RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 462 393**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 79 19404**

(54) **Procédé de traitement des eaux de piscine.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 02 F 1/76; E 04 H 3/20.**

(22) Date de dépôt..... 27 juillet 1979.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 7 du 13-2-1981.

(71) Déposant : Société dite : L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, résidant en France.

(72) Invention de : Jean Malafosse, Georges Izoret et Jean-Pierre Zumbrunn.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Société L'Air Liquide, service brevets,
75, quai d'Orsay, 75321 Paris Cedex 07.

La présente invention concerne un procédé de traitement des eaux de piscines.

Le bassin des piscines publiques et privées, si l'on exclut les baignades en lacs et rivières, est rempli d'une charge d'eau, généralement provenant du circuit d'eau potable de ville. Il est difficilement envisageable d'installer un renouvellement constant de l'eau, pour des raisons de disponibilité et de coût. Les piscines, de ce fait, sont pratiquement toutes équipées d'un dispositif de recyclage, un filtre étant installé dans la boucle. Dans certains cas, une petite purge, compensée par un apport d'eau neuve permet un renouvellement partiel de la charge d'eau, mais cette purge est nécessairement d'un débit limité.

La piscine, à l'utilisation se charge nécessairement en matières organiques fermentescibles et en pollution bactérienne. Pour éviter la dégradation de la qualité de l'eau, la pratique courante consiste à introduire en permanence des agents bactéricides. Le chlore et ses dérivés : l'hypochlorite de sodium et de chaux, produits organiques chlorés, générateurs d'hypochlorite, sont très utilisés. Mais ces produits, bien qu'efficaces, ont l'inconvénient de laisser dégager une odeur caractéristique de chlore et de réagir avec certains dérivés azotés pour donner des chloramines, irritantes pour les muqueuses. Par ailleurs, le pH de l'eau doit être réglé entre des limites précises.

Pour ces raisons, on a proposé l'utilisation du brome élémentaire, ne présentant pas les inconvénients précédemment cités, tout en offrant des caractéristiques bactéricides et virulicides au moins équivalentes à celles des dérivés chlorés. Et, il est connu que le brome apporte en plus un effet algicide intéressant.

Mais, le brome élémentaire est un produit dangereux. La manipulation et la distribution du produit doivent être effectuées avec beaucoup de précautions. Il s'ensuit que si les grandes piscines publiques peuvent être équipées

d'appareillages automatiques de distribution et s'entourer de toutes les précautions nécessaires à la manipulation du brome, les petites piscines souvent exploitées par des non professionnels, ne peuvent utiliser le brome malgré les avantages importants offerts par cet élément.

Une pratique connue consiste à utiliser un bromure alcalin, le bromure de sodium ou potassium par exemple, et à libérer le brome par un oxydant choisi dans la gamme des dérivés chlorés : hypochlorite ou dérivés du type chloro-cyanurique, susceptibles d'engendrer de l'hypochlorite en milieu aqueux. Le brome est de cette manière libéré "in situ" dans la piscine sans danger pour le manipulateur.

Toutefois, l'usage de dérivés chlorés suppose l'apparition des inconvénients précités, si ces produits sont employés en excès par rapport à la teneur en bromure, laissant de l'oxydant chloré libre dans l'eau de la piscine. Par ailleurs, l'accumulation d'ion chlorure dans la piscine n'est pas toujours jugée souhaitable.

Il a été trouvé un procédé de traitement des eaux de piscine par le brome élémentaire, libéré 'in situ" qui permet de pallier les inconvénients des techniques antérieures.

Selon l'invention, on introduit initialement dans le volume d'eau de la piscine un large excès de bromure alcalin à partir duquel le brome est libéré en fonction de la demande par action d'un peroxyde minéral.

L'exploitation des propriétés oxydantes de dérivés peroxydés minéraux fait que l'élément brome n'est plus libéré par un oxydant chloré mais par l'oxygène. Les oxydants minéraux de la classe des peracides et de leurs sels ne chargent pas l'eau en chlore, et leur présence en excès éventuel ne peut libérer, par décomposition, que de l'oxygène ; et l'on sait que l'oxygène dissous apporte toujours un surcroit de qualité de l'eau.

Un autre avantage de cette méthode réside dans l'introduction d'une charge de bromure en une seule fois

dans l'eau de la piscine, le brome étant libéré en fonction des besoins par des additons contrôlées d'oxydant.

Parmi les oxydants minéraux liquides ou solides, de la classe des peracides, l'acide monopersulfurique sous forme libre ou de ses sels s'est avéré très efficace. La réaction de libération du brome est la suivante :

$$SO_5^{-2} + 2\ H + 2\ Br^- \longrightarrow SO_4^{-2} + H_2O + Br_2$$

Une solution aqueuse diluée d'acide monopersulfurique H_2SO_5, dite acide de Caro peut directement être utilisée. Il est également possible d'employer un sel alcalin de ce peracide, tel le monopersulfate de potassium, de formule $KH\ SO_5$.

L'emploi d'une solution aqueuse d'acide monopersulfurique en mélange avec l'un de ses sels peut présenter un intérêt.

Les réactions sont les suivantes :

- avec l'acide monopersulfurique :

$$H_2SO_5 + 2\ Na\ Br \longrightarrow Br_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$
$$114\ g \quad 206\ g \qquad 160\ g$$

L'acide monopersulfurique est commercialisé dans l'industrie chimique sous la forme d'une solution aqueuse à 10 ou 15 %. Ainsi pour libérer 1 ppm de brome dans 1 m^3 d'eau de piscine, on emploiera 4,75 g de solution d'acide monopersulfurique à 15 % d'H_2SO_5 que l'on fera réagir sur 1,3 g au moins de bromure de sodium.

- avec le monopersulfate de potassium :

$$KHSO_5 + KHSO_4 + 2\ Na\ Br \longrightarrow Br_2 + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$
$$152\ g \qquad 206\ g \quad 160g$$

Le monopersulfate est généralement commercialisé dans l'industrie chimique sous la forme d'une poudre cristalline contenant du monopersulfate de potassium acide, du bisulfate de potassium et du sulfate de potassium. La teneur en monopersulfate acide de potassium des produits commerciaux est généralement voisine de 40 %.

Pour libérer 1 ppm de brome dans 1 m^3 d'eau de piscine, on emploiera 2,4 g de poudre à 40 % de monopersul-

fate de potassium que l'on fera réagir sur 1,3 g, au moins de bromure de sodium.

Il a été observé, au cours de l'expérimentation, qu'en doublant la quantité de bromure par rapport à l'oxydant, soit en employant un rapport molaire bromure/oxydant : 4, on accélère la vitesse de libération du brome.

Ainsi, pour la libération de 50 ppm théorique de brome par l'utilisation des réactifs selon le rapport stoechiométrique, on obtient après 1 h et 3 h de contact 40 et 85 % du brome théorique libéré ; en multipliant par deux la dose de bromure, on obtient avec les mêmes temps de contact : 70 et 95 %.

Cette action de l'excès de bromure sur l'augmentation de la vitesse de libération du brome peut être encore accrue en employant des concentrations de bromure plus fortes. Ainsi, une teneur de 50 g/m^3 de bromure de sodium peut être employée pour une teneur en brome recherchée de l'ordre de 1 à 2 ppm. Le brome, dans ce cas est libéré à 65 % en 1 h de contact, alors qu'il ne le serait qu'à 5 % en utilisant les rapports stoechiométriques oxydant/bromure.

L'excès de bromure alcalin introduit initialement dans le volume d'eau de la piscine correspond à une dose de brome comprise entre 10 et 100 g/m^3, de préférence 20 à 50 g/m^3. Comme il a été précédemment mentionné, l'introduction du bromure en seule fois dans l'eau de piscine représente un avantage évident.

La mise en oeuvre de la technique décrite peut être réalisée de plusieurs manières. Il est possible d'introduire le peroxyde minéral soit par étapes par addition de quantités prédosées, soit progressivement en continu.

Quand le peroxyde minéral liquide est sous forme de solution aqueuse, on peut effectuer la dissolution, en une fois, d'une charge de bromure dans l'eau de piscine et procéder à l'addition séparée de la solution d'acide monopersulfurique. La dite solution peut être introduite en continu par l'intermédiaire d'une pompe

doseuse contrôlée par une régulation automatique du type Redox, type couramment utilisé en technologie du matériel de piscine.

On peut également dissoudre le bromure de sodium en quantité adéquate dans l'eau de la piscine puis procéder à l'introduction d'un volume déterminé de solution d'acide monopersulfurique pour obtenir la concentration en brome désirée. La solution d'acide monopersulfurique est additionnée par étapes et à intervalles de temps successifs, en sachets prédosés correspondant à un volume d'eau déterminé à traiter.

Quand le peroxyde minéral est sous forme cristalline le dit peroxyde peut être introduit par étapes et à intervalles de temps successifs sous la forme de comprimés de poids déterminé correspondant à un volume d'eau déterminé à traiter.

On peut aussi mélanger le peroxyde minéral cristallisé à une charge solide inerte, et introduire ainsi le dit oxydant au moyen de comprimés à dissolution lente et contrôlée, d'un poids correspondant à un volume déterminé d'eau à traiter.

On peut envisager divers moyens de distribution et de conditionnement des poudres de monopersulfate et de bromure. Les poudres peuvent être distribuées séparément, par prélèvement en quantités adéquates à partir de conditionnements séparés : l'un pour le bromure, l'autre pour le monopersulfate alcalin.

Les deux produits : bromure et monopersulfate, peuvent être conditionnés en sachets prédosés pour un volume donné d'eau de piscine, les sachets étant éventuellement constitués d'une matière hydrosoluble.

Il est aussi possible de procéder à un conditionnement en comprimés dont le poids de chacun, oxydant-bromure, est ajusté pour un volume déterminé d'eau de piscine.

Selon une autre variante la poudre conditionnée en gros comprimés ou palets est introduite dans les décanteurs de la piscine. La dissolution lente des produits

traitants permet ainsi une libération progressive du brome épurateur.

La dissolution en une fois, d'une charge de bromure dans l'eau de piscine et l'addition séparée du monopersulfate alcalin constitue une méthode intéressante.

La teneur en brome peut être évaluée en utilisant les méthodes analytiques classiques.

L'O-Tolidine, par exemple, réactif utilisé pour la détermination des teneurs en chlore convient pour l'analyse du brome. Les méthodes électrochimiques type redox conviennent également.

Le pH de l'eau de la piscine, habituellement voisin de 7,5 n'est pas modifié par l'utilisation de la technique décrite ici et avec les concentrations habituellement utilisées, soit 1 à 2 ppm de brome.

Il est donné ci-après des exemples qui illustrent l'invention à titre non limitatif.

Exemple 1

On traite l'eau d'une piscine de 100 m^3 de la manière suivante :

On dissous 4,5 kg de bromure de sodium. Le brome est libéré par dissolution de 0,48 kg de poudre de monopersulfate de potassium à 40 % de $KHSO_5$.

Après 1 h de contact, l'eau de la piscine contient 1,3 mg/l de brome libre, pour une teneur théoriquement libérable de 2 mg/l, compte tenu de la charge d'oxydant introduite.

La différence entre les 2 mg/l théoriques de brome et les 1,3 mg/l trouvés, correspond à la consommation naturelle du brome par les impuretés contenues dans l'eau de la piscine.

Au fur et à mesure de la consommation du brome, due à l'action stérilisante de ce produit, on régénère le brome par des additions de poudre de monopersulfate à raison de 0,24 kg par mg/l de brome théorique à libérer.

Le pH de 7,8 reste sensiblement constant.

Exemple 2

On traite l'eau d'une piscine de 100 m^3 comme décrit dans l'exemple 1 mais en libérant le brome par l'action oxydante d'une solution d'acide monopersulfurique à 15 % de H_2SO_5, à raison de 0,950 kg, soit 0,73 l de la solution de densité 1,3.

Les résultats et le reste du protocole opératoire sont identiques à la description de l'exemple 1, l'acide monopersulfurique étant introduit à raison de 0,365 l de solution à 15 %, de densité 1,3 par mg/l de brome théorique à libérer.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement des eaux de piscine par le brome élémentaire, libéré "in situ", caractérisé en ce que l'on introduit initialement dans le volume d'eau de la piscine un large excès de bromure alcalin à partir duquel le brome est libéré en fonction de la demande par action d'un peroxyde minéral.

2. Procédé de traitement des eaux de piscines selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bromure alcalin est le bromure de sodium ou le bromure de potassium et en ce que le peroxyde minéral liquide ou solide de la classe des peracides est l'acide monopersulfurique sous forme libre ou de ses sels.

3. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 2, caractérisé en ce que le peroxyde minéral est une solution aqueuse d'acide monopersulfurique sous forme libre ou en mélange avec l'un de ses sels, le monopersulfate de potassium sous forme de mélange cristallisé de monopersulfate de potassium, bisulfate de potassium et sulfate de potassium.

4. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'excès de bromure alcalin introduit initialement dans le volume d'eau de la piscine correspond à une dose de brome comprise entre 10 et 100 g/m^3, de préférence 20 à 50 g/m^3.

5. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyde minéral est introduit par étapes par addition de quantités prédosées dudit peroxyde.

6. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 1, caractérisé en ce que le peroxyde minéral est introduit progressivement en continu.

7. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 3, quand le peroxyde minéral est sous forme de solution aqueuse, caractérisé en ce que la dite solution est introduite en continu par l'intermédiaire d'une pompe doseuse contrôlée par régulation automatique.

8. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 3, quand le peroxyde minéral est sous forme de solution aqueuse, caractérisé en ce que la dite solution est introduite par étapes et à intervalles de temps successifs, en sachets prédosés correspondant à un volume d'eau déterminé à traiter.

9. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 3, quand le peroxyde minéral est sous forme cristalline, caractérisé en ce que le dit peroxyde cristallisé est introduit par étapes et à intervalles de temps successifs sous la forme de comprimés de poids déterminé correspondant à un volume d'eau déterminé à traiter.

10. Procédé de traitement des eaux de piscine selon la revendication 3, quand le peroxyde minéral est sous forme cristalline, caractérisé en ce que le dit peroxyde cristallisé mélangé à une charge inerte est introduit en continu au moyen de comprimés à dissolution lente et contrôlée, d'un poids correspondant à un volume déterminé d'eau à traiter.