

Traitement de l'eau par filtre planté de roseaux

Durée : 3 heures

Aucun document n'est autorisé. Toutes les calculatrices sont autorisées.

Les exercices sont indépendants. Le barème est indicatif. Les données se trouvent en annexe.

Les eaux usées domestiques proviennent des toilettes, cuisines et salles de bains. Elles doivent être épurées avant d'être renvoyées dans l'environnement pour ne pas polluer les milieux naturels et, si possible, réutiliser l'eau traitée et récupérer différents nutriments utiles. Parmi les techniques de traitement, les filtres plantés de roseaux sont particulièrement utilisés par les petites collectivités. Ils sont constitués de bassins remplis de graviers et de sable et plantés de roseaux. L'eau usée percole par gravité. Elle est épurée par différents processus notamment microbiens. Les éléments à traiter dans les eaux usées sont principalement le carbone, l'azote et le phosphore.



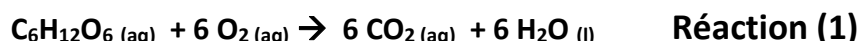
Exercice A : Traitement du carbone et de l'azote

A.I - Traitement du carbone (4,75 points / 20)

Dans les eaux usées, le carbone est présent sous forme de molécules organiques complexes qui contiennent aussi de l'hydrogène et de l'oxygène. L'ensemble de ces molécules organiques sera appelé ici « **charge organique** » et décrit pour simplifier sous la **formule globale** $C_6H_{12}O_6$ basée sur la proportion de C, H et O dans les molécules.

A la surface des bassins, l'eau usée est au contact direct avec l'atmosphère, ce qui permet au dioxygène de l'air de se dissoudre dans l'eau. On admettra qu'il s'établit un équilibre de partage pouvant être décrit par la loi de Henry.

- 1) En utilisant les informations de l'annexe, montrez que la concentration en dioxygène dissous $[O_{2(aq)}]$ est égale à $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau à la surface des filtres, à 25°C sous une pression atmosphérique de 1 bar.
- 2) Cette concentration permet aux micro-organismes de réaliser l'épuration de la charge organique selon l'équation d'oxydo-réduction suivante où **toutes les espèces chimiques sont en solution aqueuse** :

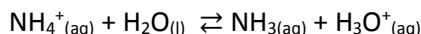


- a) Par le calcul des nombres d'oxydation, montrez que le carbone subit une oxydation dans cette réaction alors que l'oxygène subit une réduction.
 - b) Ecrivez les demi-réactions équilibrées (i) d'oxydation du $C_6H_{12}O_6$ en CO_2 et (ii) de réduction de O_2 en H_2O . Les protons en solution pourront être notés H^+ ou H_3O^+
 - c) La réaction associant les couples $CO_2 / C_6H_{12}O_6$ et O_2 / H_2O ayant lieu dans le sens indiqué par l'équation (1), lequel des deux couples a le potentiel le plus élevé (cathode) ?
- 3) On notera E_A le **potentiel d'électrode du couple O_2/H_2O** ; E_B celui du couple $CO_2 / C_6H_{12}O_6$; ϵ_1 la **différence de potentiel entre E_A et E_B ($\epsilon_1 > 0$)** ; ϵ_1^0 la **différence de potentiel standard entre E_B^0 et E_A^0 ($\epsilon_1^0 > 0$)**
 - a) Donnez les équations littérales de Nernst exprimant respectivement E_A et E_B en fonction des potentiels d'électrode standard E_A^0 et E_B^0 et des concentrations des espèces chimiques concernées.
 - b) Indiquez sans faire de calcul comment évolueront en cours de traitement le potentiel d'électrode E_B et la différence de potentiel ϵ_1 en supposant que le pH de l'eau reste constant à 7 et que $[O_{2(aq)}]$ reste constante à la valeur de saturation calculée à la question 1.
 - 4)
 - a) En utilisant les données de l'annexe, calculez dans les conditions standards le $\Delta_{r1}G_{298}^0$ de la réaction (1) exprimé en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ de $C_6H_{12}O_6$; Quelle conclusion tirez-vous du signe de $\Delta_{r1}G_{298}^0$?
 - b) A partir du résultat de ce calcul, montrez que la différence de potentiel standard ϵ_1^0 est de 1,24 V à 298K.

A.II - Traitement de l'azote (2,75 points / 20)

L'azote est présent principalement sous forme ammoniacale ($\text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ selon le pH). Les formes organiques de l'azote ne seront pas étudiées ici. La première étape du traitement de l'azote consiste en son oxydation microbienne en nitrates $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ (nitrification) à la surface aérée des bassins. La deuxième étape de réduction en $\text{N}_2(\text{g})$ dans le fond non aéré des bassins (dénitrification) ne sera pas étudiée ici.

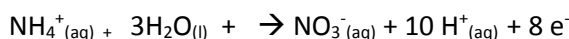
- 5) La forme chimique de l'azote ammoniacal en solution aqueuse dépend du pH selon l'équilibre ci-dessous.



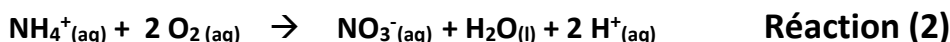
Calculez le rapport des concentrations en $\text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ à pH 7 et montrez que la forme $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ est prépondérante à ce pH. **On négligera la forme $\text{NH}_3(\text{aq})$ dans tout ce qui suit.**

- 6) La nitrification est réalisée par des bactéries qui oxydent en solution aqueuse l'azote ammoniacal $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ en nitrates $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ selon la demi réaction ci-dessous.

On notera E_c le potentiel d'électrode du couple $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$; ε_2 la différence de potentiel entre E_A (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) et E_c ($\varepsilon_2 > 0$) ; ε_2^0 (> 0) la différence de potentiel standard entre ces couples.



- a) Ecrivez l'équation littérale de Nernst exprimant le potentiel d'électrode E_c du couple $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$
b) Montrez que l'équation équilibrée de la réaction d'oxydo-réduction entre $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et $\text{O}_2(\text{aq})$ est :



- c) En utilisant les données fournies en annexe, calculez à 298 K la différence de potentiel standard ε_2^0 .

- 7) Les eaux usées contiennent à la fois une charge organique et de l'azote ammoniacal. Si on aère l'eau, le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (noté E_A) peut permettre d'oxyder le couple $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ de potentiel E_B et le couple $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ de potentiel E_c . **On admettra que les bactéries favorisent la réaction ayant la plus grande variation d'enthalpie libre en valeur absolue.**

On considère dans cette question une eau usée aux caractéristiques suivantes :

- pH = 7 supposé constant, température 298 K
- $[\text{NH}_4^+(\text{aq})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NO}_3^-(\text{aq})] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Charge organique à une concentration initiale de 10^{-2} mol de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ par L ;
- $[\text{O}_2(\text{aq})]$ constante et égale à la valeur de saturation de la question A-I-1).
- $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ considérée constant car l'excès de CO_2 produit est éliminé sous forme gazeuse dans l'atmosphère.

- a) Calculez dans ces conditions les valeurs numériques des potentiels E_A , E_B et E_c et en déduire les valeurs des différences de potentiel ε_1 et ε_2 ;
b) Quelle sera la réaction favorisée (réaction 1 ou 2) dans les conditions considérées ?
c) Quelle est la condition pour que les deux réactions puissent être réalisées en parallèle par les bactéries ? (pas de calculs demandés).

Exercice B : Traitement du phosphore

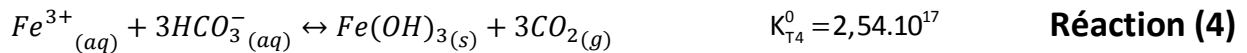
B.I - Traitement du phosphore par ajout de FeCl_3 (6,25 points / 20)

Dans les filtres plantés de roseaux, l'élimination du phosphore peut être réalisée par précipitation du phosphore et rétention dans le bassin du précipité obtenu. Pour cela, il est possible d'ajouter à l'eau usée du chlorure ferrique (FeCl_3) qui va réagir avec les ions phosphates (PO_4^{3-}) présents dans l'eau usée, et former du phosphate ferrique. La réaction de précipitation est la suivante :



- 1) La solubilité du chlorure ferrique à 20 °C est de 920 g.L⁻¹. Donnez la définition de la solubilité et écrivez la réaction de dissolution du chlorure ferrique. A partir du calcul de la constante K_s de dissolution du chlorure ferrique, vérifiez que ce composé est très soluble.
- 2) La concentration en phosphates dans l'eau en entrée de station est de 31,0 mg.L⁻¹. Pour satisfaire les normes de rejet vers le milieu naturel, la concentration en phosphates dans l'eau doit être inférieure à 0,1 mg.L⁻¹ après le traitement.
 - a. Calculez la quantité de phosphate (nombre de moles) qui doit précipiter pour satisfaire cette norme de rejet lorsqu'on traite 100 litres d'eau usée.
 - b. Quelle masse minimale de FeCl_3 faut-il ajouter à ces 100 litres d'eau pour réaliser ce traitement ?

En réalité, lorsqu'on introduit du chlorure ferrique dans l'eau usée, après sa dissolution, les ions ferriques réagissent également avec les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) de l'eau selon l'équilibre suivant :



- 3) Donnez l'expression littérale de la constante de cet équilibre hétérogène.
- 4) Quel serait l'impact d'une augmentation de la concentration en HCO_3^- dans le milieu ? Même question avec une augmentation de la pression de CO_2 ? Aucun calcul attendu.
- 5) Si on tient compte du fait que les équilibres 3 et 4 sont simultanés, que peut-on dire de la dose de FeCl_3 calculée à la question 2 ?
- 6) En plus des 31,0 mg.L⁻¹ de phosphates, l'eau en entrée de station contient 112 mg.L⁻¹ de HCO_3^- . Par ailleurs, la pression de CO_2 sera considérée comme constante ($P_{\text{CO}_2} = 4.10^{-4}$ bar). L'objectif est de calculer la masse de chlorure ferrique à introduire pour traiter 100 L d'eau usée en tenant compte des équilibres 3 et 4 simultanés. Pour cela, différentes étapes seront réalisées :
 - a. Etablissez un tableau d'avancement complet.
 - b. A partir du tableau d'avancement, exprimez les constantes d'équilibre des réactions 3 et 4.
 - c. Sachant que pour cette eau usée, la masse de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formés dans 100 L est de 6,20 g, calculez la masse de chlorure ferrique à introduire pour traiter ces 100 L .
 - d. Quel est le pourcentage de Fe précipité ? Auriez-vous pu prévoir ce résultat ? Cela est-il une bonne chose vis-à-vis de l'application « traitement eau usée » ?

B.II - Traitement du phosphore par matériaux réactifs (6,25 points / 20)

Pour le traitement du phosphore, une solution alternative consiste à utiliser des matériaux réactifs, tels que l'apatite ou les laitiers sidérurgiques. La particularité de ces matériaux est d'avoir une forte teneur en calcium, qui en se dissolvant peut ensuite faire précipiter du phosphate de calcium et donc piéger le phosphore. Nous allons ici étudier les laitiers sidérurgiques qui sont des déchets solides produits par l'industrie de l'acier. Ces matériaux contiennent notamment de grandes quantités de calcium et de fer sous forme de chaux (CaO) et d'oxydes de fer (Fe₂O₃).

Le **diagramme isobare** simplifié d'équilibre **liquide-solide CaO-Fe₂O₃** est donné en annexe. L'axe des abscisses représente la fraction massique en Fe₂O₃. Ce diagramme ne présentant aucune différence sur le domaine $0 < X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} < 0,55$ sur la gamme de température 900-1800 °C, la partie gauche a été coupée pour une meilleure lecture de la zone $0,55 < X_{\text{Fe}_2\text{O}_3} < 1$.

- 7) Complétez le diagramme en indiquant (directement sur le diagramme) les phases présentes dans tous les domaines non renseignés et les noms des points particuliers
- 8) Donnez les formules chimiques du ou des composés définis sous la forme X(CaO) Y(Fe₂O₃). Précisez le type de fusion de chacun de ces composés.
- 9) Un industriel cherche à ajouter le maximum de chaux à de l'oxyde de fer tout en gardant un **mélange homogène** sous forme solide. A quelle température devra-t-il travailler ? Pour 1 tonne de mélange final, quelle sera la quantité maximale de chaux qu'il pourra ajouter ? Quel nom donne-t-on à ce type de solide ?
- 10) Les laitiers sont produits à 1600 °C avant de subir un refroidissement. Représentez l'évolution de la température (de 1600 à 900 °C) en fonction du temps pour les mélanges suivants en précisant à chaque rupture de pente les températures approximatives et les phénomènes qui sont observés, ainsi que la variance sur chaque segment :
 - a. Un laitier dont la **composition massique** est de 90 % en Fe₂O₃ (mélange 1)
 - b. Un laitier dont la **composition molaire** est de 50 % en Fe₂O₃ (mélange 2)
- 11) Un mélange de 125 g de CaO et de 500 g de Fe₂O₃ (mélange 3) est porté à la température de 1000 °C. Calculez les masses des phases en présence.
- 12) Ce mélange 3 est ensuite chauffé à 1600 °C. Quelle masse minimale de chaux (CaO) faut-il ajouter à ce mélange pour que l'une des phases solides obtenue après un refroidissement à 1000 °C soit de la chaux pure sous forme solide ?
- 13) Au contact de l'eau, la chaux (CaO) constitutive de ces matériaux est partiellement dissoute sous forme Ca²⁺. Ces cations réagissent ensuite avec les phosphates pour former un précipité selon la réaction :
$$2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + 3\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$$

Pour la suite de la question cette réaction sera considérée totale et spontanée.

Le même effluent que précédemment (question B-I-2), c'est-à-dire avec une concentration en ions phosphates (PO₄³⁻) dans l'eau en entrée de station de 31,0 mg.L⁻¹, doit être traité. En considérant que l'eau usée ne contient initialement pas de Ca²⁺, et que 0,25 % massique du laitier est dissous sous forme Ca²⁺ (250 mg de Ca²⁺ en solution pour 100 g de laitier), quelle quantité de laitier doit être utilisée pour précipiter tous les ions phosphates dans 100 L d'eau usée ?

Données pour l'exercice A

- La fraction molaire de $O_2(g)$ dans l'air sera considérée égale à 0,20
- Constante de Henry à 25°C : $K_H(O_2) = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
- Variations d'enthalpie libre de formation

Composé *	$\Delta_f G^\circ_{298}$ en kJ / mol
CO ₂	-394
C ₆ H ₁₂ O ₆	-911
O ₂	0
H ₂ O	-237

* l'influence de l'état physique est négligée ici pour simplifier l'approche

- L'équilibre en solution : $NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$ a un pKa = 9,3 à 25°C

- Potentiels d'électrode standard à 25°C :

Couple O_2/H_2O : $E^\circ_A = 1,23 \text{ V}$; Couple NO_3^-/NH_4^+ : $E^\circ_C = 0,88 \text{ V}$

- Loi de Nernst :

Pour une réaction $\sum_i \nu_i A_i + n e^- \rightleftharpoons \sum_j \nu_j B_j$ la loi s'écrit : $E_{Ox/Red} = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}}{\prod_j (a_{B_j})^{\nu_j}} \right]$

Approximation de loi de Nernst à 25 °C : $E_{Ox/Red} \approx E^\circ_{Ox/Red} + \frac{0,06}{n} \log \left[\frac{\prod_i (a_{A_i})^{\nu_i}}{\prod_j (a_{B_j})^{\nu_j}} \right]$

- Information pratique : Pour un nombre X positif on a $\log X = \ln X / \ln 10$; par convention $pX = -\log X$

Données pour l'exercice B

- Masses molaires :

$$M_{Fe} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{Cl} = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_p = 31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_o = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_c = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{Ca} = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A rendre avec la copie
 NOM :
 Prénom :
 Groupe :

Diagramme de phase solide-liquide CaO-Fe₂O₃ (exprimé en composition massique de Fe₂O₃)

