

# **PARTIE A : PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES**

## **Chapitre I**

### **COAGULATION-FLOCCULATION**

La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre : les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation. En effet, leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. Le temps nécessaire pour parcourir 1 m en chute libre peut être de plusieurs années. La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration.

#### **1 - LES PARTICULES MISES EN JEU : LES COLLOÏDES**

##### **1.1 - Généralités**

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :

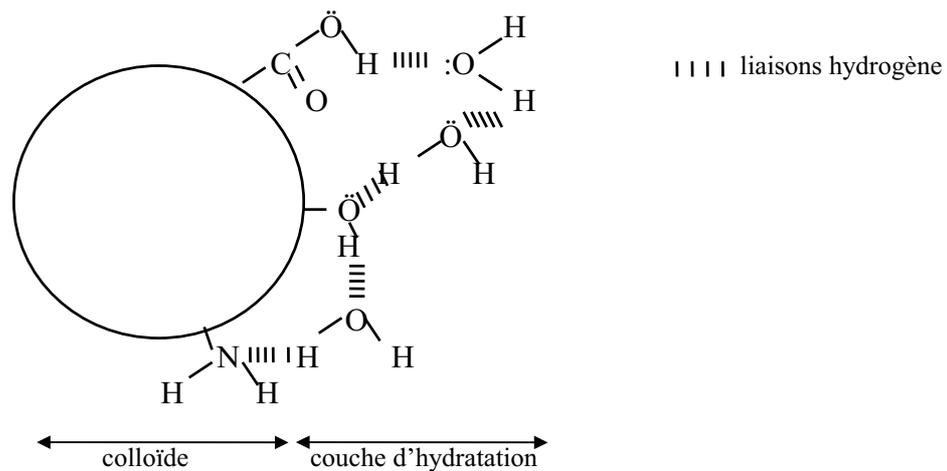
- état de suspension qui regroupe les plus grosses particules.
- état colloïdal.
- état dissous des sels minéraux et des molécules organiques.

Cette classification résulte de la taille des particules. Les colloïdes présentent un diamètre compris entre 1  $\mu\text{m}$  et 1 nm. Ils possèdent deux autres caractéristiques très importantes. Leur rapport surface/volume leur confère des propriétés d'adsorption des ions présents dans l'eau. Ce phénomène explique en partie l'existence de charges électriques à leur surface. Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion intercolloïdales. Celles-ci permettent d'expliquer la grande stabilité de ces particules mises en solution. Leur densité, qui peut atteindre 2,5, ne modifie pas la valeur de leur vitesse de décantation.

L'origine des colloïdes est très diverse. On peut citer l'érosion des sols, la dissolution des substances minérales, la décomposition des matières organiques, le déversement des eaux résiduaires urbaines et industrielles ainsi que les déchets agricoles.

##### **1.2. Les types de colloïdes**

Les macromolécules organiques (protéines, sucres) constituent les particules hydrophiles. Elles présentent des groupements électronégatifs de type R-NH<sub>2</sub>, R-OH, R-COOH. Ces radicaux créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Ces liaisons sont essentiellement de nature électrostatique entre les atomes d'hydrogène de charge partielle positive des molécules d'eau et les éléments électronégatifs (N, O) portant une charge négative due au doublet d'électrons libres. L'énergie unitaire mise en jeu est de l'ordre de quelques kcal.mol<sup>-1</sup>, soit 10 fois l'énergie des forces d'attraction de Van Der Waals.



**Figure 1-** Représentation du colloïde hydrophile.

L'épaisseur de la couche d'hydratation dépend de la température. En effet, le pourcentage de molécules d'eau liée et libre en découle directement. Les molécules d'eau libres sont disponibles pour créer des liaisons. Les autres forment des amas de molécules d'eau plus ou moins importants. Voilà pourquoi il est plus facile de dissoudre un composé dans l'eau chaude.

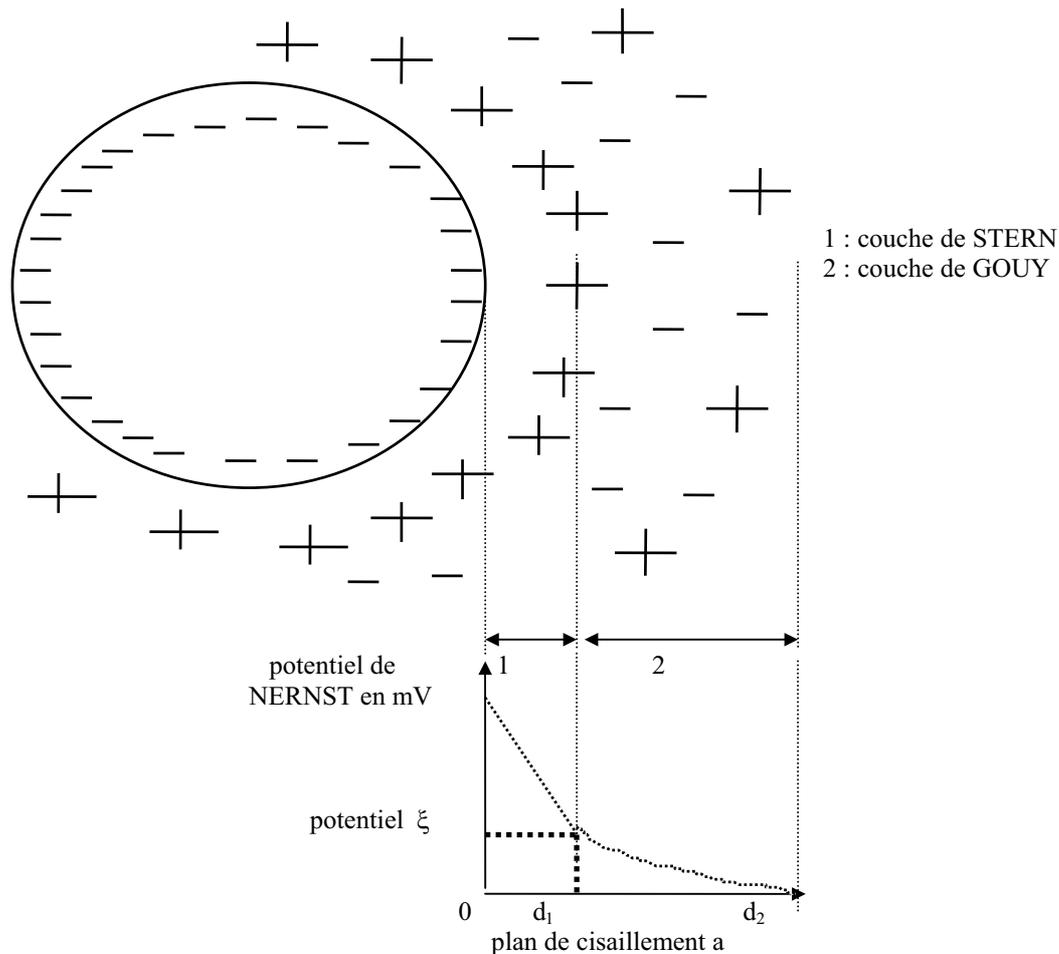
Cette couche d'hydratation s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue un facteur de stabilisation. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux.

Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération. Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité. Peu de colloïdes sont exclusivement hydrophiles ou hydrophobes. Il s'agit en fait d'un degré d'hydratation plus ou moins important autorisé par la présence de groupements fonctionnels de type hydrophile.

### 1.3- Structure des colloïdes

Dans une eau de surface, les colloïdes portent des charges électriques négatives situées à leur surface. L'ensemble constitue la charge primaire de la particule qui a pour origine l'ionisation de groupements chimiques tels que OH, COOH et NH<sub>2</sub> et l'adsorption d'anions présents dans l'eau. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de Stern. Cette couronne accompagne la particule lors de ces déplacements dans l'élément liquide. La couche de Stern attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité de cations. Cette nouvelle formation comporte une alternance d'anions et de cations. C'est la couche diffuse ou couche de Gouy. Il y a donc formation d'une double couche ionique, présente au niveau de tout colloïde.

Il se crée entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de Nernst qui est fonction de la température. Ce potentiel s'exprime en fonction de la quantité de charges positives et négatives présentes au niveau de la double couche. La figure 2 donne l'allure de la variation de ce potentiel à partir de la surface vers la périphérie.



**Figure 2-** Distribution ionique autour d'un colloïde.

La couche de Stern indissociable du colloïde possède une charge inférieure à celle de la particule et est composée exclusivement de cations. La couche de Gouy présente un nombre décroissant d'anions et croissant de cations au fur et à mesure de l'éloignement de la surface du colloïde.

La couche liée est définie entre la surface de la particule et la distance  $d_1$ . Le potentiel électrostatique décroît linéairement, car les cations constitutifs sont empilés uniformément. La couche diffuse s'inscrit entre les points  $d_1$  et  $d_2$ . Sa répartition ionique n'étant pas figée car issue d'un mélange aléatoire de cations et d'anions, le potentiel électrostatique décroît d'une manière non linéaire.

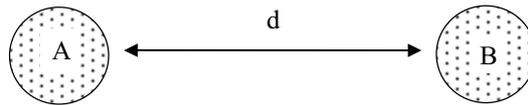
La limite entre la couche de Stern et celle de Gouy, définit le plan de cisaillement  $a$ , localisé à la distance  $d_1$  de la surface du colloïde. Il caractérise le plan entre la partie de la solution solidaire du colloïde (couche liée) et celle se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard. La valeur du potentiel électrostatique au niveau de  $a$ , est le potentiel zêta noté  $\xi$ .

Il caractérise le signe de la charge primaire. Les colloïdes étant chargés négativement, ce potentiel est négatif. Les particules de potentiel zêta négatif se repoussent très fortement inhibant toute agglomération. Elles peuvent rester très longtemps en suspension quelque soit leur densité. La valeur de  $\xi$  est de -30 à -35 mV dans les eaux naturelles.

## 2 - PHENOMENE DE LA COAGULATION

### 2.1 - Théorie

Il apparaît évident que la stratégie d'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta. En effet, la neutralisation des charges primaires permet d'annuler les forces de répulsion. On considère deux particules colloïdales A et B de diamètre  $D$  et distantes  $d$  d'une valeur  $d$ . Entre ces deux particules, il existe des forces de répulsion électrostatiques et des forces d'attraction intermoléculaires.

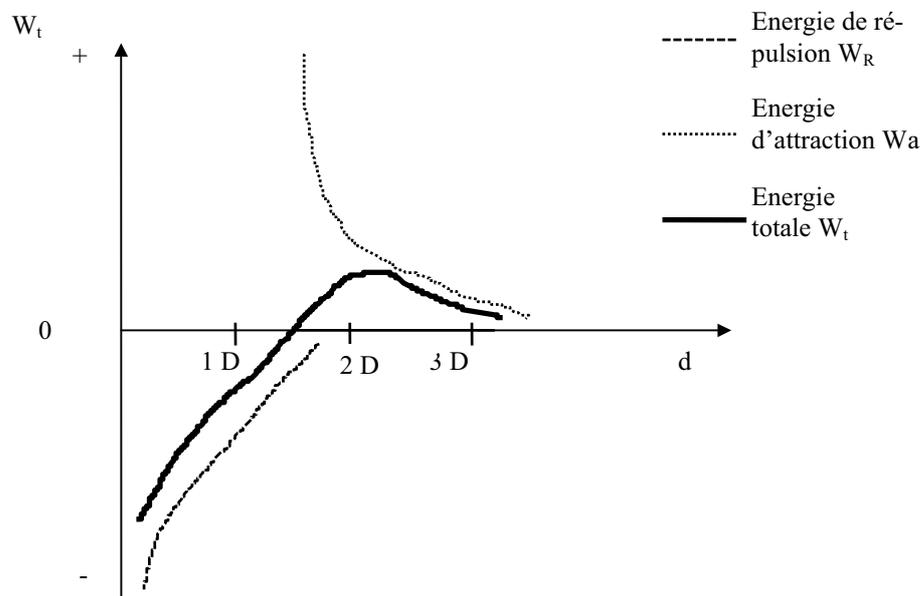


Les charges primaires négatives de A et B engendrent des forces de répulsion pour des distances inférieures à leur propre diamètre. L'énergie potentielle de répulsion est notée  $W_R$ .

Les forces intermoléculaires d'attraction sont celles de Van Der Waals. Elles englobent trois types d'interactions:

- les interactions dipôle-dipôle dues aux moments dipolaires des particules.
- l'effet d'induction entre particule polaire et polarisable.
- l'effet de dispersion dû aux moments dipolaires instantanés des colloïdes.

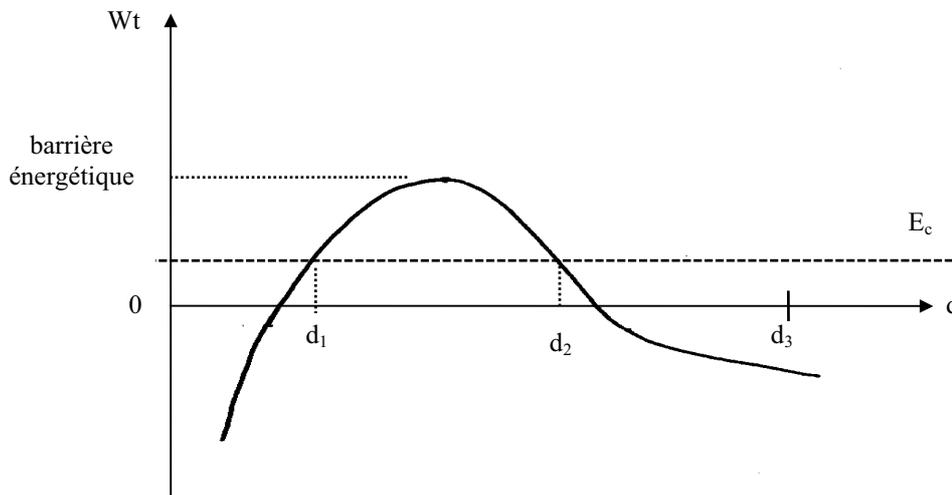
Il est à noter que l'énergie potentielle de ces interactions moléculaires est unitairement très faible, de l'ordre de quelques dixièmes de  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . En effet, cette énergie, notée  $W_a$ , varie selon l'inverse de la distance à la puissance 7. L'énergie potentielle totale ou énergie globale interparticulaire est notée  $W_t$ .



**Figure 3-** Energie potentielle d'interaction.

La courbe de l'énergie potentielle totale  $W_t$  est obtenue en additionnant point par point les deux autres courbes.  $W_r$  est due à l'impenétrabilité des particules les unes dans les autres du fait de l'existence de charges de même signe.  $W_a$  est la concrétisation des forces de Van Der Waals. L'énergie potentielle d'interaction passe par un minimum pour une certaine distance  $d_e$  d'équilibre.

On peut donc écrire  $W_t = W_a + W_r$ . Si  $W_t$  est positive, alors l'énergie de répulsion est prépondérante. Dans le cas contraire, l'énergie d'attraction permet l'adhésion des deux particules. Ce phénomène est représenté dans la figure 4.



**Figure 4-** Représentation des différentes énergies de deux colloïdes en fonction de leur éloignement. Toute portion de courbe en dessous de  $E_c$  présente le caractère d'attraction car la vitesse des particules leur confère suffisamment d'énergie pour vaincre la répulsion. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la température est élevée ce qui est une conséquence du mouvement brownien.

L'énergie cinétique des particules est représentée par l'asymptote horizontale et est notée  $E_c$ . A une distance supérieure à 3 fois le diamètre des particules, il n'existe aucune interaction interparticulaire. Pour comprendre ce graphe, il faut imaginer que l'on essaye de rapprocher deux particules de l'infini jusqu'à leur contact. Les différentes possibilités sont listées dans le tableau suivant.

Distance interparticulaire	Interprétation
distance $> d_3$	aucune interaction
$d_3 < \text{distance} < d_2$	attraction faible
$d_2 < \text{distance} < d_1$	répulsion
distance $< d_1$	attraction forte, adhésion

**Tableau 2-** Interprétation des interactions particulaires.

Pour permettre l'adhésion des particules, il faut vaincre la barrière énergétique de répulsion. Deux stratégies sont théoriquement possibles : soit augmenter l'énergie cinétique des particules pour avoir  $E_c$  supérieure à  $W_t$ , ou d'abaisser cette barrière en réduisant ou en annulant les forces de répulsion électrostatiques. Dans le premier cas, il faut augmenter l'agitation des particules et donc le mouvement brownien par élévation de température. Cette méthode est inadaptée pour les volumes d'eau à traiter. Il suffit d'imaginer les calories nécessaires à la coagulation du volume d'eau journalier consommé par Paris.

La réduction des forces de répulsion se conçoit avec l'annulation du potentiel zêta à l'origine de l'énergie de répulsion. Il faut annuler la charge primaire superficielle de chaque colloïde. Ce procédé consiste en une coagulation chimique due à l'action d'ions de charge inverse de celle des particules.

## 2.2- Stratégies théoriquement possibles

Les solutions théoriquement possibles pour annuler le potentiel zêta, sont nombreuses :

- ajustement du pH pour atteindre le point isoélectrique des groupements fonctionnels portés par les colloïdes.
- augmentation de la salinité pour obtenir une compression de la couche diffuse.
- neutralisation chimique de la charge primaire par des cations polyvalents ou polymères.
- piégeage dans des précipités de type  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (sweep coagulation).
- adsorption et pontage par des polymères chargés à longue chaîne.

Les deux premières possibilités ne sont pas applicables au niveau industriel. On n'ose imaginer les flots d'acide ou de base, les montagnes de sels nécessaires au traitement de millions de mètres cubes d'eau. Néanmoins, la limpidité de l'eau de mer est due à sa forte salinité qui permet la déstabilisation et la décantation des colloïdes.

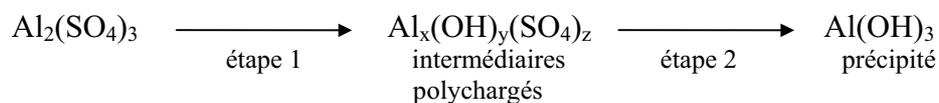
Les mécanismes d'action des coagulants s'interprètent par la neutralisation de la charge primaire suivie par le piégeage dans les précipités.

## 2.3- Réactifs utilisés

L'efficacité des coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés. Les ions monovalents sont moins efficaces que les bi ou trivalents. La règle de Schulzehardy précise l'efficacité des ions en fonction de leur valence. La référence étant le  $\text{Na}^+$ , le  $\text{Ca}^{2+}$  d'une part et les ions trivalents  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  d'autre part, présentent respectivement une efficacité 7 à 200 et 500 à 10000 fois plus importante.

Il est évident que les doses de coagulant à mettre en oeuvre sont fonction de leur efficacité relative. Dans le cas des ions monovalents, la quantité nécessaire est de 100 pour une dose de 1 pour les ions trivalents. En conséquence, les coagulants utilisés sont des sels cationiques trivalents.

La mise en solution d'un coagulant se déroule en deux étapes. Le cas du sulfate d'alumine est très significatif. Les réactions peuvent être représentées de la façon suivante :



L'étape 1 est une phase d'hydrolyse. Des intermédiaires polychargés positifs de formule possible  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_m]^{(3n-m)+}$  se forment. Ces composés assez fugaces présentent un atome d'aluminium dont le nombre d'oxydation est très grand. Les formes Al IV, V et VII sont rencontrées. Conformément à la règle de Schulze-Hardy, ces intermédiaires polychargés positifs sont très efficaces pour neutraliser la charge primaire négative des colloïdes. Il s'agit de la véritable forme coagulante qui déstabilise les particules chargées négativement.

L'étape 1 dépend de la température et nécessite un pH compatible avec l'existence de ces intermédiaires polychargés. Le temps de formation de ces composés est de l'ordre de 0,1 s.

L'étape 2 permet la formation du précipité  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cette réaction dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisés : c'est la forme floculante. Tout coagulant présente successivement les deux formes actives coagulante et floculante. Le maintien de cette dernière dépend du pH du milieu. Cette notion de pH permet de définir les zones optimales de coagulation-floculation.

La gamme optimale de pH pour l'utilisation du sulfate d'alumine est conditionnée par l'obtention et la persistance de la forme précipitée  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Il s'agit ici de la fourchette 5,8 à 7,2. Entre ces deux valeurs, le précipité est prédominant. De plus, la forme dissoute  $\text{Al}^{3+}$  est inexistante. Toute fuite de cet ion au niveau d'une filière de traitement est problématique. En effet, le décret 2001-1220 exige une concentration limite de  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  au titre des paramètres indicateurs témoins de fonctionnement des installations et de la distribution. L'ajout d'un adjuvant de floculation pour obtenir un floc cohérent est recommandé dans le cas de fuite chronique après vérification du pH.

Le chlorure ferrique possède une fourchette plus large comprise entre 5,5 et 8,3. Toute fuite de  $\text{Fe}^{3+}$  peut entraîner une coloration rouge de l'eau et une corrosion sur le réseau de distribution du fait de l'existence des ferrobactéries et des phénomènes d'oxydoréduction.

L'utilisation de formes polymérisées du type WAC permet de s'affranchir de la première étape. Leur formule chimique est identique aux intermédiaires polychargés. Leur prix est évidemment beaucoup plus élevé. En contrepartie, les difficultés de coagulation en hiver sont résolues.

Une autre particularité de l'addition de coagulant dans l'eau est à examiner. Tout coagulant mis en solution consomme de l'alcalinité. Cette perte d'alcalinité est fonction de la nature et de la concentration du composé mis en jeu. L'équation d'hydrolyse du sulfate d'alumine permet d'expliquer ce phénomène :



La consommation d'alcalinité (mesurée par le paramètre  $A_T$ ) par le coagulant et la production de  $\text{CO}_2$  sont les éléments importants de cette réaction. Cette perte d'alcalinité se traduit par une chute de pH, donc par une acidification de l'eau, sauf si en même temps, on a un dégazage du  $\text{CO}_2$ . Le précipité d'hydroxy-alumine se forme aux dépens de la dureté temporaire ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) qui se transforme en dureté permanente sous forme de sulfate de calcium. Ce composé peut précipiter et donner le gypse.

La perte d'alcalinité est de  $0,045^\circ\text{F}$  de TAC par mg de sulfate d'alumine et par litre soit  $0,549 \text{ mg d'HCO}_3^-$ . Pour le chlorure ferrique, elle se monte à environ  $0,092^\circ\text{F}$ . Dans le cas d'eau faiblement tamponnée ( $A_T < 1 \text{ mmol.L}^{-1}$  soit  $5^\circ\text{F}$ ), l'utilisation de WAC est recommandée.

L'acidification de l'eau qui en découle peut perturber la réaction d'hydrolyse du coagulant. La correction de pH par addition de soude, de chaux ou de calcaire dans le cas d'eaux acides et d'acide sulfurique ou de  $\text{CO}_2$  pour les eaux incrustantes est quelquefois nécessaire. L'acidité est à vérifier avant et après la coagulation. Il s'agit du problème de l'équilibre calco-carbonique.

Nom commercial	Perte d'alcalinité en g de CaO	Perte de TAC en °F	Production de CO <sub>2</sub> en g
Sulfate d'alumine	25	4,5	40
WAC	5,4	1	8,6
Aqualenc	5	9	8
Chlorure ferrique	21,1	3,8	33,3
Clairtan	20,1	3,6	31,6

**Tableau 3-** Pertes d'alcalinité et production de CO<sub>2</sub> de quelques coagulants.

Les valeurs sont données pour 100 g de produit commercial et dépendent de la qualité de l'eau brute. La perte d'alcalinité mesurée en °F est le paramètre le plus important pour les producteurs d'eau. Les corrections de pH s'effectuent, en fait, en corrigeant la perte d'alcalinité.

### 3 - PHENOMENE DE LA FLOCULATION

#### 3.1 - Théorie

Après avoir été déstabilisées par le coagulant, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact. C'est la floculation. Le floc ainsi formé, peut décanter, flotter ou filtrer (coagulation sur filtre), suivant le procédé de rétention le plus adapté choisi.

L'expression de Smoluchowski permet de comprendre ce phénomène. La formulation est

la suivante :

$$\ln \frac{N}{N_0} = - \frac{4}{\Pi} \alpha \Omega G t$$

- N et N<sub>0</sub> sont les nombres de particules colloïdales libres à l'instant t et t<sub>0</sub>.
- α représente le facteur de fréquence de collision efficace.
- Ω est le volume de particules par volume de suspension.
- G est le gradient de vitesse.
- t est le temps de contact.

Si le paramètre α est égal à 1, un choc interparticulaire donne une agglomération donc une floculation. L'élément Ω est constant, sauf intervention extérieure, car il n'y a ni création ni disparition de matière. Le gradient de vitesse G n'est qu'une valeur moyenne des vitesses spécifiques des particules dans la solution. La floculation est de qualité si le rapport  $\ln \frac{N}{N_0}$  est petit. Dans ce cas, N est inférieur à N<sub>0</sub>. Il y a donc moins de particules libres au temps t qu'au temps t<sub>0</sub>. Toute augmentation des paramètres énoncés entraîne une diminution ce rapport.

La stratégie pour obtenir une bonne floculation se résume en une augmentation des facteurs temps de contact t, du volume de particules Ω et du gradient de vitesse G. L'importance relative de chacun de ces paramètres est, en première intention, la même. On comprend alors l'importance de l'agitation qui augmente le facteur G lors de la floculation. Toute injection de particules supplémentaires de type microsable ou toute traversée de lit de boue par les colloïdes déstabilisés, augmente considérablement Ω. Le rapport  $\ln \frac{N}{N_0}$  diminue en raison du signe moins. Le nombre de particules libres N à l'instant t est donc inférieur à N<sub>0</sub>. La floculation est alors de qualité.