

# Adoucissement de l'eau à l'aide du réacteur électrochimique à film ruisselant

J. NANZER, F. COEURET

*C.N.R.S., Laboratoire de Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Avenue du Général Leclerc, 35700 Rennes, Beaulieu, France*

Received 7 March 1991; revised 20 July 1991

Le carbonate de calcium peut être précipité dans une eau dure qui a traversé, pendant un temps suffisant, un champ électrique convenablement choisi. L'adoucissement est obtenu ici à l'aide d'un réacteur électrochimique à film ruisselant dont les électrodes (cathode plane inclinée; anode de métal déployé) sont en acier inoxydable. L'eau est recyclée en permanence vers la cellule alimentée sous tension continue constante de 3.65 V. Au-travers des variations dans le temps de la dureté (réduite au maximum de 4.5 me dm<sup>-3</sup> à 1 me dm<sup>-3</sup>), de la conductivité électrique et du pH de l'eau, on étudie le fonctionnement du procédé pour différents débits, quatre longueurs de cellule et deux volumes (10 dm<sup>3</sup> et 40 dm<sup>3</sup>) d'eau dans l'ensemble du circuit. On souligne l'importance du temps de passage dans le réservoir associé à la cellule.

Calcium carbonate can be precipitated in a hard water whose residence time in an adequate electrical field is sufficiently long. In the present work, softening was obtained by using a falling-film electrochemical reactor the electrodes of which (inclined planar cathode; expanded metal anode) were made of stainless steel. The water was recirculated continuously and was treated under a constant d.c. cell voltage (3.65 V). The process was studied through the variations of the water hardness (lowered as a maximum from 4.5 me dm<sup>3</sup> to 1 me dm<sup>3</sup>), electrical conductivity and pH. Different flow-rates, four cell lengths and two total volumes of water (10 dm<sup>3</sup> and 40 dm<sup>3</sup>) in the circuit were considered. The importance of the mean residence time in the reservoir associated with the cell was noted.

## 1. Présentation succincte de la méthode

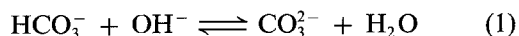
Il est possible, par voie électrolytique, d'amorcer la formation de cristaux de CaCO<sub>3</sub> dans de l'eau contenant ce composé à l'état dissous, et ainsi de permettre la croissance de tels cristaux et leur précipitation à partir de l'eau traitée [1]. Si des germes colloïdaux de CaCO<sub>3</sub> sont présents dans une eau, l'action du champ électrique peut provoquer la coalescence de ces germes et ensuite une précipitation. Ceci signifie plus généralement que l'eau peut être adoucie électrolytiquement.

Comme pour tout type de cristal, les paramètres thermodynamiques influencent la formation des germes, tandis que des considérations d'ordre cinétique déterminent la vitesse de leur croissance, mais l'ensemble du processus est en fait contrôlé par la formation des germes [2]. En faisant intervenir un champ électrique, on apporte au milieu une énergie suffisante pour que soit franchie la barrière d'énergie qui correspond à l'obtention d'un germe stable [3, 4]. L'énergie nécessaire à ce franchissement dépend des valeurs relatives de la constante diélectrique de la solution et de celle de la nouvelle phase formée. Dans le cas de CaCO<sub>3</sub>, si l'équilibre calco-carbonique est rompu, c'est-à-dire si un certain degré de sursaturation apparaît, le champ électrique facilite le processus de germination si la constante diélectrique du cristal est plus faible que celle de la solution. Par contre, si la constante diélec-

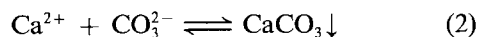
trique du cristal est plus grande que celle de la solution, la germination est empêchée.

Les paramètres thermodynamiques sont pris en compte dans le qui s'appelle le temps de germination, ou temps de latence,  $\theta_g$ . Ce temps, qui représente la durée de la formation d'un germe stable, est de l'ordre de 6 min dans le cas de CaCO<sub>3</sub>. Il peut être calculé [3] ou déterminé expérimentalement [5] à partir de l'évolution dans le temps de l'une des variables suivantes: pH, concentration de Ca<sup>2+</sup>, conductivité électrique de l'eau. Quant à la pente de la courbe donnant les variations dans le temps de [Ca<sup>2+</sup>], elle représente plus précisément la vitesse instantanée de l'élimination des ions calcium sous la forme de CaCO<sub>3</sub>.

L'accroissement local de la concentration des ions OH<sup>-</sup> provoque une augmentation de la concentration en ions carbonates:

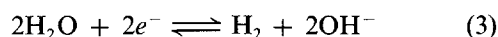


ce qui se traduit par l'accroissement local correspondant du degré de sursaturation et donc par l'apparition d'un germe de CaCO<sub>3</sub> suivant la réaction

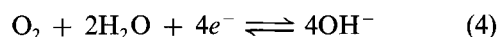


germe qui ne pourra se stabiliser, et donc ensuite continuer à grossir, que si ces deux réactions peuvent se dérouler de manière consécutive pendant un temps

suffisant. En d'autres termes, si l'augmentation de la concentration des ions  $\text{OH}^-$  nécessaires à la Réaction 1 est obtenue à la cathode d'un électrolyseur où circule l'eau à traiter, comme résultat de deux réactions, d'une part la décomposition de l'eau:

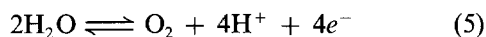


et d'autre part la réduction de l'oxygène dissous:



le temps de séjour de l'eau au voisinage immédiat de la cathode doit être suffisamment grand. Les Réactions 3 et 4 se traduisent par une augmentation du pH dans la couche limite hydrodynamique qui existe sur la cathode.

Quant à la réaction anodique, qui est la suivante:



elle génère des ions  $\text{H}^+$  qui se combinent à  $\text{CO}_3^{2-}$  pour donner du  $\text{CO}_2$  ou des ions  $\text{CO}_3\text{H}^-$ .

D'après la Réaction 4 il est clair qu'une concentration élevée en oxygène dissous est une situation favorable à la production in situ d'ions  $\text{OH}^-$  et donc aux Réactions 1 et 2. Un réacteur électrochimique donné devrait donc être d'autant mieux adapté à l'adoucissement électrolytique de l'eau que l'absorption de l'oxygène de l'air dans cette eau serait facilitée, mais on peut aussi penser que la turbulence près des électrodes devrait être suffisamment grande pour garantir, d'une part l'évacuation du  $\text{CO}_2$  produit à l'anode et, d'autre part, éviter l'adhérence de  $\text{CaCO}_3$  sur la cathode.

Le présent texte résume les résultats obtenus dans [6].

## 2. Description de l'étude

Le réacteur électrochimique utilisé dans [6] est schématiquement représenté à la Fig. 1a. Il comporte 4 cellules unitaires (ou modules) rigoureusement identiques, disposées en série et traversées par le débit d'électrolyte qui est distribué au sommet du module supérieur. Comme le montre la Fig. 1b, chaque module consiste en une cathode plane inclinée d'un angle  $\alpha$  ( $\alpha = 3^\circ$ ) sur l'horizontale, et distante de  $d$  (approximativement 1.7 mm) d'une grille de métal déployé (maille standard 10-10-06 de Métal Déployé S.A. [7]) orientée de telle manière que la grande diagonale de la maille losange est parallèle la direction générale de l'écoulement. Ce type de cellule à film ruisselant de liquide, proposé et étudié par Coeuret et Legrand [8], semblait s'adapter particulièrement bien à l'élimination de  $\text{CaCO}_3$  de l'eau (absorption de l'oxygène dans le film d'eau en ruissellement, faible distance interélectrode, situation favorable au traitement de solutions de faible conductivité électrique comme les eaux naturelles).

Les deux types d'électrodes sont en acier inoxydable, les cathodes étant des plaques rectangulaires (largeur 13 cm; longueur 50 cm dans la direction de l'écoulement). Les quatre cellules sont associées électriquement en parallèle et, comme leur nombre en fonctionnement électrique peut varier entre 1 et 4, la surface cathodique

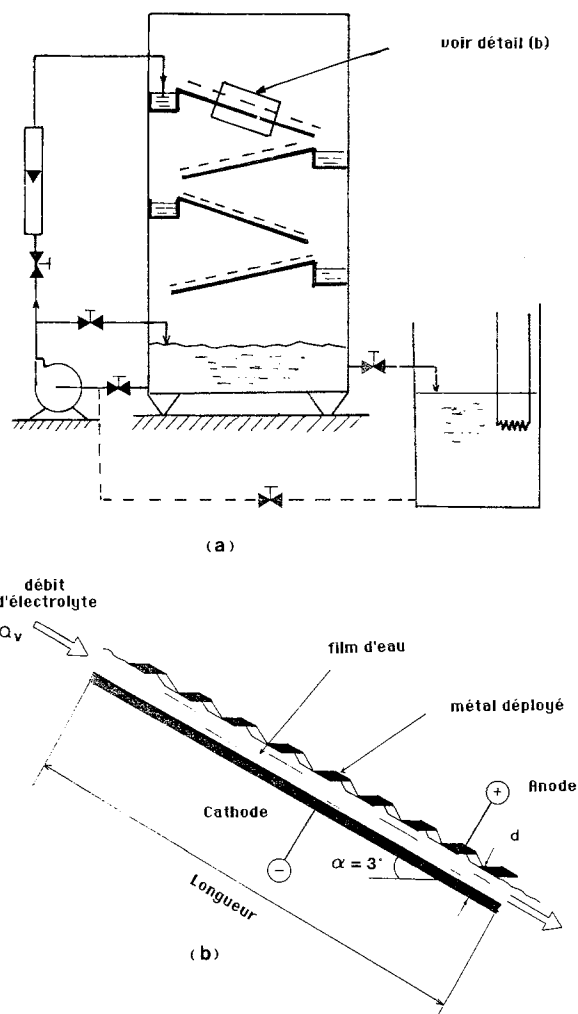


Fig. 1. Vue schématique de la cellule et du circuit hydraulique.

de l'ensemble du dispositif peut varier entre  $650 \text{ cm}^2$  et  $2600 \text{ cm}^2$ . Les cellules sont alimentées sous tension aux bornes constante et égale à  $3.65 \text{ V}$ , valeur qui permet d'avoir une densité de courant moyenne de  $3 \text{ mA cm}^{-2}$  à la cathode.

Deux valeurs ( $10$  et  $40 \text{ dm}^3$ ) ont été adoptées pour le volume total d'eau,  $V$ , contenu dans l'installation tandis que le débit traité en circuit fermé a été varié entre  $3.3$  et  $8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

L'eau du réseau de distribution de la ville de Rennes n'ayant pas des propriétés incrustantes, sa dureté calcique a été ajustée artificiellement, par addition de  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , à des valeurs comprises entre  $4$  et  $5 \text{ médm}^{-3}$ . Les valeurs de plusieurs variables (dureté calcique, concentration en bicarbonate, concentration totale en carbonate, conductivité électrique, pH) ont été mesurées, suivant des normes AFNOR, à des intervalles de temps réguliers au cours des expériences. Ces dernières ont eu lieu à la température constante de  $20^\circ \text{C}$ , régulée au niveau du réservoir de stockage.

## 3. Résultats et discussion

La Fig. 2 donne, pour le cas du traitement d'un volume,  $V$ , égal à  $10 \text{ dm}^3$ , les variations expérimentales de la dureté calcique au cours des expériences:

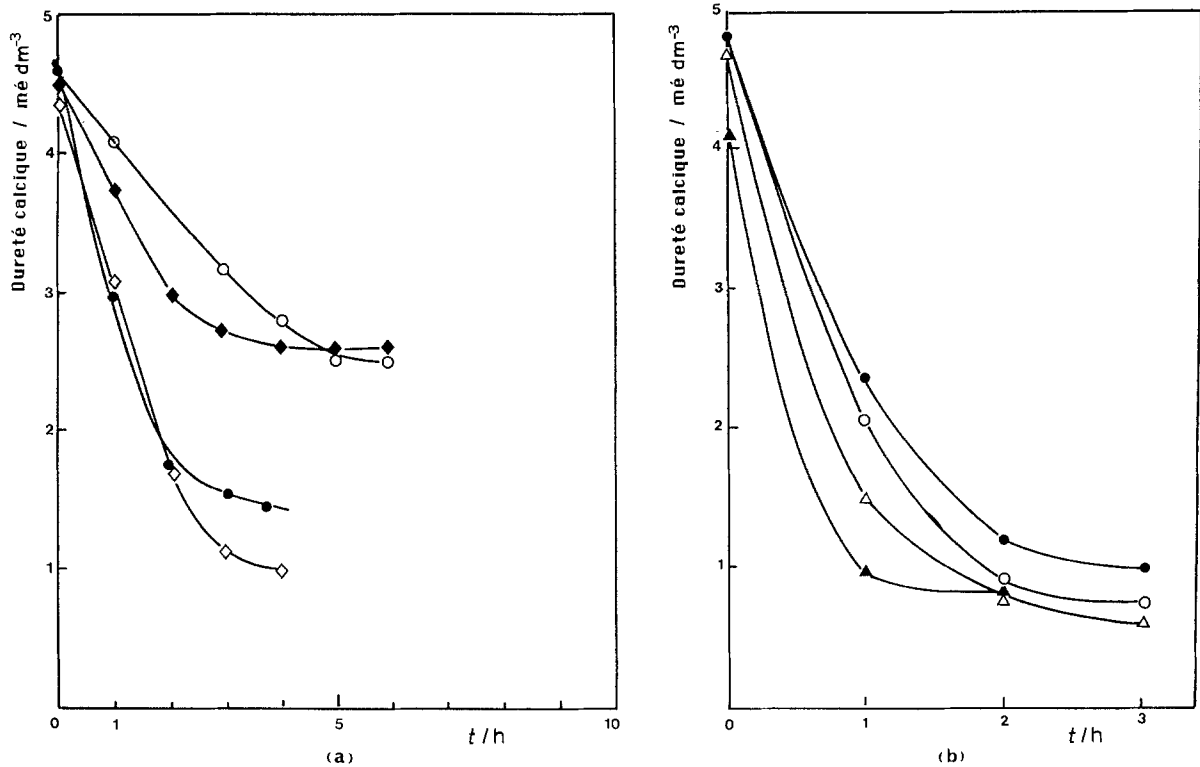


Fig. 2. Variations de la dureté calcique avec le temps au cours du traitement, pour  $V = 10 \text{ dm}^3$ : (a) influence du nombre de modules: (○) 1, (◆) 2, (◇) 3 et (●) 4 modules, pour  $V = 10 \text{ dm}^3$ , à  $20^\circ \text{C}$  avec  $Q_v = 8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; et (b) influence du débit d'eau: (●) 8.3, (○) 6.75, (△) 5.0 et (▲)  $3.3 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ , pour  $V = 10 \text{ dm}^3$  à  $20^\circ \text{C}$  avec 4 modules.

(i) la Fig. 2a compare, à débit donné ( $Q_v = 8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) les résultats obtenus avec  $n = 1; 2; 3$  ou 4 modules alimentés électriquement dans le dispositif de la Fig. 1. On peut constater que la vitesse de diminution de la dureté de l'eau, c'est-à-dire la vitesse de diminution de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , est pratiquement constante durant les deux premières heures; la dureté tend ensuite vers une valeur, que l'on pourrait qualifier de résiduelle, et qui dépend du nombre de modules en fonctionnement, c'est-à-dire du temps de séjour de l'eau dans le champ électrique ( $2.5 \text{ mé dm}^{-3}$  pour  $n = 1$  ou 2;  $1$  à  $1.4 \text{ mé dm}^{-3}$  pour  $n = 3$  ou 4).

(ii) la Fig. 2b montre, dans le cas de quatre modules sous tension électrique, que plus le débit traité est grand, plus lente est la diminution de la dureté, ce qui s'accorde bien avec la diminution du temps de séjour dans le champ électrique.

Quant à la Fig. 3, elle montre, pour différentes situations expérimentales (deux volumes  $V$ ; 1 ou plusieurs modules), comment évolue la dureté de l'eau avec le nombre  $N$  de fois que le volume d'eau,  $V$ , est passé dans le champ électrique de la cellule. Ce nombre  $N$  de passages du volume  $V$  dans la cellule, est synonyme du temps de séjour total d'un élément liquide dans le champ électrique. On peut constater:

- qu'au bout de 100 passages du volume de  $10 \text{ dm}^3$ , la dureté calcique est réduite de  $1 \text{ mé dm}^{-3}$  pour  $n = 1$ , de  $1.5 \text{ mé dm}^{-3}$  pour  $n = 2$ , de  $2.5 \text{ mé dm}^{-3}$  pour  $n = 3$  et de  $2.6 \text{ mé dm}^{-3}$  pour  $n = 4$ .
- qu'à l'issue de 200 passages de ce même volume de  $10 \text{ dm}^3$  dans le champ électrique, on atteint une dureté calcique résiduelle de  $1 \text{ mé dm}^{-3}$  avec la cellule de 4

modules, tandis que cette même dureté résiduelle est atteinte après seulement 100 passages du volume de  $40 \text{ dm}^3$  dans la cellule de 3 ou 4 modules.

L'analyse des variations de la dureté au cours de la

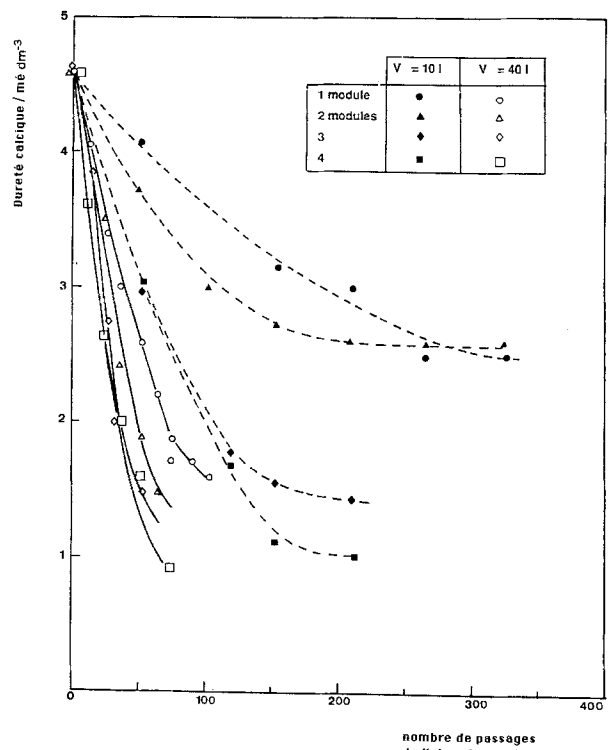


Fig. 3. Variations de la dureté calcique avec le nombre de passages du volume  $V$  au-travers du champ électrique. Influence du nombre de modules pour deux valeurs de  $V$ : (---) 10 l et (—) 40 l. Temp.  $20^\circ \text{C}$  et  $Q_v = 8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

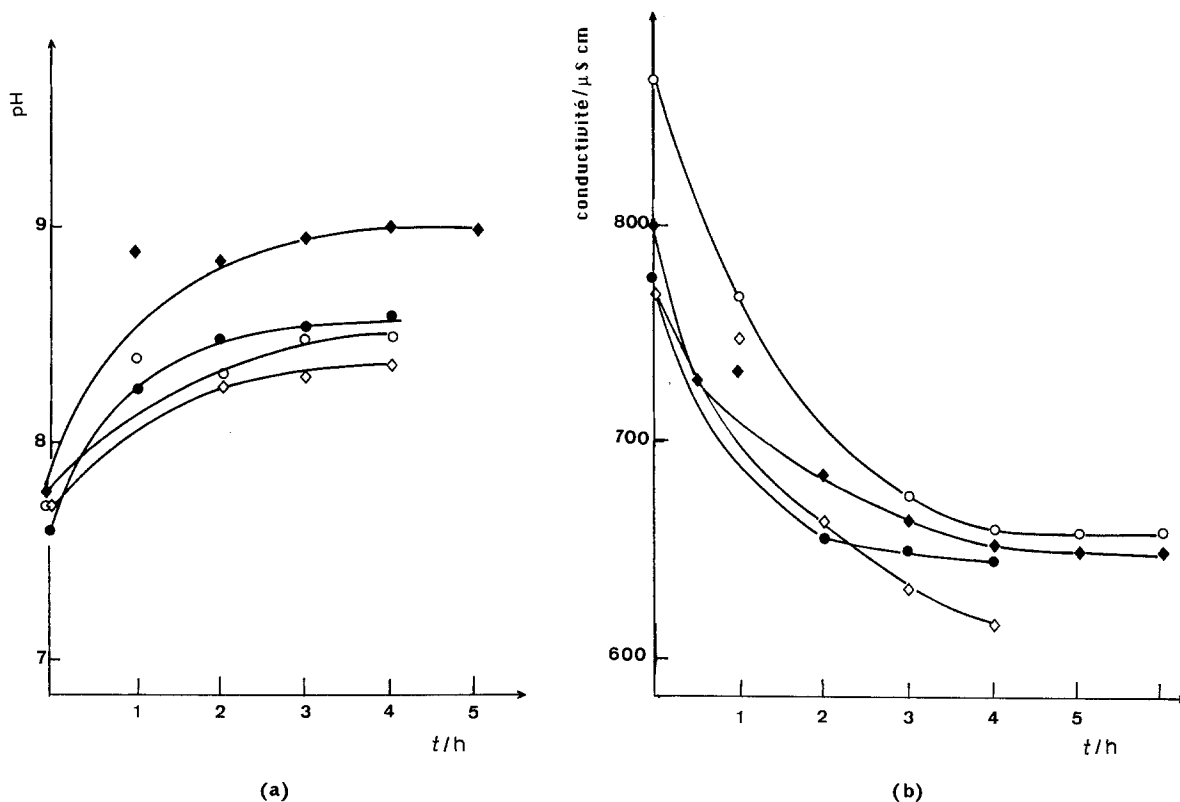


Fig. 4. Exemples de variations expérimentales du pH (a) et de la conductivité (b) avec le temps de fonctionnement. Nombre de modules: (○) 1, (◆) 2, (◇) 3 et (●) 4. Conditions:  $V = 10 \text{ dm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$  avec  $Q_v = 8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

première heure de traitement, montre que la concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  diminue plus vite pour  $V = 10 \text{ dm}^3$  ( $1.5 \text{ mé dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ) que pour  $V = 40 \text{ dm}^3$  ( $1 \text{ mé dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ). Ceci peut sembler logique a priori, mais le devient moins lorsque l'on remarque que la dureté est exprimée par litre de solution. En effet, compte-tenu de la définition du 'milliéquivalent' ( $1 \text{ mé} = 1 \text{ p.p.m. CaCO}_3$ ), la quantité totale de  $\text{CaCO}_3$  éliminée par heure, soit  $M$ , est égale à la vitesse de diminution de la dureté multipliée par la valeur correspondante de  $V$ . C'est ainsi que les valeurs calculées de  $M$  pour la première heure de traitement sont les suivantes:

$$M = 700 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ pour } V = 10 \text{ dm}^3$$

$$M = 1920 \text{ mg de CaCO}_3 \text{ pour } V = 40 \text{ dm}^3$$

Elles montrent clairement que, si les germes de  $\text{CaCO}_3$  se forment sous l'effet du champ électrique, ils se développent davantage dans le plus grand volume.

Les valeurs ci-dessus, associées aux commentaires des résultats de la Fig. 3, sembleraient donc recommander, pour un procédé d'adoucissement basé sur l'action d'un champ électrique, l'association d'une cellule d'électrolyse, où les germes seraient formés, avec une capacité de grand volume où ces germes pourraient se développer.

La Fig. 4 montre comment varient, au niveau du réservoir, les deux paramètres pH et conductivité électrique au cours des opérations de traitement. Le pH augmente de 7.6-7.8 environ jusqu'à 8.4-9.0, simultanément à la diminution des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et en  $\text{HCO}_3^-$ ; cette augmentation du pH résulte de la formation des ions  $\text{OH}^-$  à la cathode et de leur

réaction suivant (1) pour donner des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les ions  $\text{H}^+$  engendrés à l'anode suivant (5) réagissent sur les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  pour donner lieu à la production de  $\text{CO}_2$ . Quant à la conductivité électrique de l'eau, elle

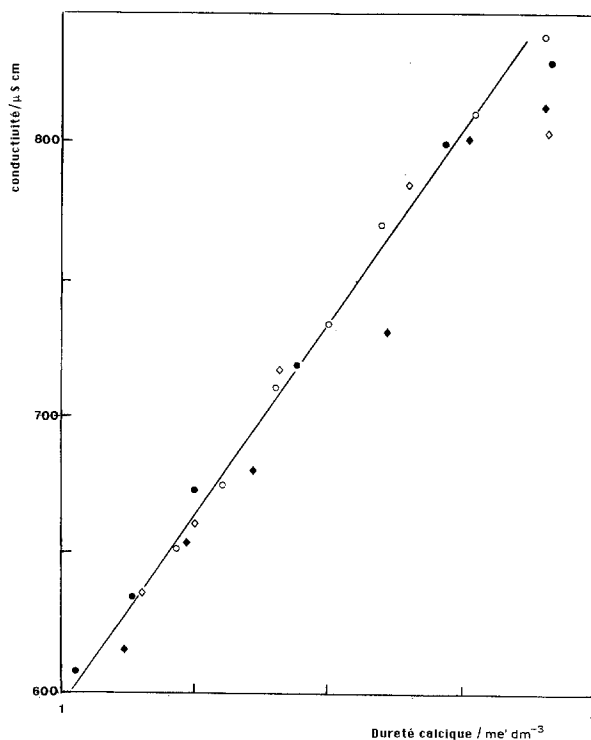


Fig. 5. Variations expérimentales de la conductivité avec la dureté calcique. Nombre de modules: (○) 1, (◆) 2, (◇) 3 et (●) 4. Conditions:  $V = 40 \text{ dm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$  avec  $Q_v = 8.5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

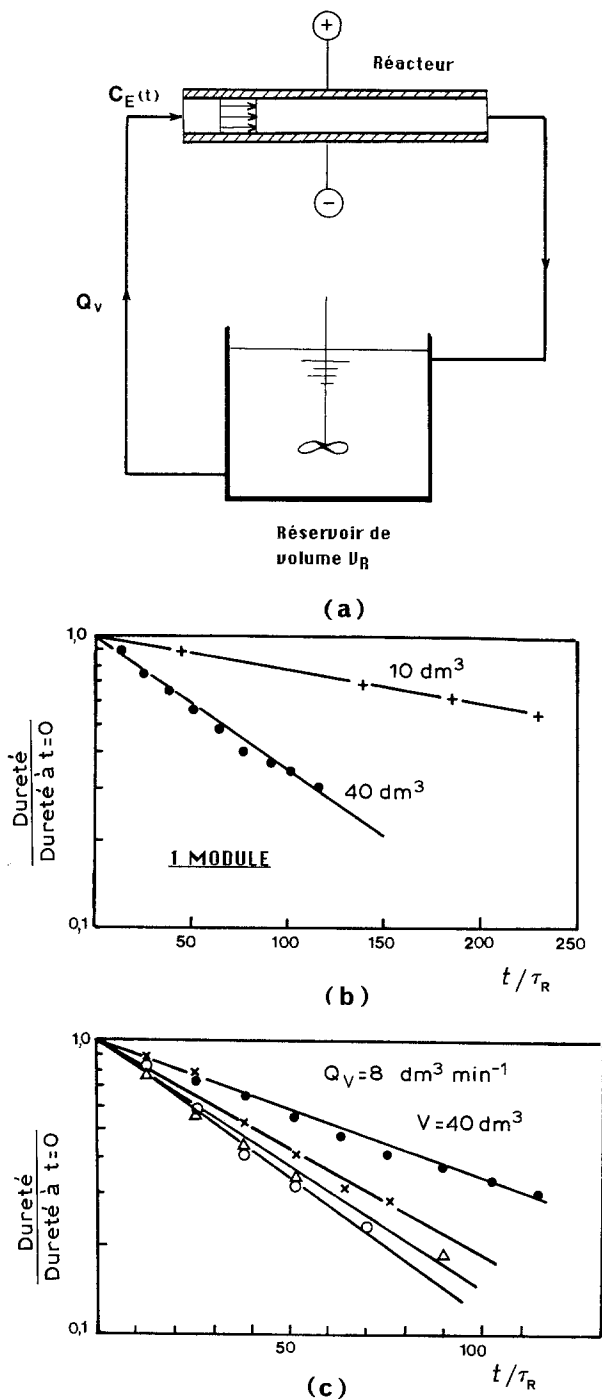


Fig. 6. Schéma associant en série la cellule et le réservoir (a) et représentations semi-logarithmiques de la dureté réduite en fonction de  $t/\tau_R$ : (b) pour un module avec (+)  $10 \text{ dm}^3$  et (●)  $40 \text{ dm}^3$ ; (c) pour un volume  $V = 40 \text{ dm}^3$  et un nombre variable de modules, (●) 1, (x) 2, ( $\Delta$ ) 3 et (O) 4, avec  $Q_v = 8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

décroît régulièrement au cours du processus de traitement, et il peut être montré comment la mesure en continu de cette conductivité pourrait permettre de contrôler le procédé d'adoucissement. La Fig. 5 montre, en effet, qu'une corrélation empirique assez satisfaisante est obtenue entre la conductivité et la dureté calcique, dans le domaine de variation (entre 1 et  $4 \text{ mé dm}^{-3}$ ) considéré pour cette dernière.

Sur la Fig. 6a, le circuit hydraulique a été assimilé à un circuit fermé comprenant un réacteur électro-

chimique de type piston en série avec un réservoir parfaitement agité. Les variations du rapport de la dureté instantanée à la dureté initiale ont été reportées versus  $t/\tau_R$ , où  $t$  est le temps et  $\tau_R$  le temps de séjour moyen dans le réservoir de volume  $V_R$ , en coordonnées semi-logarithmiques. Des droites sont obtenues, qui montrent, d'une part (Fig. 6b) que le volume du réservoir (assimilé ici à  $V$ ) est un paramètre à prendre en considération, d'autre part (Fig. 6c) qu'une limite apparaît lorsque le nombre de modules augmente,  $V$  étant fixé.

Enfin, signalons que la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  a lieu principalement dans le réservoir de stockage, mais une couche de  $\text{CaCO}_3$  pulvérulent et peu adhérent se forme aussi sur la cathode au cours du temps. La stabilisation du potentiel cathodique semblerait indiquer que l'épaisseur de cette couche tend vers une valeur limite. L'élimination de cette couche a été faite, au cours de certaines expériences, en inversant la polarité des électrodes et en imposant une tension aux bornes plus élevée durant un bref intervalle de temps; le dégagement gazeux ainsi provoqué détache aisément le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  qui se trouve alors évacué vers le réservoir. Précisons que l'élimination de cette couche est sans effet sur la performance du dispositif.

#### 4. Conclusions

Le réacteur électrochimique à film ruisselant semble être potentiellement intéressant pour précipiter  $\text{CaCO}_3$  à partir des eaux dures, et les expériences ont montré que la dureté peut être abaissée jusqu'à de faibles valeurs. Deux paramètres déterminants sont respectivement le temps de séjour de l'eau dans le champ électrique et le volume de la capacité dans laquelle les germes peuvent grossir. Les résultats sont encourageants pour entreprendre des études complémentaires qui tiendraient compte de l'éventuelle présence d'ions pouvant co-précipiter (cas de  $\text{Mg}^{2+}$ ) ou perturber la précipitation des carbonates (cas de  $\text{Cl}^-$  et de  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

#### Acknowledgements

The authors thank Electricité de France for its financial support during the work.

#### References

- [1] J. M. Gabriel, Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, INSA de Toulouse, France (1982).
- [2] H. Roques, 'Fondements théoriques du traitement chimique des eaux', Vol. 1. Tec-Doc Lavoisier, Paris (1990) p. 421-31.
- [3] D. Kashchiev, *J. Crystal Growth* **13/14** (1972) 128.
- [4] A. Hidalgo and C. J. Orr, *I.E.C. Fundamentals* **7** (1968) 79.
- [5] H. Roques, Thèse de Doctorat es-Sciences Physiques, Université de Toulouse, France (1964).
- [6] J. Nanzer, Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I Rennes, France (1990).
- [7] Métal Déployé S.A., B.P. 203, 92142 Clamart Cédex, France.
- [8] F. Coeuret et J. Legrand, *J. Appl. Electrochem.* **15** (1985) 181.