Document généré le 6 juin 2025 09:05

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Étude expérimentale et modélisation de la désinfection par le chlore des eaux usées épurées

Experimental study of waste water chlorination and application to the design of chlorine contact facilities

H. Shayeb, T. Riabit, M. Roustan et A. Hassan

Volume 11, numéro 4, 1998

URI : https://id.erudit.org/iderudit/705319ar
DOI : https://doi.org/10.7202/705319ar

Aller au sommaire du numéro

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

Découvrir la revue

Citer cet article

Shayeb, H., Riabit, T., Roustan, M. & Hassan, A. (1998). Étude expérimentale et modélisation de la désinfection par le chlore des eaux usées épurées. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *11*(4), 517–536. https://doi.org/10.7202/705319ar

Résumé de l'article

Pour étudier la désinfection d'une eau usée épurée au stade secondaire, traitée à l'hypochlorite de sodium, des essais en réacteur fermé ont été effectués en utilisant des doses variant entre 1 et 10 mg de chlore par litre. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de désinfection est loin d'être uniforme. L'utilisation du modèle de Chick et Watson n'est en effet possible que si on l'adapte pour tenir compte de la modification de la vitesse de désinfection au cours du processus. Le modèle de Collins et Selleck permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'évolution de la vitesse d'élimination des germes au cours du temps. La faible valeur du paramètre t trouvée (0.26 min.mg/l pour les coliformes totaux et 0.58 min.mg/l pour les coliformes fécaux) semble cependant démontrer que la période de latence est relativement peut importante surtout lorsqu'on utilise des dose de chlore élevées. Il s'avère d'autre part que la demande en chlore de ce type d'eau est très importante. La concentration en chlore résiduel dans le réacteur décroît très rapidement pour atteindre environs 10 % de la dose de chlore injectée et cela quelle que soit la dose utilisée (de 1 à 10 mg/l). Le dimensionnement des réacteurs de désinfection fonctionnant en continu nécessite de prendre en compte le comportement hydrodynamique de l'eau dans le réacteur. Sachant qu'un abattement de 3 U-Log est nécessaire, dans le cas de la réutilisation de l'eau pour l'irrigation, un modèle intégrant l'expression de la cinétique de désinfection et l'hydrodynamique du contacteur a été proposé. Les résultats mettent en évidence l'intérêt de concevoir des réacteurs se rapprochant le plus possible de l'écoulement piston.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1998

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne.

https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche.

https://www.erudit.org/fr/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 4(1998) 517-536

Étude expérimentale et modélisation de la désinfection par le chlore des eaux usées épurées

Experimental study of wastewater chlorination and application to the design of chlorine contact facilities

H. SHAYEB[1] *, T. RIABI[1], M. ROUSTAN[2] et A. HASSAN[3]

Reçu le 25 mars 1996, accepté le 7 juillet 1998**.

SUMMARY

Secondary wastewater is considered as an important additional water resource in countries which have a semiarid climate, such as Tunisia. On a quality basis, the use of water for irrigation is governed by chemical parameters of the water that affect plants, soils conditions and the underlying groundwater. Treated urban wastewater can normally be used in irrigation without major risks (see *Table 1*). However, the use of such a water can represent a risk of contamination of edible crops, pasture lands, and feed crops by direct contact with disease agents carried in reclaimed water or aerosols from spray irrigation. These sanitary risks can be considerably reduced with the practice of an efficient disinfection. *Chlorination is one of the simplest and least expensive disinfection* processes.

The objectives of this work are the study of the disinfection kinetics and the rate of exertion of chlorine demand of water, when sodium hypochlorite is used for treating a secondary wastewater. Batch reactor tests have been used in this study. After applying a dose of chlorine (between 1 and 10 mg/L), we have determined the evolution over time of the residual chlorine concentration and rate of inactivation of total and fecal coliforms.

Chlorine demand

To describe chlorine decay in complex aqueous media such as wastewater, Haas and Karra (1984) have developed the following equation:

$$C = C_0\left[Xe^{-k_1 t} + (1-X)e^{-k_2 t}\right]$$

1. École Nationale d'Ingénieurs de Tunis BP37, Le Belvédère, Tunis, Tunisie.
2. Institut National de Sciences Appliquées de Toulouse Département GPI Complexe Scientifique de Rangueil 31077 Toulouse, France.
3. Centre des Sciences et Technique de l'Eau – INRST, Tunisie.

* Correspondance.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 31 juillet 1999.

where:

C : concentration of residual chlorine, mg/L.
C_0 : dose of chlorine, mg/L.
X : empirical constant.
t : contact time, min.
k_1 and k_2 : rate constants, min^{-1}.

In the case of wastewater chlorination, the chlorine concentration in the batch reactor decreased rapidly, at the beginning of the reaction, and very moderately after satisfaction of the initial chlorine demand. This initial chlorine demand is very important. It represents near 90% of the dose injected into the reactor. The chlorine concentration decay can be described by the Haas and Karra equation with X = 0.9, $k_1 = 3\ min^{-1}$ and $k_2 = 0.001\ min^{-1}$.

After some minutes of contact time (see *Figure 2*), the chlorine concentration decay can be approximated by a first order equation:

$$t \geq 2\ min \Rightarrow C \cong 0.1e^{-0.001\,t}$$

The concentration of residual chlorine becomes practically constant in the reactor, once the initial chlorine demand has been satisfied, with $C \cong 0.1\ C_0$.

Disinfection kinetics

Use of a pseudo first-order CHICK and WATSON model reveals that the rate of inactivation of coliform bacteria is not uniform. We can employ this model to fit the experimental data only when we subdivide the process into two stages characterised by different kinetics. For example, the logarithm of fecal coliform survival rate can be expressed by the relationships:

for $C \cdot t \leq 2.85\ min \cdot mg/L$ $\quad Ln\frac{N}{N_0} = -1.65C \cdot t$

for $C \cdot t \geq 2.85\ min \cdot mg/L$ $\quad Ln\frac{N}{N_0} = -3.89 - 0.29C \Diamond t$

COLLINS and SELLECK (1972) developed a general kinetic expression for the effect of combined chlorine residual on both total and fecal coliforms. Combining the work of CHICK and GARD (GARD, 1957) they developed the following formula describing the survival of these bacteria:

for $C \cdot t < \tau$ $\quad \frac{N}{N_0} = 1$

for $C \cdot t > \tau$ $\quad \frac{N}{N_0} = \left(\frac{\tau}{C \cdot t}\right)^n$

where:
C: the combined chlorine residual, mg/L.
t : contact time, minute.
t : an environmental coefficient or induction time.
n: Constant.

In this formula, we have assumed that the chlorine concentration remains constant. We can apply this model when we consider that C is the chlorine concentration after the immediate wastewater demand has been satisfied.

Using COLLINS and SELLECK disinfection model to plot the survival rate of total and fecal coliforms in chlorinated secondary effluent, we have obtained the coefficients below:

for total coliforms:	n = 1.94	$\tau = 0.26\ min \cdot mg/L$
for fecal coliforms:	n = 3.1	$\tau = 0.58\ min \cdot mg/L$

The constant τ represents the time required for the disinfectant to diffuse through the cell wall and begin its disinfectant activity. This initial lag time is very short. The disinfectant rapidly becomes effective in inactivating coliform bacteria.

Design of disinfectant contact facilities

So as to estimate the influence of the hydraulic efficiency of chlorine contact chambers on disinfection process performance, we have compared the efficiencies of two ideal reactors: a completely stirred tank reactor and a plug flow reactor. The kinetic equations presented above were established in a batch reactor. To obtain the mean conversion in the entire contactor, one has to apply a segregated flow model. Using the concept of a segregated flow system, the survival ratio will be the sum of the batch reactions of all small aggregates, or:

$$\frac{N}{N_0} = \int_0^{\infty} \left(\frac{N}{N_0}\right)_{batch} E(\theta)d\theta$$

θ : normalized contact time (contact time/hydraulic residence time).
$E(\theta)$: normalized frequency distribution of ages.

In the completely mixed regime, fluid particles are exponentially distributed throughout a tank until the fluid properties exhibited by the effluent leaving the unit are identical to those within the unit. Using the COLLINS and SELLECK model, the survival ratio corresponding to hydraulic residence time Ts and to the residual chlorine concentration C is expressed by equation:

$$\frac{N}{N_0} = \int_0^{\infty} \left(\frac{N}{N_0}\right)_{batch} e^{-\theta}d\theta = \int_0^{\frac{\tau}{CT_s}} e^{-\theta}d\theta + \int_{\frac{\tau}{CT_s}}^{\infty} \left(\frac{\tau}{Ct}\right)^m e^{-\theta}d\theta$$

The survival ratios for a hydraulic residence times between 5 min and 60 min and a residual chlorine concentration between 0.2 mg/L and 1 mg/L are reported in Table 3 and Table 4.

In a plug flow regime all particles entering in a basin have equal velocity values, travel on parallel flow paths, and remain in the unit for an identical period known as the hydraulic residence time. The performance of such a reactor is identical to the batch reactor performance. In Tables 5 and 6 we have reported the survival ratio given by a plug flow reactor with residence times up to 60 min and residual chlorine concentrations between 0.2 mg/L and 1 mg/L.

Knowing that the secondary wastewater reuse necessitates a 3 U-Log fecal coliform inactivation, we can clearly see the importance of reactor design on performance. Indeed, to reach a 3 U-log inactivation, it is sufficient (see *Table 6*) to use a dose of 2 mg/L of chlorine and a hydraulic residence time of 30 minutes, in a plug flow reactor. Such a dose and the same residence time give only a 1 U-Log inactivation (see *Table 4*) when the reactor is completely mixed.

Key-words: *disinfection, chlorination, wastewater reuse, disinfection kinetics, chlorine contact basin.*

RÉSUMÉ

Pour étudier la désinfection d'une eau usée épurée au stade secondaire, traitée à l'hypochlorite de sodium, des essais en réacteur fermé ont été effectués en utilisant des doses variant entre 1 et 10 mg de chlore par litre. Les résultats obtenus montrent que la cinétique de désinfection est loin d'être uniforme. L'utilisation du modèle de CHICK et WATSON n'est en effet possible que si on l'adapte pour tenir compte de la modification de la vitesse de désinfection au cours du processus. Le modèle de COLLINS et SELLECK permet de rendre compte de façon satisfaisante de l'évolution de la vitesse d'élimination des germes au cours du temps. La faible valeur du paramètre τ trouvée (0,26 min·mg/L pour les coli-

formes totaux et 0,58 min·mg/L pour les coliformes fécaux) semble cependant démontrer que la période de latence est relativement peu importante surtout lorsqu'on utilise des doses de chlore élevées. Il s'avère d'autre part que la demande en chlore de ce type d'eau est très importante. La concentration en chlore résiduel dans le réacteur décroît très rapidement pour atteindre environ 10 % de la dose de chlore injectée et cela quelle que soit la dose utilisée (de 1 à 10 mg/L).

Le dimensionnement des réacteurs de désinfection fonctionnant en continu nécessite de prendre en compte le comportement hydrodynamique de l'eau dans le réacteur. Sachant qu'un abattement de 3 U-Log est nécessaire, dans le cas de la réutilisation de l'eau pour l'irrigation, un modèle intégrant l'expression de la cinétique de désinfection et l'hydrodynamique du contacteur a été proposé. Les résultats mettent en évidence l'intérêt de concevoir des réacteurs se rapprochant le plus possible de l'écoulement piston.

Mots clés : *désinfection, chloration, eau usée urbaine, cinétique, réacteur de désinfection.*

INTRODUCTION

La Tunisie est située dans une zone à climat semi-aride. Elle dispose d'un potentiel hydrique limité ne pouvant faire face à la demande d'eau de bonne qualité. L'accroissement de la population et de son urbanisation ainsi que le développement des activités économiques, lié à l'augmentation du niveau de vie, exercent une pression de plus en plus importante sur les ressources en eau. D'un autre côté, les eaux consommées dans les zones urbaines et par les différentes activités économiques sont rejetées sous forme d'eaux usées qui contribuent à la dégradation de la qualité des eaux naturelles. L'épuration des eaux usées s'est donc imposée pour préserver la qualité des milieux naturels et notamment les eaux de surface et souterraines. L'eau épurée est actuellement en majorité rejetée. La généralisation de la réutilisation de ces eaux peut donc contribuer à combler en partie le déficit d'eau de première main. Le recyclage de l'eau dans les industries et l'utilisation de l'eau pour l'arrosage des espaces récréatifs peuvent contribuer à diminuer la demande en eau de première main et par conséquent la pression exercée sur les ressources naturelles de bonne qualité. L'utilisation d'une eau de deuxième main dans l'agriculture peut contribuer à la création de nouveaux périmètres irrigués ou constituer une source d'appoint pour des périmètres existants.

L'eau traitée dans les stations d'épuration actuelles est essentiellement d'origine domestique et touristique. La proportion d'eau industrielle reste assez faible. La qualité physico-chimique des eaux épurées est par conséquent souvent conforme à une réutilisation agricole mais il n'en est pas de même pour la qualité microbiologique. L'introduction d'une étape de désinfection préalablement à la réutilisation des eaux usées épurées s'impose. Cette désinfection peut être réalisée par divers moyens dont la chloration.

OBJET DE L'ÉTUDE

La finalité de cette étude est, d'une part, de caractériser la cinétique de désinfection par le chlore d'une eau usée urbaine épurée au stade secondaire et, d'autre part, de proposer une méthodologie de dimensionnement des contacteurs de chloration.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Qualité des eaux utilisées

Les essais de chloration ont été réalisés sur l'eau produite par l'une des stations d'épuration de la ville de Tunis : la station de *Chotrana*. Construite en 1986, cette station utilise un procédé de boues activées à faible charge et traite actuellement un débit moyen de l'ordre de 43 000 m^3/j. L'eau épurée par la station a les caractéristiques qualitatives moyennes présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 Qualité moyenne de l'eau épurée produite par la station de Chotrana (d'après les rapports d'exploitation de l'Office National de l'Assainissement de 1994 et 1995).

Table 1 *Average quality characteristics of secondary effluent from Chotrana wastewater treatment plant.*

Paramètre	Valeur moyenne annuelle
pH	7,5
DBO_5 (mg/L)	30
DCO (mg/L)	149
MES (mg/L)	20
Azote Total (mg/L)	17,6
Nitrites (mg/L)	0,2
Azote ammoniacal (mg/L)	13,8
Conductivité (µS/cm)	5 404
Matières décantables (mL/L)	0,8
Calcium (mg/L)	144
Magnésium (mg/L)	95
Phosphore (mg/L)	4,2
Coliformes fécaux (par 100 mL)	1,40E + 05
Streptocoques fécaux (par 100 mL)	7,60E + 04

On a, en outre, mesuré dans les échantillons d'eau utilisés des turbidités de 19,2 à 19,8 NTU, des pH de 7,8 à 7,95 et des teneurs en matières en suspension de 22 à 25 mg/L.

Protocole expérimental

L'installation expérimentale utilisée se compose principalement d'un réacteur fermé, d'une capacité de deux litres, soumis à une agitation continue au moyen d'un agitateur magnétique.

Un essai consiste à injecter une dose donnée de chlore, sous forme de NaOCl, dans le réacteur contenant un échantillon d'eau épurée et de suivre l'évolution dans le temps des concentrations en chlore résiduel et en germes témoins d'une contamination d'origine humaine. Les doses de chlore utilisées s'échelonnent de 1 mg/L à 10 mg/L. Le suivi est réalisé au moyen de prélèvements successifs espacés d'un intervalle de temps régulier.

Mesure du chlore résiduel

La teneur en chlore résiduel est déterminée en ajoutant, à 10 mL d'eau, 0,5 mL d'une solution acide d'orthotoluidine à 0,1 %. Après agitation du mélange et un repos de 3 minutes, la teneur en chlore est mesurée par comparaison spectrométrique.

Évaluation de l'efficacité de désinfection

Le risque sanitaire que peut receler l'usage d'une eau est dû à la présence d'organismes pathogènes, issus d'une contamination d'origine humaine ou animale. On peut ainsi mesurer la qualité bactériologique d'une eau par la détermination du nombre d'organismes pathogènes par unité de volume d'eau. Mais la rareté et la diversité de ces organismes rendent le suivi systématique de la qualité d'une eau par un tel procédé complexe et laborieux. On a donc recours à une mesure indirecte par l'adoption d'un indicateur de contamination. Le groupe d'organismes indicateurs choisi doit posséder certaines caractéristiques en ce qui concerne notamment le nombre, la spécificité, la sensibilité, la survie et la résistance aux traitements de désinfection. On utilise habituellement des bactéries comme indicateurs de la qualité sanitaire d'une eau. Parmi les groupes de bactéries, on a le plus souvent utilisé les coliformes totaux, les coliformes thermotolérants et les streptocoques fécaux.

On désigne sous l'appellation de coliformes un ensemble complexe d'espèces bactériennes vivant aussi bien dans le sol et les eaux que dans l'intestin de l'homme et des animaux à sang chaud. Dénombrés après incubation à la température de 35 °C ÷ 37 °C on les désigne par coliformes totaux. Une incubation à la température de 44 °C permet de déterminer le nombre de coliformes fécaux.

Pour évaluer l'effet de la désinfection, on aura recours aux germes tests de contamination fécale, à titre d'outil expérimental. Ce protocole ne présage en rien de l'annulation de tout risque sanitaire mais permet de comparer les modèles et concevoir des réacteurs adaptés.

Les germes tests sont dénombrés selon une méthode indirecte par calcul statistique après répartition de l'inoculum dans des milieux de culture spécifiques. Après ensemencement et incubation, la présence de germes dans l'échantillon est indiquée par la modification de l'aspect du milieu de culture. Cette présence est par la suite confirmée. Le nombre le plus probable de germes est déterminé en fonction du nombre de tubes positifs et des taux de dilution pratiqués. On procède pour chaque mesure à l'ensemencement de neuf tubes répartis en trois

séries. Les tubes de chaque série reçoivent le même volume d'inoculum. Les rapports de volumes d'une série à l'autre sont de 1 à 10.

Les milieux de culture utilisés sont différents selon qu'il s'agisse de tests présomptifs ou confirmatifs et selon le germe qu'on veut détecter (bouillon lactosé ou milieu de Rothe pour le test présomptif, bouillon lactosé bilié au vert brillant ou milieu de Litsky pour le test confirmatif).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET COMMENTAIRES

En admettant que l'évolution du nombre de micro-organismes dans le milieu, au cours d'un essai de désinfection au chlore, est fonction du temps de contact et de la concentration en chlore résiduel, on associe un taux d'abattement à une concentration « C » en chlore résiduel et à un temps de contact « t », mesuré en utilisant comme origine du temps l'instant correspondant au moment de l'injection du chlore dans le réacteur. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

Évolution de la concentration en chlore résiduel dans l'eau

L'eau usée épurée contient encore, comme le montre le tableau 1, une assez importante quantité de matières organiques et minérales. Certaines de ces matières réagissent avec le chlore libre injecté conduisant à des formes chimiques moins actives. Dès le mélange initial du chlore et de l'eau, on a compétition entre deux types de réactions :

– d'oxydoréduction avec des composées réducteurs qui consomment une partie du chlore injecté et le rendent indisponible pour la désinfection,

– de substitution qui forment des composés d'addition ou de substitution qui ont un pouvoir bactéricide faible.

Dans le cas où l'eau traitée au chlore contient de l'ammoniaque ou des composés organiques aminés, le chlore forme par substitution ce qu'on convient d'appeler des chloramines. Selon le rapport chlore/ammoniaque, le pH du milieu et l'alcalinité, on obtient des mono, di ou trichloramines. D'autres réactions sont susceptibles de se produire à faible pH conduisant à la formation de dichloramine à partir de la monochloramine. À pH supérieur à 7 il se forme presque uniquement de la monochloramine. Celle-ci est détruite par un excès de chlore. Lorsque cette réaction est terminée, le chlore ajouté se retrouve sous forme de chlore libre.

Considérant que, dans le cas de l'utilisation de l'hypochlorite de sodium comme source de chlore actif, le point critique d'apparition du chlore libre est caractérisé par la chute du pH, on a mesuré l'évolution de ce paramètre en fonction de la quantité de chlore ajouté. La figure 1, qui illustre le résultat obtenu, montre que le point critique correspond à une dose de l'ordre de 110 mg/L. Avec des doses de 1 à 10 mg de chlore par litre, le chlore résiduel est donc composé de chlore combiné.

La chloration d'une eau usée épurée est caractérisée par une demande importante en chlore. Cette demande atteint près de 90 % de la quantité de chlore ajouté (1 à 10 mg/L). Pour caractériser l'évolution de la concentration en

Tableau 2 Taux d'abattement des coliformes totaux, coliformes fécaux et streptocoques fécaux en fonction de la dose de chlore et du temps de contact.

Table 2 *Total coliform, fecal coliform and fecal streptococcus inactivation versus contact time in presence of variables residual chlorine concentrations.*

Essai	Co	No			t	C	N		
N°	(mg/L)	(C.To./100 mL)	(C.F./100 mL)	(S.F./100 mL)	(min.)	(mg/L)	(C.to./100 mL)	(C.F./100 mL)	(S.F./100 mL)
1	1	1,50 E+05	1,50 E+04	1,50 E+04	10	0,09	1,10 E+04	1,50 E+03	1,50 E+03
					20	0,1	1,10 E+04	2,10 E+03	1,50 E+02
					30	0,1	7,00 E+02	1,50 E+02	7,00 E+01
					40	0,09	1,20 E+03	1,50 E+02	4,00 E+01
2	2	5,00 E+05	2,80 E+04	2,00 E+04	5	0,21	1,10 E+04	1,10 E+04	9,00 E+02
					10	0,2	1,10 E+04	1,50 E+02	4,00 E+02
					20	0,21	5,00 E+03	7,00 E+01	
					25	0,19			2,30 E+02
					30	0,19	5,00 E+03	4,00 E+01	9,00 E+01
					40	0,2	9,00 E+02		
3	3	5,00 E+05			2	0,31	1,10 E+05		
					4	0,33	1,10 E+05		
					6	0,28	1,10 E+04		
					10	0,31	5,00 E+03		
					40	0,3	4,00 E+02		
4	5	1,10 E+06		2,80 E+04	5	0,61	1,10 E+04		4,00 E+02
					10	0,55	1,50 E+03		7,00 E+01
					15	0,6	7,00 E+02		
					25	0,5	2,30 E+02		
					30	0,5	2,10 E+02		
					35	0,55	2,10 E+02		
					40	0,5	9,00 E+01		
5	6	5,00 E+05			2	0,55	1,20 E+04		
					5	0,6	2,00 E+03		
					7	0,6	1,50 E+04		
					10	0,49	1,50 E+04		
					17	0,6	7,00 E+02		
					40	0,48	1,50 E+02		
6	7	1,10 E+06	1,50 E+04	1,50 E+04	5	0,7	9,00 E+02		
					10	0,7	9,00 E+02		
					20	0,71	4,00 E+02		
					30	0,7	2,30 E+02		
7	8	5,00 E+05			2	0,8	7,00 E+03		
					10	0,79	4,00 E+02		
					20	0,8	2,30 E+02		
					30	0,8	2,30 E+02		
					40	0,8	9,00 E+01		
8	10	5,00 E+05	1,50 E+04	7,00 E+03	10	0,88	4,00 E+02		4,00 E+01
					15	1,01	2,30 E+02		
					30	0,88	9,00 E+01		
					40	1,02	1,00 E+01		

C.To. : Coliformes totaux. N_0 : Nombre initial de coliformes ou de streptocoques.
C.F. : Coliformes fécaux. N : Nombre de coliformes ou de streptocoques après un temps de contact t.
S.F. : Streptocoques fécaux. C_0 : Dose de chlore.
C : Concentration en chlore résiduel après un temps de contact t.

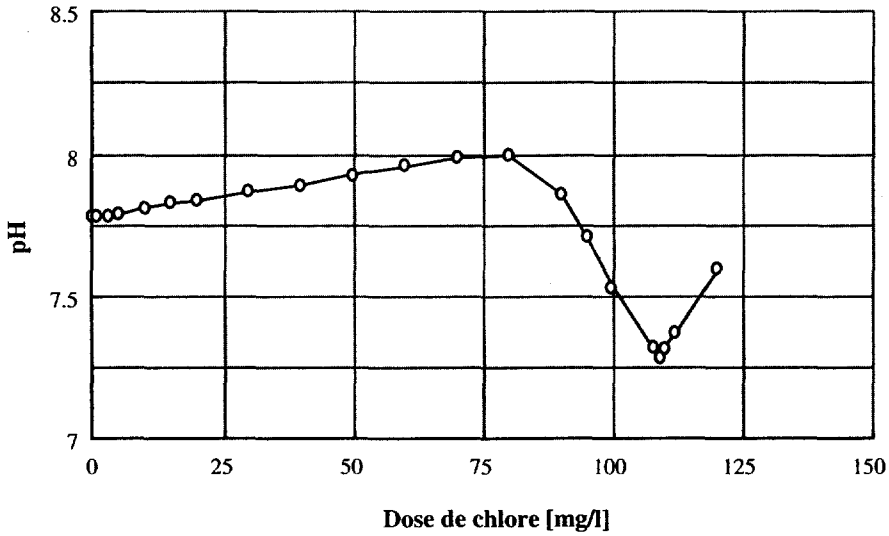

Figure 1 Évolution du pH de l'eau en fonction du chlore ajouté (eau usée épurée de la station de Chotrana).

Effect of sodium hypochlorite dosage on the pH of secondary wastewater (secondary effluent from Chotrana wastewater treatment plant).

chlore résiduel dans une eau de composition complexe, HAAS et KARRA (1984) proposent l'expression suivante :

$$C = C_0[Xe^{-k_1 t} + (1 - X)e^{-k_2 t}] \quad (1)$$

avec : C : concentration en chlore résiduel à l'instant t, en mg/L.
C_0 : concentration initiale en chlore, en mg/L.
X : constante empirique.
t : temps de contact, en minutes.
k_1, k_2 : constantes cinétiques ayant généralement les valeurs de 1 min^{-1} et 0,003 min^{-1} respectivement.

L'utilisation de cette relation, pour exprimer l'évolution de la concentration en chlore résiduel dans des conditions données, consiste à déterminer la constante empirique X. En utilisant le modèle de HAAS et KARRA sans imposer les valeurs de k_1 et k_2, que ces auteurs proposent de retenir dans le cas d'une eau usée, on a déterminé le trio de paramètres k_1, k_2 et X qui correspondent le mieux au cas spécifique étudié, en l'occurrence les eaux secondaires de la station d'épuration de Chotrana. Le modèle ainsi obtenu, représenté dans la figure 2, est le suivant :

$$\frac{C}{C_0} = 0{,}9e^{-3t} + 0{,}1e^{-0{,}001t}$$

Cinétique de désinfection

La conception et la gestion de systèmes de désinfection nécessite la connaissance de la cinétique d'élimination des micro-organismes pathogènes. On cherche à déterminer l'influence de la concentration en produit désinfectant sur la cinétique de désinfection afin de pouvoir déterminer la meilleure combinaison :

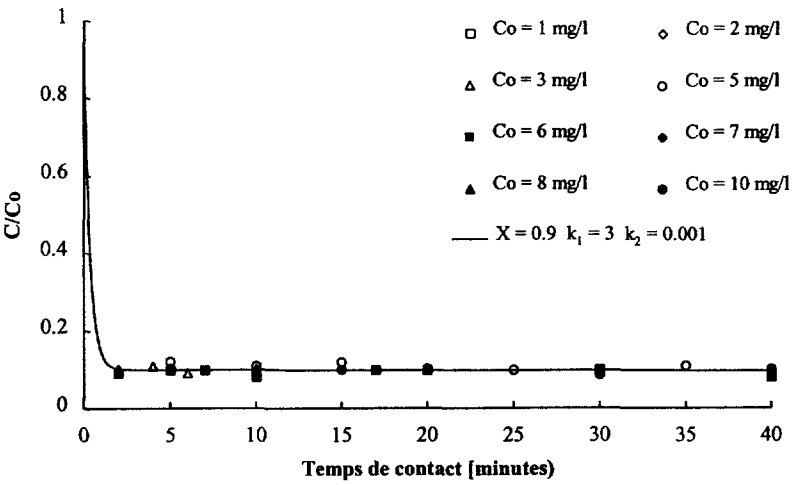

Figure 2 Évolution de la concentration en chlore résiduel en fonction du temps de contact.

Chlorine residual decay in secondary wastewater (secondary effluent treated with sodium hypochlorite).

temps de contact-dose de produit, qu'il faudra utiliser pour atteindre un objectif de qualité donné.

La désinfection est un processus graduel qui fait intervenir une série d'étapes de natures physique, chimique et biochimique. Pour la prédiction du résultat d'une opération de désinfection, on a surtout utilisé des approches plus ou moins empiriques, fondées sur des études expérimentales utilisant en première approximation, les classiques germes tests de contamination fécale.

Modèle de CHICK-WATSON

La première tentative pour modéliser le processus de désinfection revient à CHICK (1908). Cet auteur a noté l'étroite similarité entre la vitesse d'inactivation des micro-organismes par le désinfectant et les cinétiques chimiques. Il s'est fondé pour cela sur les opérations de désinfection dans les domaines médicaux et pharmaceutiques où les doses de désinfectant utilisées sont très importantes et évoluent peu, en concentration, en fonction du temps. La désinfection est assimilée par CHICK à une réaction chimique biomoléculaire où les réactants sont le produit désinfectant et les micro-organismes. Il suppose qu'elle peut être décrite par une cinétique du premier ordre comme beaucoup de réactions chimiques.

En utilisant les résultats de CHICK, WATSON (1908) exprime la « constante » k dans la cinétique du premier ordre en fonction de la concentration de désinfectant en posant : $k = k'C^n$. Dans cette relation, le coefficient n est appelé taux de dilution et k' est supposée être une constante vraie, indépendante de la concentration en désinfectant et du type de micro-organismes. En utilisant cette modification apportée par WATSON, la cinétique de désinfection a été exprimée par la relation suivante, connue sous le nom du modèle de CHICK-WATSON :

$$\frac{dN}{dt} = -k'C^nN \qquad (2)$$

Lorsque la concentration en produit désinfectant C est constante dans le temps, le modèle de CHICK-WATSON pourra être intégré sous la forme :

$$\text{Ln}\frac{N}{N_0} = k'C^n t \qquad (3)$$

avec :
C : concentration en désinfectant dans le milieu réactionnel.
k' : coefficient traduisant le pouvoir désinfectant potentiel du produit.
n : coefficient de dilution.

La valeur de n est fonction de la nature du produit désinfectant et du pH. Elle est généralement voisine de l'unité. Selon LEAHY (1987), lorsque le coefficient n est inférieur à 1, ceci est un signe que le processus de désinfection est contrôlé plus par le temps de contact que par la concentration C. Au contraire, lorsque n est supérieur à 1, c'est la concentration en désinfectant qui prend le pas sur le temps de contact dans le contrôle du processus.

En faisant la simplification qui consiste à poser n = 1 et en considérant k' comme une constante cinétique moyenne globale, on peut déterminer ce paramètre pour l'ensemble des essais de chloration effectués. Ce coefficient moyen est de 0,42 pour les coliformes totaux, il est de 1,63 pour les coliformes fécaux et de 1,23 pour les streptocoques fécaux *(figures 3a, 3b, 3c)*.

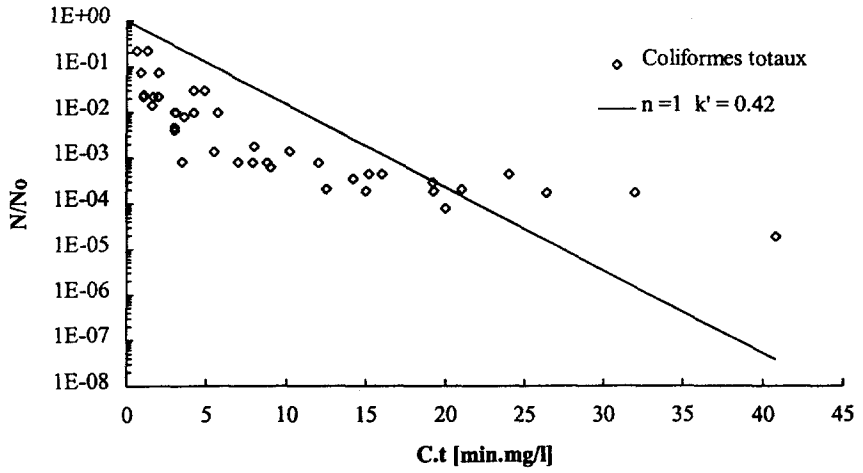

Figure 3a Utilisation du modèle de CHICK-WATSON dans le cas des coliformes totaux.
Total coliform survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration – Application of CHICK and WATSON model.

On voit sur les figures 3a à 3c que la tendance générale est loin d'être décrite par le modèle de CHICK-WATSON. Ce modèle a par ailleurs montré ses limites dans plusieurs cas d'opérations de désinfection. On a constaté en effet, (MONTGOMERY, 1985 ; HAAS, 1990) que le processus d'inactivation des micro-organismes est le plus souvent non uniforme et qu'il n'obéit pas forcément, comme le suppose une cinétique du premier ordre, à une loi exponentielle. La vitesse d'inactivation peut subir des modifications au cours du processus. Elle peut aug-

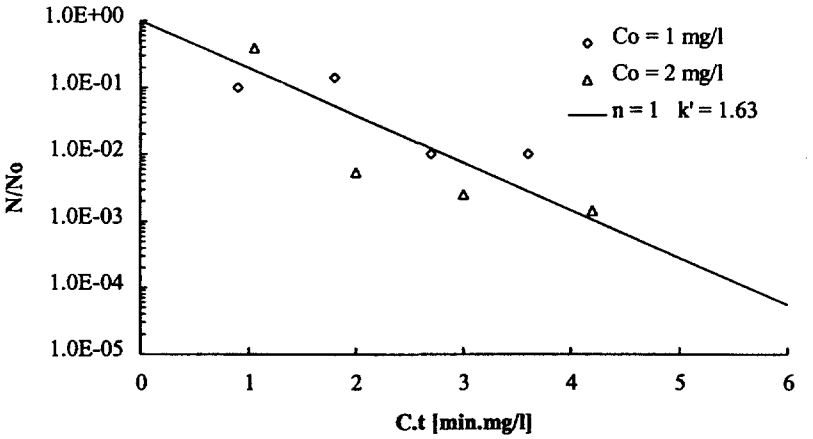

Figure 3b Utilisation du modèle de CHICK-WATSON dans le cas des coliformes fécaux.

Fecal coliform survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration – Application of CHICK and WATSON model.

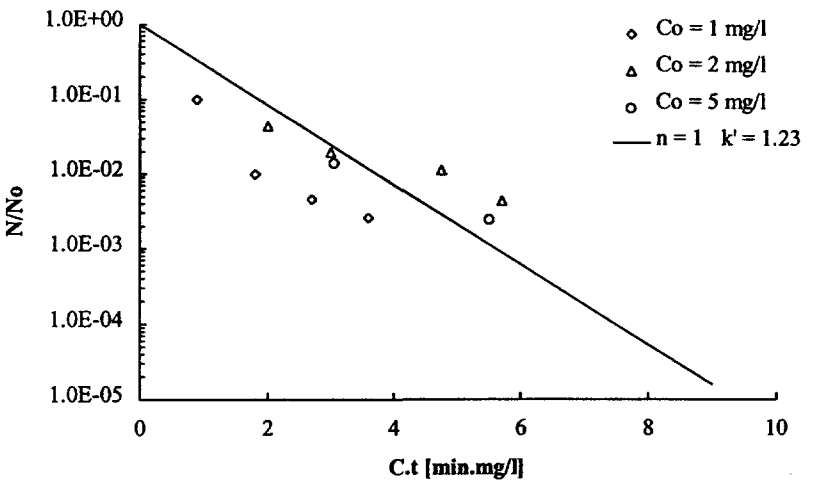

Figure 3c Utilisation du modèle de CHICK-WATSON dans le cas des streptocoques fécaux.

Fecal streptococcus survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration – Application of CHICK and WATSON model.

menter ou diminuer au fil du temps sous l'influence de nombreux facteurs tels que la diminution de la concentration en produit désinfectant, les conditions de son transfert dans l'eau, la diminution de son efficacité, la modification des conditions environnementales... Dans le cas particulier de la chloration, on a souvent remarqué que la cinétique de désinfection est décroissante en fonction du temps de contact.

Pour améliorer la représentativité du modèle de CHICK-WATSON, en tenant compte de la diminution de la vitesse de désinfection au cours du processus, on a admis l'existence de deux étapes successives ayant chacune une cinétique différente. En adoptant cette approche on a pu exprimer la cinétique d'inactivation des coliformes totaux par les relations 4 et 5 *(figure 4a)*. Celle relative aux streptocoques fécaux est donnée par les relations 4' et 5' *(figure 4b)*.

$$\text{Ln}\frac{N}{N_0} = -1{,}35Ct \qquad \text{pour } Ct \leq 5 \text{ min}\cdot\text{mg/L} \qquad (4)$$

$$\text{Ln}\frac{N}{N_0} = -5{,}95 - 0{,}11Ct \qquad \text{pour } Ct \geq 5 \text{ min}\cdot\text{mg/L} \qquad (5)$$

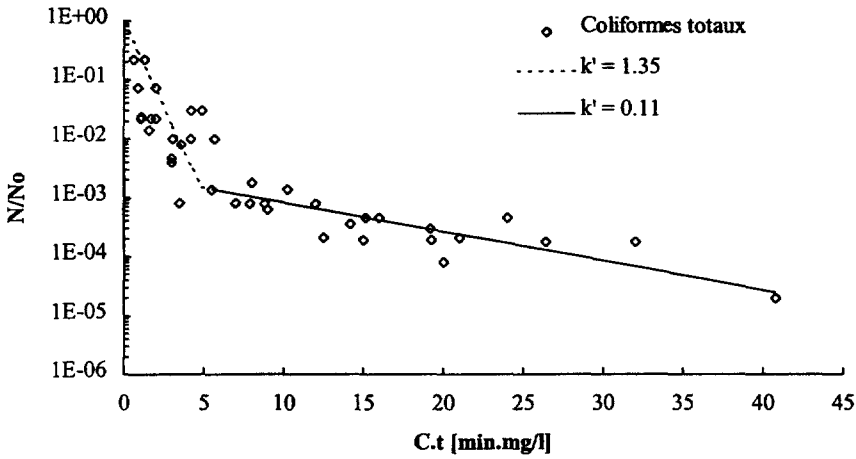

Figure 4a Utilisation du modèle de CHICK-WATSON dans le cas des coliformes totaux.

Total coliform survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration – Application of CHICK and WATSON model.

$$\text{Ln}\frac{N}{N_0} = -1{,}65Ct \qquad \text{pour } Ct \leq 2{,}85 \text{ min}\cdot\text{mg/L} \qquad (4')$$

$$\text{Ln}\frac{N}{N_0} = -3{,}89 - 0{,}29Ct \qquad \text{pour } Ct \geq 2{,}85 \text{ min}\cdot\text{mg/L} \qquad (5')$$

Modèle de GARD

En étudiant la cinétique d'inactivation chimique de poliovirus, GARD (1957) a constaté que cette cinétique est loin d'être uniforme mais, au contraire, décroît en fonction du temps de contact. Il a proposé pour la décrire l'expression suivante :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{kN}{1 + aCt} \qquad (6)$$

où :
N : la concentration en organismes viables à l'instant t.
k : le taux d'abattement dans la cinétique du premier ordre.
a : une constante cinétique.

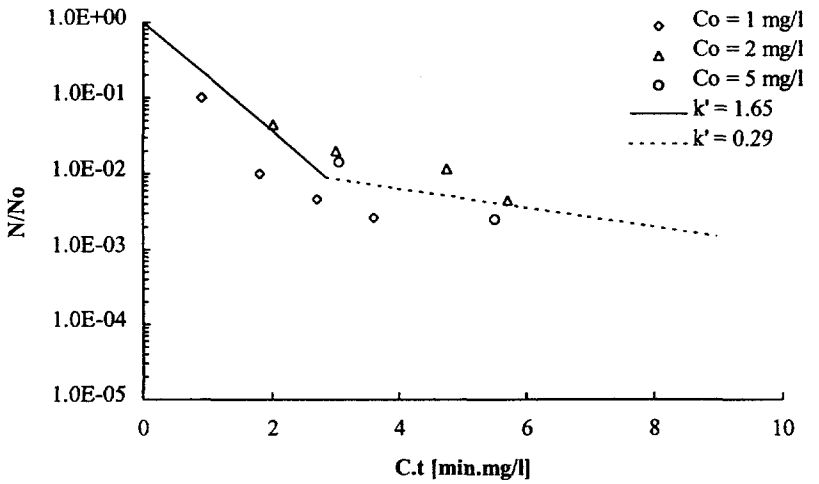

Figure 4b Utilisation du modèle de CHICK-WATSON dans le cas des streptocoques fécaux.

Fecal coliform survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration – Application of CHICK and WATSON model

En supposant la concentration C constante, l'intégration de l'expression (6) donne :

$$\frac{N}{N_0} = [1 + aCt]^{-b} \qquad \text{avec} \qquad b = \frac{k}{a} \tag{7}$$

En 1970, SELLECK, COLLINS et WHITE (cités dans WHITE, 1976), ont montré que l'abattement du nombre de germes, dans le cas de la désinfection par le chlore d'une eau usée épurée au stade secondaire, peut être exprimé par le modèle de GARD avec a = 0,23 et b = 3.

Le modèle de GARD a été appliqué aux résultats obtenus en utilisant les coliformes totaux comme indicateur de l'efficacité de la désinfection. L'expression obtenue est différente de celle proposée par WHITE (1976) :

$$\frac{N}{N_0} = [1 - 2Ct]^{-2,3}$$

La représentation graphique de cet ajustement, comparé à la formule proposée par WHITE (1976), est donnée dans la figure 5. Sur cette figure, nous représentons aussi les taux d'abattement du nombre de coliformes fécaux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

Modèle de COLLINS et SELLECK

On a parfois observé l'existence dune période de latence consécutive à la mise en contact de l'eau à traiter et du produit désinfectant. Pendant cette période, le taux d'abattement du nombre de germes reste peu sensible. C'est ce qu'a constaté (SCARPINO *et al*, 1977) dans le cas d'*Escherichia coli* en présence de dioxyde de chlore. On a aussi constaté ce phénomène dans le cas de micro-

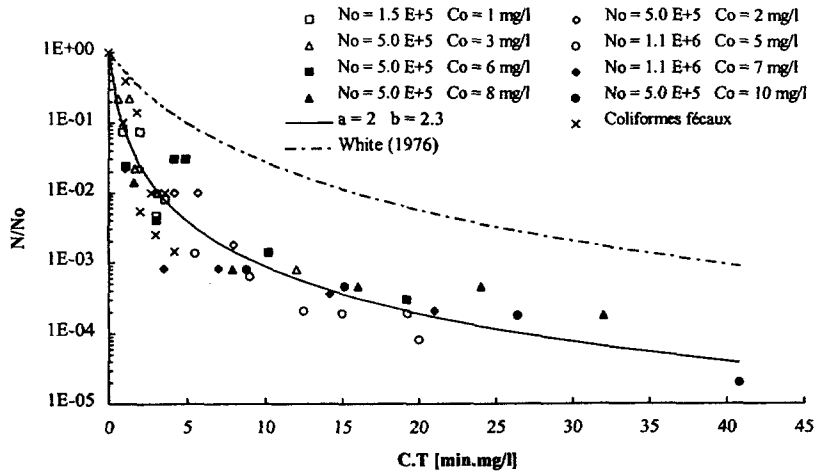

Figure 5 Utilisation du modèle de GARD dans le cas des coliformes totaux et fécaux.

Total and fecal coliform survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration product – Application of GARD model.

organismes regroupés en agrégats où il est nécessaire d'atteindre plusieurs cellules avant d'obtenir un résultat. C'est le cas par exemple des kystes de *Naegleria grubertii* en présence de chlore libre, (RUBIN *et al*, 1983). La période de latence peut aussi être due à la probabilité de contact entre les molécules de désinfectant et les micro-organismes présents dans l'eau sous forme de conglomérats de tailles différentes (MONTGOMERY, 1985 en citant WEI et CHANG, 1975). Le grand nombre d'espèces de micro-organismes et leurs sensibilités variables au produit utilisé peut également expliquer la période de latence, détectée en fait à travers une mesure globale donnant la vitesse apparente d'inactivation, (KIMBALL, 1953). Selon COLLINS et SELLECK (1972), la période de latence peut correspondre au temps nécessaire à la diffusion du produit désinfectant et son transport à travers la membrane des cellules ainsi que celui nécessaire pour que l'action de ce produit, sur les constituants vitaux des cellules, soit efficace. Pour tenir compte de ce retard initial et de la diminution de la vitesse d'inactivation au cours du temps, COLLINS et SELLECK proposent d'utiliser un modèle à trois étapes :

$$\frac{dN}{dt} = -kN \text{ avec : } \begin{cases} k = 0 \text{ pour } C.t < \tau & \text{(période de latence)} \\ k = k' \text{ pour } C.t = \tau & \text{(cinétique d'ordre un)} \\ k = \dfrac{k'}{b(Ct)} \text{ pour } C.t > \tau & \text{(cinétique d'ordre supérieur à un)} \end{cases}$$

k' est la constante dans une cinétique du premier ordre. τ est le produit Ct qui doit être dépassé pour démarrer le processus de désinfection. En supposant la concentration C constante, le modèle se présente, après son intégration, sous la forme :

$$\frac{N}{N_0} = 1 \qquad \text{pour } Ct < \tau$$

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{Ct}{\tau}\right)^{-n} \qquad \text{pour } Ct > t \qquad \text{où } n = \frac{k'}{bC} \qquad (8)$$

L'application de ce modèle aux mesures expérimentales du tableau 2 a permis de déterminer les paramètres τ et n avec :

- $\tau = 0{,}26$ min·mg/L n = 1,94 pour les coliformes totaux.
- $\tau = 0{,}58$ min·mg/L n = 3,1 pour les coliformes fécaux.

Le modèle de COLLINS-SELLECK a été appliqué dans plusieurs cas de désinfection (MONTGOMERY, 1985 en citant SELLECK, 1978 ; ROBERTS, 1980...). Son emploi a été justifié pour exprimer la cinétique de désinfection dans des conditions diverses : différents types d'eaux potables et usées, différents types de désinfectants et différents indicateurs de pollution bactériologique. Parmi les travaux qui se rapprochent le plus de nos conditions expérimentales, on peut citer :

Conditions	τ	n	Auteurs
Abattement de la teneur en coliformes totaux en présence de chlore combiné	3,00	2,75	SELLECK *et al.* (1978) (dans MONGOMERY 1985)
Abattement de la teneur en coliformes totaux en présence de chlore combiné	4,06	2,82	ROBERTS (1980) (dans MONGOMERY 1985)
Abattement de coliformes totaux en présence de dioxyde de chlore	0,89	2,18	ROBERTS (1980) (dans MONGOMERY 1985)

L'ensemble de ces résultats est présenté graphiquement dans la figure 6. On remarque que seuls les résultats de Roberts, dans le cas d'une eau secondaire traitée au dioxyde de chlore, sont du même ordre de grandeur que ceux que nous avons obtenus dans le cas d'une eau secondaire traitée à l'hypochlorite de sodium.

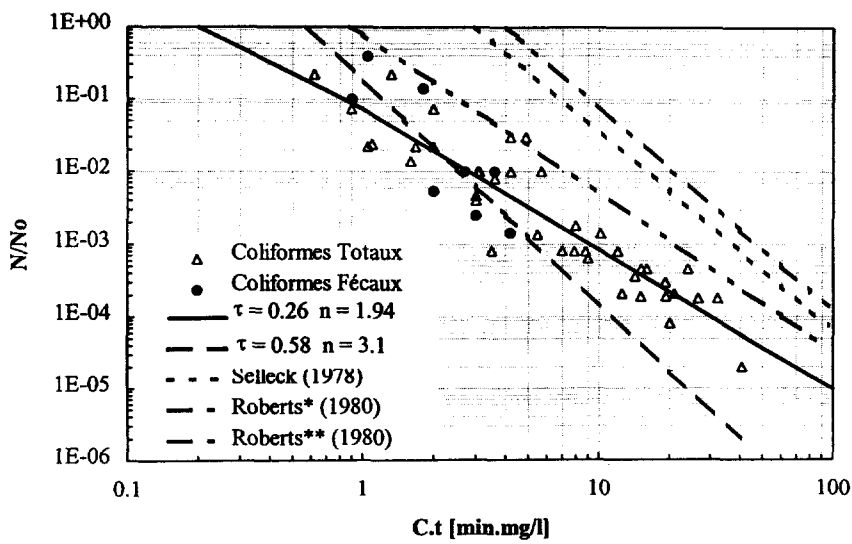

Figure 6 Utilisation du modèle de COLLINS et SELLECK et comparaison avec des résultats cités par MONTGOMERY (1985) dans le cas des coliformes totaux et des coliformes fécaux.

Total and fecal coliform survival ratio versus product of time and residual chlorine concentration product – Application of COLLINS and SELLECK model.

Application au dimensionnement de contacteurs

Outre la cinétique de désinfection, les performances d'un contacteur de chloration sont fonction de son comportement hydrodynamique. Selon une approche globale, le comportement hydrodynamique est décrit par la distribution des temps de séjour, obtenue à partir d'un essai de traçage. Dans le cas de la chloration des eaux, le taux d'abattement moyen du nombre de germes $\frac{N}{N_0}$ atteint à la sortie du contacteur, est donné par la relation :

$$\frac{N}{N_0} = \int_0^{\infty} \left(\frac{N}{N_0}\right)_b E(\theta)d\theta \qquad (9)$$

où : $\theta = \frac{t}{T_S}$ avec $T_S = \frac{V}{Q}$ le temps de résidence moyen dans le réacteur.

$E(\theta)$: la distribution des temps de séjour dans le réacteur.

$\left(\frac{N}{N_0}\right)_b$: le taux d'abattement dans un réacteur fermé.

Afin d'étudier l'influence du comportement hydrodynamique d'un contacteur de chloration, utilisé pour désinfecter une eau usée épurée, sur ses performances, nous avons considéré les deux cas limites : le réacteur infiniment mélangé et le réacteur piston.

a) Réacteur infiniment mélangé

La distribution des temps de séjour dans un réacteur infiniment mélangé est donnée par la relation : $E(\theta) = e^{-\theta}$. En utilisant le modèle de COLLINS-SELLECK pour exprimer la cinétique de désinfection en réacteur fermé, on peut écrire :

$$\frac{N}{N_0} = \int_0^{\infty} \left(\frac{N}{N_0}\right)_b e^{-\theta}d\theta = \int_0^{\frac{\tau}{CT_S}} e^{-\theta}d\theta + \int_{\frac{\tau}{CT_S}}^{\infty} \left(\frac{\tau}{Ct}\right)^n e^{-\theta}d\theta \qquad (10)$$

L'intégration de cette expression nous a permis de calculer l'évolution des taux d'abattement des germes tests en fonction du temps de séjour moyen T_S et des concentrations en chlore résiduel. Les résultats de ces calculs sont représentés dans les tableaux 3 et 4.

b) Réacteur piston

Dans le cas d'un écoulement piston, toutes les molécules ont le même temps de séjour dans le réacteur. Il n'y a donc pas de distribution des temps de séjour et la cinétique batch est suffisante pour donner les performances de désinfection avec :

$$\frac{N}{N_0} = \left(\frac{N}{N_0}\right)_b = \left(\frac{\tau}{CT_S}\right)^n \quad \text{pour } CT_S > \tau$$

$$\frac{N}{N_0} = 1 \quad \text{Pour } CT_S < \tau$$

On a calculé, en utilisant cette relation, les taux d'abattement donnés par ce type de réacteur qu'on a reportés dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 3 Taux d'abattement des coliformes totaux obtenus avec un réacteur infiniment mélangé.

Table 3 *Total coliform survival rate versus residence time in completely stirred tank reactor.*

Chlore résiduel mg/L	Temps de contact en minutes						
	5	10	15	20	30	40	60
0,2	1,0 E-00	6,7 E-01	4,9 E-01	4,0 E-01	2,8 E-01	2,5 E-01	2,2 E-01
0,5	5,7 E-01	3,2 E-01	2,4 E-01	1,8 E-01	1,3 E-01	1,2 E-01	9,6 E-02
1	3,2 E-01	1,7 E-01	1,3 E-01	9,0 E-02	6,5 E-02	6,6 E-02	5,2 E-02

Tableau 4 Taux d'abattement des coliformes fécaux obtenus avec un réacteur infiniment mélangé.

Table 4 *Fecal coliform survival rate versus residence time in completely stirred tank reactor.*

Chlore résiduel mg/L	Temps de contact en minutes						
	5	10	15	20	30	40	60
0,2	5,3 E-01	3,3 E-01	2,4 E-01	1,9 E-01	1,3 E-01	1,1 E-01	1,0 E-01
0,5	2,8 E-01	1,6 E-01	1,1 E-01	8,1 E-02	5,6 E-02	5,1 E-02	4,5 E-02
1	1,5 E-01	8,3 E-02	5,5 E-02	4,2 E-02	2,9 E-02	2,5 E-02	2,2 E-02

Tableau 5 Taux d'abattement des coliformes totaux obtenus avec un réacteur piston.

Table 5 *Total coliform survival rate versus residence time in plug flow reactor.*

Chlore résiduel mg/L	Temps de contact en minutes						
	5	10	15	20	30	40	60
0,2	3,5 E-01	9,1 E-02	4,1 E-02	2,4 E-02	1,1 E-02	8,0 E-03	6,2 E-03
0,5	5,9 E-02	1,5 E-02	7,0 E-03	4,0 E-03	1,8 E-03	1,3 E-03	1,0 E-03
1	1,5 E-02	4,0 E-03	1,8 E-03	1,0 E-03	4,7 E-04	3,5 E-04	2,7 E-04

Tableau 6 Taux d'abattement des coliformes fécaux obtenus avec un réacteur piston.

Table 6 *Total coliform survival rate versus residence time in plug flow reactor.*

Chlore résiduel mg/L	Temps de contact en minutes						
	5	10	15	20	30	40	60
0,2	1,8 E-01	2,2 E-02	6,1 E-03	2,5 E-03	7,2 E-04	4,4 E-04	2,9 E-04
0,5	1,1 E-02	1,3 E-03	3,6 E-04	1,5 E-04	4,2 E-05	2,6 E-05	1,7 E-05
1	1,3 E-03	1,5 E-04	4,2 E-05	1,7 E-05	4,9 E-06	3,0 E-06	2,0 E-06

Commentaires

L'utilisation du modèle de CHICK-WATSON, réduit à une cinétique de premier ordre lorsqu'on donne la valeur 1 au coefficient n et on suppose la concentration en désinfectant C constante, n'est possible que si on admet l'existence d'au

moins deux phases successives dans le processus de désinfection. Ceci confirme les constatations faites en ce qui concerne la diminution au cours du temps de la vitesse d'abattement du nombre de germes dans le cas de la désinfection d'une eau usée (MONTGOMERY, 1985).

Le modèle de COLLINS et SELLECK semble rendre assez correctement compte de la modification de la cinétique au cours du processus de désinfection. La faible valeur du paramètre τ (0,26 min·mg/L et 0,58 min·mg/L pour les coliformes totaux et fécaux respectivement) montre que le processus de désinfection est démarré assez rapidement avec une période de latence relativement courte. En examinant les résultats reportés dans le tableau 2 on remarque en effet qu'un abattement significatif du nombre de germes est obtenu après des temps de contact relativement faibles.

Sachant que la réutilisation d'une eau usée nécessite un abattement du nombre de coliformes fécaux de l'ordre de 3 U-Log, on voit qu'on a intérêt à concevoir des contacteurs où l'écoulement s'approche le plus possible d'un écoulement piston. En effet, pour atteindre un abattement de 3 U-Log, il suffit (voir *tableau 6*) d'utiliser une dose de chlore de 2 mg/L et un temps de contact de 30 minutes. Une telle dose et le même temps de contact n'aboutissent qu'a un abattement de moins de 1 U-Log (voir *tableau 4*) lorsque le réacteur est infiniment mélangé. D'autre part, en comparant les tableaux 3, 4, 5 et 6, on remarque que l'utilisation des coliformes totaux comme indicateur parait plus contraignant que lorsqu'on se base sur la détermination du nombre de coliformes fécaux pour évaluer l'efficacité du traitement de désinfection.

CONCLUSION

Il apparaît, à la suite de cette étude de la désinfection par chloration des eaux usées urbaines épurées au stade secondaire, que :

– La cinétique de désinfection est assez bien décrite par le modèle de COLLINS et SELLECK. L'utilisation de modèles plus simples tel que celui de CHICK-WATSON ne rend pas compte de façon satisfaisante de cette cinétique surtout qu'on constate, dans le cas des eaux usées traitées au chlore, une modification nette de la cinétique de désinfection au cours du processus.

– La chloration de ce type d'eau est caractérisée par une demande initiale en chlore importante pouvant atteindre 90 % de la dose injectée.

– L'utilisation de la cinétique donnée par le modèle de COLLINS et SELLECK, pour le calcul de contacteurs, montre qu'il est préférable de concevoir des réacteurs où l'écoulement se rapproche le plus de l'écoulement piston si on veut atteindre les performances de désinfection requises.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHICK H., 1908. « An investigation of the laws of disinfection ». *Journal of hygiene*, vol. 8, p. 92.

COLLINS H. , SELLECK R., 1972. « Process kinetics of wastewater chlorination ». SERL Report n° 72-5, Univ. Of Calif. Berkeley, novembre.

GARD S., 1957. *Cité dans Montgomery (1985) p. 268.* « Chemical Inactivation of Viruses ». GIBA Foundation Symposium on the Nature of Viruses

HAAS C.N., KARRA S.B., 1984. « Kinetics of microbial inactivation by chlorine. I. Review of results in demand-free systems ». *Water Research*, vol. 18, p. 1443.

HAAS C.N., 1990. « Disinfection. Water quality and treatment ». American water works association, Mac Graw-Hill, Inc., pp. 877-932

KIMBALL A.W., 1953. « The fitting of multi-hit survival curves ». Biometrics.

LEAHY J.G., RUBIN A.J., SPROULS O.J., 1987. « Inactivation of *Giardia muris* Cysts by Free Chlorine ». Applied and Environmental Microbiology, vol. 53, n° 7, pp. 1448-1453, juillet.

MONTGOMERY J.M., 1985, « Water Treatment – Principles and Design », John Wiley & Sons. Stanford University Technical Report 251, octobre, pp. 262-281

RUBIN A.J., ENGEL J.P., SPROUL O.J., 1983. « Disinfection of amoebic cysts in water with free chlorine ». *J. Water Pollution Control Fed.*, vol. 55, n° 9, pp. 1174-1182.

SCARPINO P.V. *et al.*, 1977. *Cité dans Haas (1990) p. 899.* « Effect of particulates on disinfection of enteroviruses and coliform bacteria in water by chlorine dioxide ». *Proc. AWWA Water Qual. Tech. Conf.*, Kansas City, décembre.

SELLECK R.E., COLLINS H.F., WHITE G.C. (1978). *Cité dans Montgomery (1985).* « Kinetics of bacterial deactivation with chlorine ». ASCE, *J. Env. Eng. Div.*, vol. 104, p. 1197

WHITE G.C., 1976. « Pratique courante de la chloration et de la déchloration des eaux usées, des eaux recyclées et des eaux de refroidissement ». Traduction en français publiée dans la revue : l'eau et l'industrie, n° 7, mai.

WATSON H.E., 1908. « A note on the variation of the rate of disinfection with change in the concentration of the disinfectant ». *Journal of hygiene*, vol. 8, p 536.