No. 1, 88, Jan. 1954.
37. Sverepa, O. Corrosion of aluminium and its alloys in waters of various composition. Werkstoffe u. Korrosion, 9, 533-6, 1958.
38. Haygood, A.J. and Minford, J.D. Aluminium cooling towers and their treatment. Corrosion, 15, No. 1, 36-40, Jan. 1959.
39. Sussman, S., and Akers, J.R. Corrosion and its control in aluminium cooling towers. Corrosion, 10, No. 5, 151-9, May 1954.
40. Binger, W.W., and Fritts, H.W. Aluminium alloy heat exchangers in the process industries. Corrosion, 10, 425, Dec. 1954.
41. Channabasappa, K. Prevention of solid deposits by new additive. Paper presented at N.A.C.E. Technical Committee T-5C-2 All-Day Meeting, Chicago, Apr. 25, 1961.
42. Flamand, R.J.J.Y. Polyphosphate distribution process for water treatment. Belg. 566, 341, Apr. 30, 1958.
43. Kleber, J.P. Chemical conditioning of cooling waters. Combustion, 22, No. 11, 15, May 1951.
44. Reif, K. The use of phosphates in water treatment. Gas-u. Wasserfach, 99, 1354-6, 1958.
45. Stone, W.J. Metallic phosphates in cooling-water treatments. Corrosion Technology 2, 13-7, Jan. 1955.
46. Oxford, W.F., Jr. Use of surface-active agents in cooling-tower treatments. Petroleum Processing, 7, No. 5, 620-2, May 1952 ; Oil Gas J., 50, No. 51, 176-7, 263-4, May 5, 1952.
47. Oxford, W.F. Inhibition of scaling and corrosion. U.S. 2,720,490, Oct. 1955.
48. Chittum, J.F., and Rohrback, G.H. Inhibition of deposition of carbonate scale on metals. U.S. 2,934,503, Apr. 26, 1960.
49. Roche, M. The incrustation of heating surfaces by calcium carbonate. Inds. Aliment et Agr. (Paris), 75, 281-8, 1958.
50. Lecornu, A.P. Scale-preventing compositions. Fr. 1,007,555, May 7, 1952.
51. Gambill, M. Scale in oil wells. U.S. 2,777,818, Jan. 15, 1957.
52. Nagel, H. Removal of carbonate hardness from cooling water by algae. Mitt. Vor Grosskesselbesitz, 403-6, 1951.
53. Kahler, H.L. Iron retention in water supplies with water-soluble lignin. U.S. 2,744,866, May 8, 1956.
54. Robinson, W.W. Jr., Treatment of industrial waters. U.S. 2,657,178 and U.S. 2,657,179, Oct. 27, 1953.
55. Cross, J.M. Water-soluble compositions containing water-soluble organic amines. U.S. 2,779,741, Jan. 29, 1957.

56. Chambers, C.W., Kabler, P.W., Bryant, A.R. Chambers, L.A., and Ettinger, M.B. Bactericidal efficiency of quaternary ammonium compounds (Q.A.C.) in different waters. Public Health Repts. (U.S.), 70, 545-53, 1955.
57. Hurst, E.H. Wood deterioration in cooling towers. The Plant, 25-9, Oct. 1959 ; Nalco Reprint No. 85 (Chicago : Nalco Chemical Company, no date). Paraphrased by permission of Nalco Chemical Co.
58. Hurst, E.H. Wood deterioration in cooling towers. The Plant, 40-2, Nov. 1959 ; Nalco Reprint No. 85 (Chicago : Nalco Chemical Company, no date). Paraphrased by permission of Nalco Chemical Co.
59. Coméaux, R.F. Redwood cooling towers - a look at causes of deterioration and methods of maintenance. Oil Gas J., 52, No. 20, 343-7, 1953.
60. Wise, R.S. Some corrosion inhibitors - a reference list. Corrosion, 11, N) 4, 65-7, Apr. 1955.
61. Brooke, M. Corrosion inhibitor checklist. Chem. Engr., 61, No. 12, 230-4, Dec. 1954.
62. Stumm, W. Calcium carbonate deposition at iron surfaces. J. Am. Water Works Assoc., 48, 300-10, 1956.
63. Stumm, W. Estimating corrosion rates in water : polarization data permit rapid determination of instantaneous corrosion rates and evaluation of the effects of environmental variables on the extent of corrosion. Ind. Eng. Chem., 51, 1487-90, 1959.
64. Splittgerber, A. Corrosive action of tap waters in terms of the equilibrium : carbonic acid-calcium oxide. Energietch., 4, 131-2, 1954.
65. Powell, S.T., Bacon, H.E., and Knoedler, E.L. Corrosion prevention by controlled calcium carbonate scale. Ind. Eng. Chem., 40, 453-7, Mar. 1948.
66. Evans, U.R. The Corrosion and oxidation of Metals (London ; Edwards Arnold Ltd., 1960 ; New-York : St-Martin's Press, Inc., 1960) pp. 160-5.
67. Atkins, G.R. Soft-water corrosion and calcium carbonate saturation. S. African Ond. Chemist, 8, 104-11, 1954.
68. Haase, L.W. Arch. Metallk., 3, 114, 1949.
69. Tornhill, R.S. Corrosion control by water treatment. Chem. and Ind. (London), 403, 1956.
70. Sussman, S. Cooling Water problems in the New-York metropolitan area. Ind. Eng. Chem., 44, No. 8, 1740-4, Aug. 1952.
71. Mayne, J.E.O., and Pryor, M.J.J. The mechanism of inhibition of corrosion of iron by chromic acid and potassium chromate. J. Chem. Soc., 1831-5, 1949.
72. Hoar, T.P., and Evans, U.R. Time-potential curves on iron and steel and their significance. J. Chem. Soc., 2476, 1932.

73. Simnad, M.T., and Evans, U.R. Influence of stress on the electrode potential and polarization of iron and steel in acid solution. *J. Metals*, 188, 1220, 1950.
74. Brasher, D.M., and Stove, E.R. The use of radioactive tracers in the study of the mechanism of action of corrosion inhibitors. *Chem. and Ind. (London)* No. 8, 171-2, Feb. 23, 1952.
75. Cohen, M., and Beck, A.F. Passivity of iron in chromate solution. (I) Structure and composition of the film. *Z. Elektrochem.*, 62, 696, 1958.
76. Pryor, M.J., and Cohen, M.J. The inhibition of the corrosion of iron by some anodic inhibitors. *J. Electrochem. Soc.*, 100, No. 5, 203-15, May 1953.
77. Erwall, L.G. Radioactive tracers in corrosion research. *Jernkontorets Ann.*, 143, 646-72, 1959.
78. Gerischer, H. Passivity of metals. *Angew. Chem.*, 70, No. 10, 285-98, May 21, 1958.
79. Brasher, D.M., Kingsbury, A.H., Mercer, A.D., and De, C.P. Passivation of iron by chromate solutions. *Nature*, 180, 27-9, 1957.
80. Brasher, D.M., and Kingsbury, A.H. Passivity of metals in inhibitor solutions using radioactive tracers. *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1214, 1958.
81. Kingsbury, A.H. Passivation of iron and steel in chromate solutions. *J. Australian Metals*, 4, 12-8, May 1959.
82. Okamoto, G.O., Nagayoma, N., and Mitami, Y. Corrosion phenomena. IV. Passivation mechanism of iron in chromate solution. *J. Electrochem. Soc. Japan (English)*, 2469, 1956.
83. Darrin, M. Chromate corrosion inhibitors in chloride systems. *Ind. Eng. Chem.*, 159-163, 1946.
84. Hess, W.A. Refinery corrosion rates below 5 mils/year achieved by chromate water treatment. *Corrosion*, 16, No. 7, 20-1, July 1960.
85. Van Wazer, J.R. Phosphorus and its compounds, Vol. I (New-York : Interscience Publishers, Inc., 1958).
86. Hatch, G.B., and Rice, O. Corrosion control with threshold treatment : factors in formation of protective films upon steel by waters treated with glassy phosphates. *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1572-9, 1940.
87. Apel'tsin, I.E., and Zolotova, E.F. The application of difficultly soluble metaphosphates to water works. *Vodosnabshenie i Sanit. Tekh.*, No. 4, 34-6, 1959.
88. Pryor, M.J., Cohen, M., and Brown, F.J. *Electrochem. Soc.*, 99, 542, 1952.

.../...

89. Mayne, J.E.O., and Menter, J.W. The mechanism of inhibition of the corrosion of iron by solutions of sodium phosphate, borate, and carbonate. *J. Chem. Soc.* 103-107, 1954.
90. Abd El Wahed, A.M., and Pourbaix, M. Use of polarization curves for the study of the conditions for corrosion and protection of iron in presence of chlorides. *Proc. Sixth Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynam. and Kinet.*, 351-9, 1954.
91. Hatch, G.B. Protective film formation with phosphate glasses. *Ind. Eng. Chem.*, 11, 1175-80, Aug. 1952.
92. Raistrick, B. Condensed phosphates and corrosion control. *Chem. and Ind. (London)*, No. 19, 408-14, May 10, 1952.
93. Lamb, J.C., and Eliassen, R. Mechanism of corrosion inhibition by sodium metaphosphate glass. *J. Am. Water Works Assoc.*, 46, 445-60, May 1954.
94. Mansa, J.L., and Szybalski, W. Corrosion due to tuberculation in water systems. I. The effect of Calgon on the potential of iron electrodes in differential aeration cells with running tap water. *Corrosion*, 8, No. 11, 381-90, Nov. 1952.
95. Mears, R.B. The electrochemistry of inhibitor action. *Corrosion*, 11, No 8, 50-2, Aug. 1955.
96. Uhlig, H.H., Triadis, D.N., and Stern, M. Effect of oxygen, chlorides, and calcium ion on corrosion inhibition of iron by polyphosphates. *J. Electrochem. Soc.*, 102, 39-66, 1955.
97. Parham, P.N., and Tod, C.W. Condensed phosphates in the treatment of corrosive waters. *Chem. and Ind. (London)*, 628-31, June 1953.
98. Takeuchi, K. Corrosion inhibition by hexametaphosphate in the presence of bivalent metal ions. *Boshoku Gijutsu*, 8, 147-9, 1959.
99. Rice, O. Corrosion control with Calgon. *J. Am. Water Works Assoc.*, 39, No. 6, 552-60, June 1947.
100. Lehrman, L., and Shuldener, H.L. Action of sodium silicate as a corrosion inhibitor in water piping. *Ind. Eng. Chem.*, 44, No. 8, 1765-9, Aug. 1952.
101. Shuldener, H.L., and Sussman, S. Thirty years' experience with silicate as a corrosion inhibitor in water systems. *Corrosion*, 16, 354t-8t, July 1960.
102. Streiker, W. Experiences with silicate inhibitors. Paper presented at 12th Annual Am. Water Confer. Eng. Soc. W. Pa., Oct. 1951.
103. Wood, J.W., Beecher, J.S., and Laurence, P.S. Some experience with sodium silicate as a corrosion inhibitor in industrial cooling waters. *Corrosion* 13, No. 11, 719t-24t, Nov. 1957.
104. Shuldener, H.L., and Lehrman, L. Influence of bicarbonate ion on inhibition of corrosion by sodium silicate in a zinc-iron system. *J. Am. Water Works Assoc.*, 49, 1432-40, 1957.

105. Duffer, E.F., and Mc Kinney, D.S. New method of studying corrosion inhibition of iron with sodium silicate. *J. Electrochem. Soc.*, 103, No. 12, 645-7, Dec. 1956.
106. Haering, D.W. Film inhibitors in industrial aqueous systems. *Ind. Eng. Chem.*, 30, No. 12, 1356-61, Dec. 1938.
107. Haering, D.W. *Organic Methods of Scale and Corrosion Control*, 5th ed. (Chicago : D.W. Haering and Co, Inc. 1943).
108. Breton, J.N. Corrosion control with organic inhibitors. *Ind. Eng. Chem.*, 44 No. 8, 1755-61, Aug. 1952.
109. Speller, F.N. *Corrosion, Causes and Prevention*, 3rd ed. (New-York : Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1951), pp. 396, 409.
110. Oakes, B.D. Corrosion inhibition. U.S. 2,931,700, Apr. 5, 1960.
111. Martin, A.E., and Eberman, J.W. Reaction product of starch with chromium trioxide as corrosion inhibitor in water systems. U.S. 2,658,817, Nov. 1953.
112. Robertson, W.D. Corrosion : new rust preventives. *J. Electrochem. Soc.*, 98, 94, 1951 ; *Chem. Eng.*, 57, 290-2, Apr. 1950.
113. Sympson, R.F., and Cartledge, G.H. The mechanism of the inhibition of corrosion by the pertechnetate ion., Part IV. Comparison with other XO_4^{n-} inhibitors. *J. Phys. Chem.*, 60, No.8, 1037-43, Aug. 1956.
114. Cartledge, G.H. The inhibition of corrosion by the pertechnetate ion. U.S. Atomic Energy Comm. Publication ORNL-1833, Jan. 18, 1955.
115. Cartledge, G.H. The mechanism of the inhibition of corrosion by the pertechnetate ion. Part II. The reversibility of the inhibiting mechanism. *J. Phys. Chem.* 60, 28-32, Jan. 1956.
116. Cartledge, G.H. Studies in corrosion. *Sci. American*, 194, 35-40, May 1956.
117. Kahler, H.L., and George, C. Decreasing cooling water corrosion. *Petroleum Refiner*, 34, No. 7, 144-8, July 1945.
118. Kahler, H.L., and George, C. Protection of metal against pitting, tuberculation, and general corrosion. *Corrosion*, 6, 331-40, Oct. 1950.
119. Kahler, H.L., and Gaughan, P. Protection of metals against pitting, tuberculation and general corrosion. *Ind. Eng. Chem.*, 44, No. 8, 1170-4, Aug. 1952.
120. Devereux, T.J. Controlling corrosion in cooling systems. *Western Metals*, 13, No. 6, 53-6, June 1955.
121. Brandel, A.J. Recirculation of cooling water in petroleum refining. *Ind. Eng. Chem.* 48, No. 12, 2156-8, Dec. 1956.
122. Kahler, H.L. Phosphate-chromate protection in water systems. U.S. 2,711,391 June 21, 1955.

123. Kahler, H.L., and Tanzola, W.A. Inhibiting corrosion in industrial water systems. U.S. 2,900,222, Aug. 18, 1959.
124. Bird, P.G. Stopping deterioration in recirculating cooling water systems. Ind. Refrig., 133, 1, 15-8, 60, 1957.
125. Smart, A.H. Zinc as an anti-corrosive. Paint Manuf., 17, No. 11, 383-5, 1947.
126. Rozenfeld, I.L., and Marshakov, I.K. Metal corrosion mechanism in narrow crevices. II. Corrosion of iron in solutions of inhibitors. Zhur. Fiz. Khim., 31, 1782, 1957.
127. Kahler, H.L., and George, C.B. Corrosion inhibition. U.S. 2,793,932, May 28, 1957.
128. Kahler, H.L., and George, C.B. Corrosion inhibition of water-metal interfaces. U.S. 2,872,281, Feb. 3, 1959.
129. Bregman, J.I., and Newman, T.R. Developments in the handling of circulating water Multivalent ion-polyphosphate inhibitors. Werkstoffe u. Korrosion, 9, 379-83, 1958.
130. Bregman, J.I., and Newman, T.R. Developments in cooling tower system treatments. Part. I. Polyvalent ion-polyphosphate inhibitors. Corrosion, 15, N) 2, 61-4, 1959.
131. Rama Char, T.L. Anodic corrosion of metals and alloys in pyrophosphate solutions. Corrosion prevent. and control, 5, No. 4, 37-8, 1958.
132. Brooke, J.M. Corrosion inhibition agent. U.S. 2,813,074, Nov. 12, 1957.
133. Kahler, H.L., Bishop, C.A., and Tanzola, W.A. Corrosion inhibition in water systems. U.S. 2,848,299, Aug. 19, 1958.
134. Boies, D.B. (personal communication).
135. Palen, T. Reduce cooling-system corrosion. Petroleum Refiner, 38, No. 5, 239-42, May 1959.
136. Bregman, J.I., and Boies, D.B. (unpublished data).
137. Puckorius, P.R., and Ryzner, W.J. Cooling water inhibitor performance. Corrosion 16, No. 10, 473t-8t, Oct. 1960.
138. Puckorius, P.R. Pretreatment - the key to effective protection cooling water systems. Paper presented at Twenty-First Annual Am. Water Conf. Engr. Soc. W. Pa., 2333, Oct. 1960.
139. N.A.C.E. Technical Committee T-31. Some corrosion inhibitors a reference in Corrosion, 11, 195t-7t, 1955.
140. Whitney, F.L. Inhibiting a cooling-water tower system. Corrosion, 13, 711t-8t, 1957.
141. Shields, H., Sorg, L.C., and Stutz, R.L. Selecting corrosion and scale inhibitors for cooling water. Corrosion, 15, No. 5, 233t-6t, 1959.

.../...

142. Cavallero, L., and Indelli, A. Corrosion inhibitors and stimulators in liquid medium. *Rev. Met.*, 49, No. 2, 117-24, 1952.
143. Tanzola, W.A. Corrosion control in cooling water systems. *Petroleum Engr.* 25, No. 4, C57-C60, 1953.
144. Verink, E.D., and Murphy, F.B. Solving refinery corrosion problems with aluminium. *Corrosion*, 16, No. 12, 16-20, Dec. 1960.
145. Keller, F., and Edwards, J.D. The behavior of oxide films on aluminium. *Pittsburg International Conference on Surface Reactions*, 202-12, June 1948.
146. Simonoff, R. Sulfonates as rust preventives. *Petrochemical Ind.*, 1, 35-7, June 1958.
147. Fair, G.N., et al., "Chlorine as a Water Disinfectant". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 40, 1051, 1948.
148. Chang, S.L., et al., "Survival, and Protection Against Chlorination, of Human Enteric Pathogens in Free-Living Nematodes Isolated from Water Supplies". *Amer. Jour. Trop. Med. Hyg.*, 9, 136, 1960.
149. Hale, F.E., "Control of Microscopic Organisms in Public Water Supplies with Particular Reference to New-York City" *Jour. New Engl. Water Works Assn.*, 44, 361, 1930.
150. Chambers, C.W., "Chlorination for Control of Bacteria and Viruses in Treatment Plant Effluents". *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 43, 228, 1971.
151. Hopkins, E.S., and Bean, E.L., "Water Purification Control". The Williams and Wikins Co, Baltimore, Md. 1966.
152. Morris, J.C., "Chlorination and Disinfection State of the Art". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 63, 769, 1971.
153. Kittrell, F.W., and Furfari, S.A., "Observations of Coliform Bacteria in Streams". *Jour. Water Poll. Control Fed.*, 35, 1361, 1963.
154. Laubusch, E.J., "Water Chlorination". In "Chlorine". J.S., Sconce (Ed.), Reinhold Publishing Co., New-York, N.Y. 1962.
155. Moore, E.W., "Fundamentals of Chlorination of Sewage and Waste". *Water and Sew. Works*, 98, 130, 1951.
156. Parker, A., "Some Problems of Water Supply". *Jour. Soc. Chem. Ind.*, 34, 49, 1935.
157. Chamberlin, N.S., "Chlorination of Sewage". *Sew. Works Jour.*, 20, 304, 1948.
158. Rodgers, E. O., "Neutralizing Chlorine in Trout Display Tanks". *Progressive Fish-Culturist*, 11, 82, 1949.
159. Pyle, E.A., "Neutralizing Chlorine in City Water for Use in Fish-Distribution Tanks". *Progressive Fish-Culturist*, 22, 30, 1960.
160. Coventry, F.L., et Al., "The Conditioning of a Chloramine Treated Water Supply for Biological Purposes". *Ecology*, 16, 60, 1935.

161. Cole, V.W., and Lewis, W.M., "The Removal of Residual Chlorine from Tap Water. That is to be used in Aquaria". *Turttox News*, 36, 204, 1958.
162. Taylor, R.S., and James, M.C., "Treatment for Removal of Chlorine from City Water for Use in Aquaria". U.S. Bur. Fish. Doc. No. 1045, Rept. U.S. Comm. Fish. App., 7, 322, 1928.
163. Arthur, J.W., and Eaton, J.G., "Chloramine Toxicity to the Amphipod, *Gammarus Pseudolimnaeus*, and the Fathead Minnow, *Pimephales promelas*". *Jour. Fish. Res. Bd. Can.*, 28, 1841, 1971.
164. Wakabayashi, T., and Imaoka, M., "Effect of Residual Chlorine in Tap Water on Goldfish". *Yamanashi Daigaku Kogakubu Kenkyn Hokoku (Japan)* 19, 118, 1968.
165. Blabaum, J., and Nichols, M., "Effect of Highly Chlorinated Drinking Water on White Mice". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 48, 1503, 1956.
166. Negus, S.S., "The Physiological Aspects of Mineral Salts in Public Water Supplies". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 30, 242, 1938.
167. Muegge, O.J., "Physiological Effects of Heavily Chlorinated Drinking Water". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 48, 1507, 1956.
168. "Manual of Recommended Practice for Sanitary Control of the Shellfish Industry". U.S. Pub. Health Bull. No. 295, 1946.
169. Nickerson, J.T.R., and Fitzgerald, G.A., "Health Problems in Packing Crustacean Products". *Amer. Jour. Pub. Health*, 29, 619, 1938.
170. Buchmann, W., "Chironomus Control in Bathing Establishments, Swimming Pools, and Water Supplies by Means of Chlorine and Copper". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 25, 1317, 1933.
171. Symons, G.E., "Tastes and Odor Control". *Water and Sew. Works*, 103, 348, 1956.
172. Hagen, W. Jr., "Sterilizing Hatchery Water Supplies with Liquid Chlorine and Powdered Derris Root". *Progressive Fish-Culturist*, 48, 19, 1940.
173. Bedell, G.W., "Eradicating *Ceratomyxa shasta* from Infected Water by Chlorination and Ultraviolet Irradiation". *Progressive Fish-Culturist*, 33, 51, 1971.
174. Sanders, J.E., et al., "Control of the Infectious Protozoan *Ceratomyxa shasta* by Treating Hatchery Water Supplies". *Progressive Fish-Culturist* 34, 13, 1972.
175. Panikkar, B.M., "Low Concentrations of Calcium Hypochlorite as a Fish and Tadpole Poison Applicable for Use in Partly Drained Ponds and Other Small Bodies of Water". *Progressive Fish-Culturist*, 22, 117, 1960.
176. Baity, H.G., and Bell, F.H., "Reduction of the Biochemical Oxygen Demand of Sewage by Chlorination". *Sew. Works Jour.* 1, 279, 1929.

177. Enslow, L.H., "Chlorination of Sewage for Oxygen Demand Reduction". Sew. Works Jour., 4, 252, 1932.
178. Snow, W.B., "Biochemical Oxygen Demand of Chlorinated Sewage". Sew. and Ind. Wastes, 24, 689, 1952.
179. Southgate, B.A., "Treatment and Disposal of Industrial Waste Waters". Her Majesty's Stationery Office, London, Eng. 1948.
180. Westfall, B.A., "Stream Pollution Hazards of Wood Pulp Mill Effluents". U.S. Dept. of the Int., Fish and Wildlife Serv., Fishery Leaflet 174, 1946.
181. Turner, H.J., Jr., et al., "Chlorine and Sodium Pentachlorophenate as Fouling Preventives in Sea Water Conduits". Ind. and Eng. Chem. 40, 450, 1948.
182. James, W.G., "Mussel Fouling and Use of Exomotive Chlorination". Chem. and Ind. (G.B.), 24, 994, 1967.
183. Beauchamp, R.S.A., "The Use of Chlorine in the Cooling Water Systems of Coastal Powers Stations". Chesapeake Sci., 10, 280, 1969.
184. Sinclair, R.M., "Clam Pests in Tennessee Water Supplies". Jour. Amer. Water Works Assn., 56, 592, 1964.
185. Isom, B.G., "Evaluation and Control of Macroinvertebrate Nuisance Organisms in Freshwater Industrial Supply Systems". Paper presented at 19th Ann. Meeting, Midwest Benthological Soc. 1971.
186. Sladekova, A., "Control of Slimes and Algae in Cooling Systems". Verh. Intl. Ver. Limnol. (Ger.), 17, 532, 1969.
187. Zibrowius, H., and Bellan, G., "A Recent Instance of the Promotion of Fouling Organisms by Chlorine". Tethys (Fr.) 1, 375, 1969.
188. Betts, J.L. and Wilson, G.G., "New Methods for Reducing the Toxicity of Kraft Mill Bleachery Wastes to Young Salmon". Jour. Fish. Res. Bd. Can, 23, 813, 1966.
189. "Toxic Organic Materials in Integrated Mill Effluents. An Annotated Bibliography". Inst. Paper Chem., Appleton, Wis. 1970.
190. Lewis, B.G., "Chlorination and Mussel Control. I : The Chemistry of Chlorinated Sea Water, A Review of the Literature". Central Electricity Res. Lab., Lab, Note No. RD/L/N/106/66, Job No. 10266, 1966.
191. Kovacic, P. et al., "Chemistry of n-Bromamines and n-Chloramines". Chem. Rev., 70, 639, 1970.
192. Taylor, E.W., "The Examination of Waters and Water Supplies". 6th Ed., The Blakiston Company, Philadelphia, Pa. 1949.
193. Sawyer, C.N., and McCarty, P.L., "Chemistry for Sanitary Engineers". 2nd Ed., McGraw-Hill, Inc., New-York, N.Y. 1967.

194. Isomura, Y., "Comparative Measurements of Combined Residual Chlorine Around the Break Point". Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 835, 1967.
195. Palin, A.T., "Estimation of Free and Combined Chlorine in Water". Jour. Inst. Water Engr. (G.B.), 3, 100, 1959.
196. McKee, J.E., and Wolf, H.W., "Water Quality Criteria". 2nd Ed., Publ. 3A, Calif. State Water Quality Control Bd., Sacramento 1963.
197. Doudoroff, P., and Katz, M., "Critical Review of Literature on the Toxicity of Industrial Wastes and Their Components to Fish". Sew. and Ind. Wastes, 22, 1432, 1950.
198. Merkens, J.C., "Studies on the Toxicity of Chlorine and Chloramines to the Rainbow Trout". Water and Waste Trt. Jour. (G.B.), 7, 150, 1958.
199. Allen, L.A., et al., "Toxicity to Fish of Chlorinated Sewage Effluents". Surveyor (G.B.), 105, 298, 1946.
200. Allen, L.A., et al., "Formation of Cyanogen Chloride During Chlorination of Certain Liquids. Toxicity of Such Liquids to Fish". Jour. Hyg., 46, 184, 1948.
201. Schaut, G.G., "Fish Catastrophes During Droughts". Jour. Amer. Water Works Assn., 31, 771, 1939.
202. Hayatsu, H. et al., "Potential Cocarcino-genecity of Sodium Hypochlorite". Nature, 233, 495, 1971.
203. Carlson, R.M., "Chlorination and Ozonation of Municipal Sewage". Progress Rept., EPA Research Grant No. 18050 HIK, Univ. of Minnesota, Duluth 1972.
204. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 13th Ed., Amer. Pub. Health Assn., New-York, N.Y. 1971.
205. Johnson, J.D., and Overby, R., "Stabilized Neutral Orthotolidine, SNORT, Colorimetric Method for Chlorine". Anal. Chem. 41, 1744, 1969.
206. Palin, A.T., "The Determination of Free and Combined Chlorine in Water by the Use of Diethyl-p-phenylene Diamine". Jour. Amer. Water Works Assn., 49, 873, 1957.
207. Rosenberger, D.R., "The Calculation of Acute Toxicity of Free Chlorine and Chloramines to Coho Salmon by Multiple Regression Analysis". Thesis, Michigan State Univ., East Lansing 1971.
208. Mann, H., "The Effect of Chlorine on Fish and Fish Food Organisms". Dtsch. Aquarien-u. Terrarien-Ztschr. (Ger.) 3, 119, 1950.
209. Fobes, R.L., "Chlorine Toxicity and Its Effect on Gill Tissue Respiration of the White Sucker, *Catostomus commersoni* (Lacepede)". Thesis, Michigan State Univ. East Lansing 1971.
210. Truchan, J.G., and Gasch, R., Personal communication. Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing 1972.

211. Arthur, J.W., Progress Rept. Natl. Water Quality Lab., EPA, Duluth, Minn. 1971-1972.
212. Holland, G.A., et al., "Toxic Effects of Organic and Inorganic Pollutants on Young Salmon and Trout". State of Wash., Dept. of Fisheries, Res. Bull. No. 5, 198, 1960.
213. Rainey, R.H., "Chemical Considerations in Evaluating the Effects of Chlorine in Fresh Water on Aquatic Organisms". Oak Ridge Natl. Lab. Publ. No. ORNL-ELS-71-26, Tenn. 1972.
214. Zilich, J.A., "A Discussion of the Toxicity of Combined Chlorine to Lotic Fish Populations". Mich. Dept. Natural Resources. Lansing 1970.
215. Ellis, M.M., "Detection and Measurement of Stream Pollution". Bull. Bur. Fish. 48, 365, 1937.
216. Ellis, M.M., "Pollution Studies of Effluents from Dickinson Salt Works, Malden, West Virginia". U.S. Dept. of the Int., Sport Fish and Wildlife, Spec. Sci. Rept. No. 9, 1940.
217. Alabaster, J.S., "The Effect of a Sewage Effluent on the Distribution of Dissolved Oxygen and Fish in a Stream". Jour. Animal Ecol., 28, 283, 1959.
218. Allan, I.R.H., et al., "A Field and Laboratory Investigation of Fish in a Sewage Effluent". Ministry of Agr., Fishery Investigations, (G.B.) Ser. I, 6, No. 2, 1958.
219. Baity, H.G., et al., "Some Effects of Sewage Chlorination upon the Receiving Stream". Sew. Works Jour., 5, 429, 1933.
220. Campbell, M.S.A., "Biological Indicators of Intensity of Stream Pollution". Sew. Works Jour. 11, 123, 1938.
221. Clendenning, K.A., "The Effects of Waste Discharges on Kelp". Quarterly Progress Rept. (Jan 1-Mar. 31, 1958). Inst. of Marine Resources, Ref. 58-6, Univ. of California, Berkeley 1958.
222. Clendenning, K.A., and North, W.J., "Effects of Wastes on the Giant Kelp, *Macrocystis pyrifera*". Proc. 1st Intl. Conf. on Waste Disposal in the Marine Environ, Pergamon Press, New-York, N.Y. 82, 1960.
223. Gaufin, A.R., "The Effects of Pollution on a Midwestern Stream". Ohio Jour. Sci., 58, 197, 1958.
224. Gaufin, A.R., and Tarzwell, C.M., "Aquatic Macro-Invertebrate Communities as Indicators of Organic Pollution in Lytle Creek". Sew. and Ind. Wastes, 28, 906, 1956.
225. Hubbs, C.L., "Sewage Treatment and Fish Life". Sew. Works Jour. 5, 1033, 1933.
226. Gromov, A.A., "Some Data on the Survival of *Gambusia* in Sewage Waters". Meditsinskaia Parazitologiya i Parazitarnye Bolezni (URSS), 13, 89, 1944.

.../...

227. Katz, M., and Gaufin, A.R., "The Effects of Sewage Pollution on the Fish Population of a Midwestern Stream". Trans. Amer. Fish Soc. 82, 156, 1953.
228. Katz, M., and Howard, W.C., "The Length and Growth of 0-Year Class Creek Chubs in relation to Domestic Pollution". Trans. Amer. Fish Soc. 84, 228, 1955.
229. Klein, L. "River Pollution II. Causes and Effects". Butterworths, London, Eng. 1962.
230. Tsai, C., "Effects of Chlorinated Sewage Effluents on Fishes in Upper Patuxent River, Maryland". Chesapeake Sci., 9, 83, 1968.
231. Tsai, C., "Changes in Fish Populations and Migration in Relation to Increased Sewage Pollution in Little Patuxent River, Maryland". Chesapeake Sci., 11, 34, 1970.
232. Tsai, C., "Life History of the Eastern Johnny Darter, *Etheostoma olstedii* Storer, in Cold Tailwater and Sewage-Polluted Water". Trans. Amer. Fish Soc., 101, 80, 1972.
233. Hynes, H.B.N., "The Biology of Polluted Water". Liverpool Univ. Press. England, 1960.
234. Lloyd, R. and Jordan, D.H.M., "Predicted and Observed Toxicities of Several Sewage Effluents to Rainbow Trout. A further Study". Jour. and Proc. Inst. Sew. Purif. (G.B.) Part 2, 3, 1964.
235. Moore, E., "Stream Pollution as It Affects Fish Life". Sew. Works Jour. 4, 159, 1932.
236. Lloyd, R. "Sewage Effluents and Their Effects on Fisheries". Ann. Appl. Biol. 53, 508, 1964.
237. Paine, G.H., Jr., and Gaufin, A.R., "Aquatic Diptera as Indicators of Pollution in a Midwestern Stream". Ohio Jour. Sci., 56, 291, 1956.
238. Wuerthele, M., "Fish Toxicity Studies at the Lansing Wastewater Treatment Plant on the Grand River, January 9-22, 1970". Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing, 1970.
239. Wuerthele, M., "The Toxic Effects of the Lansing Wastewater Treatment Plant Effluent to the Fathead Minnow, *Pimephales promelas*, January 19-20, 1970". Michigan Dept. of Natural Resources, Lansing, 1970.
240. Wuerthele, M., "The Toxic Effects of the Hillsdale Wastewater Treatment Plant Effluent to the Fathead Minnow, *Pimephales promelas*, April 20-24, 1970". Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing, 1970.
241. Wuerthele, M. "Fish Toxicity Study at the Hillsdale Wastewater Treatment Plant on the St. Joseph River, April 20-24, 1970". Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing, 1970.

242. Zilich, J.A., "The Toxicity of the Wyoming Wastewater Treatment Plant Effluent to the Fathead Minnow and the White Sucker, July 23-August 1, 1969". Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing 1969.
243. "Chlorinated Municipal Waste Toxicities to Rainbow Trout and Fathead Minnows". Mich. Dept. of Natural Resources, Water Poll. Control Res. Ser., 18050 GZZ, EPA, Washington, D.C. 1971.
244. Tsai, C., "Water Quality and Fish Life Below Sewage Outfalls". Progress Rept., Natural Resources Inst., Univ. of Maryland, College Park 1971.
245. Zilich, J.A., "The Toxic Effects of the Grandville Wastewater Treatment Plant Effluent to the Fathead Minnow, Pimephales promelas, November 17-21, 1969". Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing 1969.
246. Zilich, J.A., "The Toxicity of the Wyoming Wastewater Treatment Plant Effluent to the Fathead Minnow, December 8-12, 1969". Mich. Dept. of Natural Resources, Lansing 1969.
247. Zilich, J.A., "Toxicity of Combined Chlorine Residuals to Freshwater Fish". Jour. Water Poll. Control Fed., 44, 212, 1972.
248. Esvelt, L.A., et al., "Toxicity Removal from Municipal Wastewaters". Vol. IV, "A Study of Toxicity and Biostimulation in San Francisco Bay-Delta Waters". SERL Rept. No. 71-7, San. Eng. Res. Lab., Univ. of California, Berkeley 1971.
249. Krock, H., and Mason, D.T., "Bioassays of Lower Trophic Levels". Vol. VI, "A Study of Toxicity and Biostimulation in San Francisco Bay-Delta Waters". SERL Rept. No. 71-8, San. Eng. Res. Lab., Univ. of California, Berkeley 1971.
250. "Special Studies for Determining the Toxic Effects on Fish Due to Chlorination of Municipal Wastes". Engineering-Science, Inc., Rept. of Study for East Bay Municipal Utility District, Oakland, Calif. 1968.
251. Allen, G.H., "A Preliminary Bibliography on the Utilization of Sewage in Fish Culture". F.A.O. Fisheries Circ. No. 308, Rome, Italy, 1969.
252. Fitzgerald, G.P., and Rohlich, G.A., "An Evaluation of Stabilization Pond Literature". Sew. and Ind. Wastes, 30, 1213, 1958.
253. Hickling, C.F., "Fish Culture". Faber and Faber, London, Eng. 1962.
254. Mortimer, C.H., and Hickling, C.F., "Fertilizer in Fishponds. A review and Bibliography". Fishery Publ., Colonial Office, London, Eng. 1954.
255. Shumway, D.L., "Impairment of the Flavor of Fish by Water Pollutants". Progress Rept., EPA Res. Grant No. 18050 DDM, Oregon State Univ., Corvallis, 1971.
256. Yao, K.M., "Is Chlorine the Only Answer ?" Water and Wastes Eng. 9, 30, 1972.

257. Hamilton, D.H., Jr., et al., "Power Plants : Effects of Chlorination on Estuarine Primary Production". *Science*, 169, 197, 1970.
258. Heinle, D.R., "Temperature and Zooplankton". *Chesapeake Sci.*, 10, 186, 1969.
259. Hirayama, K., and Hirano, R., "Influences of High Temperature and Residual Chlorine on Marine Phytoplankton" *Marine Biol. (W. Ger.)*, 7, 205, 1970.
260. Markowski, S., "The Cooling Water of Power Stations : A New Factor in the Environment of Marine and Freshwater Invertebrates". *Jour. Animal Ecol.*, 28, 243, 1959.
261. Markowski, S., "Observations on the Response of Some Benthonic Organisms to Power Station Cooling Water". *Jour. Animal Ecol.*, 29, 349, 1960.
262. Morgan, R.P., and Stross, R.G., "Destruction of Phytoplankton in the Cooling Water Supply of a Steam Electric Station". *Chesapeake Sci.*, 10, 165, 1969.
263. Gentile, J.H., et al., Unpublished data. National Marine Water Quality Lab., EPA West Kingston, R.I. 1972.
264. Sisson, A.B., Personal communication. Commonwealth Edison, Chicago, Ill. 1971.
265. National Water Quality Laboratory, Unpublished data. EPA, Duluth, Minn. 1971.
266. Pike, D.J., "Toxicity of Chlorine to Brown Trout". *New-Zealand Wildlife*, No. 38, 1971.
267. Page-Jones, R.M., "The Automatic Detection of Low Levels of Dissolved Free Chlorine in Fish Farming Experiments Using Seawater Effluents". *Progressive Fish-Culturist*, 33, 99, 1971.
268. Draley, J.E., "The Treatment of Cooling Waters with Chlorine". Argonne Natl. Lab., Publ. No. ANL/ES-12, Argonne, Ill. 1972.
269. Sprague, J.B., and Drury, D.E., "Avoidance Reactions of Salmonid Fish to Representative Pollutants". In "Advances in Water Pollution Research". Proc. 4th Intl. Conf. Water Poll. Res., Pergamon Press, London, Eng. 169, 1969.
270. Dandy, J.W.T., "The Effects of Chemical Characteristics of the Environment on the Activity of an Aquatic Organism". Thesis, Univ. of Toronto, Ont., Can. 1967 ; Dissertation Abs., 29, B 3132, 1969 ; *Water Poll. Abs. (G.B.)* 42, 1708, 1969.
271. Dandy, J.W.T., "Activity Response to Chlorine in the Brook Trout, *Salvelinus fontinalis* (Mitchill)". *Can. Jour. Zool.*, 50, 405, 1972.
272. Lloyd, R., and Jordan, D.H.M., "Predicted and Observed Toxicities of Several Sewage Effluents to Rainbow Trout". *Jour. and Proc., Inst. Sew. Purif. (G.B.)*, Part 2, 167, 1963.

273. Adams, B.A., "The Lethal Effect of Various Chemicals on Cyclops and Daphnia". *Water Works Eng.* 29, 361, 1927.
274. Arora, H.C., et al., "A Probable Occurrence of Fish Mortality in Renuager, Renukoot Due to Chlorine Bearing Wastes". *Environ. Health*, 12, 260, 1970.
275. Betzer, N., and Kott, Y., "Effects of Halogens on Algae II. *Cladophora*". *Water Res.*, 3, 257, 1969.
276. Bringman, G. and Kuhn, R., "The Toxic Effects of Waste Water on Aquatic Bacteria, Algae, and Small Crustaceans". *Gesundh. Ingr. (Ger.)*, 80, 115, 1959.
277. Brook, A.J., and Baker, A.L., "Chlorination at Power Plants : Impact on Phytoplankton Productivity". *Science*, 176, 1414, 1972.
278. Batterfield, C.T., "Bactericidal Properties of Free and Combined Available Chlorine". *Jour. Amer. Water Works Assn*, 40, 1305, 1948.
279. "Chlorine and Thermal Bioassay Studies of Some Marine Organisms for the Potomac Electric Power Company". Academy of Natural Sciences of Philadelphia, Dept. of Limnol. 1970.
280. Currie, F.S., "Gas Burning and Chlorination at the San Bernadino Sewage Plant". *Sew. Works Jour.*, 2, 177, 1930.
281. Danson, J.O., "Alewife Problems at Waukegan Generating Station". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 59, 114, 1967.
282. Fairbanks, R.B., et al., "An assessment of the Effects of Electrical Power Generation on Marine Resources in the Cape Cod Canal". Mass. Dept. Natural Resources, Div. Marine Fisheries, No. 39, 1971.
283. Galtshoff, P.S., "Reaction of Oysters to Chlorination". *Fish and Wildlife Serv., Res., Rept. No. 11*, 1946.
284. Green, D.E., and Stumpf, P.K., "The Mode of Action of Chlorine". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 38, 1301, 1944.
285. Hiatt, R.W., et al., "Relation of Chemical Structure to Irritant Responses in Marine Fish". *Nature*, 172, 904, 1953.
286. Howard, N.J., "Super-Chlorination and De-Chlorination". *Jour. Amer. Water Works Assn*, 39, 1241, 1947.
287. Huibers, D., et al., "Ozone Treatment of Secondary Effluents from Waste-Water Treatment Plants". Robert A. Taft Water Res. Center, Rept. No. TWRC-4, Cincinnati, Ohio, 1969.
288. Kemp, H.T., et al., "Potassium Permanganate as an Algicide". *Jour. Amer. Water Works Assn.*, 58, 225, 1966.
289. Knox, W.E., et al., "The inhibition of Sulfhydryl Enzymes as the Basis of Bactericidal Action of Chlorine". *Jour. Bacteriol.* 55, 451, 1948.

290. Kott, Y., et al., "Algicidal Effect of Bromine and Chlorine on *Chlorella pyrenoidosa*". Appl. Microbiol. 14, 8, 1966.
291. Kott, Y., "Effects of Halogens on Algae. III. Field Experiment". Water Res., 3, 265, 1969.
292. Kott, Y., and Edlis, J., "Effect of Halogens on Algae I. *Chlorella sorokiniana*". Water Res., 3, 251, 1969.
293. Lauter, C.J., "De-Chlorination at the Washington Aqueduct". Jour. Amer. Water Works Assn, 39, 1237, 1947.
294. Learner, M.A., and Edwards, R.W., "The Toxicity of Some Substances to *Nais (Oligochaeta)*". Water Trt. Exam. (G.B.), 12, 161, 1968.
295. MacPhee, C., and Ruelle, R., "Lethal Effects of 1888 Chemicals upon Four Species of Fish from Western North America". Bull. No. 3, Forest Wildlife, and Range Exp. Station, Indaho State Univ., Moscow, 1969.
296. McLean, R.I., "Chlorine Tolerance of the Colonial Hydroid *Bimeria franciscana*". Chesapeake Sci., 13, 229, 1972.
297. Myers, H.C., "The Role of Algae in Corrosion". Jour. Amer. Water Works Assn., 39, 322, 1947.
298. Palmer, C.M., and Maloney, T.E., "Preliminary Screening for Potential Algicides". Ohio Jour. Sci., 55, 1, 1955.
299. Patrick, R., and McLean, R., "Entrainment Simulation Studies on Some Estuarine Organisms for the Potomac Electric Power Company". Acad. Natural Sci. Philadelphia, Dept. of Limnology 1971.
300. Penzes, B., "The Effect of Water Treated with Chlorine on Living Fish". Allattani, Koezl. (Hung.), 58, 87, 1971.
301. Stumpf, P.K., and Green, D.E., "A Note on an Enzymatic Method of Estimating Chlorine". Jour. Amer. Water Works Assn., 38, 1306, 1946.
302. Tsai, C., "Effects of Sewage Effluents on Fishes in Upper Patuxent River, Maryland". Proc 21st Ann. Conf. Southeastern Assn. Game and Fish Comm. 1967.
303. Waugh, G.D., "Observations on the Effects of Chlorine on the Larvae of Oysters (*Ostrea edulis* L.) and Barnacles (*Elminius modestus* Darwin)". Ann. Appl. Biol. 54, 423, 1964.