



# **COAGULANTS MINÉRAUX ET APPLICATION DANS LE TRAITEMENT DES PISCINES**

## **Sources :**

**Memento technique de l'eau (Degrémont)**

**Traitement des eaux de piscines par le procédé electro-physique (A. Legros, G. Decoster)**

## **Ouvrages consultés :**

**Hartkorn, 1971 ; Rovel, 1974 ; Reis et al., 1979 ; Stumm and Morgan, 1981.**

SOFICHEM SARL Capital 65.280€. 9 rue du Gué 92500 Rueil-Malmaison

RCS NANTERRE 417 768 678

tel : 01.41.96.91.04 fax: 01.41.96.91.05 mail: sofchem@sfr.fr site: www.sofchem.fr

# 1 LES COAGULANTS MINERAUX

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un reactif le coagulant. La floculation est l'agglomération de ces particules en microfloc (cas des cations divalents), puis en flocons volumineux et décantables (cas des cations trivalents), le floc.

Les cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) très utilisés notamment pour traiter les eaux fortement chargés en MES et colloïdes et produisent des boues importantes qui seront à éliminer dans un processus de séparation liquide – solide ultérieur.

Pour les cations divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ) la floculation de l'hydroxyde cuivrique conduit à un des microflocs de densité et de cohésion assez faibles qui peuvent être retenus par coagulation sur filtre.

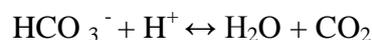
On notera que toute la technologie d'épuration par électrocoagulation est basée sur la formation de floc d'oxyde multi métalliques.

## 1.1 Sels d'aluminium

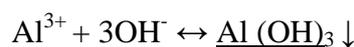
La réaction de base, lors de l'ajout de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  dans l'eau est la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium avec libération d'une certaine acidité :



Cette acidité peut réagir sur certaines espèces en solution, notamment sur les ions bicarbonates :



Cette acidité peut être compensée lors de l'ajout du coagulant par l'adjonction d'une base (soude, chaux, carbonate de sodium).



Les réactions données dans ce chapitre sont des écritures schématisées résumant ces diverses réactions. Tous les produits formés sont solubles à l'exception d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  et de  $\text{CaCO}_3$ . Les réactifs ajoutés sont donnés sous forme molaire.

- **Sulfate d'aluminium** (forme liquide ou solide)



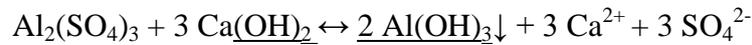
Dose : En clarification d'eaux de surface, suivant la qualité des eaux, 10 à 150 g.m<sup>-3</sup>

- **Chlorure d'aluminium** (liquide)



C'est un produit efficace mais dont l'emploi est réservé à des cas particuliers.

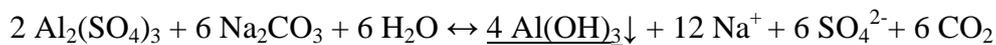
- **Sulfate d'aluminium + chaux**



Dose : pour compenser l'acidification, il faut en chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  environ le tiers de la dose de sulfate d'aluminium exprimée en produit commercial solide.

- **Sulfate d'aluminium + carbonate de sodium**

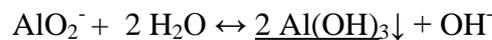
Deux types de réactions peuvent se produire selon la neutralisation des ions carbonates, en bicarbonates ou en  $\text{CO}_2$  libre.



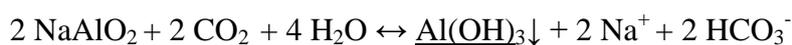
Dose: il faut, en carbonate de sodium, entre 50 et 100 % de la dose de sulfate d'aluminium commercial solide.

- **Aluminate de sodium**

Contrairement au cas précédent, l'aluminium est ici sous forme basique :



Il peut déplacer les ions bicarbonates et le  $\text{CO}_2$  dissous.



Dose : en clarification d'eau de surface, 5 à 50 g.  $\text{m}^{-3}$  de réactif commercial à 50 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 1.2. Polymères d'aluminium

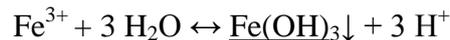
L'utilisation de polymères d'aluminium permet à la fois la neutralisation et le pontage des colloïdes qui conduisent à une coagulation plus efficace.

De plus, l'utilisation de polymères permet de se rapprocher des espèces cristallisées d'hydroxydes d'aluminium comme la Bayerite ou la Gibbsite. La polymérisation de hydroxyde d'aluminium en solution est une ébauche de la structure de base de ces cristaux. L'unité de base serait  $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ . Cette polymérisation est initiée par une réaction de pontage (ou olation) :

Il existe une série continue de polymères dont la taille augmente avec le degré d'hydroxylation, (rapport molaire  $R = OH/Al$ ). Plus la polymérisation est avancée plus le floc se rapproche de la structure cristalline, et plus il est compact et dense. Mais à partir d'un certain rapport  $R$ , ces produits commerciaux sont très instables.

### 1.3. Sels de fer

Le principe de la réaction est le même que pour les sels d'aluminium avec :



L'ion ferrique peut induire une coloration de l'eau traitée.

- **Chlorure ferrique** (liquide, parfois cristallisé)

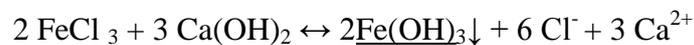


Dose :

En clarification d'eau de surface, 5 à 150 g. m<sup>-3</sup> de chlorure ferrique commercial solide FeCl<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O.

En traitement d'eaux résiduaires, 50 à 300 g. m<sup>-3</sup> de chlorure ferrique commercial solide.

- **Chlorure ferrique + chaux**



Dose : en traitement d'eaux résiduaires il faut 50 à 500 g. m<sup>-3</sup> de chaux pour 50 à 300 g. m<sup>-3</sup> de chlorure ferrique commercial solide.

- **Sulfate ferrique** (solide)



Dose : en clarification d'eau de surface, il faut 10 à 250 g. m<sup>-3</sup> de réactif commercial Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O.

- **Sulfate ferrique + chaux**



Dose: en clarification d'eau de surface, il faut en chaux Ca(OH)<sub>2</sub> environ 50 % de la dose de sulfate ferrique commercial Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O.

- **Chlorosulfate ferrique** (liquide)



Dose: analogue à celle du chlorure ferrique exprimée en fer.

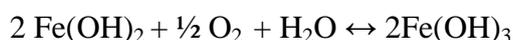
- **Sulfate ferreux** (solide)



Dose : en clarification d'eau de surface, il faut de 5 à 150 g. m<sup>-3</sup> de réactif commercial FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O.

En traitement d'eaux résiduaires, il faut 100 à 400 g. m<sup>-3</sup> de réactif commercial FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O.

Dans les eaux aérées, l'hydroxyde ferreux s'oxyde en hydroxyde ferrique :



- **Sulfate ferreux + chlore**



Dose : il faut, en chlore, 12 % de la dose de sulfate ferreux FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O.

Le sulfate ferreux et le chlore peuvent être introduits séparément. L'oxydation préalable du sulfate ferreux par le chlore conduit au chlorosulfate ferrique (clairtan, etc.).

- **Sulfate ferreux + chaux**



Dose : en clarification d'eau de surface, il faut en chaux Ca(OH)<sub>2</sub>, environ 30 % de la dose de sulfate ferreux FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O.

En traitement d'eaux résiduaires, il faut 100 à 150 g. m<sup>-3</sup> de chaux pour 250 à 350 g. m<sup>-3</sup> de sulfate ferreux.

## 1.4 Produits mixtes Al<sup>3+</sup> / Fe<sup>3+</sup>

Certains coagulants minéraux apportent à la fois des ions Al<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. C'est le cas, en particulier, de l'AVR, sulfate mixte d'aluminium et de fer (solide). Ce produit est utilisé essentiellement en épuration chimique des ERU et des ERI, en particulier pour l'élimination des phosphates.

## 1.5 Sels de cuivre

- **Sulfate de cuivre ( Cu<sup>2+</sup> )**



Dose : 5 à 20 g. m<sup>-3</sup> de produit commercial CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O

- **Cuivre électrolytique ( Cu<sup>2+</sup> )**

Ici les ions cuivriques divalents ( Cu<sup>2+</sup> ) sont produits in situ de manière électrolytique. Les ions cuivriques comme tous les ions métalliques réagiront avec l'eau pour former des complexes binucléaire hydroxylé ou un hydroxyde Cu(OH)<sub>2</sub> . Les applications du cuivre électrolytique sont historiquement d'usage militaires (marines et navettes spatiales) et plus récemment dans le domaine du traitement des piscines. Cette application est détaillée dans le chapitre suivant.

# 2 LA COAGULATION PAR LE CUIVRE DANS LE TRAITEMENT DES EAUX DE PISCINE

## 2.1. Généralités sur le traitement des eaux de piscine

Les *objectifs* de tout procédé de traitement de régénération d'une eau polluée sont de lui restituer ses qualités chimiques et physiques (par exemple de clarté) ainsi que ses qualités originelles bactériologiques (aseptie). Ce résultat est obtenu en extrayant hors du milieu liquide les contaminations, qu'elles soient minérales ou organiques, qu'elles soient dissoutes, colloïdales ou en suspension. Dans le cas particulier du traitement des eaux de piscine, il faut clarifier (coagulation, floculation, filtration) et stériliser l'eau (aseptisation)

Les *caractéristiques* d'un bon traitement des eaux de piscine sont donc :

1. L'obtention d'une épuration efficace de l'eau : l'utilisation d'un procédé combiné de floculation et de filtration placé sur la boucle de recyclage permet de répondre au mieux à cet objectif.
2. L'obtention d'un pouvoir stérilisant et algicide dont les caractéristiques doivent être :
  - une bonne efficacité bactériologique ;
  - une stabilité à moyen terme ;
  - une modification très faible et si possible nulle des qualités organoleptiques de l'eau ;
  - un pouvoir corrosif aussi faible que possible de manière à préserver les installations ;
  - la préservation du confort des utilisateurs et notamment la limitation se sous produits toxiques.

Le chlore, le brome et leurs composés qui sont les produits les plus utilisés pour le traitement des eaux de piscine, permettent en général une bonne épuration et une bonne stérilisation mais, même, aux faibles concentrations utilisées dans les piscines privées, ils se révèlent souvent inconfortables, corrosifs et potentiellement à la sources de problèmes de santé des utilisateurs.

Une bonne coagulation par les ions divalents du cuivre vont permettre de limiter les concentrations de chlore nécessaire à l'aseptisation et par conséquent de s'exonérer de tous les effets secondaires liés aux surdosage des produits chlorés.

*C'est l'aspect coagulation-floculation par le cuivre divalent produit in situ par procédé électro-physique que nous développons dans les chapitres suivants*

## 2.2 Le procédé électro-physique

L'*originalité* du procédé électro-physique pour atteindre l'objectif de clarification, réside dans l'utilisation d'ions de cuivre libérés par électrolyse d'une anode métallique.

En effet, la *clarification* de l'eau est assurée par la floculation de molécules de cuivre engendrée par une partie des ions de cuivre, suivie de la rétention dans un filtre à sable du floculat et des matières qui y sont adsorbées ou qui sont entraînées par lui.

Les concentrations en ions de cuivre présents dans l'eau de la piscine répondent aux normes de qualité alimentaire des eaux. Les ions de cuivre à ces concentrations ne sont ni irritants ni même transformables en produits irritants. Ils ne confèrent à l'eau aucune propriété organoleptique inconfortable.

- **Description et fonctionnement**

Après préfiltration pour débarrasser l'eau de piscine des grosses particules en suspension et passage par l'électropompe qui assure son mouvement, l'eau passe par la batterie des électrodes de cuivre, se change en ions de cuivre libérés par électrolyse et transforme immédiatement une partie de ces ions de cuivre en hydroxyde de cuivre, engendrant ainsi un phénomène de floculation. Cette floculation entraîne par occlusion et/ou adsorption les particules fines contenues dans l'eau ainsi que les substances organiques que celle-ci contient.

Les flocons d'hydroxyde de cuivre, chargés d'impuretés sont non seulement arrêtés par le filtre mais en plus augmentent substantiellement (de manière déterminante) son efficacité de filtration. L'autre partie des ions de cuivre « passe » le filtre.

Il en résulte qu'en tout endroit, tant de la piscine que de la boucle de recyclage, et en particulier dans le filtre, les ions de cuivre et sont présents simultanément.

L'armoire de commande et de contrôle assure non seulement l'alimentation et le contrôle des équipements, mais surtout la régulation électronique des électrolyses de façon à obtenir toujours le meilleur entre le phénomène local de floculation et le phénomène général de stérilisation en place.

La qualité et la pureté des électrodes de cuivre est primordiale, en effet celles-ci doivent permettre de libérer du cuivre sous forme ioniques lors de l'électrolyse.

## **2.3. Aspects physico-chimiques du procédé électro-physique**

### **2.3.1 Introduction**

Le procédé électro-physique élimine donc les impuretés de l'eau par floculation et filtration. La floculation résulte de l'hydrolyse en hydroxyde de cuivre d'une partie des ions de cuivre libérés de l'anode métallique dans l'eau par électrolyse. Le précipité floconneux formé est retenu dans le filtre à sable.

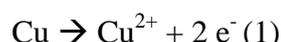
Sur le plan physico-chimique, on peut distinguer plusieurs phénomènes et plus particulièrement :

- la production des ions de cuivre ;
- la transformation des ions de cuivre ;
- l'élimination des impuretés au cours de la floculation ;
- la filtration ;

### **2.3.2. Production des ions de cuivre divalents : $\text{Cu}^{2+}$**

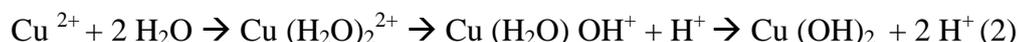
- *Electrolyse*

Les ions de cuivre divalents ou ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$  sont libérés à l'anode par électrolyse selon la réaction :



Ce phénomène obéit à la loi de Faraday. Celle-ci stipule que chaque équivalent-gramme d'ions ainsi produits requiert une quantité de courant égale à 96 500 Coulombs (ou 1 Faraday). Dans le cas de cuivre, ceci signifie que le passage de 1 Faraday par la batterie d'électrodes libère 31,773 g d'ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ces ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , réagissent avec l'eau dans un double phénomène d'hydratation et de réaction acide-base que l'on dénomme hydrolyse, selon les réactions :

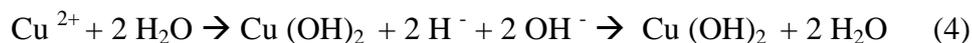


Ces réactions acidifient l'eau par libération d'ions hydrogène.

Mais pendant ce temps, les réactions suivantes sont possibles à la cathode :



Ces deux réactions ont en commun la libération d'ions hydroxydes. La prise en considération globale des réactions 1, 3a et 3b entraîne que la production d'un ion de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , est associée à la libération de 2 ions hydroxydes,  $\text{OH}^-$ . L'apparition d'ions hydroxydes,  $\text{OH}^-$ , en quantité stoechiométriquement liée à la production d'ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , a l'avantage de neutraliser l'acidité produite par l'hydrolyse de l'ion de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$ , soit :



Ces phénomènes d'électrolyse se passent sous une différence de potentiel très basse de l'ordre de quelques volts à peine y compris la chute ohmique, sans aucun danger pour l'homme.

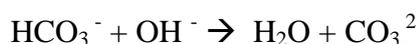
- *Phénomènes liés et conséquence*

En réalité, on constate qu'un Faraday ne produit pas autant d'ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$ , que ne le prévoit la théorie : une partie du courant est consommée par d'autres phénomènes et en particulier :

- à l'anode : par exemple la libération par électrolyse d'ions cuivreux,  $\text{Cu}^+$ , au lieu d'ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$ ; ou encore la production d'oxygène,  $\text{O}_2$ , selon la réaction :



- à la cathode : par exemple la réduction de cations qui recouvrent celle-ci d'un dépôt ; ou encore la formation de dépôts incrustants. En effet, une partie des ions hydroxyle,  $\text{OH}^-$ , formés à la cathode transforme des ions bicarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ , en ions carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ces derniers peuvent précipiter les cations de calcium,  $\text{Ca}^{2+}$ , selon les réactions :





$\text{CuCO}_3$  n'est pas insoluble mais bien un complexe soluble du cuivre.

Ces dépôts durcissent en fonction du temps et augmentent la résistance électrique du circuit d'électrolyse. Il en résulte le besoin d'une différence de potentiel aux bornes du système de plus en plus élevée pour y faire passer la même intensité de courant.

Pour empêcher que le dépôt ne durcisse trop et finisse par bloquer le processus, il suffit d'inverser périodiquement la polarité des électrodes. A chaque inversion du courant, une des électrodes est nettoyée par l'action mécanique de l'hydrogène moléculaire,  $\text{H}_2$ , formé à la cathode par électrolyse, pénètre pour une part à l'intérieur du métal, et pour une autre partie demeure adsorbée à la surface de l'électrode. Lors de l'inversion de polarité du courant électrique, l'hydrogène moléculaire retenu sur l'électrode est oxydé et / ou dégagé, entraînant mécaniquement le dépôt qui s'était formé sur cette électrode.

- *Rendement*

On peut définir le rendement comme étant la fraction de la quantité théorique du courant électrique, réellement utilisée pour la production d'ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce rendement dépend des paramètres de fonctionnement de l'électrolyse tels que l'intensité du courant électrique, la durée entre deux inversions de polarité, les dimensions des électrodes, l'écartement entre celles-ci ainsi que le flux de passage de l'eau.

Pour chaque installation, la valeur de ces paramètres est déterminée en fonction de la nature particulière de l'eau de piscine de façon à obtenir la concentration nécessaire des ions de cuivre pour la moindre consommation d'électricité.

L'obtention et le maintien d'un bon rendement passe par une régulation automatique des paramètres électriques.

### 2.3.3 – Transformation des ions de cuivre, $\text{Cu}^{2+}$

Les ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$  libérés par électrolyse sont soumis aux lois de formation possible de complexes et / ou de composés peu solubles.

C'est ainsi par exemple, que les ions cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent, dans un premier temps, réagir avec l'eau pour former un complexe selon la réaction (2) rappelée ici :



Le complexe mononucléaire,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  peut mûrir et donner naissance à un complexe binucléaire hydroxylé,  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ , ou encore former un hydroxyde  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Ce dernier précipite car la concentration en ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$  libérés par électrolyse, dépasse les produits de solubilité des composés cuivriques peu solubles.

En présence de carbonates, d'autres composés peuvent apparaître, selon la composition de l'eau et la concentration totale en espèces chimiques cuivriques. Par exemple, il peut y avoir formation d'un carbonate basique insoluble de formule  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Dans la plupart des eaux, les ions cuivriques forment, avec le carbonate, un complexe de carbonate de cuivre soluble (réaction 7).

Pratiquement, pour une eau de piscine donnée, et dans des conditions données d'électrolyses, il s'établit un équilibre entre les ions de cuivre,  $\text{Cu}^{2+}$  et tous les composés

cuvriques dont la présence est possible dans le complexe donnée, en particulier les formes insolubles telles que l'hydroxyde cuivrique,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , qui engendrent la floculation.

Une fois ces conditions d'électrolyse établies par l'expérience, une régulation automatique est mise en place, qui concilie à la fois les impératifs de la floculation et la stérilisation en place.

#### **2.3.4 Elimination des impuretés au cours de la floculation**

Il existe deux processus fondamentaux d'élimination des impuretés au cours de la floculation : d'une part, la coagulation par adsorption, d'autre part, la coagulation par balayage. Les matières organiques présentes dans l'eau, s'y trouvent le plus souvent à l'état dispersé, sous forme colloïdale. Les colloïdales sont des agglomérats portant une charge électrique généralement négative qui leur confère un certain potentiel électrique responsable de la répulsion électrostatique qui s'exerce entre particules. Ce potentiel électrique est caractérisé par une de ses valeurs caractéristiques : le potentiel zéta.

Le processus classique de coagulation dit par adsorption utilise les charges positives de cations coagulants ajoutés au milieu par ailleurs, pour annuler le potentiel zéta des impuretés à l'état dispersé. Il s'ensuit que ces particules, impuretés et floculats, peuvent s'agglomérer en ensembles plus importants, mettant à profit les forces d'attraction de Van der Waals. Ces gros agglomérats sédimentent et peuvent être séparés du milieu aqueux par filtration ou décantation.

De nombreux essais ont cependant indiqué que ce mécanisme classique ne s'applique pas au cas présent. En effet :

- la clarification s'améliore avec l'augmentation du pH, c'est-à-dire dans des conditions dans lesquelles le nombre de cations coagulants diminue ;
- la clarification n'implique pas la réduction du potentiel zéta des particules colloïdales.

Il s'agit donc plutôt de la coagulation par balayage ou entraînement au cours de laquelle la formation d'un floculat, ici d'hydroxyde de cuivre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , piège et entraîne mécaniquement par occlusion les colloïdes en suspension.

Une caractéristique très intéressante de cette deuxième forme de coagulation est que son efficacité est indépendante des proportions relatives des partenaires en présence. On peut donc introduire dans le système une quantité constante de réactif indépendante de la quantité de colloïdes à entraîner. Il s'ensuit une grande stabilité de fonctionnement sans régulation ni ajustement compliqués. Le dosage en réactif n'influence que la taille des flocons formés et le filtre doit donc être conçu en conséquence.

#### **2.3.5 – Filtration**

Les flocons les plus gros sont retenus à la surface du sable, tandis que les petits flocons et les espèces cuivriques solubles entrent dans la masse filtrante. Cette masse filtrante joue vis-à-vis des microflocons le rôle de floculateur et il se forme sur les grains de sable un dépôt d'hydroxyde cuivrique,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , évoluant vers sa forme déshydratée, l'oxyde de cuivre,  $\text{CuO}$ .

L'eau sortant du filtre ne contient plus que les ions de cuivre solubles. Ainsi le filtre se charge-t-il d'une quantité importante de composés cuivriques.

### 2.3.6 – Points particuliers

Le bon fonctionnement du procédé électro-physique dépend d'abord du dimensionnement de ses différents éléments constitutifs et ce, en tenant compte de la nature particulière de l'eau de chaque piscine ainsi que de la concentration optimale des ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$ , émis par électrolyse. Cette concentration doit être telle qu'elle permette d'obtenir des flocons d'une taille optimale par rapport aux caractéristiques du filtre. Une concentration trop élevée forme des flocons trop gros qui sont pratiquement totalement retenus en surface. Il en résulte le colmatage accéléré du filtre. Au contraire, une concentration trop faible en ions cuivriques,  $\text{Cu}^{2+}$ , engendre des flocons trop petits, dont une partie passe le filtre et se dépose au fond de la piscine. La régulation automatique de l'électrolyse permet d'obtenir facilement cette concentration optimale.

En ce qui concerne le pH, en l'absence de régulation, l'électrolyse du cuivre tend à faire évoluer spontanément le pH de l'eau de la piscine vers les conditions les plus favorables à la floculation.