

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire LECVE

Mémoire
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

CHETTOUT Omar & CHERDOUANE Hanane

Thème

Etude cinétique du phénomène d'entartrage et de son inhibition avec l'inhibiteur TD-ASCAL par la méthode de dégazage contrôlé de CO₂ sur un substrat en polychlorure de vinyle (PVC)

Soutenue le 25/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme AMOURA DAMIA	M.C.B	Université de Bejaia	Présidente
Mr MAIZIA RADOUANE	M.C.B	Université de Bejaia	Examinateur
Mr KETRANE RACHID	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté de réaliser et de mener à bien ce travail.

Comme nous tenons à adresser nos vifs remerciements à :

A nos familles : Qui nous ont toujours encouragés et soutenus durant toutes nos études.

*A Mr **KETRANE RACHID** Notre promoteur, pour avoir accepté de nous guider, pour ces conseils, sa gentillesse et son sourire ainsi que le temps qu'il nous a consacré afin de réaliser ce travail.*

*Aux membres de jury **Mr MAIZIA REDOUANE** et **Mme AMOURA DAMIA** : Pour avoir accepté de Juger notre travail.*

A tout le personnel du laboratoire de chimie industrielle, pour leurs accueils afin de mener bien notre travail.

*En particulier **Mr MAMASSE**, **Mme ADRAR**, ainsi que la **technicienne du labo Mme HIDJER, L** qui nous ont fourni les outils et moyens nécessaires à fin de réussir notre travail. Aussi **OUKHEMAMOU, S** et **ZAIDI, N** qui nous ont beaucoup aidé.*

Ce fut un plaisir d'avoir appartenu à cette famille.

Enfin un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Omar, Hanane.

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce travail à :

Ceux que j'ai tant aimé avec beaucoup d'affection et je suis très fière de les avoir et tous les mots du monde ne peuvent exprimer l'amour et le respect que Je leur porte : Mes très chers parents.

Qui m'ont toujours apportés soutien et confort dans les moments difficiles, je ne peux que leur témoigner ma grande admiration et ma profonde gratitude pour leur compréhension et leurs sacrifices tout au long de mes études.

Mes très chers frères.

Mes très chères sœurs.

*Ma grande famille et à toute la famille CHETTOUT et
AITSALAH.*

Ma partenaire Hanane.

Tous mes amis, et tous ceux et celles qui me sont chers.

Enfin, mes dédicaces vont à toute personne qui me connaît de près ou de loin et qui me souhaite que du bien.

CH.Omar

Dédicaces

J'ai le plaisir de dédier ce travail à :

Ceux que j'ai tant aimé avec beaucoup d'affection et je suis très fière de les avoir et tous les mots du monde ne peuvent exprimer l'amour et le respect que Je leur porte : Mes très chers parents.

Qui m'ont toujours apportés soutien et confort dans les moments difficiles, je ne peux que leur témoigner ma grande admiration et ma profonde gratitude pour leur compréhension et leurs sacrifices tout au long de mes études.

Mes très chers frères.

Mes très chères sœurs.

Ma grande famille et à toute la famille CHERDOUANE et.

Mon partenaire Omar.

Tous mes amis, et tous ceux et celles qui me sont chers.

Enfin, mes dédicaces vont à toute personne qui me connaît de près ou de loin et qui me souhaite que du bien.

CH.Hanane

Liste des abréviations

- ATM** : Procédés anti-tartres magnétiques.
- ATMP** : Acide amino triméthylène phosphonique.
- CCA** : Carbonate de calcium amorphe
- CCaH** : Carbonate de calcium hexahydraté.
- CCaM** : Carbonate de calcium monohydraté.
- CCP** : Calco-carboniquement pure.
- CEG**: Chronoélectrogravimétrie.
- CHD** : Cavitation hydrodynamique.
- CMI** : Concentration minimale d'inhibition.
- DTMP** : Acide diéthylène triamino pentaméthylène phosphonique.
- EQCM**: Microbalance électrochimique à cristal de quartz.
- EDTA** : Acide éthylendiaminetetraacétique.
- EDTMP** : Acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique.
- fca** : Activité ionique calcique.
- fHCO₃** : Activité ionique des hydrogénocarbonates.
- FI** : La force ionique en (mol.l⁻¹).
- f₀** : Fréquence de résonance en (Hz).
- H**: Constante d'Henry en (atm.m³.mol⁻¹).
- HDTMP** : Acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique.
- HEDP** : Acide hydroxy éthylidène diphosphonique.
- i**: Indice entartrant (min⁻¹).
- ICV** : Contrôle des flux Vannes.
- I_E** : Indice d'efficacité (min⁻¹).
- K_A** : Constante d'acidité d'argonite
- K_C** : Constante d'acidité de la calcite.
- K_S**: Constante du produit de solubilité.
- K_V** : Constante d'acidité de la vaterite.
- K₁** : Constante d'équilibre de la 1^{ère} dissociation.
- K₂** : Constante d'équilibre de la 2^{ème} dissociation.
- LCGE** : Laboratoire de Chimie et de Génie de l'Environnement.
- m** : Module de cisaillement.
- MEB** : Microscope électronique à balayage.

NAT : Acide nitrilotriacétique.

NET : Noir d'ériochrome.

O.M.S : Organisation mondiale de la santé.

pH : Potentiel hydrogène

PA : Polyamide.

PAI : Produit d'activité ionique.

P_{CO2}: Pression du dioxyde de carbone en (atm).

PCR : Méthode de Précipitation contrôlée rapide.

PE : Poly éthylène.

pH_c : pH critique.

pH_{int} : pH interfacial.

pH_{sol} : pH de la solution.

pK : Constante caractérisant le potentiel de dissociation ionique d'un électrolyte à une température donnée.

P_s : Produit de solubilité.

PVC : Polychlorure de vinyle.

R_{hf} : Résistance haute fréquence associée au processus de transfert de charge en ($k\Omega.cm^2$).

R_Ω : Résistance de la solution en ($k\Omega.cm^2$).

S : Surface de l'électrode (cm^2).

SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

T : Température en °C.

TA : Titre alcalimétrique en ($mg.L^{-1}$).

TAC : Titre alcalimétrique complet en (°f).

TCa : Titre calcique en (°f).

TCI : Titre de chlore en (°f).

TDS : Teneur en sels dissous ($mg.L^{-1}$)

t_E : Temps d'entartrage (min).

Tg : Temps de germination (min).

t_T : Temps d'entartrage de l'eau traitée (min).

TMg : Titre Magnésien.

t_N : Temps d'entartrage de l'eau non traitée (min).

t_s : Temps de détartrage (min).

TSS : Total des solides en suspension.

Z_{im} : Composante de l'impédance d'« imaginaire » en ($k\Omega.cm^2$).

Z_{Re} : Composante de l'impédance de « réelle » en ($k\Omega.cm^2$).

Δf : Décalage de la fréquence.

Δm : Variation de masse en ($\mu g/cm^2$).

π : produit de solubilité de la calcite.

ρ_q : Densité du quartz (kg/m^3).

Ω : Coefficient de sursaturation.

$^{\circ}C$: degré Celsius.

$^{\circ}f$: degré Français.

Liste des figures

Figure A.I.1: L'entartrage des tuyaux PVC	6
Figure A.I.2: Description des différents mécanismes de nucléation	8
Figure A.I.3: Le carbonate de calcium hexahydraté (CCaH).....	13
Figure A.I.4: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium monohydrate.....	13
Figure A.I.5: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium Amorphe.....	13
Figure A.I.6: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium sous forme de calcite.....	14
Figure A.I.7: Carbonate de calcium sous forme de calcite	14
Figure A.I.8: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium sous forme d'aragonite.....	15
Figure A.I.9: Carbonate de calcium sous forme d'aragonite.	15
Figure A.I.10: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium sous forme de vaterite	15
Figure A.I.11: Carbonate de calcium sous forme de vaterite.....	16
Figure A.I.12: solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH. $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 10^{-3}$	17

Figure A.II.1: Réactions de l'équilibre calcocarbonique	18
Figure A.II.2: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH	19
Figure A.II.3: Schéma de l'équilibre tri-phasique	20
Figure A.II.4: Diagramme de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH	21
Figure A.II.5: Transfert de matière à l'interface solide-liquide.	22
Figure A.II.6: Echange dans le système calco-carbonique	23

Figure A.III.1: Courbe chronoampérométrique à une électrode tournante de platine	26
Figure A.III.2: Etude de la rémanence du procédé par microélectrolyse EAUTONIC. Courbes d'entartrage accéléré obtenues avec de l'eau brute et avec de l'eau traitée abandonnée à l'air libre pendant des temps croissants	27

Figure A.III.3: Courbe chronoélectrogravimétrique type : Variation en fonction du temps de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm ²). Potentiel imposé à -1V/ECS	30
Figure A.III.4: Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO ₃ obtenus à partir d'eau de Paris brute et additionnée d'ATMP en concentration croissante jusqu'à 0,6 mg.l ⁻¹	31
Figure A.III.5: Variation de la résistance haute fréquence R _{hf} en fonction de concentration en ATMP.....	32
Figure A.III.6: Montage du test « Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins»	32
Figure A.III.7: Dispositif Expérimental de la méthode du pH critique.....	34
Figure A.III.8: Une goutte d'eau est mise en lévitation dans le nœud central de l'onde acoustique entre la sonotrode S et un réflecteur R. Image (à gauche) et fonctionnement (à droite) de la lévitation acoustique	34
Figure A.III.9: Montage expérimental de la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide....	36
Figure A.III.10: Exemple des courbes de la méthode PCR, variation du pH et de la résistivité en fonction du temps d'essai.	36
Figure A.III.11: Dispositif expérimental de l'essai d'entartrage sur polymère	37
Figure A.III.12: Schéma du montage de la méthode du dégazage contrôlé.....	39
Figure A.III.13: Schéma de la cellule de travail	39

Figure A.IV.1: Schéma de principe d'un procédé anti-tartre électromagnétique	45
Figure A.IV.2: Croquis du montage pour le traitement magnétique de l'eau en circulation. (a) mise en place et (b) disposition des aimants permanents	46
Figure A.IV.3: Une vue généralisée de la dynamique des bulles dans un champ	47
Figure A.IV.4: principe d'adoucissement	51
Figure A.IV.5: Représentation schématique du traitement par compression de l'inhibiteur de tartre. (a) Le processus d'injection d'inhibiteur chimique dans la formation. (b) Le processus de retour de l'inhibiteur après la période d'arrêt.	52

Figure B.1: Dispositif expérimental de la technique de dégazage contrôlé de CO ₂	58
Figure B.2: Photo du dispositif expérimental de la technique de Dégazage contrôlé	59
Figure B.3: Schéma représentatif de la cellule de travail.....	59
Figure B.4: Schéma du disque bas de la cellule de travail.....	60
Figure B.5: Diffuseur de la cellule de travail.	60

Figure B.6: Compresseur d'air	61
Figure B.7: Dispositif expérimental de barbotage.....	62
Figure B.8: Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai	63
Figure B.9: Organigramme de l'application Excel.....	64
Figure B.10 : Dosage de la solution CCP avec de l'EDTA.	66
Figure B.11: L'inhibiteur chimique	67

Figure C.1: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 30°C.....	71
Figure C.2: Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP de 30°f de dureté à 30°C.	71
Figure C.3: Evolution temporelle du pH des eaux CCP de différentes duretés à 30°C.	73
Figure C.4: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP de différentes duretés à 30°C.	73
Figure C.5: Evolution temporelle du pH des eaux CCP de différentes duretés à 40°C.	74
Figure C.6: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP de différentes duretés à 40°C.	74
Figure C.7: Evolution du pH des eaux CCP de différentes duretés à 50°C.....	75
Figure C.9: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.	77
Figure C.10: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f à différentes températures.	77
Figure C.11: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.	78
Figure C.12: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f et à différentes températures.	78
Figure C.13: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.	79
Figure C.14: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.	79
Figure C.15: Photo réel des dépôts récupérés pour chaque essai.	82
Figure C.16: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	85
Figure C.17: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentration d'inhibiteur.	85
Figure C.18: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentration d'inhibiteur.	86
Figure C.20: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.....	88
Figure C.21: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f, 40°C et à différentes	

concentrations d'inhibiteur.....	88
Figure C.22: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentration d'inhibiteur.....	90
Figure C.23: Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50°f, 30°C et à différentes concentration d'inhibiteur.....	90
Figure C.24: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f, 50°C et à différentes concentration d'inhibiteur.....	91

Liste des tableaux

Tableau A.I.1: Solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium dans l'eau à deux températures	17
Tableau A.I.2: Concentration de CO ₂ dissous dans l'eau en fonction de la température	17
.....	
Tableau A.IV.1 : Résumé des traitements chimiques et non chimiques	53
.....	
Tableau C.1: Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur PVC, avec la méthode LCGE..	80
Tableau C.2: Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 30°C.	81
Tableau C.3: Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) Pour les différentes duretés et à 40°C.	81
Tableau C.4: Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 50°C.	82
Tableau C.5: Les Volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur un substrat en PVC.	92
Tableau C.6: Evolution du pH de l'inhibiteur en fonction de la température :	92

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux.....	
Introduction	1

Partie A : Recherche bibliographique

Chapitre A.I : Phénomène d'entartrage

A.I.1. Définition du phénomène d'entartrage:.....	5
A.I.2. Cause de l'entartrage :	6
A.I.2.1. Cause d'aspect thermodynamique:	6
A.I.2.2. Cause d'aspect cinétique:.....	6
A.I.3. Conséquences de l'entartrage :	7
A.I.3.1. Conséquences hydrauliques:	7
A.I.3.2. Conséquences thermiques et énergétiques:.....	7
A.I.3.3. Conséquences mécaniques:	7
A.I.3.4. Conséquences bactériologiques:.....	7
A.I.3.5. Conséquences technologiques:.....	7
A.I.4. Mécanisme de formation du tartre:	8
A.I.4.1. Germination:.....	8
A.I.4.1.1. Germination (nucléation) primaire :.....	9
A.I.4.1.1.1. Germination homogène :.....	9
A.I.4.1.1.2. Germination hétérogène:.....	9
A.I.4.1.2. Germination (nucléation) secondaire:	9
A.I.4.2. Croissance cristalline:	10
A.I.5. Paramètres influençant l'entartrage :	10
A.I.5.1. Présence de calcaire dans l'eau:	10
A.I.5.2. Température de l'eau :	10
A.I.5.3. Influence du pH:	11
A.I.5.4. Influence de la vitesse d'agitation :	11
A.I.5.5. Influence de la présence des éléments minéraux dans l'eau :.....	11
A.I.5.6. Influence de la nature de paroi de la canalisation :	12
A.I.6. Variétés cristallographique du carbonate de calcium :	12
A.I.6.1. Formes hydratés :.....	12
A.I.6.1.1. Carbonate de calcium hexahydraté (CCaH):	12
A.I.6.1.2. Carbonate de calcium monohydraté (CCaM) :.....	13
A.I.6.1.3. Carbonate de calcium amorphe (CCA) :	13
A.I.6.2. Formes anhydres :.....	14
A.I.6.2.1. Calcite:.....	14
A.I.6.2.2. Aragonite:	14
A.I.6.2.3. Vatérite:	15
A.I.7. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau:	16

Chapitre A.II : Equilibre calco-carbonique

A.II.1. Description du système calco-carbonique :.....	18
A.II.2. Interfaces :.....	20
A.II.2.1. Interface gaz/ liquide :	20

A.II.2.2. Phase liquide :	20
A.II.2.3. Interaction solide/ liquide:	21
A.II.3. Importance de l'équilibre calcocarbonique :	22
A.II.4. Rupture de l'équilibre calco-carbonique:	22
A.II.5. Principe du système calco-carbonique:	22

Chapitre A.III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

A.III.1. Méthodes électrochimiques:	24
A.III.1.1. Voltampérométrie :	25
A.III.1.2. Chronoampérométrie:	25
A.III.1.2.1. Principe :	25
A.III.1.2.2. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique :	25
A.III.1.2.2.1. Temps d'entartrage (t_E):	28
A.III.1.2.2.2. Indice d'entartrage:	28
A.III.1.3. Chronoélectrogravimétrie :	29
A.III.1.3.1. Principe:	29
A.III.1.3.2. Interprétation de la courbe CEG:	29
A.III.1.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :	30
A.III.2. Méthode thermique:	32
A.III.3. Méthodes chimiques :	33
A.III.3.1. Méthode du pH critique:	33
A.III.3.2. Méthode de la gouttelette en lévitation:	34
A.III.3.3. Méthode de précipitation contrôlée (PCR):	35
A.III.3.4. Méthode d'évaporation:	36
A.III.3.5. Méthode d'entartrage sur polymère :	37
A.III.3.6. Méthode de la double décomposition:	37
A.III.3.7. Méthode du dégazage contrôlé du CO ₂ (LCGE):	38
A.III.3.7.1. Principe de la méthode du dégazage contrôlé:	38
A.III.3.7.2. Montage expérimental:	38

Chapitre A.IV : Inhibition de l'entartrage

A.IV.1. Procédés physiques :	44
A.IV.1.1. Traitement électromagnétique:	45
A.IV.1.2. Traitement magnétique:	45
A.IV.1.3. Traitement par microélectrolyse:	46
A.IV.1.4. Traitement électrolytique:	46
A.IV.1.5. Traitement ultrasonique :	46
A.IV.1.6. Traitement électrostatique :	47
A.IV.1.7. Traitement par cavitation hydrodynamique :	47
A.IV.2. Procédés chimiques :	48
A.IV.2.1. La vaccination acide :	49
A.IV.2.2. Adoucissement par précipitation (décarbonatation):	49
A.IV.2.2.1. Adoucissement par la chaux:	49
A.IV.2.2.2. Adoucissement par addition de la chaux et de la soude:	50
A.IV.2.2.3. Adoucissement par addition d'un excès de chaux et de soude:	50
A.IV.2.3. Adoucissant:	50

A.IV.2.4. Séquestration:	51
A.IV.2.5. Traitement par compression :	51
A.IV.3 Efficacité des traitements :	52
A.IV.4 Mécanisme d'inhibition d'entartrage:	53
A.IV.4.1. Inhibition de la germination:	53
A.IV.4.2. Inhibition de la croissance cristalline :	54
A.IV.5. Inhibiteurs d'entartrage :	54
A.IV.5.1. Poly-phosphates:	54
A.IV.5.2. Poly-phosphonates (phosphonates organiques) :	55
A.IV.5.3. Poly-carboxylates :	56

Partie B : Matériels et méthodes

B.1. Objectif d'étude :	58
B.2. Description du dispositif expérimental :	58
B.2.1. Cellule de travail:	59
B.2.2. Bain thermostaté :	60
B.2.3. Thermostat :	60
B.2.4. Compresseur d'air :	60
B.2.5. Débitmètre à gaz :	61
B.2.6. Divisiculeur :	61
B.2.7. pH-mètre avec sonde de température :	61
B.2.8. Micropipette :	61
B.3. Solutions et réactifs :	61
B.3.1. Solutions d'eau calcocarboniquement pure (CCP) :	61
B.3.2. Solution d'EDTA à 0,01 M :	62
B.3.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu :	62
B.3.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10 :	62
B.3.5. Solution d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) à 0,1M :	62
B.4. Etude cinétique d'entartrage :	63
B.4.1. Condition opératoire :	63
B.4.2. Principe de la Technique de dégazage contrôlé LCGE :	63
B.4.3. Calcul du coefficient de sursaturation (Ω) :	64
B.4.4. Déroulement d'un essai :	65
B.5. Etude inhibition d'entartrage :	66
B.5.1. Propriétés physiques et chimiques :	67

Partie C : Résultats et discussion

C.I. Etude de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de dégazage contrôlé de CO ₂ (LCGE) :	69
C.I.1. Etude préliminaire :	69
C.I.1.1. Evolution du pH et de TCa en fonction du temps pour une eau CCP 30°f à 30°C :	69
C.I.2. Effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de précipitation de CaCO ₃ à des températures constantes sur un substrat en PVC:	72
C.I.2.1. Effet de la dureté à 30°C :	72
C.I.2.2. Effet de la dureté à 40°C :	74

C.I.2.3. Effet de la dureté à 50°C :.....	75
C.I.3. Etude de l'effet de la température de l'eau CCP sur la cinétique de précipitation de CaCO ₃ à dureté constante :.....	76
C.I.3.1. Effet de la température à 30°f :	76
C.I.3.2. Effet de la température à 40°f :	78
C.I.3.3. Effet de la température à 50°f :	79
C.I.4. Evaluation des masses déposées :.....	81
C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage et l'optimisation de volume en Inhibiteurs :	83
C.II.1. Etude préliminaire :	83
C.II.2. Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur :.....	83
C.II.3. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 40°C en présence d'inhibiteur :.....	87
C.II.4. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur :.....	89
Conclusion.....	93
Annexe	94
Références bibliographiques	96
RÉSUMÉ.....	104

Introduction

Introduction

L'eau est indispensable à la vie, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Le constat est simple, tous les êtres vivants ont besoin d'eau pour exister. L'eau recouvre les trois quarts de la surface de notre planète. On la trouve sous de multiples formes : pluies, mers, océans, lacs, nappes souterraines.

L'eau dure génère des dépôts de tartre adhérents sur les parois internes d'équipements industriels ou domestiques qui provoquent de graves des problèmes à fort impact économique. Le colmatage des canalisations est la conséquence de la formation de tartre qui réduit l'efficacité de transfert de chaleur, conduisant parfois à l'arrêt d'une usine industrielle dans le pire des cas. Augmentation des coûts d'énergie et de maintenance, ainsi comme les fermetures d'usines, sont quelques-unes des pénalités économiques résultant de dépôt de tartre. Le tartre anhydre est principalement constitué de carbonate de calcium qui a trois formes cristallines : la calcite (structure rhomboédrique), aragonite (orthorhombique) et vaterite (hexagonale) [1].

La présence de sels de calcium dans l'eau prélevée dans le cours d'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau. Ainsi, plus la teneur en sels de calcium (dureté de l'eau) est élevée, plus il y a prédisposition au dépôt de calcaire ou tartre (carbonate de calcium) sur les parois en contact avec l'eau. Mais la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas suffisante pour provoquer l'entartrage. La précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, faisant diminuer la teneur de gaz carbonique dissous dans l'eau, accélère la précipitation du tartre. Il n'y a pas ou très peu d'entartrage sur les canalisations d'eau froide. En revanche, les circuits d'eau tiède (circuit de refroidissement des condenseurs) ou d'eau chaude sanitaire présentent un terrain favorable à l'entartrage [2].

La dureté d'une eau a un caractère naturel lié au lessivage des terrains traversés et correspond à la teneur totale en calcium et magnésium. Les eaux provenant de terrains calcaires et surtout de terrains gypseux peuvent avoir des duretés élevées et doivent être traitées avant utilisation, car elles sont susceptibles de déposer de grandes quantités de carbonate de calcium (entartrage) ou de désactiver les lessives et savons par formation de complexes avec les ions calcium, bouchage de canalisations, diminution des échanges thermiques dans le cas des chaudières, formation de dépôts sur les appareils ménagers, grippage des dispositifs d'arrêt (robinets, vannes) [3].

Le phénomène d'entartrage met un temps long à se manifester et pour cela, plusieurs

techniques électrochimiques, chimiques et thermiques ont été évaluées pour l'accélération de précipitation du tartre et pour son étude cinétique. Dans le présent travail, nous nous intéressons plus particulièrement à une technique chimique qui est la technique de dégazage contrôlé plus connue sous le nom de LCGE ; Elle a été mise au point par Henry ROQUES en 1964 et porte le nom de laboratoire qui a développé le montage : Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de trois parties et d'une conclusion. La première (Partie A) est consacrée à la recherche bibliographique et à l'approche théorique du problème d'entartrage, elle est articulée autour de quatre chapitres :

- Chapitre I : Phénomène d'entartrage ;
- Chapitre II : Equilibre calcocarbonique ;
- Chapitre III : Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant ;
- Chapitre IV : Inhibition de l'entartrage.

Cette synthèse bibliographique est suivie de deux autres parties B et C à savoir : Dans la (partie B), on traite la technique expérimentale utilisée et la description de montage réalisés afin d'étudier le phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé LCGE ainsi que les conditions opératoires.

Enfin, dans la dernière partie (Partie C) de ce travail, sont présentés et englobés l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Pour conclure, les informations essentielles tirées de ces travaux de recherche seront énumérées dans une conclusion.

La partie annexe comprend notamment, des notions et quelques définitions.

*Partie A : Recherche
bibliographique*

*Chapitre A.I : Phénomène
d'entartrage*

Chapitre A.I : Phénomène d'entartrage

L'entartrage dans l'eau naturelle dure est une préoccupation majeure dans différentes facettes de l'industrie les procédés et les installations domestiques. Les dépôts de tartre indésirables causent souvent de nombreux problèmes techniques et économiques tels que l'obstruction totale ou partielle des tuyaux conduisant à une diminution du débit, le transfert de chaleur est réduit car le précipité de carbonate de calcium est de 15 à 30 fois moins conducteur que l'acier, des vannes et colmatage des filtres, Dans les centrales nucléaires, la puissance produite est souvent limitée par l'entartrage dans les tours de refroidissement.

En Grande-Bretagne, les dépenses non productives liées à l'entartrage ont été estimées à 600 millions livres par an. Les mêmes dépenses sont d'environ 1,5 milliard d'euros par an en France [4].

Par conséquent, il est d'une importance vitale d'établir des méthodes appropriées pour étudier ce phénomène et trouver des moyens efficaces de le prévenir ou de le combattre [4].

A.I.1. Définition du phénomène d'entartrage [4]:

L'entartrage (**figure A.I.1**) est un phénomène de précipitation ou d'adhésion simple du carbonate de calcium sur les parois en contact avec de l'eau contenant des sels de calcium et du magnésium en solution. Depuis la précipitation se liera à la surface des matériaux et formera une liaison relativement stable avec la matrice, donc l'entartrage est évidemment différent avec l'action de précipitation qui est juste les agrégats solides lâchés dans la phase liquide.

L'entartrage est essentiellement lié à la formation de carbonate de calcium (CaCO_3) et il peut contenir d'autres résidus tels que : algues, sulfate de calcium, argiles et hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Mais c'est toujours du carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous forme colloïdale, car sa solubilité est inférieure à celle d'autres ions.

L'entartrage provient de la succession de deux phases distinctes: la croissance de la germination de particules colloïdales liées à un phénomène électrochimique et à la fixation du dépôt sur la surface due à un phénomène électrostatique.

➤ Nucléation : Les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} s'associent pour former un polymère d'ions ; La nucléation peut être spontanée ou provoquée ;

➤ Déshydratation: Le polymère forme une déshydratation ionique (capture d'autres groupes d'ions Ca^{2+} et CO_3^{2-}) et deviendront des particules colloïdales chargées électriquement ;

Les particules restent en suspension pendant qu'il est chargé.

➤ Croissance : La taille augmente en capturant de nouveaux ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} . Après la nucléation, la croissance se produit plus facilement qu'une nouvelle nucléation.



Figure A.I.1: L'entartrage des tuyaux PVC [5].

A.I.2. Cause de l'entartrage :

Le facteur principal de la formation du tartre est le CO_2 atmosphérique. Le CO_2 se dissout au contact des eaux naturelles puis s'hydrate et s'ionise jusqu'à donner lieu à une réaction acide. Cette réaction contribue à l'altération et l'érosion des roches. Ainsi les eaux contiennent des matières en suspension et des éléments dissous, tels que les sels minéraux des gaz dissous ou encore des matières organiques [6].

Pour qu'il ait entartrage, deux conditions doivent et être réunies :

- La limite de la solubilité doit être dépassée : c'est l'aspect thermodynamique ;
- La vitesse de déposition doit être suffisamment rapide : c'est l'aspect cinétique [7].

A.I.2.1. Cause d'aspect thermodynamique [8]:

➤ Changement des conditions physiques (Température, pression, pH, ...) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinant ;

- L'échange du CO_2 entre les deux phases liquide/gaz ;
- Modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange.

A.I.2.2. Cause d'aspect cinétique [9]:

La cinétique de la formation du tartre est basée sur deux processus qui sont la germination et la croissance cristalline. Les facteurs qui influent sur ces deux processus sont :

➤ La nature du matériau : elle constitue le récipient où a lieu le dépôt de carbonate de calcium ;

- L'état de surface : les surfaces les moins bien polies offrent de meilleures conditions pour la germination et la croissance ;
- La mouillabilité de la surface intervient également, plus la surface est mouillable par l'eau, plus le dépôt se forme et adhère facilement.

A.I.3. Conséquences de l'entartrage :

A.I.3.1. Conséquences hydrauliques [7]:

L'accumulation d'une couche de tartre dans les équipements conduit automatiquement à une diminution des sections de passage et une dégradation des états de surface. En réduisant les sections et en dégradant l'état des surfaces, ces tartres fortement adhérents, augmentent, à débit constant, les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides. Déjà gênantes dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent les conduites enterrées.

A.I.3.2. Conséquences thermiques et énergétiques [7] :

L'augmentation de fortes proportions de dépôts entraînent une augmentation de la résistance thermique des parois ce qui diminue le coefficient de conductibilité thermique. Celui-ci influe considérablement sur les performances thermiques des tours de réfrigération et l'efficacité thermique de la tour pouvait chuter de 30 à 50 % pour une masse de dépôt de 240 Kg/m³.

A.I.3.3. Conséquences mécaniques [7] :

Les conséquences mécaniques sont généralement matérialisés par l'alourdissement des sections porteuses des tours de refroidissement, des réservoirs et des équipements internes qui rendent plus difficile leur manutention.

A.I.3.4. Conséquences bactériologiques [10] :

Ces conséquences peuvent résulter de la présence des bactéries (Légionnelles) qui sont naturellement présentes dans les réservoirs et les réseaux ainsi que les points de puisage (robinets, pomme de douche). Elles colonisent fréquemment les réseaux d'eau, notamment les réseaux d'eau chaude sanitaire ainsi que les tours aéro-réfrigérantes.

A.I.3.5. Conséquences technologiques:

On peut citer la diminution rapide de la limite élastique statique qui cause le risque de rupture des tubes et d'autres causes de fragilisation tel que le fluage du métal, le risque de coup de feu qui résulte d'une différence importante entre le coefficient de dilatation du tartre

et celui du métal [11], ainsi que l'alourdissement des structures porteuses des tours de refroidissement, réservoirs, etc.

L'entartrage peut aussi avoir pour conséquences [7] :

- Le blocage des organes de manœuvre des robinetteries ;
- L'impossibilité d'obtenir l'étanchéité siège - clapet des robinetteries ;
- Le blocage des soupapes de sécurité ;
- La diminution du volume utile des réservoirs ;
- Des dégradations des états de surface des appareils ;
- L'entraînement de particules en suspension qui peuvent être abrasives, de plus

l'amorce de corrosions sous dépôts est possible.

A.I.4. Mécanisme de formation du tartre [12]:

Par la multiplicité des ses variétés allotropiques (calcite, aragonite, vaterite, carbonate de calcium mono et hexahydratés, précipités amorphes) et l'importance pratique du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$, impliqué ; en particulier dans l'entartrage des circuits de réfrigération industriels alimentés par des eaux naturelles, l'étude des mécanismes de précipitation de CaCO_3 présente un intérêt exceptionnel, tant théorique que pratique.

L'opération de cristallisation du carbonate de calcium peut être considérée en deux étapes essentielles:

- La germination (formation de nucleus) ;
- La croissance cristalline.

A.I.4.1. Germination [13] :

La germination correspond à la formation d'une phase solide au sein d'une eau initialement exempte de cette phase. Ce processus (**figure.A.I.2**) commence par l'agglomération d'ions hydratés Ca^{2+} et CO_3^{2-} , puis ces paires d'ions vont se regrouper pour donner un germe colloïdal qui pourra grossir tout en ayant tendance à se déshydrater, de plus en plus, pour donner un cristal qui aura sa propre croissance.

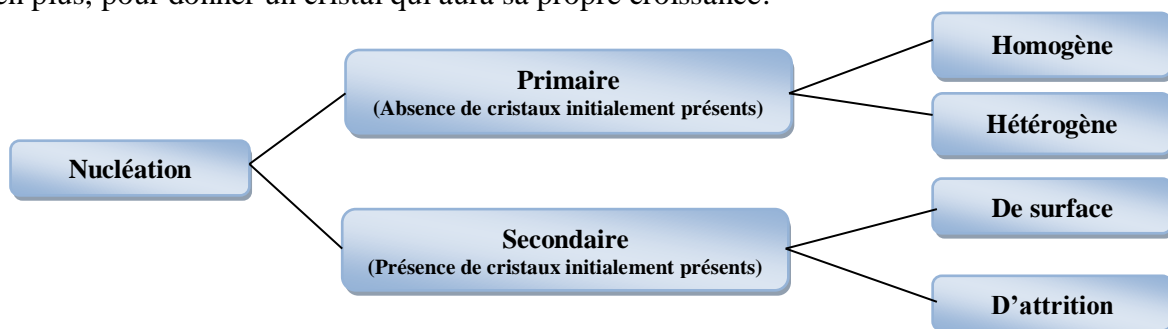


Figure A.I.2: Description des différents mécanismes de nucléation [6].

A.I.4.1.1. Germination (nucléation) primaire :

On parle de nucléation primaire quand l'apparition d'une phase solide stable se déroule au sein d'une solution qui en est initialement dépourvue. Ceci par opposition à la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène.

A.I.4.1.1.1. Germination homogène :

Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contact particuliers avec les parois ou toute autre particule solide [14].

La germination homogène est un processus complexe qui n'est pas encore bien connu. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si, au hasard du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique, une configuration favorable à l'amorçage de l'empilement d'un futur cristal est créée. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [15].

A.I.4.1.1.2. Germination hétérogène [14] :

La nucléation primaire hétérogène consiste à former de nouveaux cristaux sur un support ou un substrat, qui peut être une paroi métallique ou non métallique, une impureté ou une particule étrangère. Elle peut avoir lieu dans une eau métastable qui nécessite pas d'atteindre un seuil de sursaturation élevé. De ce fait, le niveau de sursaturation nécessaire pour qu'un germe se forme et se stabilise par germination hétérogène est plus faible que celui nécessaire à la germination homogène. Pour le même cas, la demande en énergie est moindre pour la formation d'un germe par germination hétérogène que par germination homogène pour une même eau

A. I.4.1.2. Germination (nucléation) secondaire [6]:

La germination secondaire correspond à la formation de nucléé à partir de cristaux préexistant en suspension. Il est nécessaire de distinguer la nucléation secondaire de surface qui correspond l'utilisation des cristaux préexistant comme support pour la fabrication de nouveaux cristaux et la nucléation secondaire, qui correspond à la cassure de dendrites sous l'effet de choc.

A.I.4.2. Croissance cristalline [6] :

Le processus suivant la nucléation est la croissance cristalline qui permet aux germes stables formés de croître jusqu'à épuisement du milieu sursaturé et le retour à l'équilibre thermodynamique. Cette étape permet de contrôler la qualité du produit cristallin car la croissance influence la distribution de taille, la morphologie et la pureté des cristaux. La croissance cristalline est séparée en deux processus successifs qui sont définis chacun par une vitesse propre. La vitesse globale de croissance cristalline est limitée par l'étape ayant la vitesse la plus faible.

A.I.5. Paramètres influençant l'entartrage :

A.I.5.1. Présence de calcaire dans l'eau [16] :

La présence de sels de calcium et, dans une moindre mesure, de magnésium dans l'eau est le premier facteur qui contribue au caractère entartrant de l'eau ainsi, plus la dureté de l'eau est élevée, plus il y a prédisposition au dépôt de calcaire (en fait, du carbonate de calcium CaCO_3 (R.A.I.1)) sur les parois en contact avec l'eau. Mais la présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas à elle seule suffisante pour provoquer l'entartrage.



A.I.5.2. Température de l'eau :

L'augmentation de la température de l'eau favorise la précipitation du carbonate de calcium et donc le caractère entartrant d'une solution.

L'élévation de la température entraîne plusieurs effets significatifs sur l'entartrage :

- Un dégagement du dioxyde de carbone de l'eau ;
- Une diminution de la solubilité apparente du carbonate de calcium : la solubilité de divers polymorphes du carbonate de calcium se présente comme une fonction décroissante de la température ;
- Une augmentation de la cinétique des réactions chimiques ;
- Une augmentation des coefficients de diffusion ;
- Une affectation sur le polymorphe généré en solution ;
- Une augmentation de la vitesse de cristallisation : démontrée par les travaux de Pääkkönen et al [17]. Où la vitesse de cristallisation se présente comme une évolution exponentielle de la température.

La calcite correspond au polymorphe du carbonate de calcium le plus stable thermodynamiquement dans les conditions de température et de pression standards. Cependant, dans des systèmes tels que les échangeurs de chaleur et les chaudières où les

surfaces sont chauffées (température supérieure à 50°C), l'aragonite est normalement la première forme à précipiter en solution. Au fil du temps, la recristallisation de l'aragonite en calcite conduit à la formation d'un tartre plus incrustant [18].

A.I.5.3. Influence du pH [19]:

Le pH d'une eau dépend de sa composition chimique, il est lié à la présence d'ions H^+ . Les vitesses de germination et de croissance augmentent avec le pH de la solution. Comme première explication de ce phénomène, nous avons considéré que la part des ions hydroxydes formés qui réagit avec les ions HCO_3^{3-} devient plus importante, et par conséquent la concentration en CO_3^{2-} quand le pH augmente. L'analyse morphologique montre que le $CaCO_3$ précipite sous la vaterite à plus de 90% pour la solution à $pH_{sol}=6,04$. Plus le pH_{sol} augmente, plus la fraction de calcite devient importante et elle devient majoritaire à $pH_{sol}=7,27$

A.I.5.4. Influence de la vitesse d'agitation :

Les conditions hydrodynamiques (écoulement, débit de liquide, l'agitation ou rotation de l'électrode) ont une influence sur la précipitation de $CaCO_3$. L'agitation favorise la vitesse des réactions chimiques et électrochimiques, par l'augmentation du transfert de matière, et ainsi elle conduit à l'accélération de la précipitation de $CaCO_3$ [20].

Les résultats obtenus par (Ketrane, 2010) [21], par la méthode Chronoampérométrie dans des solutions calco-carbonique pures et pour une vitesse, de l'électrode tournante d'or, comprise entre 400 et 1500Tr/min ont montré que le temps d'entartrage diminue avec l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode par une loi polynomiale de 2^{ème} ordre.

A.I.5.5. Influence de la présence des éléments minéraux dans l'eau :

La qualité physico-chimique de l'eau a une influence considérable sur la durée de vie des ouvrages et les équipements hydrauliques [15, 22].

Le phénomène tient à la présence dans l'eau d'ions ou de composés en quantité infinitésimale susceptibles de déclencher le phénomène d'entartrage. La nature chimique des tartres varie en fonction des roches préalablement traversées par l'eau. En général, les dépôts de tartre les plus fréquemment rencontrés dans les installations sont les sels de calcium ($CaCO_3$, $CaSO_4$), les sels de magnésium ($MgCO_3$, $Mg(OH)_2$) et les silices et silicates (SiO_2 , $CaSiO_3$, $MgSiO_3$) [15, 23].

D'autres matières telles que les oxydes de fer, les matières en suspension, les matières organiques, les éléments métalliques à l'état de trace sont souvent renfermés dans ces dépôts

de tartre. En revanche, la présence dans l'eau d'ions cuivre ou d'ions zinc freine le dépôt de tartre qui reste en suspension dans l'eau. Les quantités nécessaires sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microgrammes par litre [15].

A.I.5.6. Influence de la nature de paroi de la canalisation :

L'étude de l'influence de la nature de quatre substrats (polychlorure de vinyle PVC, polyamide PA, acier inoxydable et chrome) sur la précipitation de carbonate de calcium dans des solutions calco-carbonique pures (CCP) a montré que [20, 24] :

➤ Pour une solution CCP de faible dureté à 20°f (1°f=10mg/L CaCO₃) à une température de 30°C, le temps de germination obtenu est de 14 minutes pour l'inox, 23 minutes pour le chrome, 45 minutes pour le polychlorure de vinyle (PVC) et 90 minutes pour le polyamide (PA) ;

➤ Pour une solution CCP de dureté 40°f le temps de germination est entre 9 et 10 minutes pour les quatre substrats ;

Donc on conclut que la nature de substrat n'influe pas sur la cinétique de précipitation pour les eaux dures.

Une étude de précipitation de CaCO₃ sur l'or, le bronze et l'acier inoxydable [25] .pour une eau douce synthétique et eau de mer a montré que le taux de précipitation du carbonate de calcium augmente dans l'ordre de l'acier inoxydable, le bronze et l'or quelle que soit la composition de l'eau [20].

A.I.6.Variétés cristallographique du carbonate de calcium :

La plupart des recherches sur le carbonate de calcium ont porté sur avec des polymorphes cristallins anhydres (calcite, aragonite et vaterite). Les formes hydratées ont été beaucoup moins examinés, probablement à cause de leur faible stabilité.

A.I.6.1. Formes hydratés :

A.I.6.1.1. Carbonate de calcium hexahydraté (CCaH) [26] :

Le carbonate de calcium hexahydraté (**figure A.I.3**) cristallise dans le système monoclinique ou bien milieu naturel ou au laboratoire à une température proche de 0°C. Il se transforme en phase anhydre à la température ambiante.

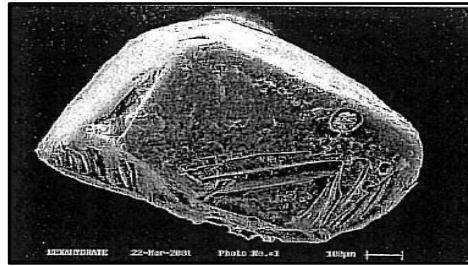


Figure A.I.3: Le carbonate de calcium hexahydraté (CCaH) [18].

A.I.6.1.2. Carbonate de calcium monohydraté (CCaM) :

Le carbonate de calcium monohydraté (**figure A.I.4**) cristallise dans un système hexagonal sous formes sphéroïdes. La synthèse de ce minéral exigeait la présence de magnésium et de d'autres ions (constituants de l'eau de mer) comme ainsi que de la matière organique.

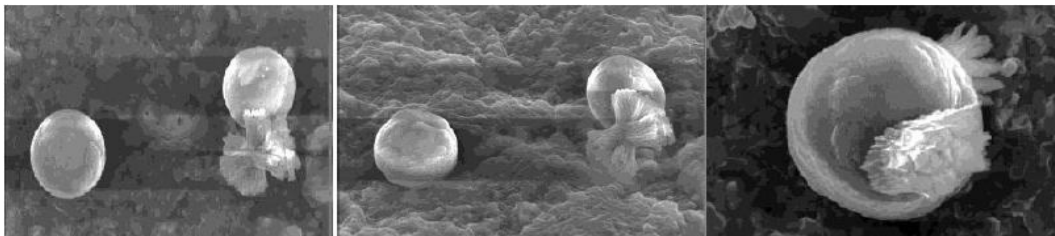


Figure A.I.4: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium monohydrate [27].

A.I.6.1.3. Carbonate de calcium amorphe (CCA) :

C'est la forme la plus instable, et est souvent décrite dans des formes sphériques de diamètre inférieur à un micromètre. Le carbonate de calcium amorphe (**figure A.I.5**) initialement formé est transformé en quelques minutes en un mélange de carbonates de calcium cristallins sévères.

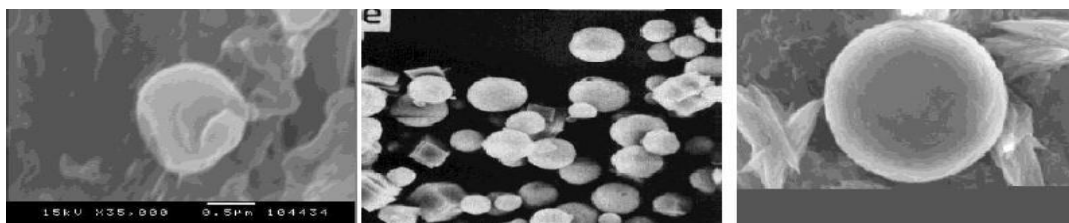


Figure A.I.5: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium Amorphe [27].

A.I.6.2. Formes anhydres [26]:

Les carbonates transformés sont des vatérites et des calcites à basse température (14-30°C) et aragonites et calcites à haute température (60-80°C). À des températures intermédiaires (40- 50°C) la formation des trois variétés était observée.

A.I.6.2.1. Calcite [27] :

La calcite (**figure A.I.6**) à une maille élémentaire est rhomboédrique, sa forme est cubique Elle est la plus insoluble des trois formes anhydres, donc thermodynamiquement la plus stable.

Ainsi, les roches en milieu naturel sont essentiellement composées de calcite. Son produit de solubilité est calculé selon l'équation (**E.A.I.1**) suivante :

$$- \log(K_C) = 171,9065 + 0,077993 T - 2839,319/T - 71,595 \log(T) \quad (\text{E.A.I.1})$$

Avec : K_C : constante d'acidité de la calcite.

T : Température en °K.

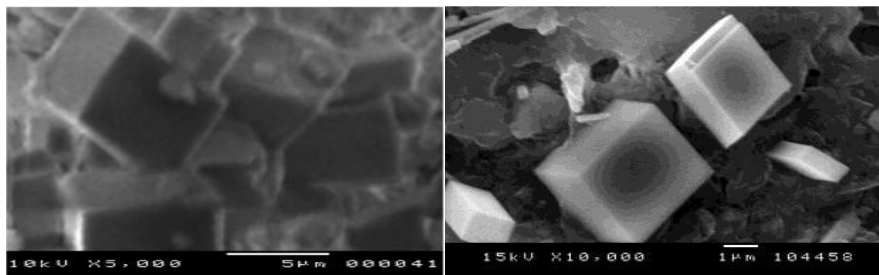


Figure A.I.6: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium sous forme de calcite [13, 27].



Figure A.I.7: Carbonate de calcium sous forme de calcite [28].

A.I.6.2.2. Aragonite:

L'argonite se présente sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées (**figure A.I.8**). Elle cristallise dans un système orthorhombique. Elle précipite à des températures supérieures à 60°C ou en présence de forte teneur en magnésium. Son produit de solubilité est calculé selon l'équation (**E.A.I.2**) suivante :

$$-\log(K_A) = 171,9773 + 0,077993 T - 2903,293/T - 71,595 \log(T) \quad (\text{E.A.I.2})$$

Avec : K_A : constante d'acidité d'argonite.

T : Température en °K.

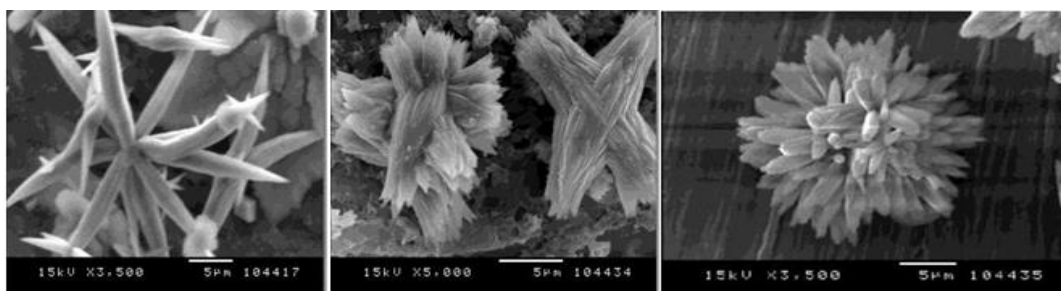


Figure A.I.8: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium sous forme d'argonite [27].



Figure A.I.9: Carbonate de calcium sous forme d'argonite [29].

A.I.6.2.3. Vatérite:

La vatérite (**figure A.I.10**) se présente généralement en lentilles et parfois en roses de sable (figure I.5) c'est une variété instable. Elle cristallise dans le système hexagonal. Son produit de solubilité est calculé selon l'équation suivante :

$$\log(K_V) = 172,1295 + 0,077996 T - 3074,688/T - 71,595 \log(T). \quad (\text{E.A.I.3})$$

Avec : K_V : constante d'acidité de la vatérite.

T : Température en °K.

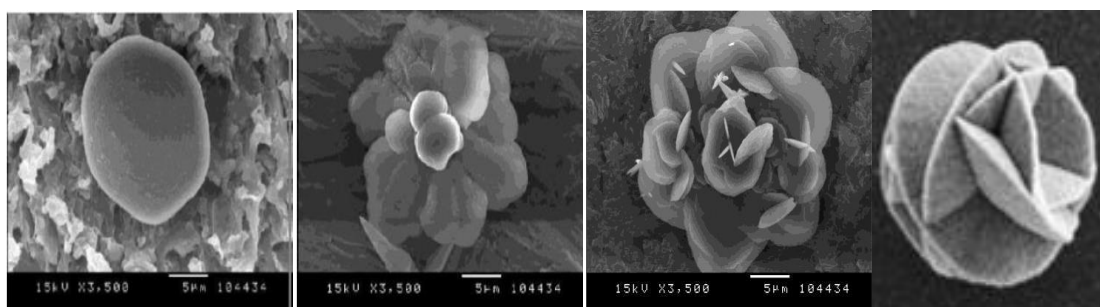


Figure A.I.10: Photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) du carbonate de calcium sous forme de vatérite [14, 27].



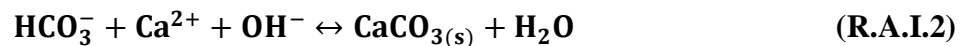
Figure A.I.11: Carbonate de calcium sous forme de vaterite [30].

A.I.7. Solubilité du carbonate de calcium dans l'eau [31] :

Le carbonate de calcium est peu soluble (**R.A.I.1**) :

Avec : $P_s=8,1$ à $8,35$

La solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH est représentée (**figure A.I.12**). Il commence à précipiter dès pH 8 à partir de l'anion hydrogénocarbonate où la réaction chimique (**R.A.I.2**) peut s'écrire :



Les phénomènes sont compliqués par le fait que la sursaturation en CaCO_3 , est fréquente et par l'existence de plusieurs formes cristallographiques du carbonate de calcium :

- La calcite (rhomboédrique) qui est la plus insoluble ($P_s = 8,35$) et qui est, par conséquent, la forme la plus stable. C'est la forme qui précipite à froid ;
- L'aragonite (orthorhombique) qui est plus soluble que la calcite ($P_s = 8,22$). C'est la forme qui précipite généralement à chaud ($T > 60$ °C). A haute température (400 °C) l'aragonite se transforme en calcite quantitativement ;
- La vaterite (hexagonale), qui est une variété minoritaire, se transforme également en calcite à haute température (400 °C) ;

La diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge permettent de distinguer, dans un dépôt de tartre, les formes calcite et aragonite.

Le (**Tableau A.I.1**) rassemble les solubilités du carbonate de calcium à deux températures. La solubilité augmente avec la température ce qui est normal. Ceci peut sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est plus important à chaud qu'à froid. En réalité, ce phénomène est en relation avec la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque la température augmente (le pH augmente et, selon la figure (**figure A.I.12**), la solubilité de CaCO_3 diminue) et avec la dépendance des constantes thermodynamiques avec la température.



Figure A.I.12: solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ M [32].}$$

Tableau A.I.1: Solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium dans l'eau à deux températures [31].

Forme cristalline	Solubilité (mg/l)	
	à 25°C	à 50°C
Calcite	14,33	15,04
Aragonite	15,28	16,17
CaCO ₃ amorphe	14,45	15,15

Tableau A.I.2: Concentration de CO₂ dissous dans l'eau en fonction de la température [32].

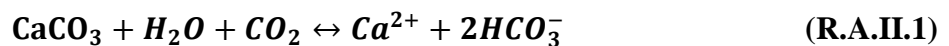
Température (°C)	Concentration de CO ₂	
	mmol/l	mg/l
15	45,5	2
20	39,1	1,72
25	34,1	1,5
30	30	1,32
35	26,6	1,17

*Chapitre A.II : Equilibre calco-
carbonique*

Chapitre A.II : Equilibre calco-carbonique

A.II.1. Description du système calco-carbonique :

Dans les eaux naturelles, l'équilibre carbonique est modifié par la présence de divers cations, notamment le calcium, ion soluble qui intervient lorsque l'eau chargée en CO_2 va acquérir une minéralisation calcique plus ou moins forte au contact des roches correspondantes. La conséquence de ces nouveaux équilibres sera la dissolution ou la précipitation du CaCO_3 dans l'eau. On parle de l'équilibre calcocarbonique de l'eau, où la réaction chimique (R.A.II.1) de base peut s'écrire :



Schématiquement, il est possible de représenter les réactions de l'équilibre calcocarbonique selon la (figure A.II.1).

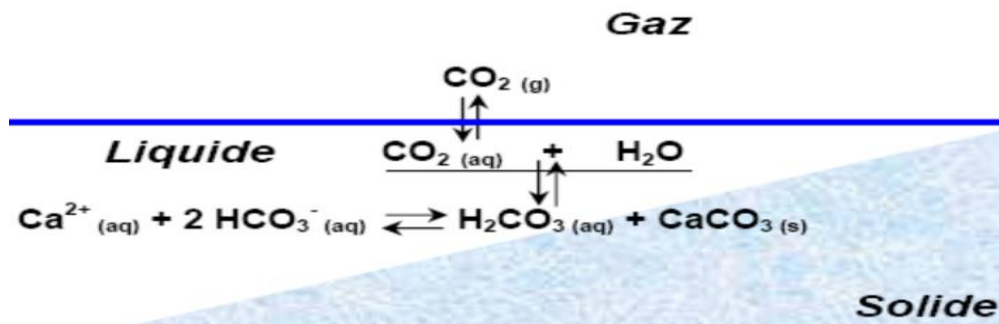


Figure A.II.1: Réactions de l'équilibre calcocarbonique [33].

Le CO_2 en présence d'une phase gazeuse (atmosphère). Peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, il donne lieu à un produit acide H_2CO_3 qui permet l'attaque du CaCO_3 , présent dans toutes les roches sédimentaires celui-ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens direct de la réaction (R.II.1), est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de la rhizosphère riche en CO_2 . Si par la suite cette eau perd du CO_2 , par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens indirect et donne lieu à une précipitation de CaCO_3 , qui s'il adhère à une surface, va constituer le tartre [34].

Cet équilibre, dit calco-carbonique, est limité par la constante du produit de solubilité K_S du carbonate de calcium donnée par la loi d'action de masse :

$$K_S = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{E.A.II-1})$$

$[\text{Ca}^{2+}]$: Concentration d'ion de calcium en mol.l^{-1}

$[\text{CO}_3^{2-}]$: Concentration d'hydrogénocarbonate en mol.l^{-1}

K_S : constante du produit de solubilité, dépend de la température et de la force ionique de la solution et dépend aussi de la variété cristallographique du carbonate de calcium.

Dans les conditions "usuelles" et à température ordinaire on adopte souvent la valeur :

$$K_S = 10^{-8.3} \quad [35] \quad (\text{E.A.II-2})$$

Par opposition aux eaux en équilibre, on distingue les eaux hors équilibre pour lesquelles on définit un coefficient Ω de sursaturation par :

Lorsque :

- $\Omega < 1$ l'eau est dite "agressive", elle peut dissoudre du carbonate de calcium ;
- $\Omega > 1$ l'eau est sursaturée en carbonate de calcium. On dit qu'elle est "calcifiante" ;

Lorsque le dépôt de CaCO_3 adhère fortement aux parois, l'eau est dite incrustante.

La solubilité du carbonate de calcium dépend du pH (**figure.A.I.2**). Elle est faible dans l'eau exempte de dioxyde de carbone CO_2 . Elle augmente notablement en présence de CO_2 selon l'équilibre fondamental dans la réaction (**R.A.II.1**).

Ainsi la diminution de la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère quand la température s'élève s'explique par l'évasion du CO_2 dont la solubilité diminue avec la température.

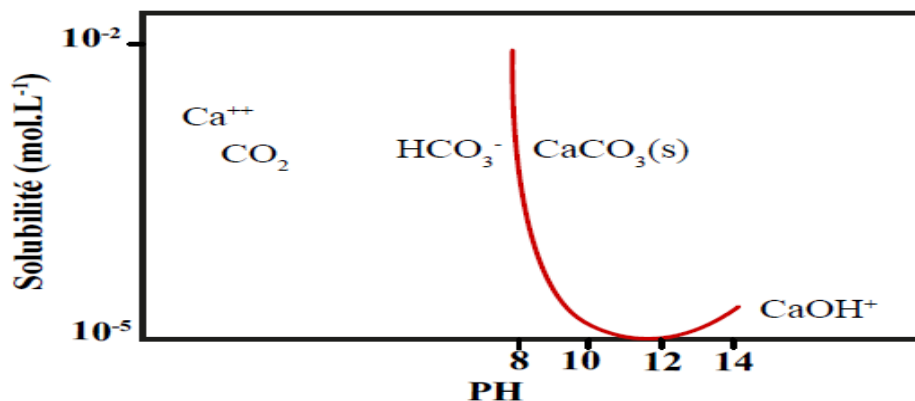


Figure A.II.2: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.

Si on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système, il est donc essentiel de le considérer comme un système polyphasique faisant intervenir trois phases (**figure A.II.3**): simultanément en présence :

- Une phase gazeuse constituant l'issue principale de CO_2 ;
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques ;

➤ Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage ;

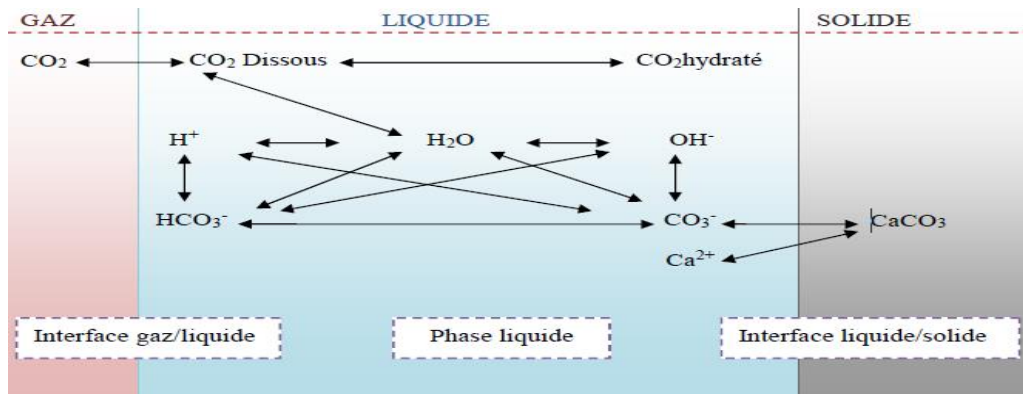


Figure A.II.3: Schéma de l'équilibre tri-phasique [20].

A.II.2. Interfaces :

A.II.2.1. Interface gaz/ liquide [15] :

L'interface gaz-liquide correspond à la cinétique d'échange de CO₂ entre les deux milieux. La solubilité en CO₂ dissous sous forme de gaz dans l'eau dépend de la pression et de la température régie par la loi d'Henry (E.A.II.3) :

$$P_{CO_2} = H [CO_2(aq)] \quad (\text{E.A.II.3})$$

Avec:

P_{CO_2} : Pression partielle du CO₂ (g) en (atm).

H : Constante d'Henry (qui dépend de la nature du gaz, de la température, et du liquide) en (atm.m³.mol⁻¹).

$[CO_2(aq)]$: Concentration de dioxyde de carbone dissous en solution en (mol.m⁻³).

A.II.2.2. Phase liquide [15]:

Le CO₂ dissous dans l'eau va s'hydrater (R.A.II-2) puis s'ioniser pour former HCO₃²⁻ et CO₃²⁻ (R.A.II-3 et R.A.II-4) selon les réactions suivantes :



La loi d'action de masse permet de relier entre elles les activités des différents ions impliqués dans chaque réaction équilibrée selon les expressions suivantes :

$$K_1 = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{H_2CO_3} \quad (\text{E.A.II.4})$$

$$K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{2-})(\text{H}^+)}{\text{HCO}_3^-} \quad (\text{E.A.II.5})$$

K_1 et K_2 sont, respectivement, les constantes d'équilibre de la 1^{ère} et 2^{ème} dissociation de l'acide carbonique. A partir de ces relations, la répartition des espèces issues du dioxyde de carbone en solution est estimée selon les équations suivantes :

$$(\text{CO}_2)\% = \frac{1}{1+10^{\text{pH}-K_1}+10^{2\text{pH}-K_1-K_2}} \times 100 \quad (\text{E.A.II.3})$$

$$(\text{HCO}_3^-)\% = \frac{10^{\text{pH}-K_1}}{1+10^{\text{pH}-K_1}+10^{2\text{pH}-K_1-K_2}} \times 100 \quad (\text{E.A.II.3})$$

$$(\text{CO}_3^{2-})\% = \frac{10^{2\text{pH}-K_1-K_2}}{1+10^{\text{pH}-K_1}+10^{2\text{pH}-K_1-K_2}} \times 100 \quad (\text{E.A.II.3})$$

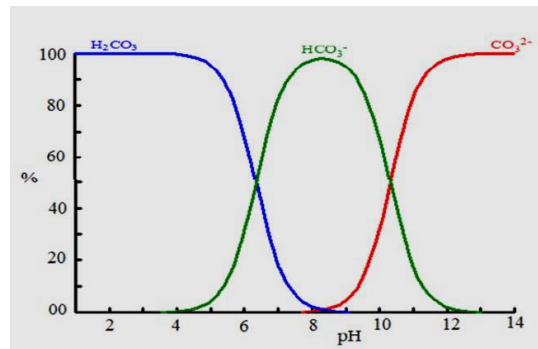


Figure A.II.4: Diagramme de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH [13].

- A $\text{pH} < \text{p}K_1$ (6,4) : la phase liquide se compose essentiellement de CO_2 dissous sous la forme de H_2CO_3 ;
- A $\text{pH} = \text{p}K_1 = 6,4$: la phase se compose à 50% de CO_2 dissous ;
- A $\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = 8,37$: la phase liquide compose essentiellement de HCO_3^- ;
- A $\text{pH} = \text{p}K_2 = 10,34$: la phase liquide se compose à 50% de HCO_3^- à 50% de CO_3^{2-} ;
- A $\text{pH} = \text{p}K_{1+2} = 11,34$: la phase liquide se compose essentiellement de CO_3^{2-} ;

A.II.2.3. Interaction solide/ liquide [36]:

A l'issue de la deuxième étape, les concentrations ioniques en solution et en particulier le produit ionique $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ ont subi une évolution. Si le produit de stabilité du carbonate, ou au moins celui de l'une des ses trois variétés allotropiques, la calcite, l'aragonite ou bien la vaterite, se trouve dépassé par ce produit ionique, un processus de cristallisation peut s'amorcer. Il est parfois très lent et cette troisième étape, dont le temps de réponse peut aller de la seconde au mois ou peut être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante. Une étude plus fine permet de distinguer, comme dans tous les processus de cristallisation,

Une étape de germination ou nucléation et une étape de croissance cristalline. Placées en cascade comme le montre la (figure A.II.5).

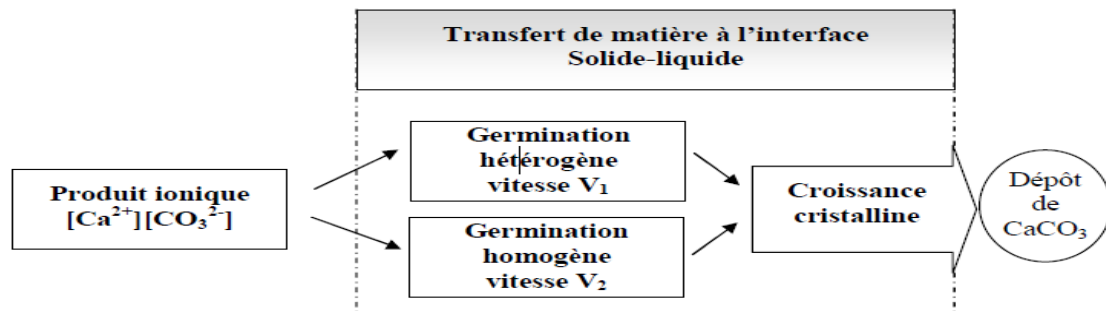


Figure A.II.5: Transfert de matière à l'interface solide-liquide [36].

A.II.3. Importance de l'équilibre calcocarbonique :

Lors de la distribution, il est très important d'avoir une eau à l'équilibre calcocarbonique. Une eau qui n'est pas à l'équilibre calcocarbonique attaque les matériaux (canalisations) dans le cas d'une eau agressive, ou provoque la formation des dépôts de calcaire dans le cas d'une eau entartrant. Il en résulte la dégradation des ouvrages et de la qualité de l'eau.

A.II.4. Rupture de l'équilibre calco-carbonique [18]:

La rupture de ces équilibres peut résulter :

- D'un échange de CO_2 entre la phase gazeuse au contact de laquelle cette eau est manipulée ;
- D'un changement de température (échauffement) modifiant la valeur des constantes d'équilibre et des solubilités de différentes variétés de CaCO_3 ;
- D'une vaporisation partielle de la phase liquide ;
- Ou de l'association de plusieurs de ces causes.

A.II.5. Principe du système calco-carbonique [8]:

Le système calco-carbonique est l'ensemble formé par trois types de composés chimiques :

- dans l'atmosphère : le gaz carbonique (CO_2) ;
- dans l'eau : les composés de l'acide carbonique (H_2CO_3), HCO_3^- et CO_3^{2-} ;
- dans les roches : les minéraux carbonatés (surtout CaCO_3 sous forme de calcite et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ;

Tous les processus d'entartrage par le carbonate de calcium font intervenir l'échange de CO_2 entre phase liquide et solide selon la réaction (R.A.II.1), qui correspond à un système

triphasique : gaz(CO_2), liquide (eau), solide(CaCO_3).

C'est un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquelles pourront s'effectuer les transports de matière comme représenté en (**figure A.II.6**). Ces divers composés sont en relation ; c'est en ce sens que l'on peut définir l'ensemble de ces composés comme un système, puisque toute modification de l'un des termes entraîne des variations de chacun des autres.

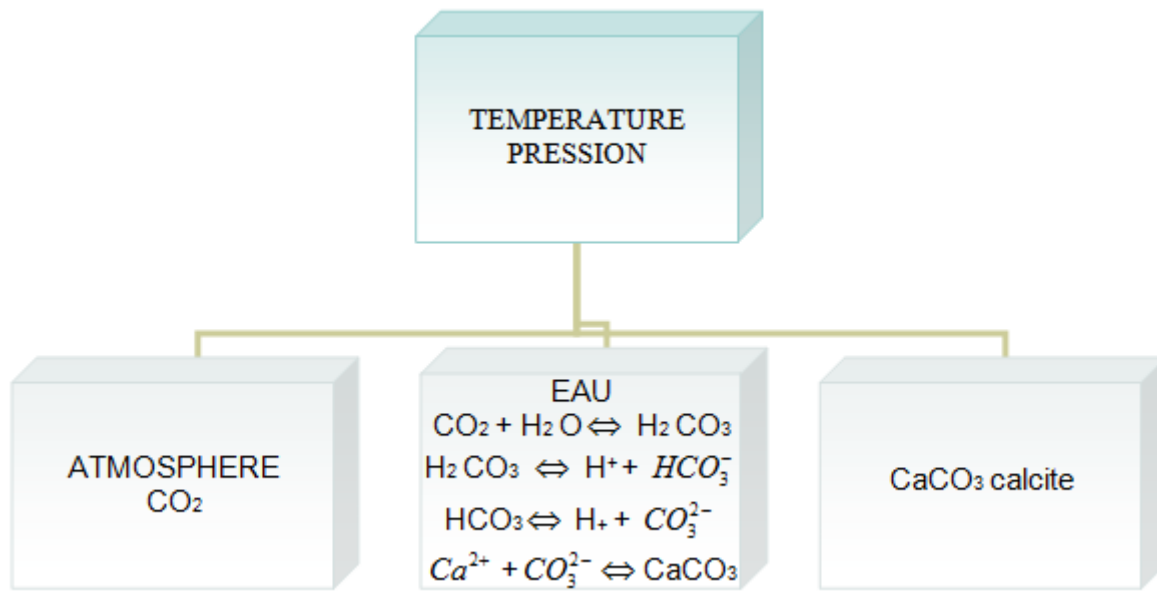


Figure A.II.6: Echange dans le système calco-carbonique [4].

*Chapitre A.III : Méthodes
d'évaluation du pouvoir entartrant*

Chapitre A.III : Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant

Durant ces vingt dernières années, diverses méthodes d'étude de l'entartrage se sont développées. Dans ce travail on passe en revue toutes les méthodes qui présentent un intérêt pratique et qui reposent sur des bases scientifiques sérieuses. Ainsi la majorité des techniques d'évaluation de l'entartrage sont présentées dans cette mise au point. Ces méthodes peuvent être classées en trois grandes catégories : les méthodes électrochimiques, méthode thermique et les méthodes chimiques.

La première méthode est constituée de la méthode Voltampérométrie, Chronoampérométrie, Chronoélectrogravimétrie et de l'impédancemétrie électrochimique qui sont toutes fondées sur le principe de la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par la polarisation d'une électrode métallique à un potentiel suffisamment négatif.

Parmi les méthodes chimiques, nous pouvons citer la méthode du pH critique, une méthode à évaporation, la méthode de précipitation contrôlée rapide, une méthode d'entartrage sur polymères et la méthode LCGE.

Toutes ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients, mais leur complémentarité est souvent utile lorsqu'on veut traiter un problème concret d'entartrage. Cependant les techniques les plus récentes ont été développées pour tenir compte, et si possible éviter, la plupart des inconvénients des méthodes antérieures. On peut donc affirmer que les méthodes d'entartrage sur polymère, sur tubes en continu ainsi que la méthode de Précipitation contrôlée Rapide permettent de travailler dans des conditions thermodynamiques tout à fait réalistes car elles permettent d'entartrer avec un facteur de sursaturation nettement inférieur à 40. On se place bien ainsi dans le domaine de l'entartrage et non pas dans le domaine de la précipitation spontanée homogène. L'étude des divers traitements antitartre proposés devient tout à fait possible et de manière très pertinente [37].

A.III.1.Méthodes électrochimiques [34] :

Les méthodes électrochimiques sont fondées sur la mesure de la réduction de l'oxygène à une électrode dont le potentiel est suffisamment négatif, avec comme objectif de provoquer une augmentation du pH local à l'interface surface d'électrode-solution afin de provoquer l'entartrage de l'électrode. La détection de la formation du dépôt de carbonate de calcium sur la surface de l'électrode peut être réalisée par plusieurs techniques présentées ci-après.

A.III.1.1. Voltampérométrie [38] :

La Voltampérométrie (la courbe de polarisation ou courbe intensité/potentiel) est une méthode qui permet de mettre en évidence l'ensemble des réactions électrochimique oxydo-réduction mise en jeu à l'interface électrode/solution.

La réalisation d'une courbe de polarisation consiste à balayer une gamme de potentiels (potentiels cathodique vers des potentiels anodique) et de mesurer l'intensité du courant, où la courbe obtenue s'appelle un voltmogramme.

Cette méthode permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leurs rapidités. Selon l'étude faite par (Ketrane, 2010 thèse), dans le cas de la déposition du tartre sur un substrat en or, il est nécessaire de déterminer avec exactitude par Voltampérométrie, le potentiel adéquat de la réduction de l'oxygène dissous, élément moteur de la formation du tartre par voie électrochimique.

A.III.1.2. Chronoampérométrie [39] :

Imaginée en 1985 par LEDION. LEROY et LABBE, C'est la méthode la plus ancienne, elle a de nombreuses variantes et elle est à la base d'autres méthodes telles la Chronoélectrogravimétrie et l'impédancemétrie.

A.III.1.2.1. Principe :

Son principe est le suivant : on impose à une électrode métallique un potentiel tel que l'oxygène dissous soit réduit. Ce qui génère des ions hydroxyde et ainsi, un gradient de pH entre la surface de l'électrode et au sein de la solution à une électrode de platine, un potentiel de -1V / ECS convient. On doit éviter un potentiel trop négatif où l'eau elle - même serait réduite (également avec production d'ions hydroxyde OH⁻) car le dégagement d'hydrogène qui l'accompagne perturberait le dépôt de carbonate de calcium (les bulles d'hydrogène peuvent même décoller les particules de CaCO₃, de l'électrode).

A.III.1.2.2. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique :

Le dépôt de CaCO₃, est isolant et crée une surtension à la réduction de l'oxygène dissous. On mesure l'intensité du courant en fonction du temps, celle-ci décroît (**figure A.III.1**) et on caractérise l'eau étudiée par son temps d'entartrage t_E , défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des abscisses On définit également l'indice d'entartrage, inverse du précédent.

On doit remarquer que, dans la mesure où, pour une même eau, le temps d'entartrage dépend du montage expérimental de la température, de la nature de l'électrode et de son

prétraitement (la réduction de l'oxygène est une réaction électrochimique irréversible), son polissage par exemple. Le temps et l'indice d'entartrage n'ont pas de signification numérique absolue.

En revanche, leurs valeurs relatives, pour différentes eaux ou pour une même eau ayant subi un traitement antitartre permettent de classer ces eaux du point de vue de leur caractère incrustant. Les paramètres électrochimiques de cette méthode ont été étudiés en détail [40].

On opère dans les conditions de la diffusion convective de l'oxygène (électrode à disque en rotation à 1000 tr.min^{-1} ou solution agitée par un barreau aimanté ou encore eau en circulation)

Comme chaque fois qu'il s'agit d'un système électrochimique irréversible, plusieurs prétraitements de l'électrode sont proposés : polissage au papier abrasif 600, brossage de l'électrode (ce qui conduit à des temps d'entartrage très courts, de quelques minutes seulement).

La température joue un rôle important, certains auteurs opèrent à 40°C , ce qui accroît la vitesse de réduction de l'oxygène et diminue le temps d'entartrage. D'autres préconisent la température ordinaire pour éviter, dans le cas fréquent des eaux sursaturées, une précipitation homogène du carbonate de calcium pendant l'essai.

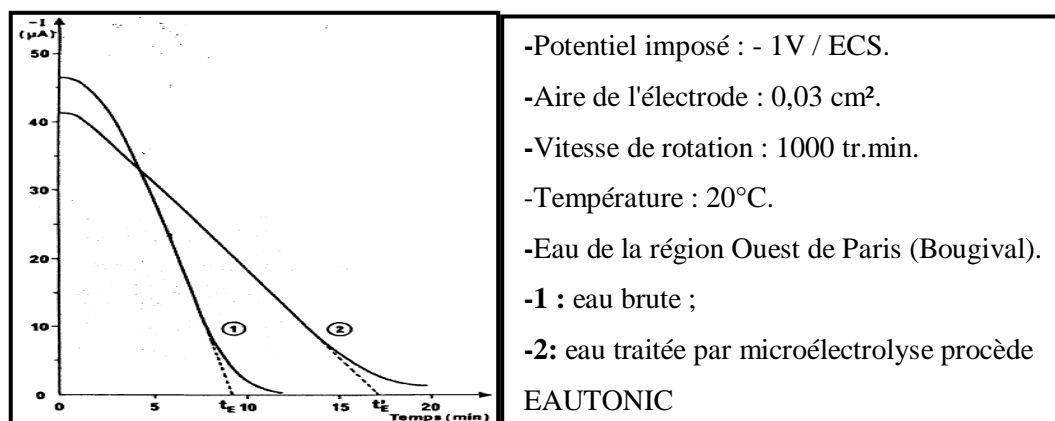


Figure A.III.1: Courbe chronoampérométrique à une électrode tournante de platine [41].

On doit remarquer que pour une même eau, le temps d'entartrage dépend du montage expérimental de la température, de la nature de l'électrode et de son prétraitement (la réduction de l'oxygène est une réaction électrochimique irréversible), son polissage par exemple. Le temps et l'indice d'entartrage n'ont pas de signification numérique absolue.

En revanche, leurs valeurs relatives, pour différentes eaux ou pour une même eau ayant subi un traitement antitartre permettent de classer ces eaux du point de vue de leur caractère incrustant. Les paramètres électrochimiques de cette méthode ont été étudiés en détail [40].

On opère dans les conditions de la diffusion convective de l'oxygène (électrode à disque en rotation à 1000 tr.min^{-1} ou solution agitée par un barreau aimante ou encore eau en circulation).

Comme chaque fois qu'il s'agit d'un système électrochimique irréversible, plusieurs prétraitements de l'électrode sont proposés : polissage au papier abrasif 600, brossage de l'électrode (ce qui conduit à des temps d'entartrage très courts, de quelques minutes seulement).

La température joue un rôle important, certains auteurs opèrent à 40°C , ce qui accroît la vitesse de réduction de l'oxygène et diminue le temps d'entartrage. D'autres préconisent la température ordinaire pour éviter, dans le cas fréquent des eaux sursaturées, une précipitation homogène du carbonate de calcium pendant l'essai.

La (figure A.III.2) montre la rémanence de l'effet produit par un appareil antitartre fondé sur la microélectrolyse (procède EAUTONIC). Après traitement, on a laissé séjourner l'eau à l'air libre pendant 200 heures et on a effectué un tracé chronoampérométrique à des intervalles de temps croissants. On constate que l'eau traitée est moins entartrante que l'eau brute et que l'effet subsiste pendant au moins 200 heures.

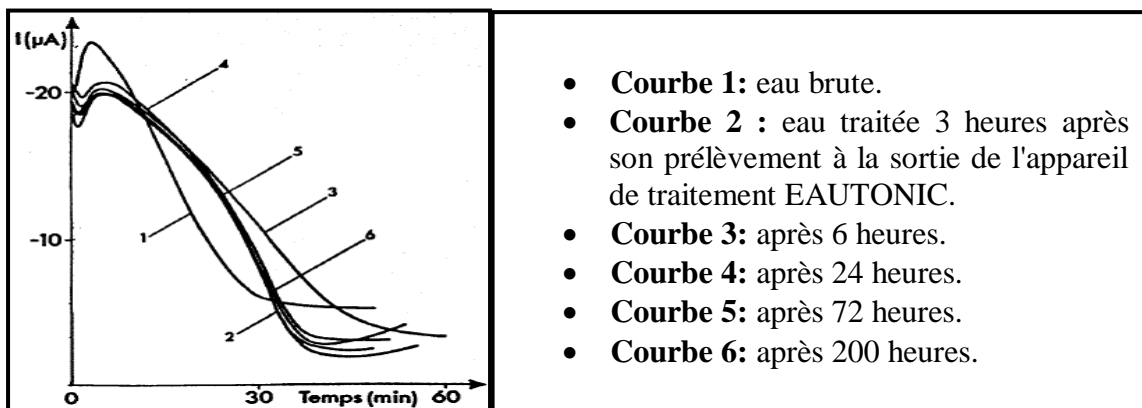


Figure A.III.2: Etude de la rémanence du procédé par microélectrolyse EAUTONIC. Courbes d'entartrage accéléré obtenues avec de l'eau brute et avec de l'eau traitée abandonnée à l'air libre pendant des temps croissants [41].

A.III.1.2.2.1. Temps d'entartrage (t_E) [42]:

C'est une grandeur qui correspond à la durée de la diminution du courant cathodique jusqu'à atteindre une stabilisation au courant résiduel I_{res} . Elle est donnée par l'intersection du prolongement de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses. Ce paramètre permet de comparer diverses solutions quant à leur pouvoir entartrant. Plus le temps d'entartrage est faible, plus grand sera le pouvoir entartrant de la solution.

A.III.1.2.2.2. Indice d'entartrage:

L'indice d'entartrage (**E.A.III.1**) est défini à partir de la courbe chronoampérométrique est donné par la relation :

$$i = \frac{1000}{t_E(\text{min})} \quad (\text{E.A.III.1})$$

(i est en min^{-1})

Il permet d'estimer le pouvoir entartrant d'une eau, plus la valeur de i est grande plus l'eau étudiée est entartrante.

LEDION et al. Ont proposé un critère de classification des eaux selon le domaine de variation de i .

Cet indice permet de classer les eaux de la manière suivante :

- **100 < i < 1000:** L'eau est extrêmement entartrante.
- **15 < i < 100:** L'eau est très entartrante.
- **5 < i < 15:** L'eau est moyennement entartrante.
- **0,5 < i < 5:** L'eau est peu entartrante [43].

Mais la valeur de i étant dépendante des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse de rotation, mode de polissage, température, etc.) ainsi que de l'opérateur (l'électrode est polie manuellement), la valeur numérique de cet indice n'a pas de signification absolue. En revanche, on peut utiliser cet indice d'entartrage pour comparer le pouvoir entartrant d'eaux testées dans des conditions opératoires identiques. CHOLET et LEDION donnent également une définition à l'indice d'efficacité I_E (**E.A.III.2**) d'un traitement antitartre par la relation:

$$I_E = \frac{t_T - t_N}{(t_T + t_N)/2} \times 100\% \quad (\text{E.A.III.2})$$

Avec : t_T = temps d'entartrage de l'eau traitée

t_N = temps d'entartrage de l'eau non traitée.

- si $I_E > 0$ le traitement antitartre est efficace.
- si $I_E = 0$ il est nul.

- si $I_E < 0$ l'eau est plus entartrante après le traitement qu'avant.

Toutefois, compte tenu de la reproductibilité des mesures, d'autres considérations ont été faites : Un indice d'efficacité, inférieur à 10% n'est pas significatif.

Les propositions suivantes ont été faites :

- $I_E > 10\%$ effet antitartre positif.
- $10\% < I_E < 10\%$ effet nul.
- $I_E < -10\%$ effet antitartre négatif [44].

A.III.1.3. Chronoélectrogravimétrie :

A.III.1.3.1. Principe [45]:

Cette technique permet une mesure directe de la masse de dépôt de tartre en utilisant la loi de Sauerbrey. Qui exprime la proportionnalité entre le décalage Δf (E.A.III.3) de la fréquence de résonance f_0 de l'oscillateur à quartz et la variation de masse Δm sur l'électrode active :

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{S\sqrt{\mu\rho}} \right) \Delta m \quad (\text{E.A.III.3})$$

Où S est la surface de l'électrode, ρ la densité du quartz et m son module de cisaillement.

Cette relation n'est valable que si Δm est inférieur à 2% de la masse totale du cristal. La sensibilité de ce capteur approche le niveau du nanogramme.

A.III.1.3.2. Interprétation de la courbe CEG [44]:

Quand on impose un potentiel suffisamment réducteur à l'électrode de travail (-1V/ECS) le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse de CaCO_3 déposée sur la microbalance en quartz en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles en fonction du temps et on obtient une courbe chronoélectrogravimétrique type représentée par la (figure A.III.3) selon ROSSET et al, chaque courbe chronoélectrogravimétrique présente trois régions distinctes.

- **Dans la région I :** La masse de tartre croît très lentement, c'est l'étape de germination pendant laquelle les premiers cristaux de CaCO_3 apparaissent lentement ;

- **Dans la région II :** La masse de tartre croît quasi linéairement avec le temps. Les germes créés durant l'étape de germination grossissent pendant que d'autres se forment sur la surface de l'électrode non encore recouverte de tartre ;

- **Dans la région III :** La masse n'augmente que très lentement (ou pas du tout) ce qui donne l'allure d'un palier légèrement incliné (ou horizontal). Lorsque l'électrode est

entièrement recouverte de CaCO_3 et que celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions hydroxyde OH^- .

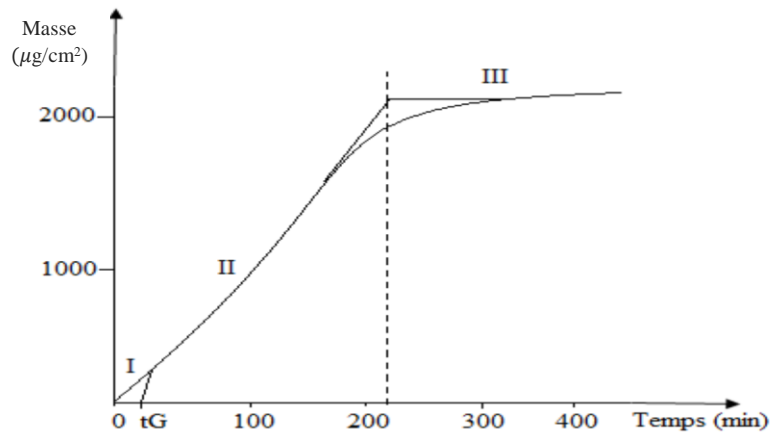


Figure A.III.3: Courbe chronoélectrogravimétrique type : Variation en fonction du temps de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm²). Potentiel imposé à -1V/ECS [46].

A.III.1.4. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) :

Une méthode d'étude des réactions électrochimiques consiste à appliquer à la cellule un signal alternatif de faible amplitude et à étudier la façon dont le système y répond à l'état stationnaire. L'intensité qui en résulte, également alternative, est déphasée par rapport à la tension appliquée et on sait, au moyen d'un montage adéquat, mesurer l'impédance du système électrochimique. Celle - ci est commodément représentée dans un plan au moyen de la notation complexe adoptée pour les vecteurs tournants. L'axe des abscisses est l'axe des réels, l'axe des ordonnées l'axe imaginaire. On qualifie les deux composantes de l'impédance de «réelle» Z_{Re} et d'«imaginaire» Z_{im} (mais toutes deux ont une existence physique). L'impédance complexe est mesurée en fonction de la fréquence. A basse fréquence, la courbe représentative de $Z_{im} = f(Z_{Re})$ est une droite de pente unité qui est associée au contrôle du processus d'électrode par la diffusion. Aux très hautes fréquences, la courbe représentative de Z_{im} , en fonction de Z_{Re} est un cercle centré sur le point ($Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{hf} / 2$; $Z_{im} = 0$, R_{Ω} , étant la résistance de la solution et R_{hf} la résistance haute fréquence associée au processus de transfert de charge).

Lorsque la fréquence varie la courbe obtenue dite diagramme d'impédance (sur laquelle on porte la valeur de la fréquence qui diminue de gauche à droite) combine les caractéristiques des deux cas limites précédents (fréquence nulle et fréquence infinie). En

extrapolant la partie semi-circulaire du diagramme on peut accéder à la résistance haute fréquence R_{hf} .

Celle - ci permet d'apprécier globalement, dans le cas d'une interface métal - dépôt de carbonate de calcium – électrolyte, l'importance, l'adhérence et la compacité du dépôt de carbonate de calcium formé à une électrode de platine par électrolyse à potentiel contrôlé de l'oxygène dissous.

La (figure A.III.4) représente les diagrammes d'impédance des dépôts de carbonate de calcium obtenus avec de l'eau de Paris (5^e arrondissement) à laquelle on a ajouté des quantités croissantes d'ATMP.

Un contrôle par transfert de masse n'est observé que dans le cas de l'eau brute. Dès l'addition de 0,1 mg.l⁻¹ d'ATMP, la branche diffusionnelle disparaît et il ne subsiste que la boucle semi - circulaire dont le diamètre représente la résistance haute fréquence R_{hf} et qui diminue régulièrement avec la concentration en ATMP (figure A.III.5) [41].

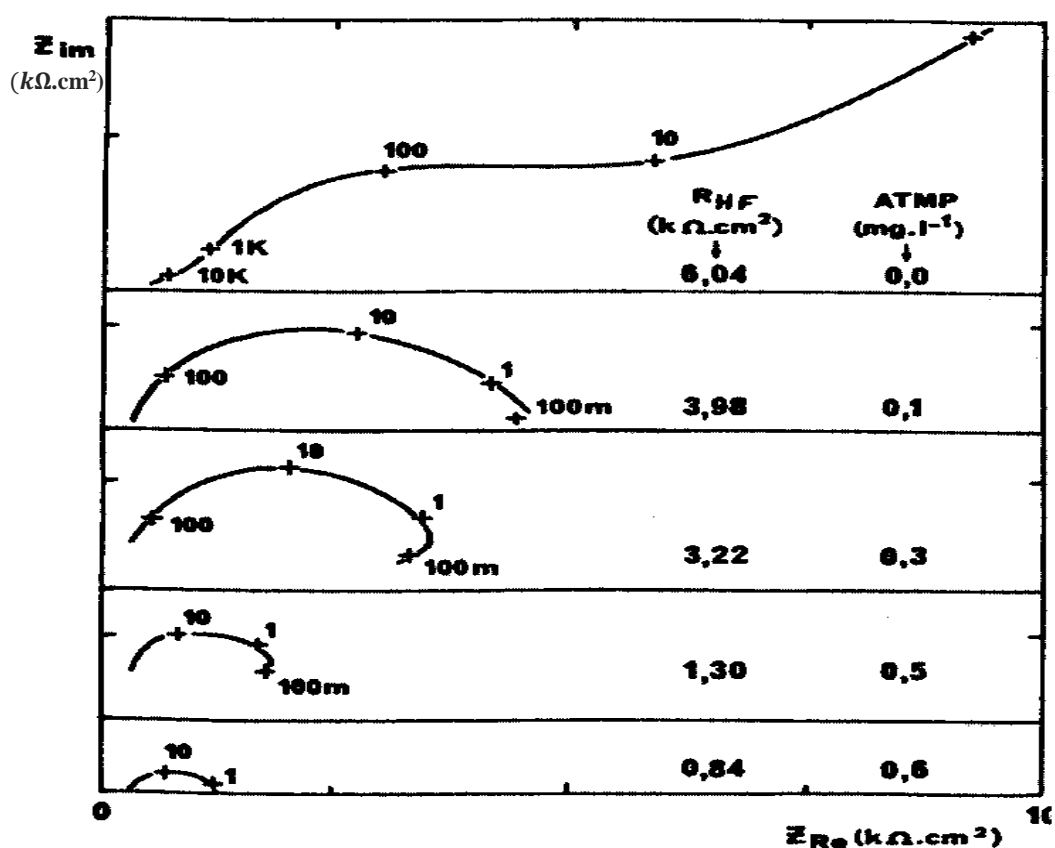


Figure A.III.4: Diagrammes d'impédance de dépôts de CaCO_3 obtenus à partir d'eau de Paris (5^e arrondissement) brute et additionnée d'ATMP en concentration croissante jusqu'à 0,6 mg.l⁻¹ [41].

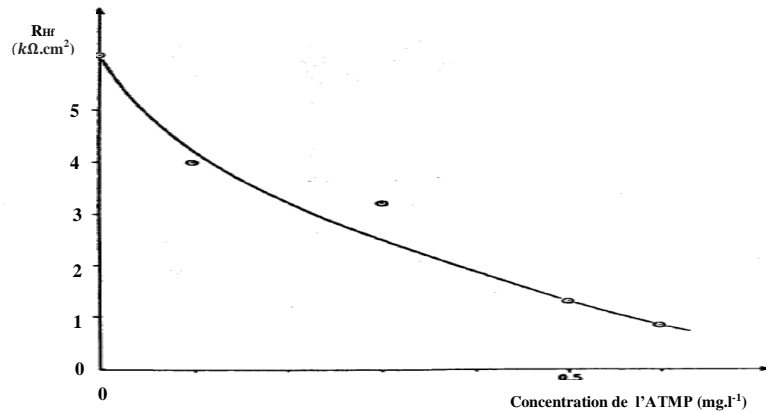


Figure A.III.5: Variation de la résistance (de transfert de charges) haute fréquence R_{hf} en fonction de concentration en ATMP [41].

A.III.2. Méthode thermique [14]:

Dans les processus réels d'entartrage dans les circuits d'eau chaude, les dépôts de tartre sont formés principalement par des effets thermiques. En effet, le chauffage de l'eau conduit à la diminution de solubilité du dioxyde de carbone et à l'augmentation du pH et finalement, à la précipitation du carbonate de calcium. La méthode thermique provoque la formation du carbonate de calcium sur des surfaces de différentes natures (par exemple, parois de tuyaux de divers matériaux).

Hui et al [14]. Ont développé un système d'essai appelé « évaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins », qui est représenté (figure A.III.6).

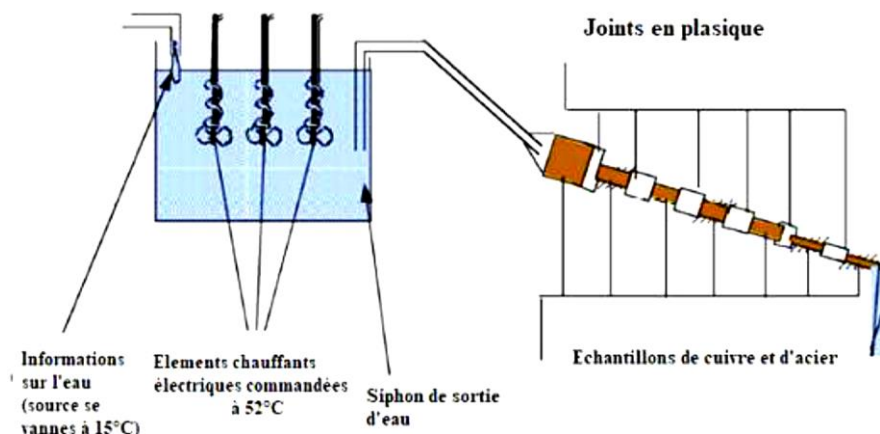


Figure A.III.6: Montage du test « Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins » [14].

Les tubes usinés dans les matériaux étudiés sont montés en série avec des joints en matière plastique. La température de l'eau est contrôlée par un bain thermostaté, et le débit d'entrée et de sortie sont maintenus constants. L'entartrage se produit sur les parois des tuyaux par effet thermique (chauffage de l'eau). Cette expérience permet de simuler le

processus réel d'entartrage dans les circuits d'eau chaude. Elle peut être appliquée à l'étude du pouvoir entartrant de l'eau, mais également pour l'étude des matériaux vis-à-vis de leurs propriétés entartrantes. Les désavantages de ce test sont liés à la durée longue de l'expérience (8h/jour, pendant plusieurs semaines) et le grand volume de l'eau utilisé (35 L.h⁻¹).

A.III.3. Méthodes chimiques :

Elles permettent de suivre l'étape de germination du carbonate de calcium, comme il est possible d'étudier l'influence des sels étrangers sur le comportement thermodynamique, la cinétique (temps de germination) de la formation des germes et la nature du premier précurseur permettant de déclencher la précipitation [18]. Baser sur la précipitation par dégazage du CO₂ dissous dans la solution. Les méthodes aboutissent à un entartrage plus proche du naturel suite au dégazage atmosphérique [47].

On peut citer les méthodes suivantes : méthode du pH critique, méthode du dégazage contrôlé du CO₂ (LCGE), Méthode de la gouttelette en lévitation, méthode de Précipitation contrôlée (PCR), méthode d'évaporation, méthode d'entartrage sur polymère, méthode de la double décomposition et test de blocage de tubes dynamique.

A.III.3.1. Méthode du pH critique [48]:

La méthode du pH critique est basée sur l'apport des ions OH⁻ par l'ajout successif d'une base forte (NaOH) à une solution calco-carbonique pour provoquer la précipitation de CaCO₃. La variation du pH en fonction de la quantité de base ajoutée, donne une courbe de titrage qui se décompose en deux phases. Dans un premier temps, le pH augmente conséquemment à l'ajout de base sans qu'aucun signe de précipitation ne soit observable. Dans un deuxième temps, la précipitation débute, le pH décroît, bien que l'ajout de la solution de NaOH soit prolongé. Cette diminution du pH est induite par la formation de carbonate de calcium pour compenser la fraction en excès qui vient de précipiter. Le pH critique noté pH_c, correspond au pH maximum atteint avant que le titrage n'entre dans sa deuxième phase. Cette valeur dépend énormément des conditions opératoires (température, P_{CO₂} équilibre, sursaturation de la solution, et la vitesse de l'ajout de NaOH).

La solution considérée contient une certaine quantité de CO₂ agressif, elle n'est pas entartrant à l'état initial mais, si le CO₂ agressif s'échappe, elle peut le devenir. Généralement la perte de CO₂ agressifs fait par dégazage à l'air atmosphérique. Avec la méthode du pH critique, ce CO₂ est neutralisé par l'apport des ions OH⁻. A pH basique le

CO_2 se transforme en HCO_3^- , qui lui-même commence à se transformer en CO_3^{2-} à partir de $\text{pH} = 8$.

Le montage utilisé est représenté dans la (figure A.III.7).

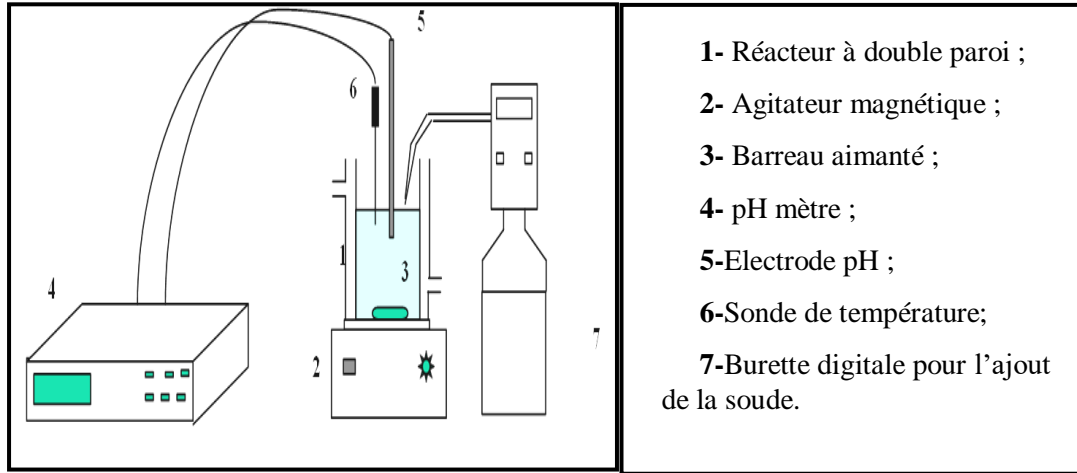


Figure A.III.7: Dispositif Expérimental de la méthode du pH critique [48].

Donc, l'ajout de NaOH fait augmenter le produit d'activité ionique PAI « (Ca^{2+}). (CO_3^{2-}) » De la solution quise traduit par une forte sursaturation. La solution considérée devient entartrant et la précipitation se déclenche plus ou moins rapidement provoquant la chute du pH.

A.III.3.2. Méthode de la gouttelette en lévitation [14]:

La méthode des gouttelettes en lévitation a été développée par Wolf *et al.* Elle consiste à injecter une goutte de $4\mu\text{L}$ de solution aqueuse de bicarbonate de calcium dans un dispositif à ultrasons qui permet de faire léviter la gouttelette. La germination et la précipitation du carbonate de calcium sont provoquées par la libération du CO_2 dissous dans l'eau, ce qui entraîne l'augmentation du coefficient de sursaturation au sein de la goutte. La (figure A.III.8) illustre le dispositif et le fonctionnement de cette méthode de lévitation acoustique.

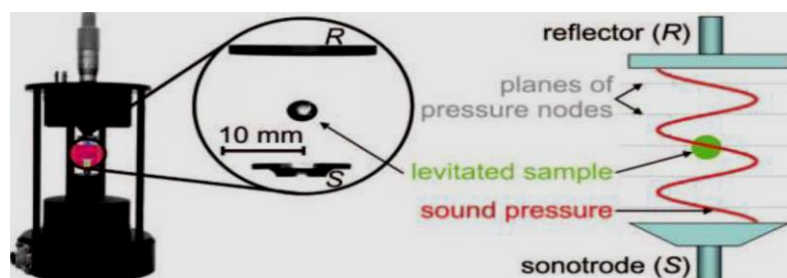


Figure A.III.8: Une goutte d'eau est mise en lévitation dans le nœud central de l'onde acoustique entre la sonotrode S et un réflecteur R. Image (à gauche) et fonctionnement (à droite) de la lévitation acoustique [14].

Cette technique permet d'éviter tout contact entre l'échantillon et des parois, ce qui évite l'impact de contaminants sur le processus de précipitation. Néanmoins, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux gouttes de très petit volume (5 nL-5 μ L, cela correspond à un diamètre de 0,2-2 mm), dont le rapport entre la surface et le volume est très élevé. Cela entraîne des impacts importants sur l'interface air / solution, et donc, une évaporation importante.

A.III.3.3. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR) [49]:

Cette méthode est proposée par Lédion et al. qui consiste à dégazer le CO₂ de l'eau d'essai par une agitation modérée à l'aide d'un agitateur magnétique. De cette manière, la nucléation et la croissance de CaCO₃ sont initiées de manière similaire à un phénomène d'entartrage naturel.

La capacité d'entartrage de l'eau est ensuite caractérisée par des mesures de pH et de résistivité en fonction du temps. Un montage expérimental est présenté sur la (**figure A.III.9**). Afin de tenir compte des variations inévitables du potentiel d'entartrage de l'eau fournie, de la température ambiante et de la pression partielle de CO₂ pendant l'essai, des essais parallèles sont toujours effectués sur des échantillons prélevés au même temps. L'eau d'essai (eau traitée) et l'eau de référence (eau brute) sont agitées simultanément en séquence de 5 ou 10 minutes. Après chaque séquence, le pH et la résistivité des deux eaux sont mesurés.

La (**figure A.III.10**) montre un exemple de la variation du pH et de la résistivité avec le temps pour une eau de référence non traitée et la même eau traitée par une procédure antitartre physique. Le maximum des courbes pH-temps correspond au seuil de précipitation dans l'eau concernée. Le début de la précipitation est également indiqué par un changement de pente des courbes résistivité-temps, tandis que la pente au-delà de l'inflexion caractérise la cinétique de précipitation du CaCO₃.

Cette méthode est très sensible. Elle a été utilisée pour évaluer l'efficacité d'un traitement magnétique de l'eau et l'effet résiduel d'un traitement électrique après 10 semaines de stockage de l'eau traitée.

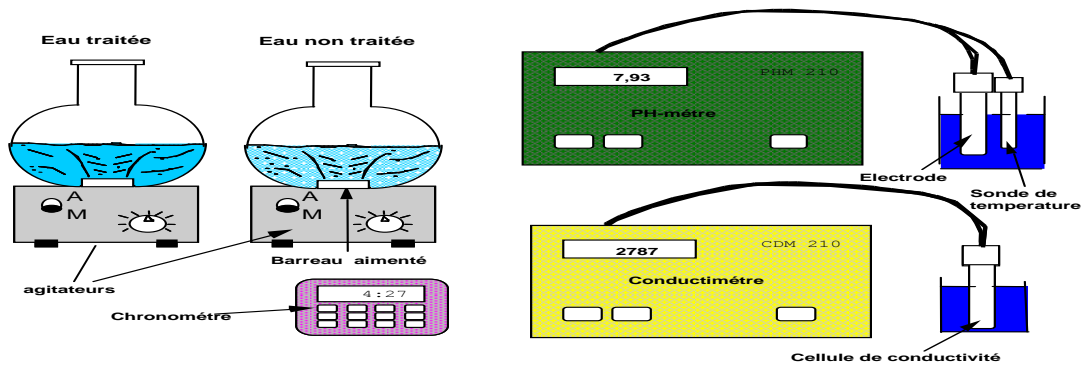


Figure A.III.9: Montage expérimental de la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide [49].

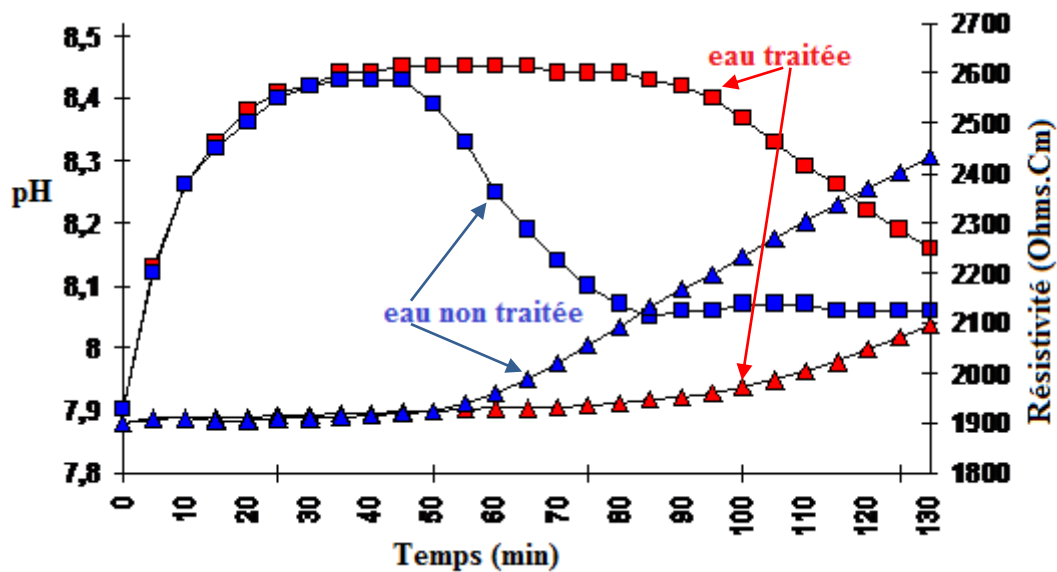


Figure A.III.10: Exemple des courbes de la méthode PCR, variation du pH et de la résistivité en fonction du temps d'essai [49].

A.III.3.4. Méthode d'évaporation [50] :

Cette méthode consiste à concentrer par chauffage à pression réduite les échantillons à étudier. Il va de soit que cette opération conduit simultanément à une perte en CO_2 . La combinaison de ces deux facteurs tend à renforcer la sursaturation. Lors d'une étude visant à évaluer l'efficacité d'appareils anti - tartre à aimants, un test dit de « concentration au rotavapor » basé sur l'évaporation partielle de la solution par chauffage a été élaboré.

L'objectif est de provoquer la précipitation du carbonate de calcium et de comparer l'abondance et les caractères morphométriques des cristaux formés à partir d'eaux soumises ou non au traitement magnétique. Si la technique paraît simple, il en va tout autrement de son exploitation au sens de l'état thermodynamique du système chimique.

De plus, à l'instar des autres techniques d'échange de CO_2 déjà présentées, la cinétique de sursaturation est tributaire de la vitesse du transfert de matière d'une phase à l'autre.

A.III.3.5. Méthode d'entartrage sur polymère :

La méthode repose sur le principe de piégeage électrostatique de germes de carbonate de calcium par une paroi isolante en polyéthylène.

D'après MATHIEU et THOMAS [51], pour qu'il y ait fixation par attraction électrostatique, il est nécessaire que la surface du polymère et que le germe en suspension dans l'eau soient de charges opposées. Tout polymère en contact avec de l'eau en mouvement aura tendance à se charger négativement. De plus LEGRAND et LEROY [52]. Ont montré expérimentalement que la charge d'une particule colloïdale de CaCO_3 dans une eau calcifiante était positive.

Cette méthode d'après ABOUALI et al [53]. Permet de comparer le pouvoir entartrant d'eaux différentes. Ainsi on l'utilise toujours en même temps pour les eaux qu'on veut tester. Pour cela, on immerge un tube de polyéthylène (**figure A.III.11**), de dimension et de masse connue dans un volume d'eau à tester, contenu dans un bécher en acier inoxydable. Une agitation est effectuée. Quand l'essai est terminé, les cylindres sont pesés.

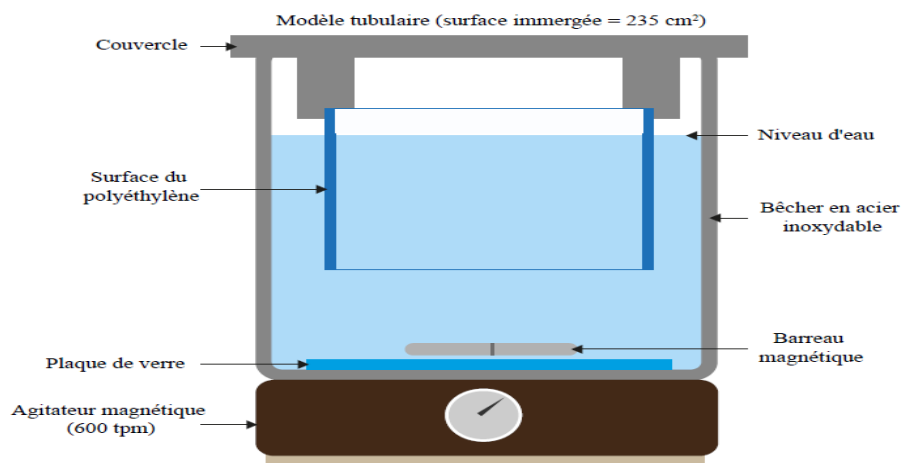


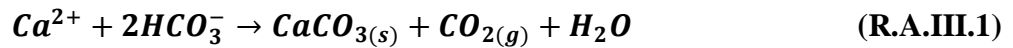
Figure A.III.11: Dispositif expérimental de l'essai d'entartrage sur polymère [54].

A.III.3.6. Méthode de la double décomposition [55]:

Cette méthode repose sur l'évolution spontanée d'une solution sursaturée par double décomposition. Pour cela une solution de CaCl_2 est mélangé à une de Na_2CO_3 (ou Na_2CO_3 et NaHCO_3), on obtient une solution composée d'ions de calcium, bicarbonate mais aussi sodium et chlore en teneurs très élevée. Elle peut renseigner sur le mécanisme de croissance du carbonate de calcium ainsi que sur l'influence des additifs sur ce dernier.

A.III.3.7. Méthode du dégazage contrôlé du CO₂ (LCGE) [56] :

Cette méthode a été développée par Roques (Roques, 1964 ; Dedieu et al, 1994 ; Hort et Martin, 1995) au Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement « LCGE ». Son principe est de provoquer la précipitation de carbonate de calcium, sous l'effet de dégazage de la solution à étudier par un gaz de travail, généralement atmosphérique l'air, selon la réaction **(R.A.III.1)** suivante :

**A.III.3.7.1. Principe de la méthode du dégazage contrôlé [56]:**

Le principe de cette technique de précipitation rapide présente l'avantage d'être au plus près de la cause principale du phénomène de l'entartrage de l'eau qui est leur dégazage naturel. Suivi de l'évolution du pH, de la concentration en calcium (TCa) et en hydrogénocarbonate concentration (HCO₃) de l'eau étudiée en fonction du temps permet la description de la cinétique propre au phénomène d'entartrage. Une variation de pH est observée en fonction du dégazage et s'arrête brusquement au temps T_g défini comme le temps pratique de germination de l'eau étudiée.

A.III.3.7.2. Montage expérimental [57]:

La cellule de travail (**figure.III.12**) est un cylindre de 145 mm de hauteur. 100 mm de diamètre et d'une capacité de 500 cm³, réalisée dans la masse du matériau choisis pour essais, le PVC (verre). La dispersion du gaz est assurée par le biais d'un " diffuseur " qui est une plaque de 50 mm de diamètre, percée de 16 trous sur son pourtour, de 0.7 mm de diamètre. Cette plaque est placée forcée dans le fond de la cellule relativement épais (30 mm). L'admission du gaz se fait par un orifice fileté de 13 mm de diamètre sur lequel est vissé un raccord Sert pour garantir une parfaite étanchéité (**figure A.III.13**).

Avant son entrée dans la cellule, le gaz passe dans un serpentin en cuivre, dans un humidificateur puis dans deux dévésiculateurs de façon à n'admettre dans la cellule qu'un gaz exactement saturé de vapeur d'eau à la température de travail. Le serpentin de cuivre et l'humidificateur sont immergés dans un bain à une température de 40 ° C. Les dévésiculateurs et la cellule sont dans un second bain à une température de 30 ° C, température de travail. On vise de cette façon, à éviter toute variation de température et de concentration en phase liquide par évaporation ou dilution par des vésicules entraînées de l'humidificateur. Le couvercle

comporte 4 trous afin de pouvoir supporter l'électrode de pH métrée, le porte plot et et de permettre des prélèvements de la solution pour dosage de TA et de TAC.

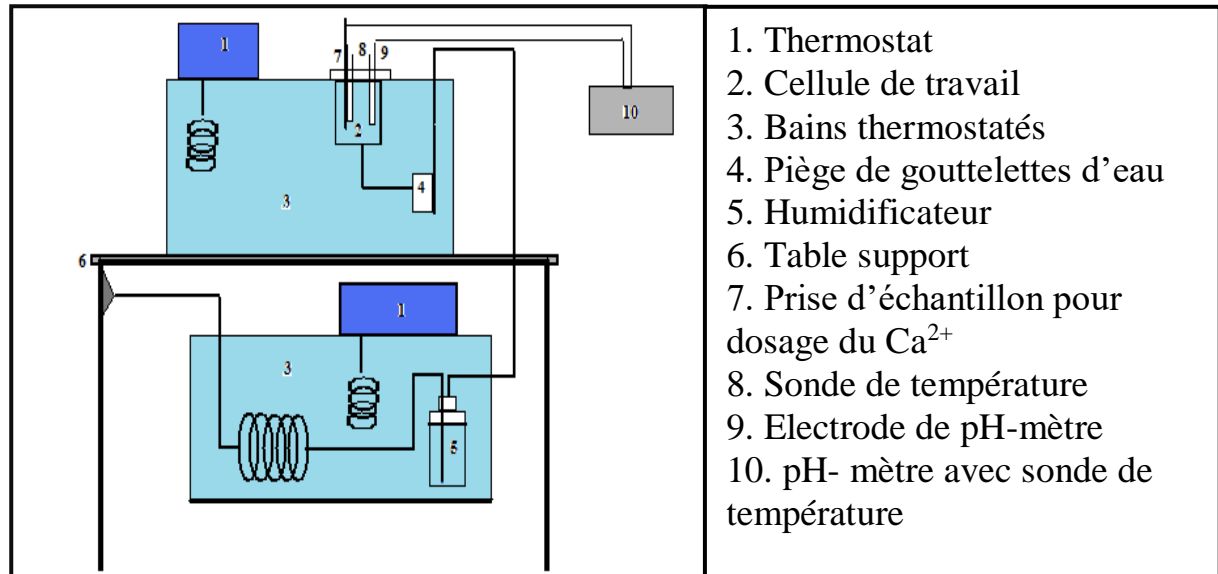


Figure A.III.12: Schéma du montage de la méthode du dégazage contrôlé [13].

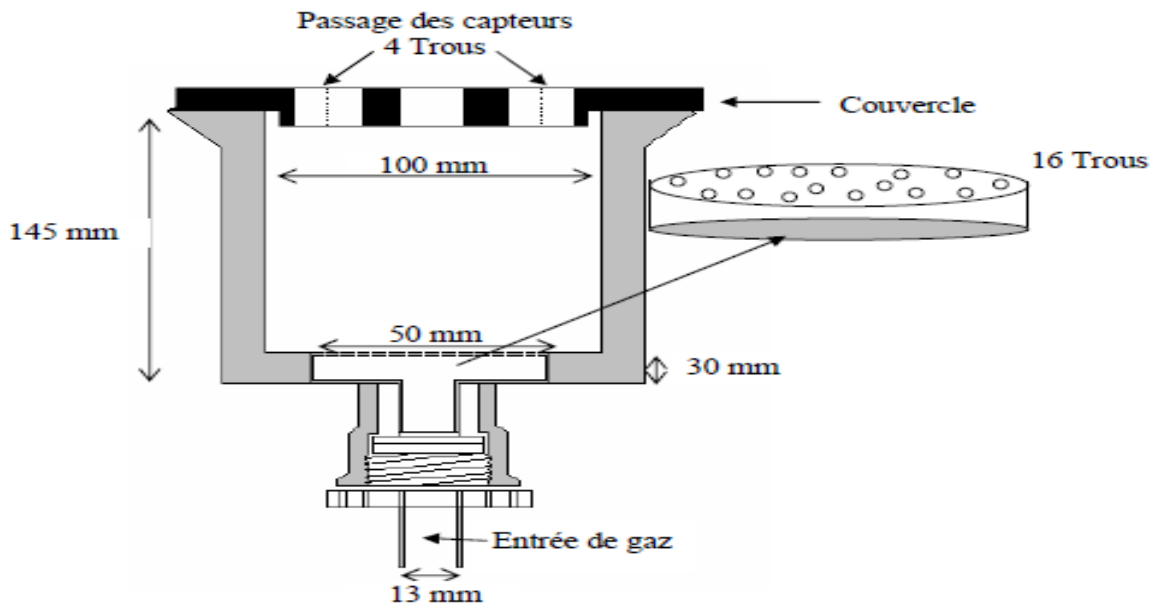


Figure A.III.13: Schéma de la cellule de travail [58].

*Chapitre A.IV : inhibition de
l'entartrage*

Chapitre A.IV : Inhibition de l'entartrage

Dans le cadre de la collecte et de la distribution de l'eau et dans divers contextes industriels, l'entartrage présente de nombreux problèmes (efficacité, coûts de maintenance) et est une source majeure (avec la corrosion) de risques d'accident.

La lutte contre ce phénomène consiste donc à rechercher des méthodes de prévention, soit en agissant sur les causes; c'est à dire en éliminant les ions à partir desquels le tartre peut se former, et cela n'est pas possible dans le cas d'une unité de dessalement de l'eau de mer, soit en agissant sur les conséquences de la formation des cristaux. Il faut alors essayer de retarder le phénomène de germination, de favoriser la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène, d'orienter les dépôts vers des variétés cristallographiques instables, ou de diminuer la vitesse de croissance des cristaux et par conséquent la fréquence des nettoyages [56].

Les procédés de prévention de la formation du tartre peuvent être classés en deux catégories :

- Les procédés physiques ;
- Les procédés chimiques.

Le choix de type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et à l'usage auquel il est destiné [36].

A.IV.1. Procédés physiques :

Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité, dureté...), ni ses critères de potabilité et n'ont aucune influence sur l'environnement. Ils sont peu consommateurs d'énergie, demandent peu d'entretien et sont généralement peu onéreux en fonctionnement. Cependant leur principe d'action est encore insuffisamment connu et cela limite leur développement. Il existe plusieurs types [36] :

- Electromagnétique ;
- Magnétique ;
- Microélectrolyse ;
- Ultrasonique ;
- Electrostatique ;
- Cavitation hydrodynamique.

A.IV.1.1. Traitement électromagnétique [57]:

Les champs électromagnétiques diminueraient la vitesse de nucléation et accéléreraient la croissance cristalline, la forme cristalline préférentiellement formée étant l'aragonite. Par ailleurs, la formation de particules de CaCO_3 dans la masse d'eau serait favorisée, limitant les dépôts au niveau des surfaces.

Dans le cas d'un procédé électromagnétique (**figure A.IV. 1**), la bobine est toujours placée à l'extérieur de la canalisation.

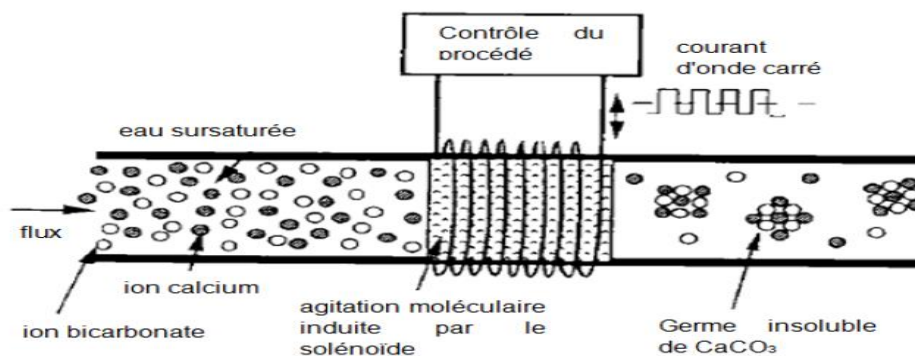


Figure A.IV. 1: Schéma de principe d'un procédé antitartre électromagnétique [57].

A.IV.1.2. Traitement magnétique [58] :

Le traitement magnétique est la technique la plus publiée. La littérature où des effets positifs ont été notés s'accorde généralement sur certaines conditions pour le procédé santitartres magnétiques (ATM) :

- l'écoulement du fluide doit être orthogonal à la direction du champ magnétique ;
- intensité du champ magnétique de 0,5 à 1 T. Certains appareils commerciaux fonctionnent à des points forts, bien que cela dépende de la composition de l'eau et du type de dispositif;
- débits élevés (vitesses de 0,5 à 2 m/s et nombres de Reynolds dans la région turbulente) et des temps de séjour longs sont nécessaires, d'où la nécessité de systèmes de recirculation.

Il semble avoir été le plus efficace dans les systèmes à surfaces chauffées et à recirculation l'eau

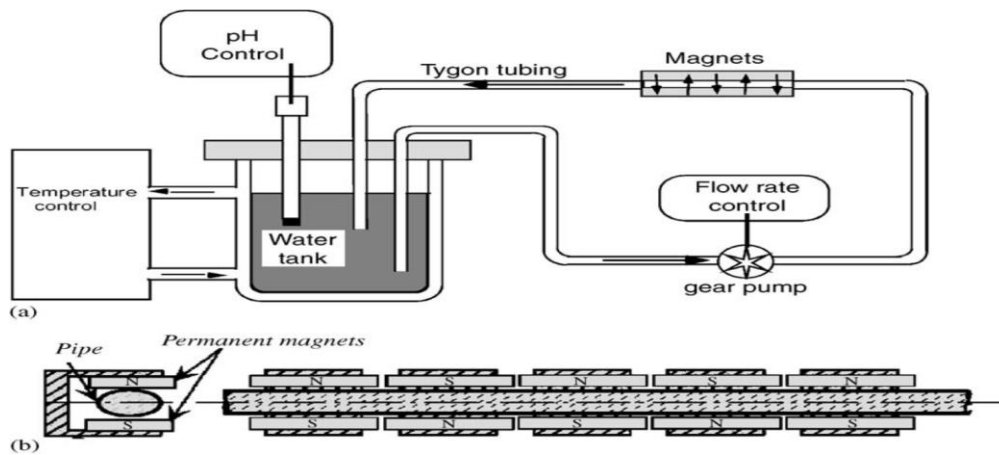


Figure A.IV. 2: Croquis du montage pour le traitement magnétique de l'eau en circulation. (a) mise en place et (b) disposition des aimants permanents [59].

A.IV.1.3. Traitement par microélectrolyse [57] :

La méthode microélectrolyse de l'eau est réalisée entre une cathode en acier inoxydable qui constitue la cuve cylindrique à travers laquelle circulent l'eau à traiter et une anode en titane. A travers cette cellule d'électrolyse une tension électrique est observée. Le principe de fonctionnement est lié à l'influence d'un champ électrique sur les espèces de l'équilibre calcocarbonique, qui provoque au niveau de la cathode une augmentation locale du pH de l'eau, où l'apparition spontanée des premiers germes de carbonate de calcium et leur croissance par la suite est observée.

A.IV.1.4. Traitement électrolytique [60]:

La méthode électrolytique d'antitartre utilise l'électricité statique pour générer une microélectrolyse (différence de potentiel) lors du passage de l'eau à travers un corps qui contient une anode en zinc. L'anode en zinc se consomme lors du passage de l'eau. Les ions de zinc qui sont libérés agissent comme des noyaux de cristallisation. Ces noyaux deviennent des surfaces sur laquelle les particules ont tendance à s'agglomérées au lieu d'adhérer aux parois des échangeurs de chaleur. Aucune alimentation électrique externe n'est nécessaire pour cet appareil. Le corps est installé de façon permanente sur un tuyau d'eau à traiter, mais qui doit être changée en moyenne après 10 ans d'utilisation dû à l'usure de l'anode en zinc.

A.IV.1.5. Traitement ultrasonique [61]:

Le traitement par ultrasons (**figure A.IV. 3**) est une technologie qui utilise des ondes sonores à haute fréquence et combine le phénomène de cavitation, qui élimine les

contaminants, et le phénomène d'agitation qui accélère la dissolution des contaminants en fournissant une solution fraîche à la surface à nettoyer.

La cavitation décrit le cycle de vie d'un transitoire cavité ou bulle de la formation via la création et nucléation, son expansion et son éventuelle implosion. Le résultat est des ondes de choc à très haute pression jusqu'à 10 GPa et températures environ 5000 K. Son effet observable, à proximité d'une frontière solide, est un dommage matériel connu sous le nom d'érosion par cavitation. La cavitation acoustique est la plus importante source de l'effet de cavitation à des fins pratiques, bien qu'il soit également possible l'utiliser dans la prévention du tartre.

Selon (HEATH David et al 2013) [61], le type de dommage résultant de ce traitement ainsi que le micro-streaming pourrait avoir un effet significatif sur l'élimination du cristal dendritique peu adhérent structure, c'est-à-dire l'aragonite.

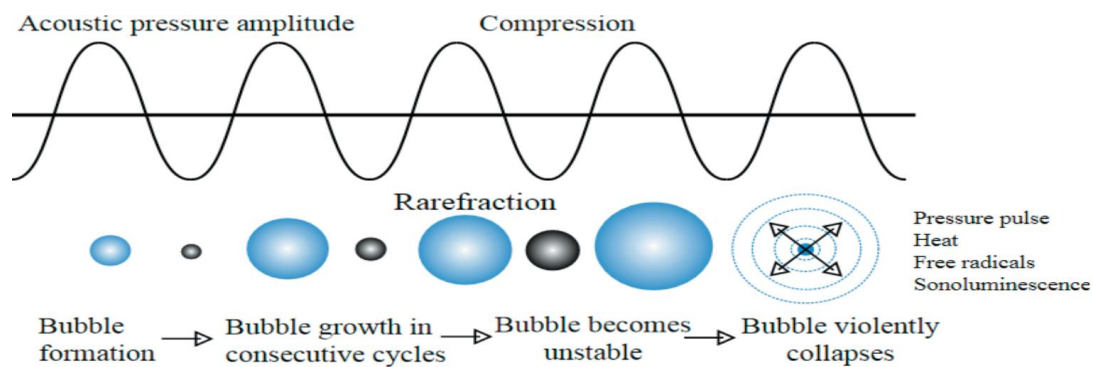


Figure A.IV. 3: Une vue généralisée de la dynamique des bulles dans un champ Ultrason [61].

A.IV.1.6. Traitement électrostatique [62]:

La différence entre le traitement magnétique ou électromagnétique de l'eau et le traitement électrostatique est qu'au lieu d'un champ magnétique, un champ électrique est imposé au débit d'eau. Le champ électrique à son tour génère un champ magnétique. Cette technique affecte des résultats similaires à celles du traitement magnétique.

A.IV.1.7. Traitement par cavitation hydrodynamique [62]:

Selon (GAINES et al 2007) [62], la cavitation hydrodynamique (CHD) est l'une des plus innovantes technologies employées aujourd'hui et ne ressemble à aucune autre technologie évoquée précédemment. La technologie consiste essentiellement en deux boucles d'eau latérales généralement connectées au puisard de la tour de refroidissement. Une boucle agit comme un filtre de flux latéral. La deuxième boucle de flux latéral est l'endroit où l'eau du

condenseur passe à travers une paire de tourbillons et est accélérée à une vitesse très élevée à la décharge. Au point de rejet, les deux courants d'eau opposés dont la rotation interne sont opposés l'un à l'autre, entrent en collision, créant une cavitation hydrodynamique, une force de cisaillement et un vide.

Cette baisse soudaine de pression dans un état de vide qui force la libération de carbone dissous (CO_2) de l'eau. Cette libération de CO_2 entraîne à son tour la formation de carbonate de calcium tombé immédiatement de la solution en suspension où elle est éliminée par filtration.

Contrairement à de nombreuses autres technologies évoquées précédemment, la cavitation hydrodynamique (CHD) est une technologie un peu plus solide parce qu'elle est imperméable à l'eau de source alcaline ou acide, haute ou basse pH, dureté, total des solides en suspension (TSS) ou total des solides dissous (TSD), qui sont tous les paramètres qui rendent de nombreuses autres technologies moins désirables. De plus, il est relativement facile pour le personnel opérationnel de voir si ce système fonctionne, car il peut être soit surveillé à distance, soit surveillé sur place par observation physique de l'état de la pompe et du vide dans la chambre vortex. Ces caractéristiques font également de cette technologie l'une des meilleures pour assurer des économies à long terme de l'eau.

A.IV.2. Procédés chimiques :

Les méthodes chimiques comprennent l'injection d'acide, l'échange d'ions, l'analyse quantitative méthode de séquestration, méthode d'inhibition minimale et ainsi de suite. Les deux premières méthodes nécessitent une grande quantité d'agents, donc les coûts d'exploitation sont élevés et apportent également une pollution chimique.

La méthode d'inhibition minimale est la méthode la plus économique, mais les inhibiteurs contiennent souvent du phosphore micro-inhibiteur qui peut provoquer une eutrophisation du milieu aquatique. D'autre part, l'utilisation de méthodes d'évaluation pour la formation de l'échelle existante et les inhibiteurs de tartre ont généralement des conditions très dures, de sorte que la concentration d'inhibiteur utilisée est souvent trop élevée, ce qui entraîne des déchets et de la pollution. De plus, il est très difficile à utiliser ces méthodes pour déduire le mécanisme de son inhibition [4].

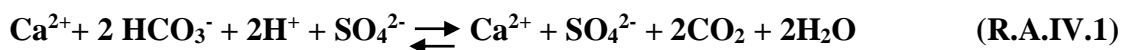
Les traitements chimiques sont souvent utilisés. Ils agissent soit sur la germination, soit sur la croissance des germes de CaCO_3 .

Pour éviter la germination le produit (Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) ne doit pas dépasser le produit de solubilité K_s [20].

Les traitements chimiques sont très employés pour éliminer l'entartrage. Il existe quatre méthodes qui permettent d'empêcher la précipitation du carbonate de calcium : la vaccination acide, la décarbonatation à la chaux, la séquestration et l'adoucissement [5].

A.IV.2.1. La vaccination acide :

Selon (HADFI, 2012), [18], elle consiste simplement à transformer l'anion hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone par l'ajout d'un acide fort (le plus souvent l'acide sulfurique) à l'eau à traiter où l'acide ajouté permet de déplacer l'équilibre $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ vers la formation du dioxyde de carbone selon (R.A.IV.1) :



Le dioxyde de carbone produit s'échappe spontanément dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence de limiter la formation du carbonate de calcium.

A.IV.2.2. Adoucissement par précipitation (décarbonatation) [20, 63]:

Les principaux procédés d'adoucissement par précipitation sont les suivants:

- Procédé par addition de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ seulement ;
- Procédé par addition de la chaux éteinte et de la soude caustique ;
- Procédé par addition d'un excès de la chaux éteinte ;
- Procédé par addition d'un excès de la chaux éteinte et de la soude caustique.

A.IV.2.2.1. Adoucissement par la chaux [64]:

Ce procédé est employé lorsque la dureté carbonatée est due essentiellement aux ions Ca^{2+} . Pratiquement, l'addition de chaux entraîne la précipitation du CaCO_3 (chaux seule) et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (chaux en excès), suite à l'augmentation du pH. La cinétique de cette réaction étant relativement lente, le procédé est accéléré soit par une recirculation des boues dans lesquelles se trouvent des germes de cristallisation déjà formés, soit en ajoutant des cristaux sur lesquels le carbonate de calcium s'agglomère (sable par exemple).



L'addition de chaux nécessite de prendre plusieurs précautions pour sa mise en œuvre: l'eau ne doit pas contenir de colloïdes en suspension pouvant gêner la cristallisation. Il est donc parfois nécessaire d'ajouter un coagulant. La décarbonatation doit comprendre une zone de clarification appropriée pour séparer les cristaux de CaCO_3 de l'eau.

Cette technique présente un inconvénient, à savoir la quantité de boues produites, mais celles-ci sont facilement déshydratées.

Cependant, il ne faut pas oublier les avantages de ce procédé : aisé à mettre en œuvre et ne nécessitant pas l'utilisation d'équipements spécifiques. De plus, il n'est pas contraignant en exploitation, si ce n'est les inconvénients inhérents à l'emploi de la chaux.

A.IV.2.2.2. Adoucissement par addition de la chaux et de la soude [65]:

Le procédé, basé sur l'utilisation de la chaux seulement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de la soude Na_2CO_3 , permet réduire la dureté carbonatée et non carbonatée d'une eau. D'après les résultats obtenus des analyses des eaux du forage d'albien d'IN SAHARA, (KAIS, BAOUIA et al 2011) à constaté la diminution de la dureté de 101,95 à 26,02°f avec l'augmentation du pH jusqu'à 10,11 dans une durée de 95 minutes d'interaction, ce qui permet d'intégrer les eaux de la région dans les normes d'organisation mondiale de la santé (O.M.S) (50°f).

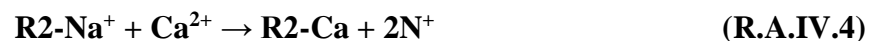
A.IV.2.2.3. Adoucissement par addition d'un excès de chaux et de soude [65]:

Le procédé par addition d'un excès de chaux et de la soude, le plus général permet dans un part réduire la dureté carbonatée associée au calcium et au magnésium (addition d'un excès de chaux) et d'autre part réduire la dureté non carbonatée (addition de la soude).

Selon résultats d'analyses de (KAIS, BAOUIA et al 2011) [65], des eaux du forage d'albien d'IN SAHARA l'addition par excès de chaux et de la soude provoque la diminution de la dureté de 101,95 à 4,08°f avec l'augmentation du pH jusqu'à 11,30 dans une durée de 105 minutes d'interaction, ce qui permet d'intégrer les eaux de la région dans les normes d'O.M.S (10 °f).

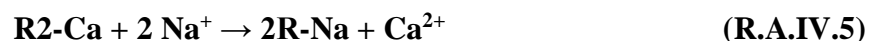
A.IV.2.3. Adoucissant [5]:

Le procédé adoucissant permet de diminuer la dureté de l'eau à l'aide d'un échange d'ions. Les adoucisseurs sont constitués d'un lit de résine cationique chargée en ions sodium (Na^+). Au cours de sa traversée, l'eau dure échange ses ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) par des ions sodiums (Na^+).



Cet échange se réalise jusqu'à ce que la résine soit saturée en ions calcium et magnésium (Substitués aux ions sodium).

La résine saturée (**Figure A.IV.4**) est régénérée avec une saumure de chlorure de sodium (NaCl). Les ions calcium et magnésium sont éliminés de la résine sous forme de chlorure de calcium et de magnésium et les ions sodium peuvent à nouveau se fixer.



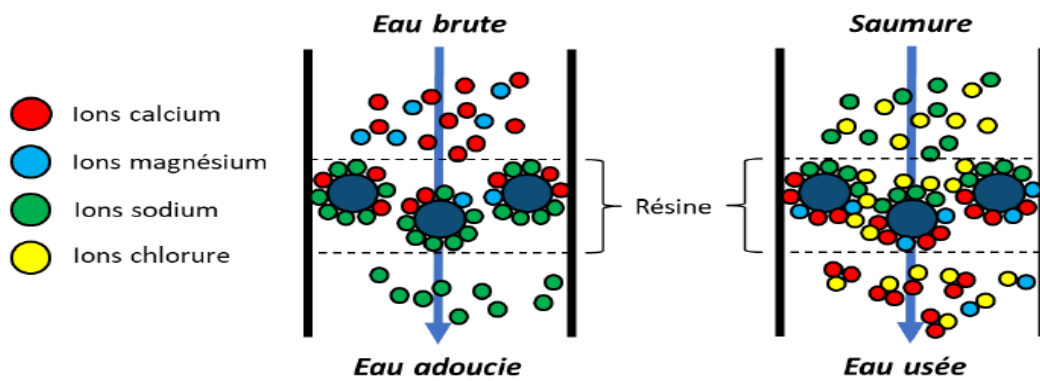


Figure A.IV. 4: principe d'adoucissement [5].

A.IV.2.4. Séquestration [67]:

Certaines ions ont des propriétés séquestrantes (complexantes) peuvent jouer un rôle dans la prévention de l'entartrage. Cette méthode est basée sur la formation de ces molécules avec des cations métalliques et notamment de Ca^{2+} et Mg^{2+} et aussi de (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) résultant de la corrosion. Ces complexes sont stables du fait de l'effet attractif, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium.

Les plus connus sont les acides polycarboxyliques et surtout polyaminocarboxyliques (l'acide éthylendiaminetetraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NAT)). Cependant, ce type de traitement ne peut être mis en oeuvre que rarement pour des raisons économiques du fait des quantités importantes nécessaires à la complexation des ions Ca^{2+} et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement.

A.IV.2.5. Traitement par compression :

La méthode la plus souvent utilisée pour délivrer des solutions inhibitrices à la saumure de détartrage est le "traitement par compression [66 - 68], qui est normalement la meilleure option dans le cas d'un réservoir traitements destinés à protéger le puits de forage.

Cette technique est utilisée généralement pour tout traitement d'une production non fracturée bien réalisée par injection d'inhibiteur chimique de corrosion ou de tartre dans le puits de forage du puits producteur pour placer l'inhibiteur dans la formation, où une solution d'inhibiteur de tartre dont la concentration est normalement comprise entre 2,5% et 20% en poids est forcé (d'où le nom "compression") dans la formation à travers un trou du puits du producteur après un pré-rinçage.

Le processus de compression comprend généralement un rinçage excessif de la zone traitée avec de l'eau. Cela déplace les produits chimiques plus profondément dans la

formation permettant une rétention supplémentaire sur des roches propres. L'étape de sur-rinçage est suivie par une phase d'arrêt qui est une période de trempage qui permet les produits chimiques à retenir à une concentration plus élevée. Après le sur-rinçage et la fermeture, la production du puits de pétrole reprend et l'entraînement des inhibiteurs dans l'eau de production protège l'équipement de puits de forage et de fond de tour de production, de la formation de tartre minéral. L'inhibiteur de tartre pressé devrait être lentement filtré ou ramené à la surface de la formation par l'eau de production à la concentration minimale requise pour éviter la formation de tartre à la fois dans le puits et dans le proximité du puits de forage, comme illustré à la (figure A.IV. 5) L'inhibiteur de tartre devrait être filtré de telle manière que sa concentration dans le la phase aqueuse produite est égale ou supérieure à la concentration minimale d'inhibition (CMI) nécessaire pour prévenir l'entartrage ; plus précisément 1–50 ppm [69].

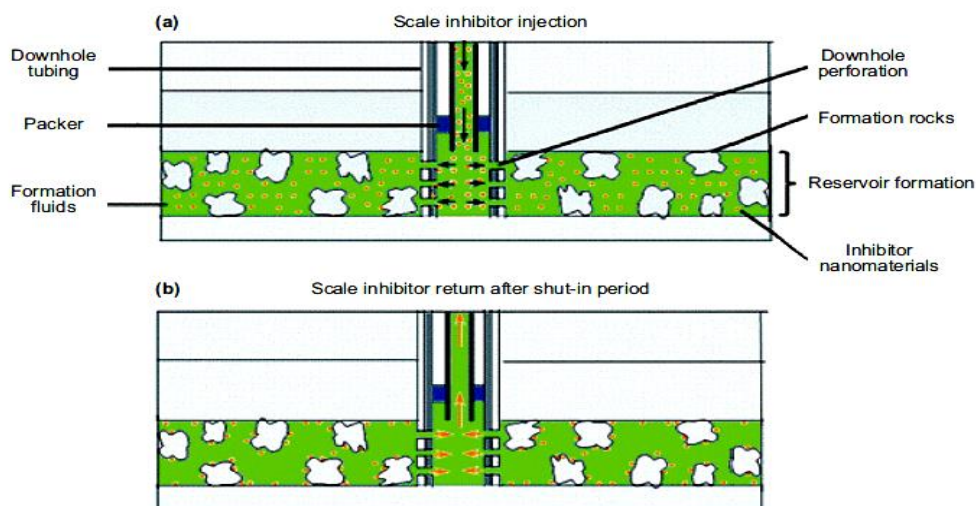


Figure A.IV. 5: Représentation schématique du traitement par compression de l'inhibiteur de tartre. (a) Le processus d'injection d'inhibiteur chimique dans la formation. (b) Le processus de retour de l'inhibiteur après la période d'arrêt [69].

A.IV.3 Efficacité des traitements :

L'efficacité des différents traitements dépend de l'un à l'autre selon leurs natures, cibles et mécanismes ; Un résumé des différents traitements est donné dans le (tableau A.IV. 1) suivant :

Tableau A.IV. 1 : Résumé des traitements chimiques et non chimiques [70].

Traitement	Mécanisme	Efficacité remporté
Ions	Elimine le tartre	Contrôle de tartre 100%
Echange adoucissant	Formant des espèces calcium	
Injection d'acide	Change la solubilité de carbonate de calcium	Contrôle de tartre 100%, malgré les problèmes de corrosion
Inhibiteurs chimiques	Bloque les sites de croissance, stoppe la formation de cristaux	Jusqu'à 100% réalisable mais dépend de genre chimique, la qualité de l'eau et dose
Ions métalliques	Bloque les sites de croissance ou réagit avec le carbonate	Réduction à 80%
Magnétique	Aucun accord	Réduction à 80%
Electronique	Formation préférentielle de particules en vrac	Réduction à 40%
Electrolytique	Libération inhibitrice ions métalliques dans la solution	Réduction à 30%
Ultrasonique	Modifications locales du pH provoque des précipitations	Réduction à 65%
Modification de surfaces	Produit une surface d'encrassement inférieur	Jusqu'à 90%

A.IV.4. Mécanisme d'inhibition d'entartrage [38]:

D'après (KETRANE, 2010) [38], le phénomène d'inhibition de l'entartrage ne comporte pas de réaction chimique mais passe par un processus physique complexe impliquant une adsorption et un processus de nucléation et de croissance cristalline. Ainsi, plusieurs mode d'action sont envisagés : il s'agit de retarder la germination, limiter la vitesse de croissance cristalline, favoriser la germination homogène à la place d'une germination hétérogène, ou encore déformer les cristaux, en leurs donnant une structure très friable et non adhérente aux parois.

A.IV.4.1. Inhibition de la germination [71]:

La germination peut être inhibée, ou au moins retardée, si la réaction élémentaire résultant de l'association des ions calcium et des ions carbonates est elle-même inhibée.

D'après les recherches en cours, il s'agit de composés métabolisés par certains microorganismes des eaux. Ces composés constituent une partie nommée « les matières organiques » de l'eau sans connaître avec précision leur composition. Ils sont parfois confondus avec les acides humiques qu'ils accompagnent, bien que ceux-ci ne présentent en fait qu'un pouvoir inhibiteur très faible, voire nul. Ces composés peuvent retarder la germination de carbonate de calcium mais n'en modifient pas la croissance. Ils tendent à accroître le temps d'entartrage sans modifier la qualité de la couche de carbonate de calcium formée sur la surface de l'électrode de travail et sans en modifier l'adhérence.

A.IV.4.2. Inhibition de la croissance cristalline :

Le mécanisme d'inhibition correspond à l'interférence ou blocage des processus de croissance des cristaux. Il implique une adsorption irréversible d'espèces inhibitrices sur les sites actifs de croissance des cristaux, ce qui entraîne leur blocage. Les inhibiteurs d'entartrage peuvent diminuer la vitesse de croissance maximum, changer le faciès des cristaux et diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces [15].

La germination du carbonate est toujours possible mais dès leur apparition, les germes sont inhibés et ne peuvent plus accroître. Dans le cas d'un test d'électrodéposition, l'effet de ces composés se manifeste par une légère augmentation du temps d'entartrage, accompagnée d'un accroissement important du courant résiduel. Cette intensité résiduelle tend d'ailleurs vers l'intensité initiale lorsque la concentration en inhibiteur devient suffisante [71].

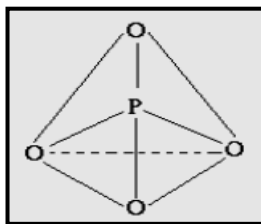
A.IV.5. Inhibiteurs d'entartrage :

De différentes molécules tartrifuges sont destinées à inhiber les différentes eaux entartrantes et l'efficacité de ces molécules dépend d'une à l'autre selon leurs poids moléculaires, le pH et la température de la solution ; Où un nombre important de formulations sont disponibles dans le commerce, or qu'il n'existe pas un inhibiteur d'entartrage universel. (KETRANE, 2010) [38].

Les inhibiteurs d'entartrage les plus utilisés dérivent de trois familles chimiques : les polyphosphates, les polyphosphonates et les acides polycarboxyliques [71].

A.IV.5.1. Poly-phosphates [36]:

Dans ce type de composés, le phosphore a une structure en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre. Le schéma suivant le représente dans l'espace :



Par mise en commun d'un ou plusieurs atomes d'oxygènes, les tétraèdres PO_4^{3-} peuvent s'associer pour donner toute une gamme de produit parmi lesquels les plus intéressants par leur pouvoir tartrifuge sont :

- Les monophosphates ou orthophosphates tels que Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 ,
- Les polyphosphates, formés de groupements linéaires de tétraèdres PO_4^{3-} tels que $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$,
- Les cyclophosphates ou métaphosphates, formés de motifs cycliques de tétraèdres PO_4^{3-} tels que $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ou $(\text{NaPO}_3)_n$;
- Ultraphosphates : formés de groupements ramifiés de tétraèdres PO_4^{3-} .

La température limite de l'utilisation de ces composés est de 70°C à cause de leur instabilité et leur hydrolyse rapide.

A.IV.5.2. Poly-phosphonates (phosphonates organiques) :

Les Polyphosphonates ou les phosphonates organiques sont largement utilisés pour l'inhibition du tartre, ce sont des complexants de nombreux cations métalliques, qui ont une activité constante dans les zones étendues de pH et de température ; et qui sont plus résistants à l'hydrolyse [71].

Selon (KETRANE, 2010) [38], les phosphonates organique sont des composés qui contiennent des liaisons P-C-P ou P-C-N-C-P plus stable que les liaisons P-O-P des phosphates condensés, où plus les chaines sont courtes, plus leurs adsorptions est grande et par conséquent l'inhibition du tartre est meilleure. Cependant, certains phosphonates présentent un inconvénient, car ils se décomposent en orthophosphanates en présence des biocides oxydants à base de chlore.

Les phosphonates les plus utilisés sont [38]:

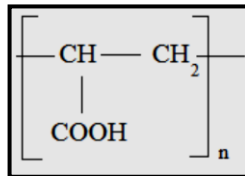
- L'HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique) ;
- L'ATMP (acide amino triméthylène phosphonique) ;
- L'EDTMP (acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique) ;
- L'HDTMP (acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique) ;
- Le DTMP (acide diéthylène triamino pentaméthylène phosphonique).

A.IV.5.3. Polycarboxylates :

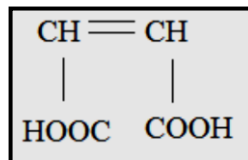
Les polycarboxylates sont des polymères organiques linéaires caractérisés par la présence de très nombreux groupements carboxyliques (KETRANE, 2010) [38].

Selon HADFI (2012) [36], ils sont obtenus principalement par :

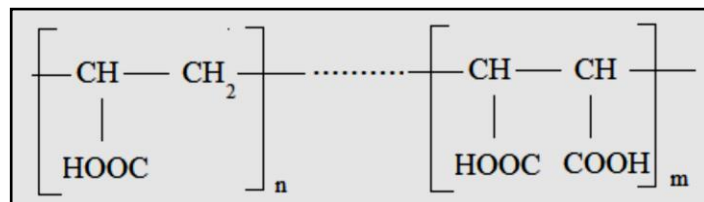
➤ La polymérisation de l'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) conduisant aux homopolymères dont le monomère de base est :



➤ La copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acide maléique dont la structure est donnée ci-dessous :



➤ Conduisant aux polymères :



Partie B : Matériel et Méthodes

Partie B : Matériel et méthodes

B.1. Objectif d'étude :

Dans cette partie (Partie B), l'étude de l'influence de certains paramètres sur la cinétique de formation du tartre a été menée par la méthode de dégazage contrôlé LCGE développée par Henry ROQUES en 1964.

Les paramètres opératoires par la méthode de dégazage contrôlé LCGE étudiés sont:

➤ **L'effet du substrat :** Matériau utilisé PVC, matériau utilisé dans les conduites d'eau d'irrigation.

➤ **L'effet de la dureté de l'eau :**

La cinétique d'entartrage est menée dans une eau calcocarboniquement pure (CCP) à différentes duretés (30, 40 et 50°f).

➤ **L'effet de la température de l'eau :**

Cet effet est également mis en évidence pour des températures de 30, 40 et 50°C.

➤ **L'effet de l'inhibiteur chimique (TD-ASCAL):**

L'inhibiteur utilisé est le TD-ASCAL qui est un inhibiteur chimique à base de phosphonates dilué dans l'eau de la famille des produits dispersant (séquestrant) pour membrane.

B.2. Description du dispositif expérimental :

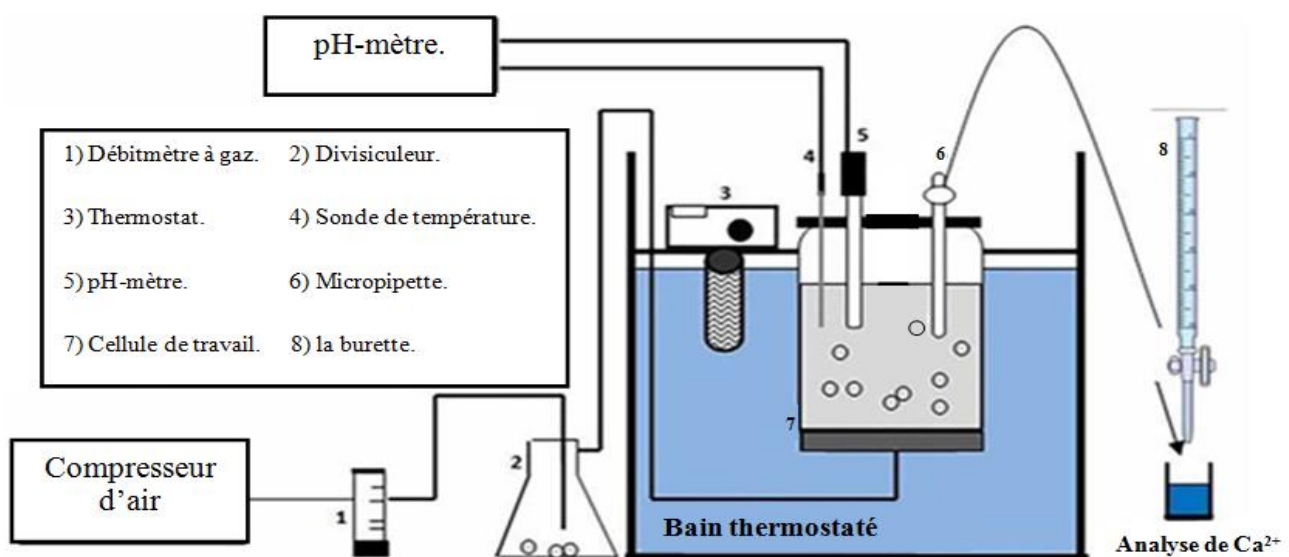


Figure B.1: Dispositif expérimental de la technique de dégazage contrôlé de CO₂ [72].



Figure B.2: Photo du dispositif expérimental de la technique de Dégazage contrôlé.

B.2.1. Cellule de travail:

Plusieurs études [10, 18] ont montré l'influence de la nature du matériau de la cellule (substrat) sur les phénomènes d'entartrage. Il devient alors intéressant de choisir la nature du matériau avec lequel on travail.

Dans notre étude une cellule en PVC (**figure B. 3**) de forme cylindrique d'hauteur de 210 mm, de diamètre 110 mm et d'une capacité d'un litre. La dispersion du gaz st assurée par le biais d'un diffuseur qui est un disque de diamètre 50 mm percée de trous tout au long d'un périmètre de diamètre 40 mm. Ce disque est placé dans le fond de la cellule. L'admission du gaz se fait par un orifice fileté sur le quel est vissé un raccord pour garantir une parfaite étanchéité.

La figure suivantes schématisé la cellule de travail avec agrandissement du diffuseur.

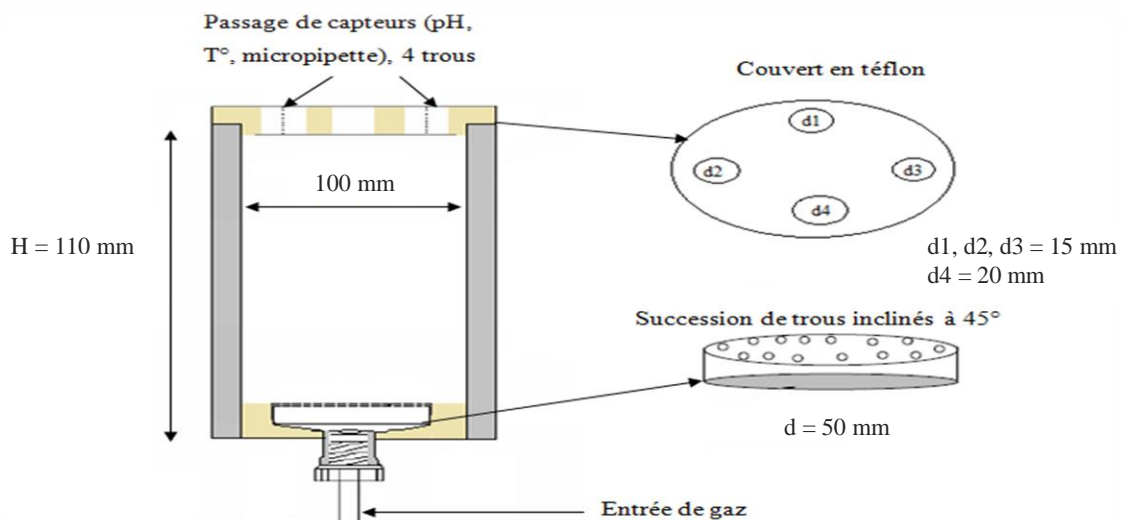


Figure B.3: Schéma représentatif de la cellule de travail.

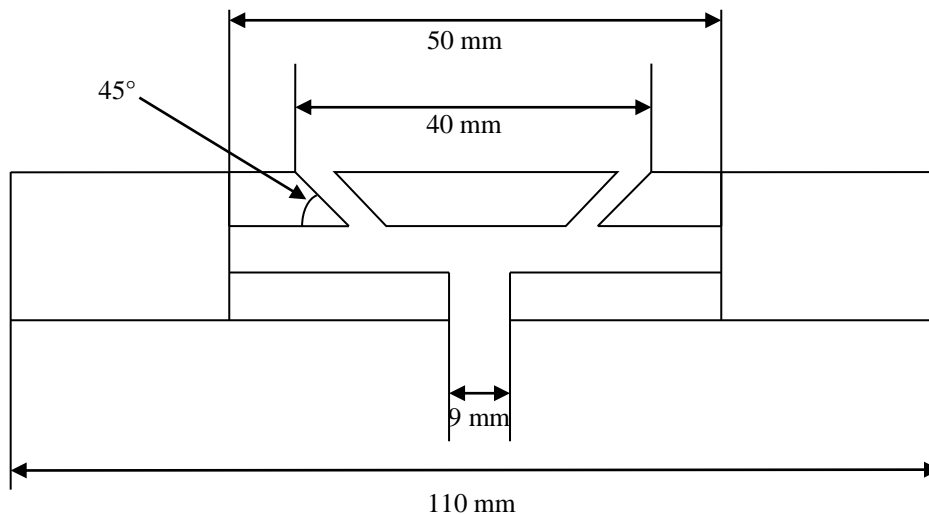


Figure B.4: Schéma du disque bas de la cellule de travail.



Figure B.5: Diffuseur de la cellule de travail.

B.2.2. Bain thermostaté :

Le bain thermostaté est un récipient de 40 litres de volume environ, muni d'un thermostat qui assure le chauffage et la stabilité thermique à l'intérieur de bain, ainsi que dans la cellule de travail pendant toute la durée de l'expérience. Dans le bain est plongé le tuyau d'alimentation d'air traversant la cellule pour le préchauffé avant son entrée à la cellule.

B.2.3. Thermostat :

C'est un appareil électrique qui assure le chauffage de l'eau dans le bain à une température désirée.

B.2.4. Compresseur d'air :

Le compresseur d'air (**figure B. 6**) est de marque Balma et de type HP 1,5. Il a une capacité de 24 litres et d'une puissance de 1.1KW ainsi qu'une pression de 12 bars. Il aspire l'air de l'extérieur et la comprime. Il est muni d'un déclencheur automatique qui permet de le remettre en marche quand il enregistre une diminution de la pression intérieure. Le compresseur doit être purgé après deux ou trois jours d'utilisation pour dégager l'eau qui s'accumule à l'intérieur qui est due à l'humidité de l'air extérieur aspiré.



Figure B.6: Compresseur d'air.

B.2.5. Débitmètre à gaz :

Le débitmètre utilisé est préalablement étalonné. Il a un débit maximum de 500 L.h⁻¹. Il est lié en amont au tuyau venant du compresseur et en aval au divisiculeur. Pour nos essais, le débit est maintenu constant à 480 L.h⁻¹.

B.2.6. Divisiculeur :

C'est un piège de gouttelettes d'eau. Il est constitué de deux sorties, l'une à la partie supérieure branchée au débitmètre et l'autre à la partie inférieure liée à l'office de la cellule.

B.2.7. pH-mètre avec sonde de température :

Un pH-mètre de marque HANNA et de type 211 muni d'une sonde de température. Les mesures sont effectuées avec une précision de ± 0.01 pour la mesure de pH et $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ pour la température. La valeur de la température est donnée automatiquement grâce à la compensation des mesures de pH par le monde de température H17669/2W.

B.2.8. Micropipette :

Afin de suivre la cinétique d'entartrage dans la cellule, des échantillons sont prélevés par une micropipette de marque Smart et d'une gamme de volume de 100-1000 μL .

B.3. Solutions et réactifs :

B.3.1. Solutions d'eau calcocarboniquement pure (CCP) :

Les solutions de CCP, de différentes duretés (30,40 et 50°f), sont obtenues en dissolvant du carbonate de calcium commercial dans l'eau distillée. Elles ne contiennent que les espèces Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HCO_3^- .

Le carbonate de calcium est peu soluble dans l'eau à température ambiante, la solution préparée est soumise à un barbotage (**figure B. 7**) continu en CO_2 sous faible agitation selon la réaction (**R.A.II.1**).

Ce dernier peut durer 6 à 10 h pour un volume de 3L de solution jusqu'à obtention

d'une solution très limpide son pH vaut environ 5,7.



Figure B.7: Dispositif expérimental de barbotage.

B.3.2. Solution d'EDTA à 0,01 M :

Cette solution est utilisée pour le titrage complexométrique fondée sur la formation des complexes entre les cations Ca^{2+} et l'anion éthylène diamine tétra acétique (EDTA), qu'on symbolise par Y^{4-} selon la réaction **(R.B.1)** suivante:



Pour préparer cette solution, il faut dissoudre 379 mg d'EDTA en poudre de masse molaire $M=372,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de pureté 80% dans l'eau distillée, dans une fiole de 1 litre.

B.3.3. Solution de noir d'ériochrome T (NET) dans l'éthanol absolu :

L'indicateur coloré pour le dosage est le noir d'ériochrome, préparé en dissolvant 1g de noir d'ériochrome (Net), dans 25ml d'eau distillée et de 75ml de triéthanolamine.

B.3.4. Solution tampon ammoniacal à pH=10 :

Cette solution sert à maintenir le pH au voisinage de 10 lors du tirage complexométrique.

B.3.5. Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,1M :

On prépare une solution en mélangeant 1L d'eau distillée et de 1,098 mL H_2SO_4 (de pureté 98%), dans une fiole de 1L. la solution est utilisée pour éliminer les dépôts de tartre formés sur les parois de la cellule, cette dernière est rincée après chaque usage avec l'acide sulfurique dilué à 0,02M.

B.4. Etude cinétique d'entartrage :

B.4.1. Condition opératoire :

Avant toute expérience il faut satisfaire les conditions initiales qui sont les suivantes:

- Température : 30, 40 et 50°C.
- Eau CCP:30, 40et 50°f.
- Durée de l'expérience: 120min.
- Nature du substrat: PVC.
- Volume de solution: 1L.

B.4.2. Principe de la Technique de dégazage contrôlé LCGE :

Le déroulement de l'expérience peut être représenté sur la (**figure B. 4**) dans le plan d'équilibre $\{PCO_2, TCa\}$. Sur le graphe, la concentration en calcium est exprimée en titre hydrométrique (degré français) et noté TCa. La courbe d'équilibre par rapport à la calcite partage le plan en deux zones:

- Domaines de sursaturation au-dessous;
- Domaine de sous-saturation au-dessus.

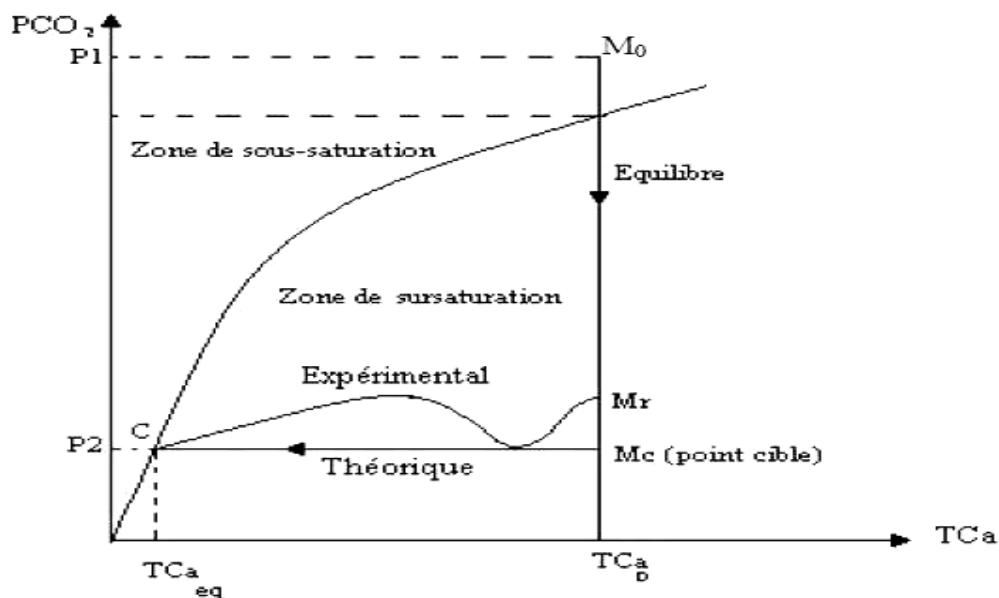


Figure B.8: Chemin du point figuratif de la solution au cours d'un essai [5].

Le point de départ M_0 (dans la zone de sous-saturation) correspond à une concentration initiale $[Ca]_0$ et à la pression partielle P_1 du gaz de bullage initial.

Le gaz (air) de pression $PCO_2 = P_2$ est choisi de telle façon qu'après dégazage le point

figuratif du système évolue très rapidement selon une verticale en direction du point cible noté Mc qui est situé dans la zone de sursaturation; expérimentalement, la précipitation commence au point noté Mr avant que la zone dégazage ne soit complète.

Après un temps de séjour au voisinage du point Mr égal au temps de germination, la vitesse de formation de CO₂, suite à la réaction de précipitation de carbonate de calcium, excède celle de dégazage ce qui explique l'augmentation de la P_{CO2} en solution sur la courbe expérimentale (**figure B.2**), puis diminue vers le point C qui correspond à la valeur de TCa d'équilibre.

B.4.3. Calcul du coefficient de sursaturation (Ω) [73]:

A fin de calculer le coefficient de sursaturation, nous avons fait appel à une application mise en place par Monsieur R.KETRANE. Cette application est une combinaison de modèles mathématiques basés sur des notions de chimie analytique et qui nécessite un certain nombre de paramètres d'entrés comme le montre l'organigramme (**figure B.9**) suivant:

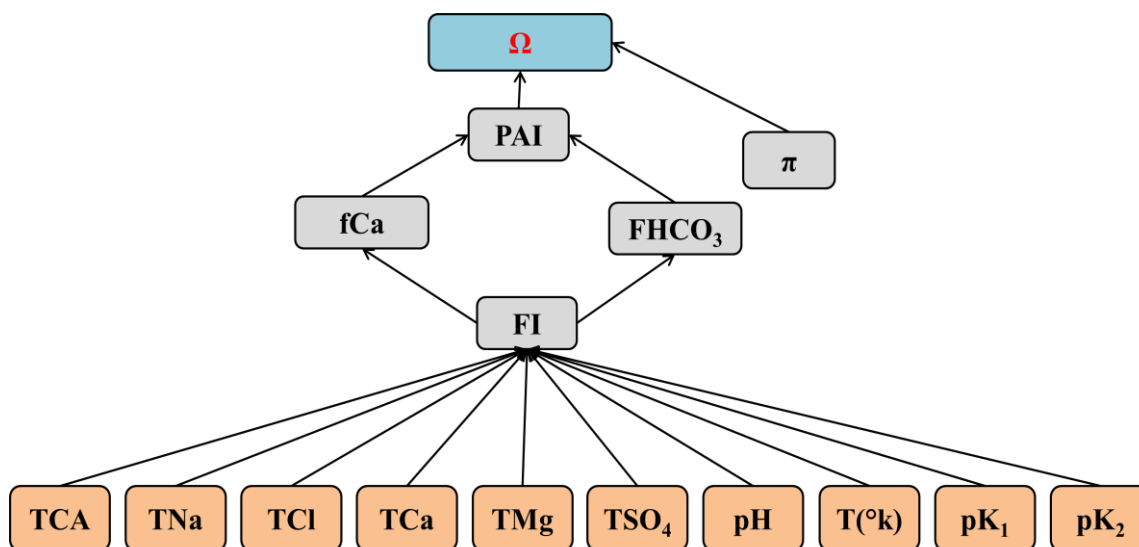


Figure B.9: Organigramme de l'application Excel

Les paramètres illustrés sur l'organigramme ci-dessous représentent:

- π : produit de solubilité de la calcite.
- pK1: logarithme de la 1^{ère} constante de dissociation de l'acide carbonique.
- pK2: logarithme de la 2^{ème} constante de dissociation de l'acide carbonique.
- TAC: titre alcalimétrique complet (°f) qui est égale, dans notre cas, au titre calcique car la solution est calcocarboniquement pure.

$$1 \text{ °f} \rightarrow 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ de CaCO}_3$$

- **TCa** : titre calcique de la solution (°F) :

$$1 \text{ } ^\circ f \rightarrow 4 \text{ mg. L}^{-1} \text{ de Ca}^{2+}$$

- **TMg** : Titre Magnésien de la solution :

$$1 \text{ } ^\circ f \rightarrow 2,4 \text{ mg. L}^{-1} \text{ de Mg}^{2+}$$

- **TCl** : Titre de Chlore de la solution.

$$1 \text{ } ^\circ f \rightarrow 7,1 \text{ mg. L}^{-1} \text{ de Cl}^{-}$$

➤ **Force ionique(FI)**: La force ionique notée (FI), est l'un des principaux facteur influençant l'activité des ions en solution aqueuse son expression est:

$$FI = 0,0001 \times (TAC + TNa + TCl + 2 * TCa + 2 * TMg + 2 * TSO_4)$$

- **Activité ionique calcique (fca)**

$$fca = 10^{-(1,2 \times 10^6 \times (80 \times T))^{-1,5}} \times \sqrt[4]{FI} / (1 + \sqrt{FI})$$

- **Activité ionique des hydrogénocarbonates (fHCO₃)** :

$$fHCO_3 = 10^{(-1,82 \times 10^6 \times (80 \times T)^{-1,5} \times \sqrt[4]{FI})} / (1 + \sqrt{FI}) + 0,3 \times FI$$

- **Produit d'Activité Ionique(PAI)**

$$PAI = 10^{-8} \times Tca \times TAC \times fCa^{2+} \times fHCO_3^- \times 10^{(pH - pK_2)}$$

Donc, il est nécessaire de finir le taux de sursaturation Ω tel que:

- $\Omega = 1$: l'eau est à l'équilibre calcocarbonique.
- $\Omega < 1$: l'eau est dite agressive, elle peut dissoudre le carbonate de calcium
- $\Omega > 1$: l'eau est sursaturée, elle peut précipite le tartre, Elle est dite calcifiante.

B.4.4. Déroulement d'un essai :

Après avoir mis en marche tous les appareils, la température de thermostat est réglée à la température désirée (30, 40 et 50°C) de l'eau CCP dans la cellule à $\pm 0,5$ °C.

Pour chasser les gouttelettes d'eau restantes lors de chaque essai dans le tuyau branché à la cellule, nous faisons passer de l'air à un grand débit en fonctionnant le compresseur, pendant un moment, et au même temps nous portons au réglage nécessaire de pression de 6 bars afin de pouvoir stabiliser le débit du gaz envoyé à la cellule à 8 L.min⁻¹.

Une fois toutes les gouttelettes d'eau sont chassées nous arrêtons le compresseur et nous plaçons la sonde de température et l'électrode de pH dans la cellule après avoir étalonné le pH-mètre avec les deux tampons : 4,01 et 7.

Dès que la solution calcocarbonique est prête, nous l'utilisons aussi fraîche que

possible, en prenant 1000 mL, nous la versons dans la cellule de travail de volume 1L. Quand la température de l'échantillon se stabilise à la température désirée, on fait le premier prélèvement nous fixons le débit du gaz à $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La solution est donc en barbotage, et au même temps en déclenchant le chronomètre.

Chaque minute, nous faisons à l'aide d'une micropipette des prélèvements pendant les 20 premières minutes, puis chaque 5 et 10 minutes selon la variation du pH. Chaque échantillon prélevé est dosé par titrage à l'EDTA afin de déterminer le titre calcique TCa de la solution. Pendant le titrage, le dosage et volumétrie par un réactif titrant complexant, l'EDTA (éthylène diamine tétra-acétique) à l'aide d'une burette de 25ml. Ce dernier a des propriétés de se complexer avec les ions calcium pour former des composés solubles.

A chaque solution prélevée nous ajoutons une goutte d'indicateur coloré le Net, et 2 gouttes de tampon à pH 10. La fin du dosage est décelée par le changement de couleur du violet en bleu de l'indicateur coloré.

Nous arrêtons le barbotage après deux heures. Nous déversons le contenu de la cellule.

Pour la protéger de phénomène d'entartrage, après chaque usage nous remplissons la cellule deux fois avec l'acide sulfurique à 0,02M pendant 20 minutes, puis lavée avec l'eau de robinet et rincée à l'eau distillée.

On verse le contenu de la cellule puis on passe à la filtration, on a opté pour la filtration sous vide de la solution étudiée à travers des microfiltres millipore $0,45 \mu\text{m}$. Le solide déposé sur le microfiltre est séché, après le séchage on a pesé la masse de tartre déposé au sein de la solution (homogène) et de déduire par la suite la masse déposée sur la paroi de la cellule (hétérogène).



Figure B.10 : Dosage de la solution CCP avec de l'EDTA.

B.5. Etude de l'inhibition d'entartrage :

L'inhibiteur d'entartrage (**figure B. 11**) utilisé lors de ce travail est un inhibiteur à base de phosphonates dilué dans l'eau.



Figure B. 11: L'inhibiteur chimique

B.5.1. Propriétés physiques et chimiques :

- Nom : TD-ASCAL.
- Etat physique : liquide.
- Couleur: jaune.
- Odeur : inodore.
- Poids spécifique : 1,17 kg/l à 20°C.
- pH (produit pur) : 2,4
- pH (Sol 5% en eau distillée) : 2,8 env.
- Solubilité en eau (% en poids) : complète
- Point d'inflammation : >100.

Partie C : Résultats et discussion

Partie C : Résultats et discussion

Le phénomène d'entartrage est très lent et prend du temps pour se manifester, ou ce temps dépend de plusieurs paramètres : la dureté, la température de la solution et la nature du substrat dont elle est.

Dans le présent travail seront présentés les principaux résultats expérimentaux obtenus par la méthode de dégazage contrôlé de CO₂ (LCGE) qui permet la précipitation rapide du carbonate de calcium, où par cette méthode nous allons suivre le pH de la solution jusqu'à sa chute qui indique le début de précipitation et la valeur du pH critique ainsi que le temps de germination correspondant.

La première partie, est consacrée à l'étude cinétique de précipitation du carbonate de calcium sur un substrat en polychlorure de vinyle (PVC) en mettant en évidence l'effet de la dureté et de la température de l'eau CCP.

La seconde partie est consacrée à l'inhibition du tartre par ajout d'inhibiteur chimique (TD-ASCAL) à base de phosphonate.

L'objectif de l'étude est de déterminer les volumes optimums d'inhibiteur à ajouter, en fonction de la dureté et de la température de l'eau CCP.

C.I. Etude de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium par la méthode de dégazage contrôlé de CO₂ (LCGE) :

La technique consiste à dégazer la solution CCP par injection d'un débit d'air de 4 L.min⁻¹ jusqu'à avoir une chute de pH qui indique début de précipitation de carbonate de calcium.

Nous avons suivi tout au long des expériences le pH de la solution, le titre calcique par dosage des échantillons de la solution CCP par l'EDTA pour trois duretés 30, 40 et 50°f et 3 températures, à savoir 30, 40 et 50°C, pour déterminer le temps de germination et le pHc de chaque solution.

C.I.1. Etude préliminaire :

C.I.1.1. Evolution du pH et de TCa en fonction du temps pour une eau CCP 30°f à 30°C :

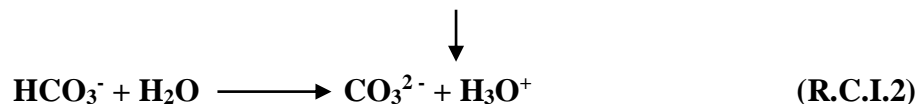
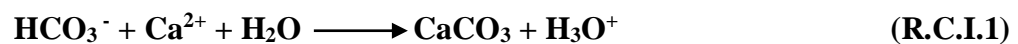
La (**figure C.I.1**) nous montre l'évolution du pH en fonction du temps. Le pH de la solution avant dégazage était de 5,92 mesuré au temps zéro ; Après 24 minutes de l'expérience, un pH= 8,69 a été noté, étant le point le plus élevé de l'expérience et qui est le

pHc. Le pH diminue ensuite jusqu'à 8,25 suivi d'une augmentation vers la fin de l'expérience jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur de 8,46.

La (**Figure C.1**) montre une ascension très rapide du pH aux premiers instants où le pH était acide et devient basique. Cette évolution est une réponse instantanée au transfert à l'interface gaz/liquide traduisant un dégazage progressif de l'eau CCP induit par le passage de l'air injecté. En parallèle à cette augmentation du pH aucune évolution du titre calcique (TCa) n'est perceptible avant le temps t_g défini comme le temps de germination. Cette période correspond au palier de germination (**Figure C.2**).

Cette ascension s'arrête soudainement au temps t_g et se manifeste tout d'abord sur le pH qui subit une chute brutale que l'on peut mettre en relation avec la libération de protons au moment où la précipitation débute [18]. Cette chute du pH est accompagnée d'une diminution du titre calcique (TCa).

Cette observation est un premier argument en faveur d'un mécanisme de formation de CaCO_3 à partir de HCO_3^- et de Ca^{2+} en solution selon [4, 7] :



Pendant la germination, l'ion HCO_3^- est très prédominant devant l'ion CO_3^- . On peut considérer que pratiquement l'ion compensateur de Ca^{2+} est presque exclusivement l'ion HCO_3^- . Il y a donc en solution deux ions de HCO_3^- pour un ion Ca^{2+} soit deux atomes de C pour un atome de Ca^{2+} . Quand la cristallisation se produit, le solide qui apparaît est le CaCO_3 dans lequel il n'y a plus qu'un atome de C par Ca, il est donc nécessaire que le système perde l'atome de C qui est en excès [36]. Ce qui se produit se produit suite à la réaction (**R.A.III.1**). La chute du pH se poursuit jusqu'à un moment au-delà duquel la vitesse de précipitation selon (**R.C.I.1**) et (**R.C.I.2**) est ralentie suffisamment pour que la vitesse de dégazage devienne supérieure à la vitesse de libération de CO_2 selon (**R.A.III.1**) Cela se manifeste directement sur l'évolution du pH qui se remet à monter lentement jusqu'à la fin de l'expérience. Parallèlement à l'évolution du pH durant la phase de croissance cristalline, le titre calcique de la solution diminue fortement au début de la précipitation. La vitesse de cette diminution ralentit en se rapprochant de l'équilibre pour représenter un palier à la fin de l'expérience indiquant la fin de précipitation.

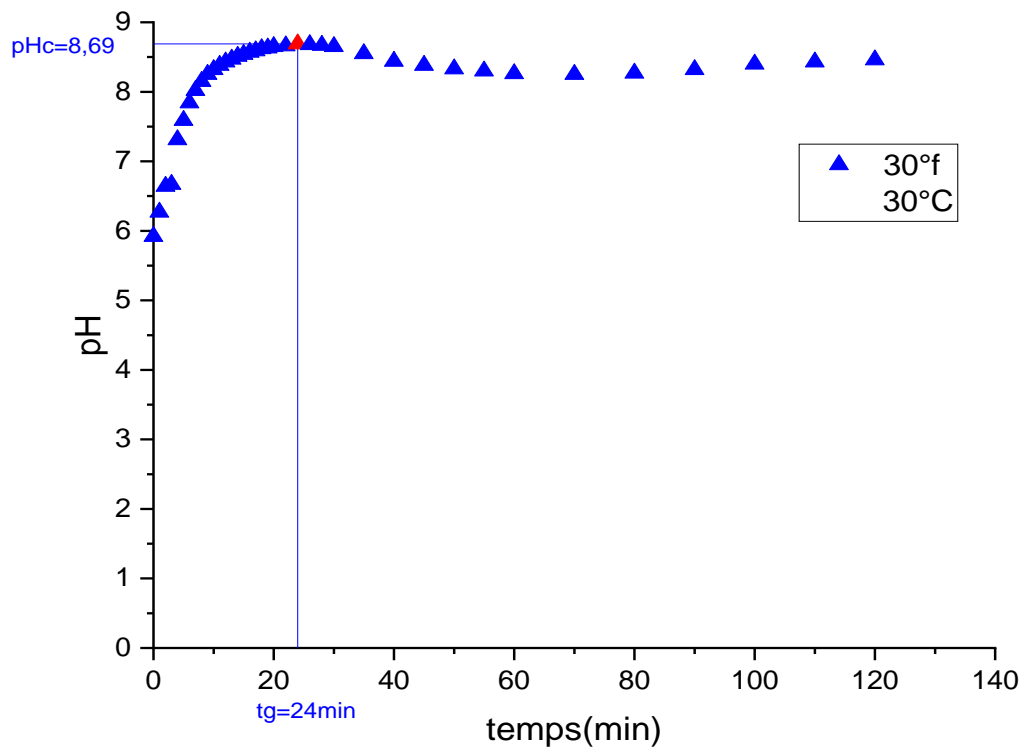


Figure C.1: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f et à 30°C.

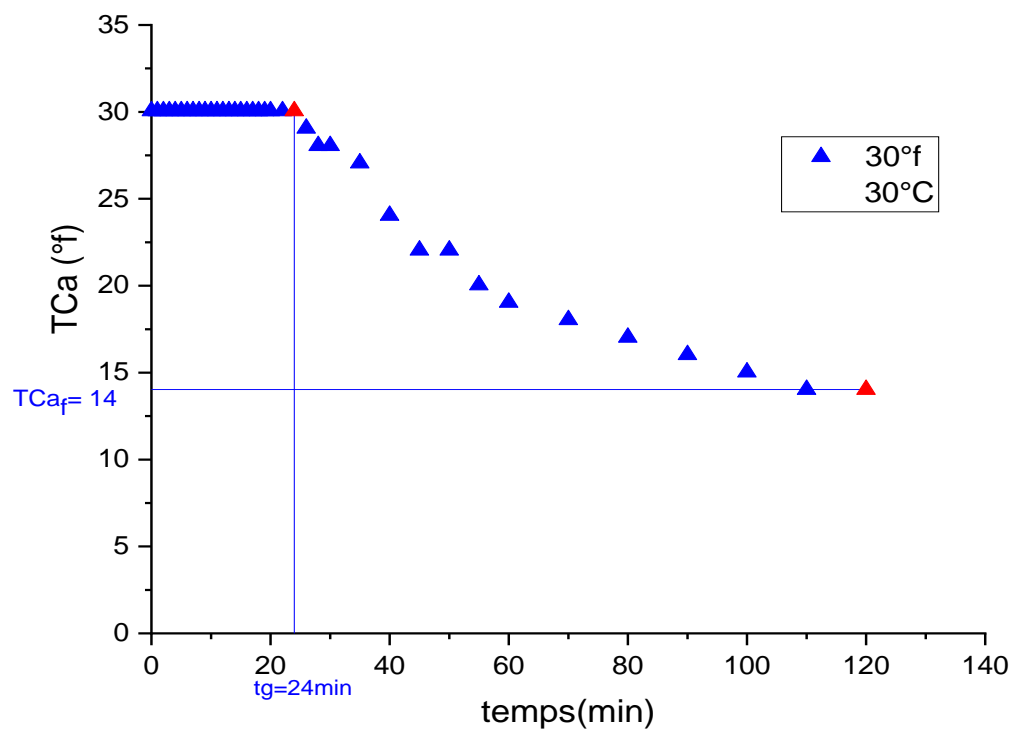


Figure C.2: Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP de 30°f de dureté à 30°C.

C.I.2. Effet de la dureté de l'eau sur la cinétique de précipitation de CaCO_3 à des températures constantes sur un substrat en PVC:

Les superpositions de l'évolution du pH et du titre calcique (TCa) pour des eaux CCP à différentes duretés (30, 40, 50°f) et à des températures constantes (30, 40, 50°C) sur un substrat en PVC sont représentées sur les (**figures de C.3 à C.8**).

C.I.2.1. Effet de la dureté à 30°C :

- **Evolution temporelle du pH :**

La (**figure C.3**) illustre la variation du pH en fonction du temps pour de différentes duretés.

Les valeurs maximales du pH critique sont inversement proportionnelles à la dureté, où se sont atteintes rapidement pour des duretés élevées mais plus la dureté est élevée moins le pHc est petit avec des petits écarts entre les différentes duretés. À 30°C, les valeurs critiques du pH sont respectivement de 8,69 ; 8,63 et 8,52 pour 30, 40 et 50 degrés °f.

Cela signifie que pour les eaux ayant une dureté plus élevée, la sursaturation se produit plus rapidement (24 minutes pour 30°f, 15 minutes pour 40°f, et 11 minutes pour 50°f).

- **Evolution temporelle du TCa :**

L'évolution temporelle du titre calcique pour des eaux CCP à différentes duretés et à 30°C sur PVC est représentée sur la (**figure C.4**)

La superposition des trois courbes montre que l'évolution du titre calcique suit la même allure pour les trois cas avec des temps de germination inversement proportionnel à la dureté qui passe de 11 à 15 puis à 24 min pour des duretés de 50, 40 et 30°f respectivement.

Les paliers apparus au début de l'expérience représente la phase de germination qui est suivit d'une croissance cristalline représenté par une diminution rapide du titre calcique au début de la précipitation du CaCO_3 , l'évolution titre ralentie et commence à se stabiliser en se rapprochant des conditions d'équilibres.

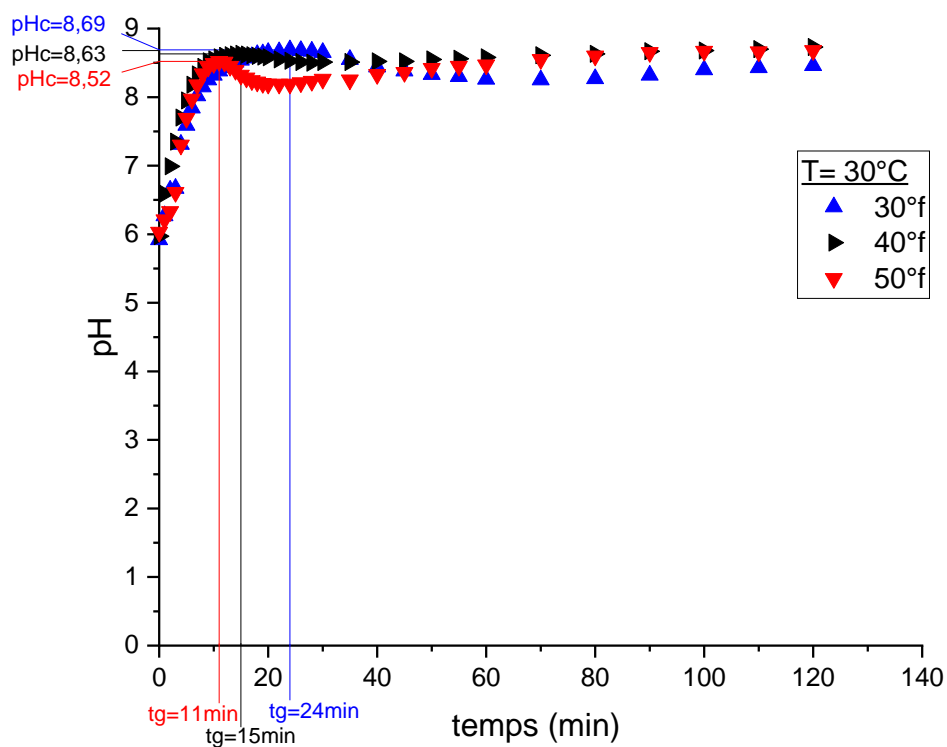


Figure C.3: Evolution temporelle du pH des eaux CCP de différentes duretés à 30°C.

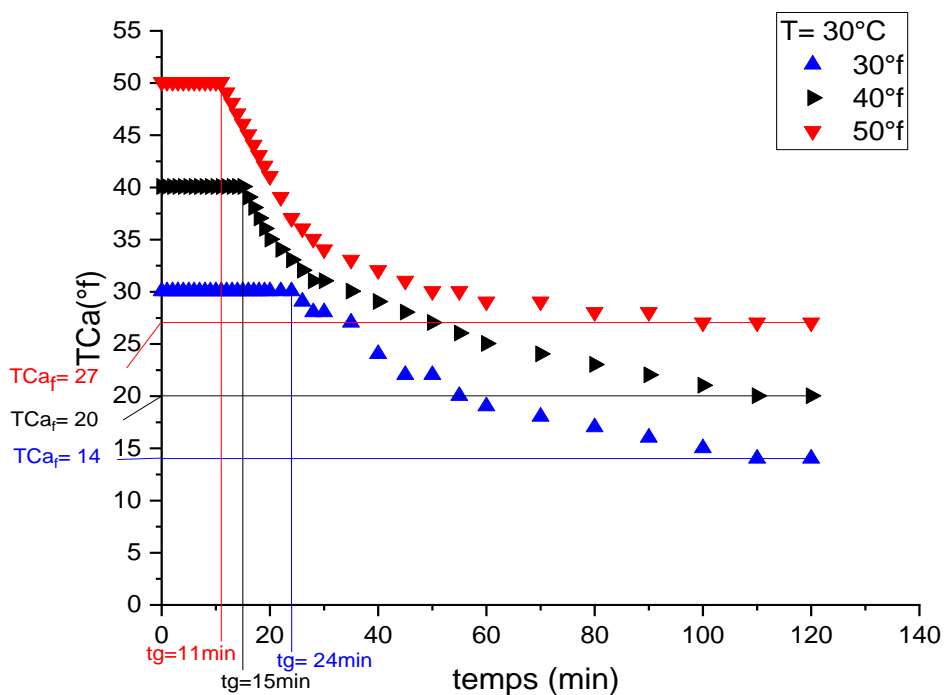


Figure C.4: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP de différentes duretés à 30°C.

C.I.2.2. Effet de la dureté à 40°C :

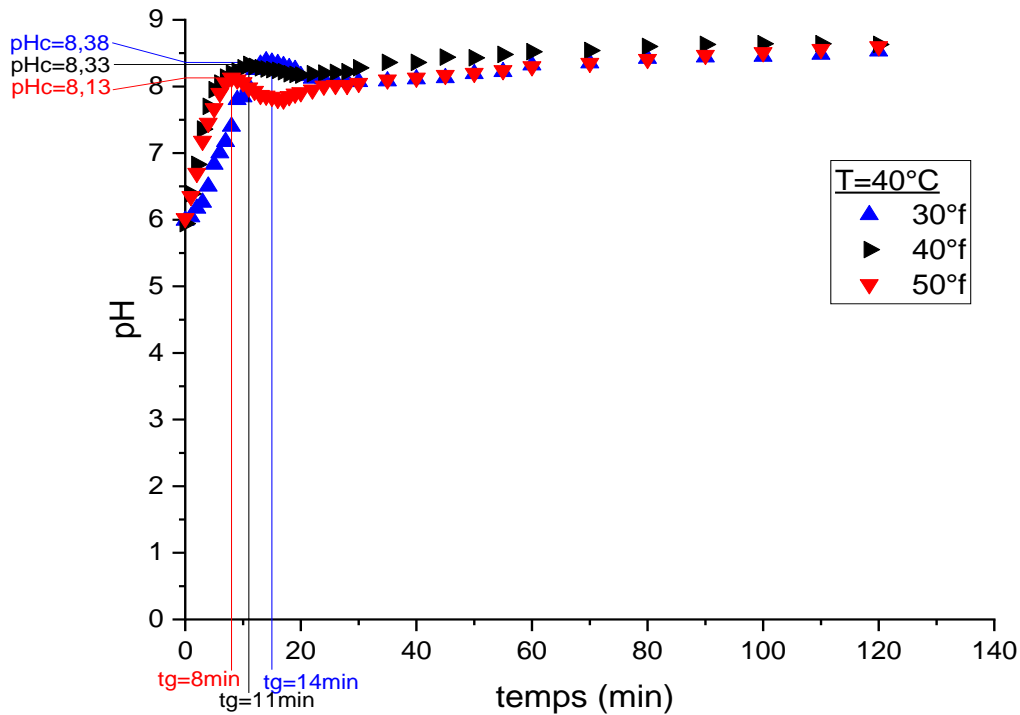


Figure C.5: Evolution temporelle du pH des eaux CCP de différentes duretés à 40°C.

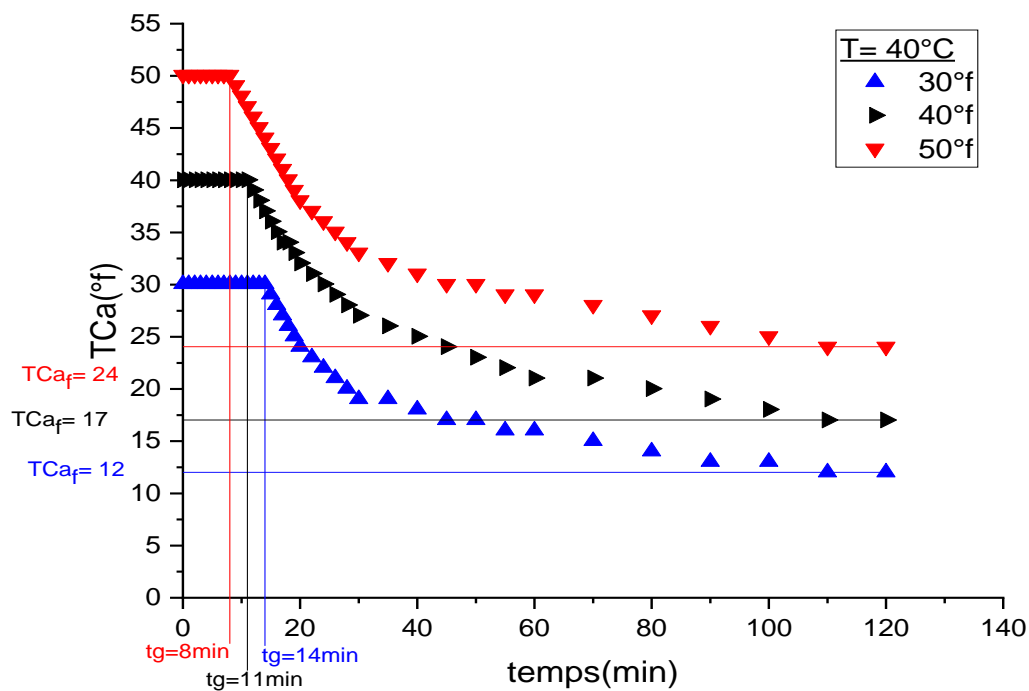


Figure C.6: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP de différentes duretés à 40°C.

C.I.2.3. Effet de la dureté à 50°C :

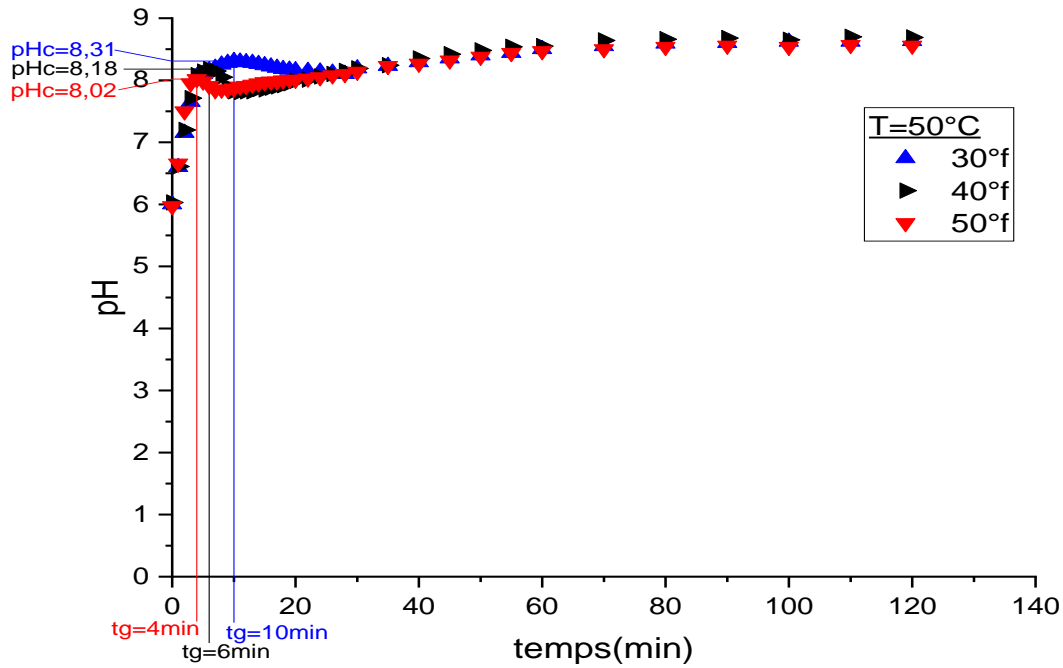


Figure C.7: Evolution du pH des eaux CCP de différentes duretés à 50°C.

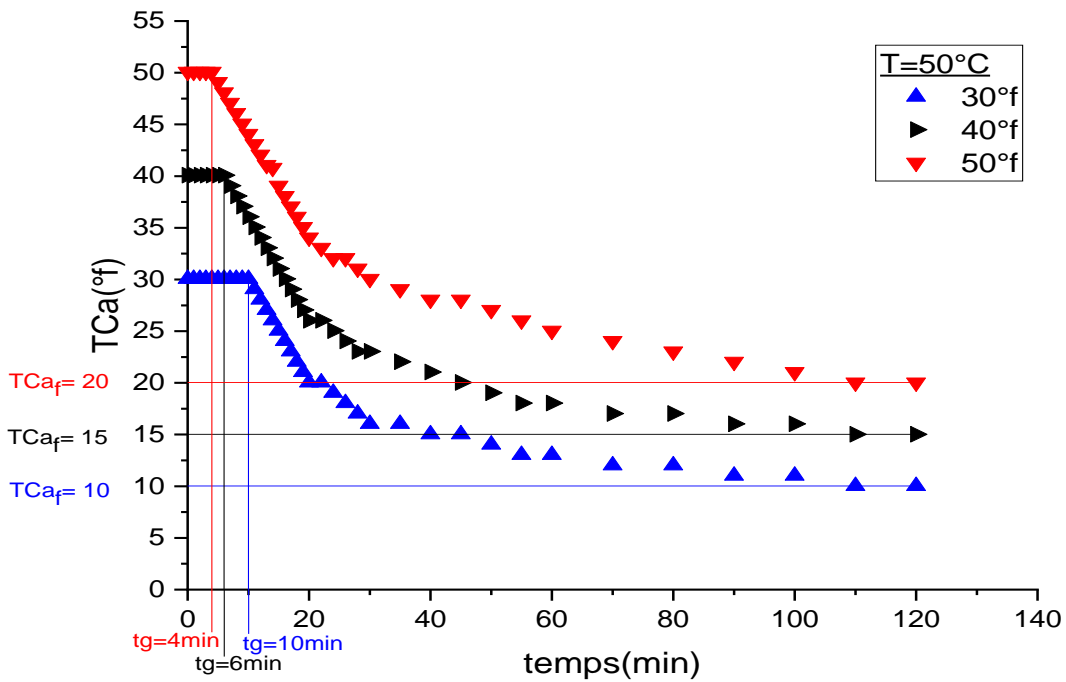


Figure C.8: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP de différentes duretés à 50°C.

C.I.3. Etude de l'effet de la température de l'eau CCP sur la cinétique de précipitation de CaCO₃ à dureté constante :

Dans le but de déterminer l'impact de la température sur le phénomène d'entartrage, nous avons procédé au suivi de l'évolution du pH et du titre calcique en variant trois températures différentes 30, 40 et 50°C pour chaque de dureté dites 30, 40 et 50°f.

Les superpositions des courbes de l'évolution du pH, du titre calcique (TCa) pour des eaux à différentes températures suivant des duretés constantes sur un substrat en PVC sont représentées sur les (figures de C.9 à C.14).

C.I.3.1. Effet de la température à 30°f :

- **Evolution temporelle du pH :**

La (figure C.9) représente l'évolution temporelle du pH à 30°f et à différentes températures.

De ce que nous montre la (figure C.9), on observe que la température favorise la cinétique d'entartrage car les temps de formation du dépôt sont inversement proportionnels à la température de la solution CCP.

Pour une eau CCP à 30°f et à des températures de 30, 40 et 50°C, le temps de germination passe respectivement de 24 à 14 puis à 10 min. Comme il a été montré auparavant, l'augmentation de température conduit à une élévation du pH qui est le principal moteur d'entartrage. Une augmentation de température accélère aussi le transport de toutes les espèces chimiques impliquées dans la formation du carbonate de calcium et augmente par ailleurs la vitesse de la réaction de précipitation.

- **Evolution temporelle du TCa :**

La (figure C.10) représente l'évolution temporelle du titre calcique pour une eau CCP à 30°f et à différentes températures.

Les trois courbes obtenues montrent que l'augmentation de la température favorise la chute du titre calcique ce qui dit aussi le début de formation du tartre, et conduit à des temps de germination plus court, qui sont respectivement 10, 14 et 24 min pour 50, 40 et 30°C.

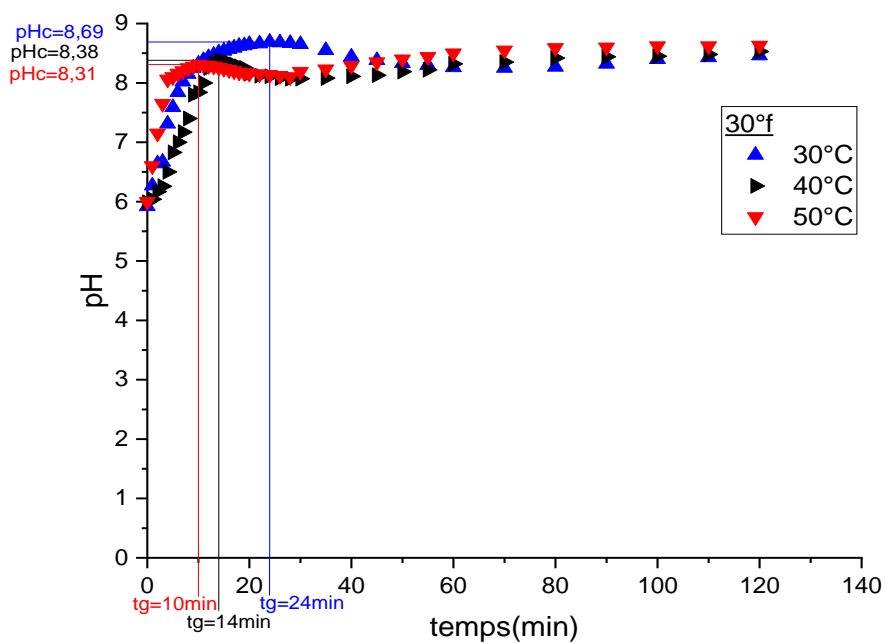


Figure C.9: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.

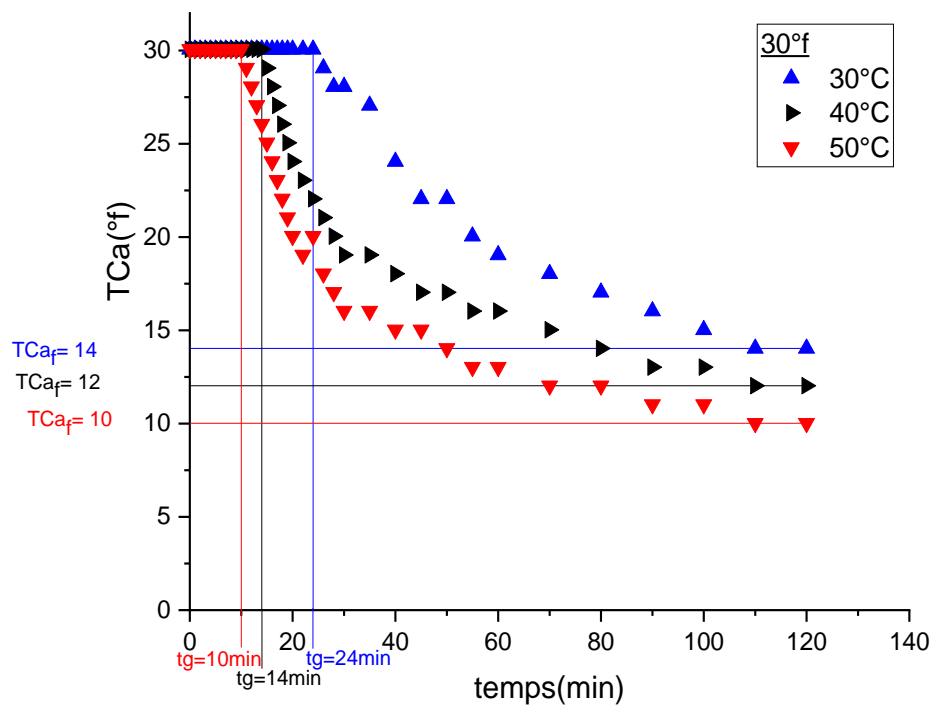


Figure C.10: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f à différentes températures.

C.I.3.2. Effet de la température à 40°f :

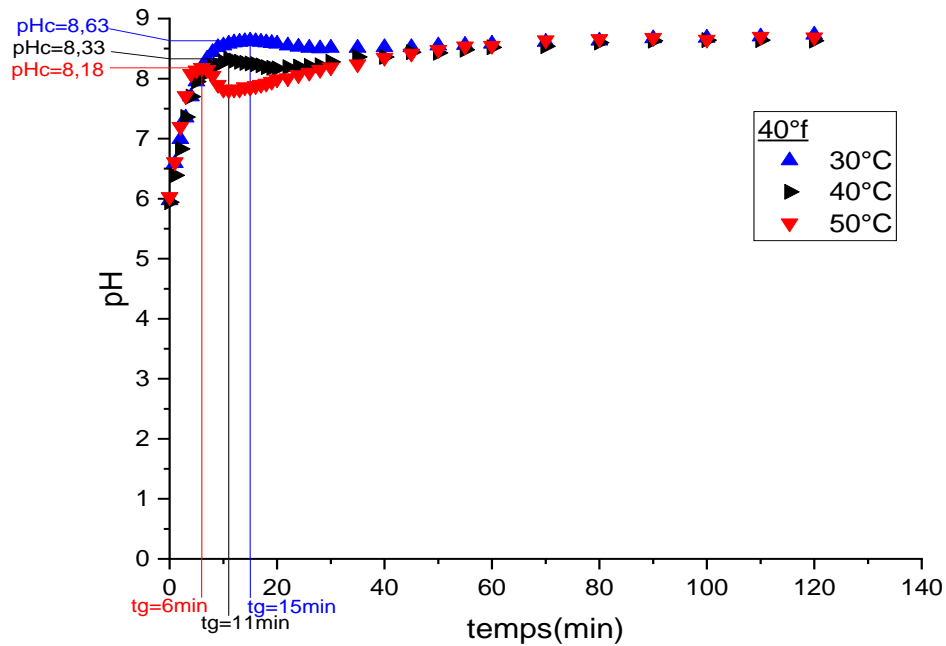


Figure C.11: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 30°f et à différentes températures.

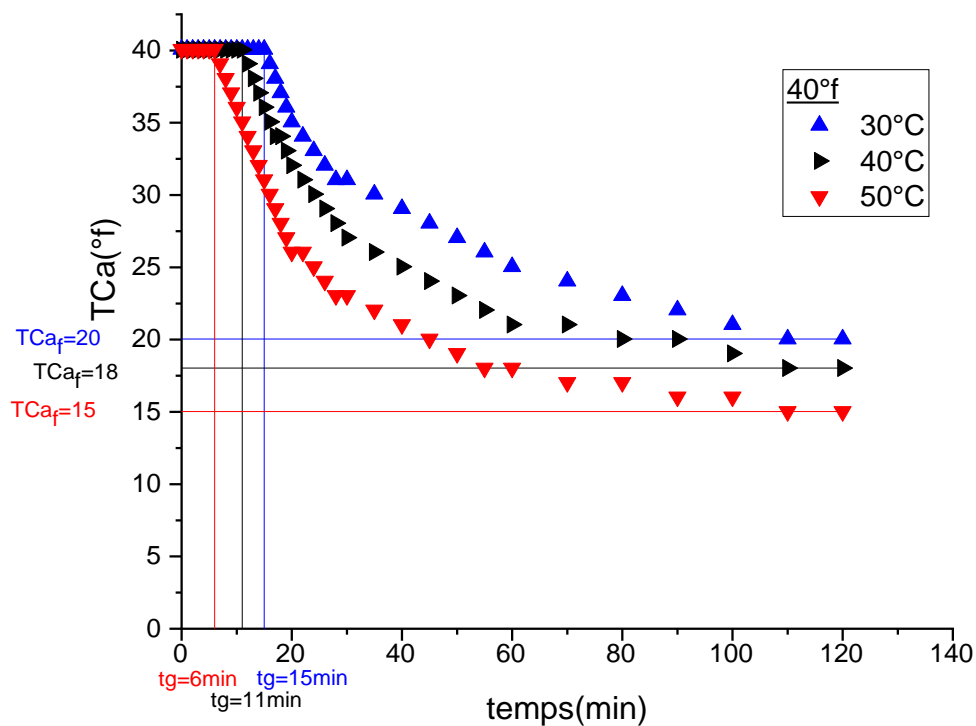


Figure C.12: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f et à différentes températures.

C.I.3.3. Effet de la température à 50°f :

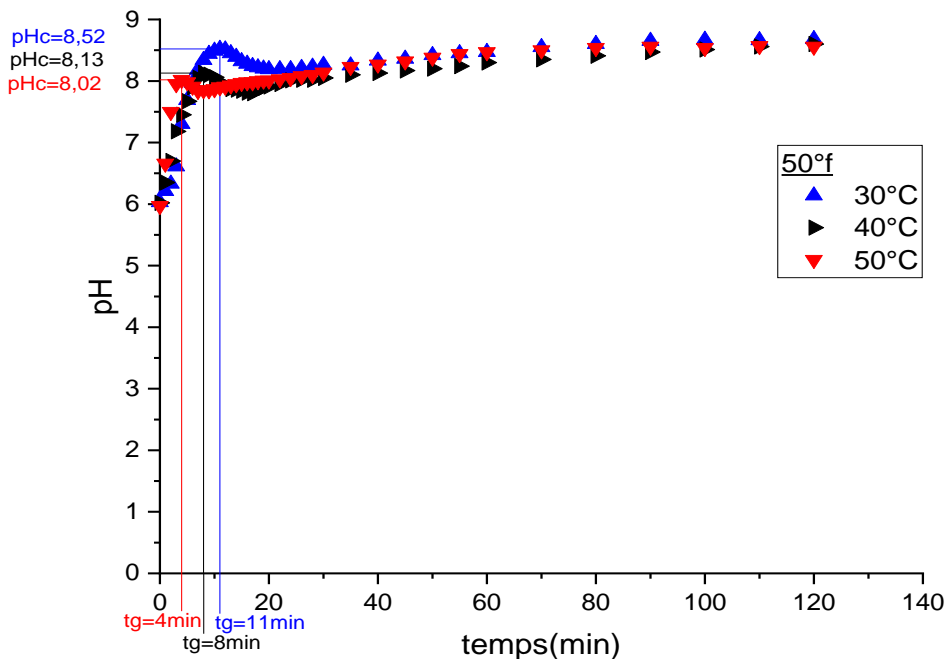


Figure C.13: Evolution temporelle du pH des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.

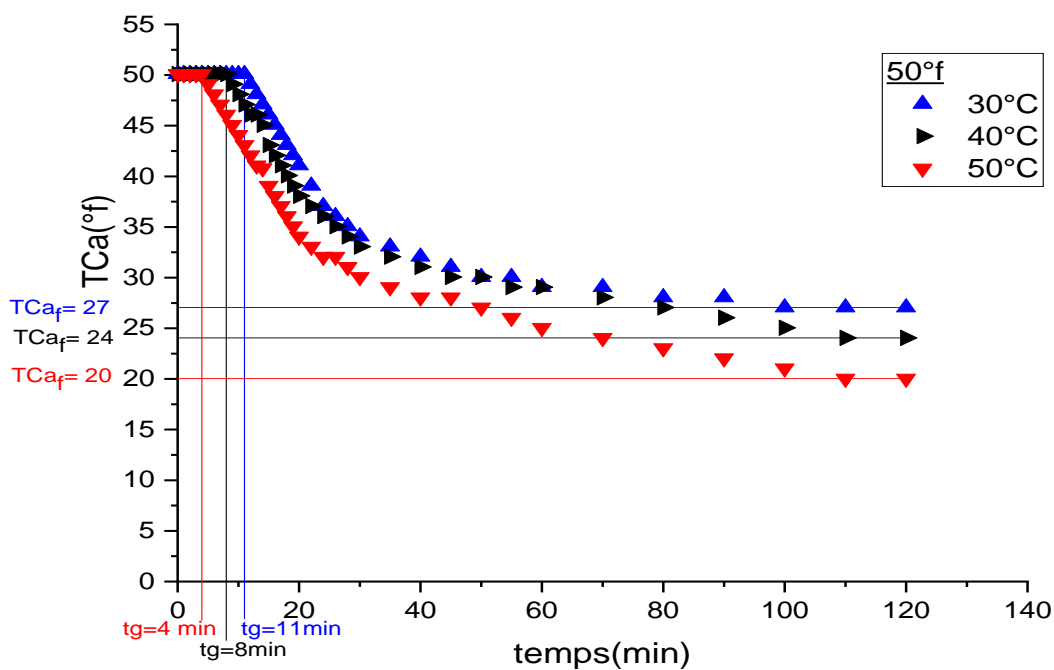


Figure C.14: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 50°f et à différentes températures.

Le tableau suivant représente les différents paramètres tirés de ces courbes présenté ci-dessus.

Tableau C.1: Les différents paramètres tirés de l'étude de l'effet de la température sur la cinétique de l'entartrage des eaux CCP à différentes duretés sur PVC, avec la méthode LCGE.

Dureté (°f)	Paramètres	Températures (°C)		
		30	40	50
30	t_g (min)	24	14	10
	pH _c	8,69	8,38	8,31
	TCa _f (°f)	14,028	12,024	10,02
	Ω_{cr}	200	96	82
40	t_g (min)	15	11	6
	pH _c	8,63	8,33	8,18
	TCa _f (°f)	20,04	18,036	15,03
	Ω_{cr}	302	152	107
50	t_g (min)	11	8	4
	pH _c	8,52	8,13	8,02
	TCa _f (°f)	27,054	24,048	20,04
	Ω_{cr}	358	144	114

- **Evolution temporelle du pH :**

L'évolution du pH en fonction du temps pour tous les cas étudiés en dessus quelques soient la dureté et la température de l'eau, aux premiers instants, le pH augmente jusqu'à arriver à des valeurs critiques qui sont inversement proportionnelles à la température et la dureté comme le montre le tableau ci-dessus, puis il accuse une chute indiquant le début de précipitation du carbonate de calcium, cette chute est suivie d'une lente remontée jusqu'à la fin de l'expérience.

- **Evolution temporelle du TCa :**

Les courbes obtenues des essais précédents montrent que dans un premier temps, le titre calcique reste constant et tient sa valeur initiale, cela représente la phase de germination. Et l'état de stabilité cesse au temps t_g au-delà duquel le titre calcique diminue. Etant rapide au début de la précipitation, la vitesse de diminution du titre calcique ralentit en se rapprochant des conditions d'équilibre.

- **Evolution du coefficient de sursaturation :**

D'après le tableau, on voit que les valeurs du coefficient de sursaturation ont tendance à augmenter avec la dureté et diminuer avec l'augmentation de la température opératoire.

C.I.4. Evaluation des masses déposées :

Afin d'estimer les pourcentages de dépôt en homogène (précipitation dans la solution) et en hétérogène (précipitation sur les parois) la masse totale déposée a été déterminée par filtration qui a permis de peser la masse de tartre déposé au sein de la solution (homogène) et de déduire par la suite la masse déposée sur la paroi de la cellule (hétérogène).

Les tableaux ci-dessous représentent les masses du tartre formé pour des eaux CCP de duretés 30,40 et 50°f et à des températures 30,40 et 50°C, ainsi que les pourcentages massiques en phases homogène et hétérogène sur le substrat en PVC.

Tableau C.2: Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 30°C.

TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	160	15,5	9,6875	144,5	90,3125
40	200	54,2	27,1	145,8	72,9
50	230	114,4	49,739	115	50,261

Tableau C.3: Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) Pour les différentes duretés et à 40°C.

TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	180	22	12,22	158	87,78
40	220	143,5	65,23	76,5	34,78
50	260	230,9	88,81	29,1	11,19

Tableau C.4: Comparaison entre les masses de dépôts (totale, homogène et hétérogène) pour les différentes duretés et à 50°C.

TCa (°f)	Masse totale déposée (mg)	Homogène		Hétérogène	
		Masse déposée (mg)	%	Masse déposée (mg)	%
30	200	85,6	42,8	114,4	57,2
40	250	211	84,4	40	15,6
50	300	258,9	86,3	41,1	13,7

Les résultats montrent que l'eau précipite beaucoup plus en homogène qu'en hétérogène, ce qui implique que le CaCO_3 est généré mais au sein de la solution. Nous constatons également que lorsque la température et la dureté de la solution CCP augmentent, la quantité de masse déposée homogène et hétérogène augmente.

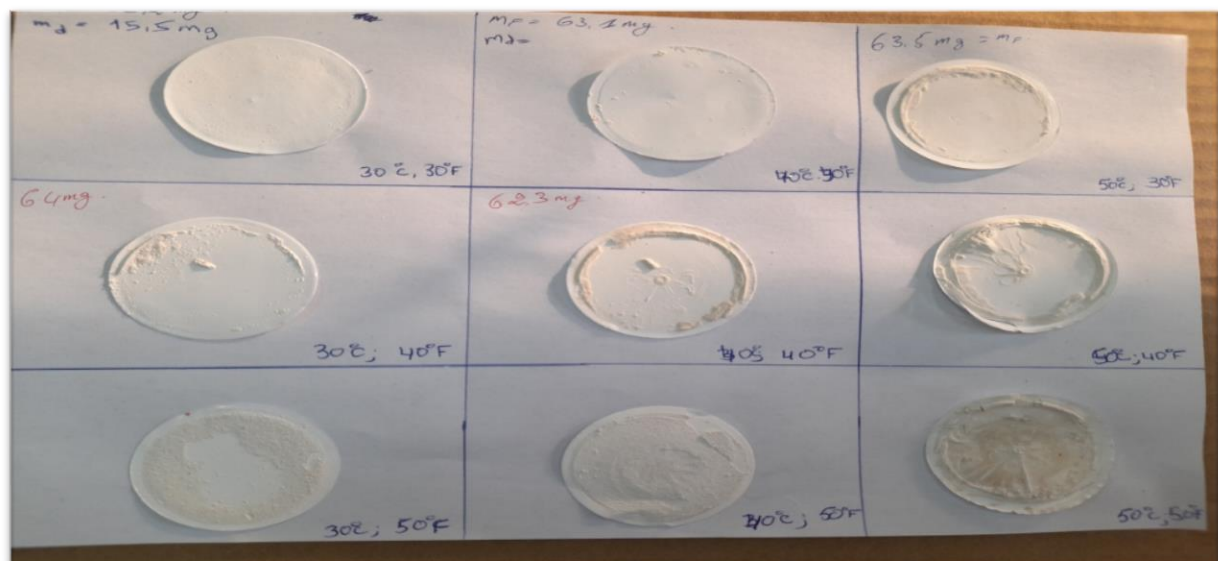


Figure C.15: Photo réel des dépôts récupérés pour chaque essai.

C.II. Inhibition du phénomène d'entartrage et l'optimisation de volume en Inhibiteurs :

C.II.1. Etude préliminaire :

Dans le but d'inhiber la précipitation de carbonate de calcium, nous avons utilisé un traitement préventif, qui consiste à injecter des volumes différents quantités d'inhibiteurs chimique dans les solutions CCP à traiter.

Alors on s'est intéressé à l'effet d'inhibiteur chimique TD-ASCAL sur le dépôt du carbonate de calcium où nous avons pu examiner l'effet de cet inhibiteur sur la précipitation du tartre en utilisant une procédure de dégazage contrôlée LCGE.

Le but de notre étude est de déterminer la concentration optimale (efficaces) dans les conditions de travail citées précédemment, eau CCP à (30, 40 et 50°f) et à différentes températures (30,40 et 50°C), tout en tenant compte de la nature du substrat en PVC.

Pour une solution CCP on a essayé différents volumes d'inhibiteur. On a opté pour ces volumes en prenant comme références les résultats obtenus par la méthode du pH critique [74].

Les volumes à utiliser ont été ajoutés avant de commencer la manipulation pour chaque test jusqu'à obtenir la concentration optimale nécessaire pour inhiber complètement la précipitation du tartre.

C.II.2. Evolution temporelle du pH et du TCa d'une eau CCP à 30°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur :

- **Evolution temporelle du pH :**

Les figures ci-dessous (C.16 et C.18) montrent la variation du pH en fonction du temps ($\text{pH}=f(t)$) pour une eau CCP à 30°f à 30 et 50°C et à différentes concentrations de TD-ASCAL ainsi que celle sans inhibiteur pour la considérer comme référence. En présence d'inhibiteur à concentration 4 $\mu\text{L/L}$ et 5 $\mu\text{L/L}$ pour $T=30^\circ\text{C}$ et 10 $\mu\text{L/L}$ pour $T=50^\circ\text{C}$, nous observons une montée régulière du pH jusqu'au moment où ils atteignent les sommets, qui sont égaux à 9,20 ; 9,33 à des temps de 45 et 90 min et respectivement pour 30°C et 9.28 à 35 min à 50°C, nous enregistrons ensuite une légère diminution pour les deux, pour avoir vers la fin un palier pour ces trois courbes et par comparaison avec celle de référence (0,00 $\mu\text{L/L}$), on remarque une montée suivie d'une chute puis d'une légère remontée pour enfin enregistrer un palier, sa valeur maximale du pH égale à 8,69 et elle est atteinte à un temps assez court par rapport aux autres (24 minutes).

En augmentant la concentration de l'inhibiteur à 6 $\mu\text{L/L}$, nous observons une montée du pH qui persiste jusqu'à formation d'un palier qui atteint une valeur maximale égal à 9,33 à

T=30°C, et en l'augmentant à 14 µL/L et 18 µL/L à 50°C il atteint une valeur de 9,43 et 9.44 respectivement.

Cela peut s'interpréter par le fait que la solution reste en équilibre avec le gaz carbonique et la concentration limite a empêché la précipitation du carbonate de calcium.

On fait la comparaison de ces courbes avec celle d'une eau CCP à 30°f à 0,00 µL/L d'inhibiteur, nous constatons que la présence de l'inhibiteur TD-ASCAL en solution à 6 µL/L pour 30°C et 14 µL/L pour 50°C empêche la chute du pH.

Comme on observe qu'en ajoutant un volume de 18 µL/L donne la même allure et le même résultat qu'en ajoutant 14 µL/L ce qui prouve que l'inhibiteur TD-ASCAL réagit par effet de seuil.

- **Evolution temporelle du TCa :**

Les (**figures C.17 et C.19**) représentent la superposition des courbes du titre calcique en fonction du temps avec différents concentration de TD-ASCAL et celle de référence à 30°C et 50°C, nous observons une stabilité du titre calcique pour les solutions dont la concentration d'inhibiteur est 4 µL/L, 5 µL/L, jusqu'à 45 et 90 minutes respectivement à 30°C ; et pour une concentration de 10 µL/L jusqu'à 35 min à T=50°C, ces temps correspondent au temps de germination (t_g) pour chaque des solutions qui sont supérieure au t_g de celle de référence (24 min) à 30°C et (10 min) à 50°C avec la remarque que t_g des trois courbes augmente avec la concentration de l'inhibiteur car cette dernière a permis de retarder la précipitation des carbonates de calcium au delà de 90 min. Ces trois courbes sont suivies ensuite d'une chute du titre calcique avec diminution de la vitesse de précipitation du carbonate de calcium jusqu'à formation d'un palier à TCa final égale à 24,048 et 29,058°f pour la solution à 30°C respectivement et 25,05°f pour la solution à 50°C.

Pour la solution à concentration de TD-ASCAL de 6µL/L à 30°C et 14 µL/L à 50°C, les courbes montrent une stabilité totale du titre calcique, cela nous laisse dire que la présence cet inhibiteur empêche la précipitation du carbonate de calcium. L'ajout de cet inhibiteur au-delà de la concentration limite n'engendre aucun effet secondaire à celui du volume optimal. Ce phénomène sera appelé : efficacité limite ou effet de seuil.

- Effet de la concentration d'inhibiteur à 30°C :

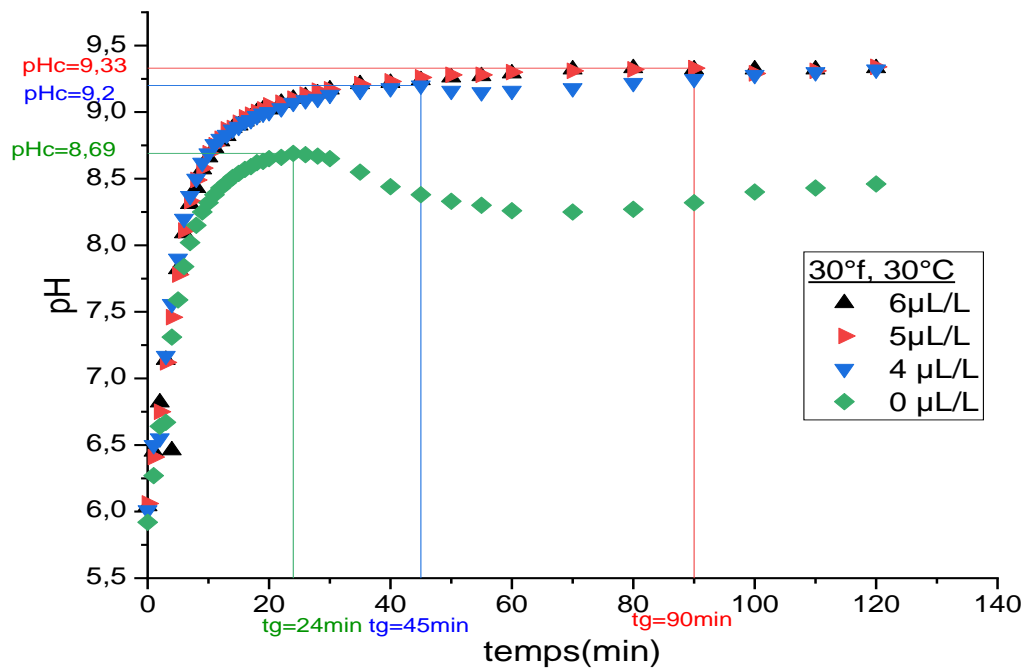


Figure C.16: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

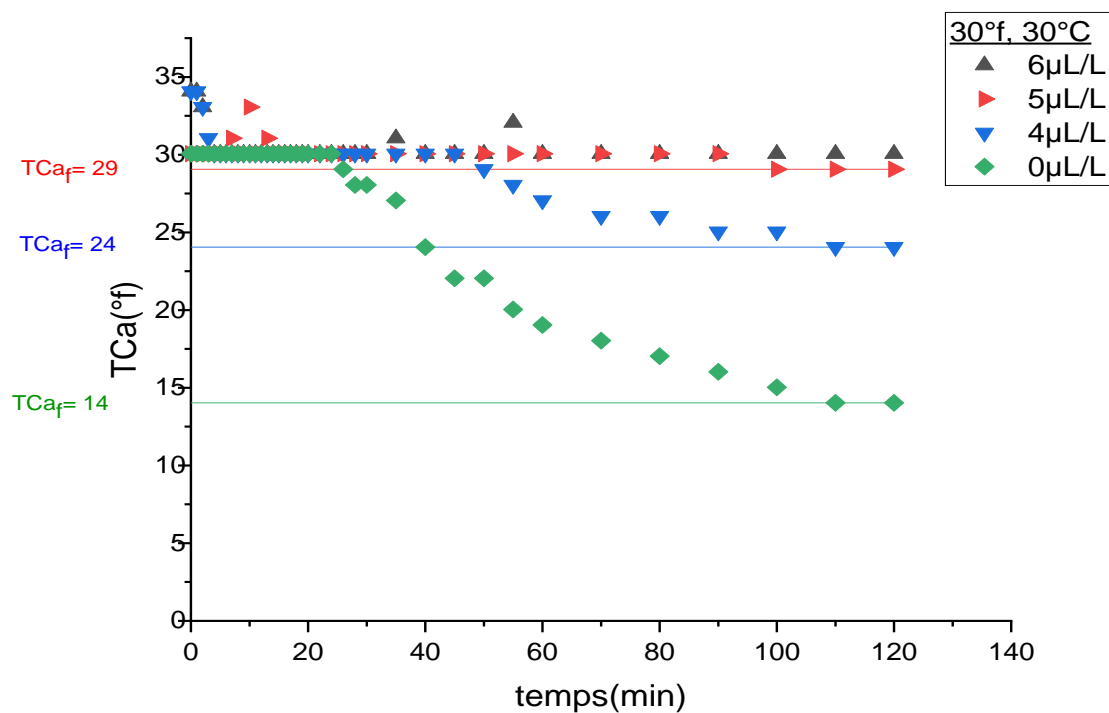


Figure C.17: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 30°f, 30°C et à différentes concentration d'inhibiteur.

- Effet de la concentration d'inhibiteur sur une eau CCP à 30°f et 50°C :

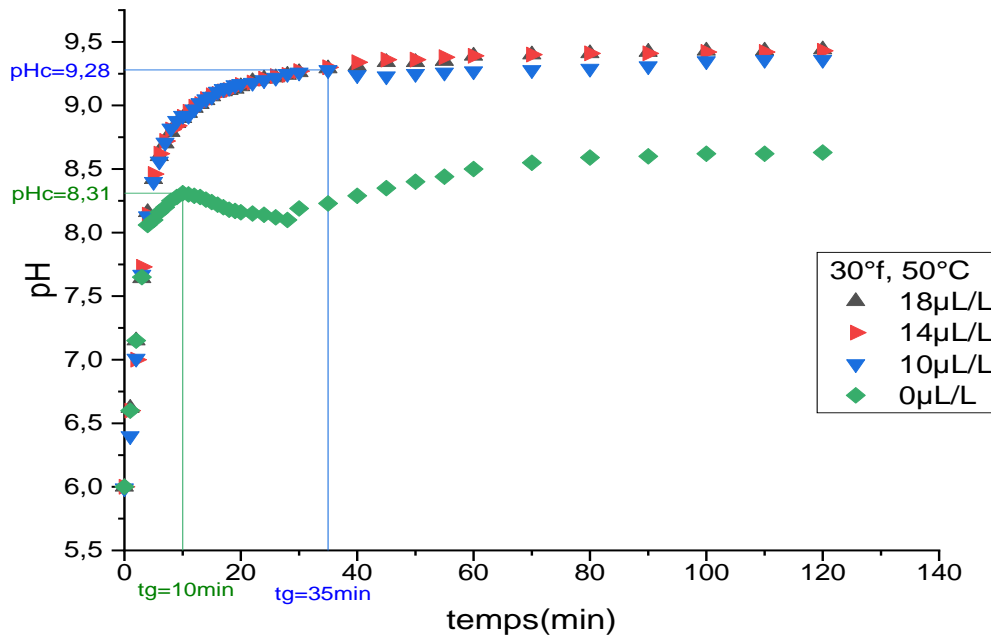


Figure C.18: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

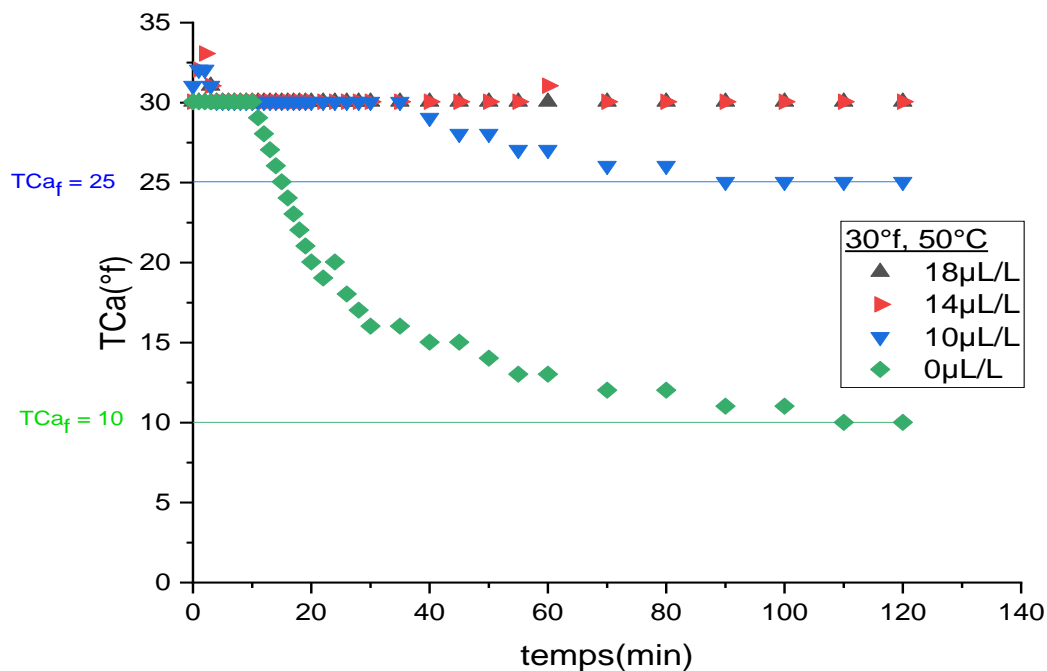


Figure C.19: Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 30°f, 50°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

C.II.3. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f et à 40°C en présence d'inhibiteur :

- **Evolution temporelle du pH :**

La figure ci-dessous (C.20) montre la variation du pH en fonction du temps ($\text{pH} = f(t)$) pour une eau CCP à 40°f à 40 °C et à différentes concentrations de TD-ASCAL ainsi que celle sans inhibiteur pour la considérer comme référence. En présence d'inhibiteur à concentration 20 $\mu\text{L/L}$, nous observons une montée régulière du pH jusqu'au moment où ils atteignent le sommet, qui est égale à 9,21 pour des temps de 35 minutes, nous enregistrons ensuite une légère diminution, pour avoir vers la fin un palier et par comparaison avec celle de référence (0,00 $\mu\text{L/L}$), on remarque une montée suivie d'une chute puis d'une légère remontée pour enfin enregistrer un palier, sa valeur maximale du pH égale à 8,33 et elle est atteinte à un temps assez court par rapport aux autres (11 minutes).

En augmentant la concentration de l'inhibiteur à 25 et 30 $\mu\text{L/L}$, nous observons une montée du pH qui persiste jusqu'à formation d'un palier qui atteint une valeur maximale égal à 9,38 et 9.4 respectivement.

En faisant la comparaison de ces courbes avec celle d'une eau CCP à 30°f à 0,00 $\mu\text{L/L}$ d'inhibiteur, nous constatons que la présence de l'inhibiteur TD-ASCAL en solution à 25 $\mu\text{L/L}$ empêche la chute du pH.

- **Evolution temporelle du TCa :**

La (figure C.21) représente la superposition des courbes du titre calcique en fonction du temps avec différents concentration de TD-ASCAL et celle de référence à 40°C, nous observons une stabilité du titre calcique pour les solutions dont la concentration d'inhibiteur est 20 $\mu\text{L/L}$, 25 $\mu\text{L/L}$, jusqu'à 35 et 50 min, ces temps correspondent au temps de germination (t_g) pour chaque une des solutions qui sont supérieure au t_g de celle de référence (11 min) avec la remarque que t_g des deux courbes augmente avec la concentration de l'inhibiteur car cette dernière a permis de retarder la précipitation des carbonates de calcium au delà de 50 min. Ces deux courbes sont suivies ensuite d'une chute du titre calcique avec diminution de la vitesse de précipitation du carbonate de calcium pour la première et d'une légère baisse pour la deuxième jusqu'à formation d'un palier à TCa final égale à 35,07 et 38,076°f dans l'ordre.

Pour la solution à concentration de TD-ASCAL de 30 $\mu\text{L/L}$, la courbe montre une stabilité totale du titre calcique, cela nous laisse dire que la présence de cet inhibiteur empêche la précipitation des carbonates de calcium, l'ajout de cet inhibiteur au-delà de la concentration limite ne permet ni d'arrêter la précipitation, ni de retarder la germination.

- Effet de la concentration d'inhibiteur à 40°f et 40°C :

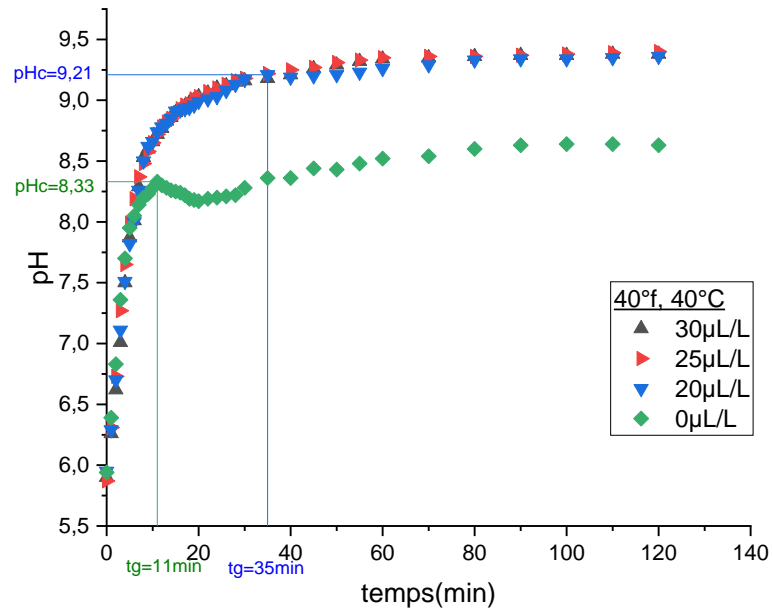


Figure C.20: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

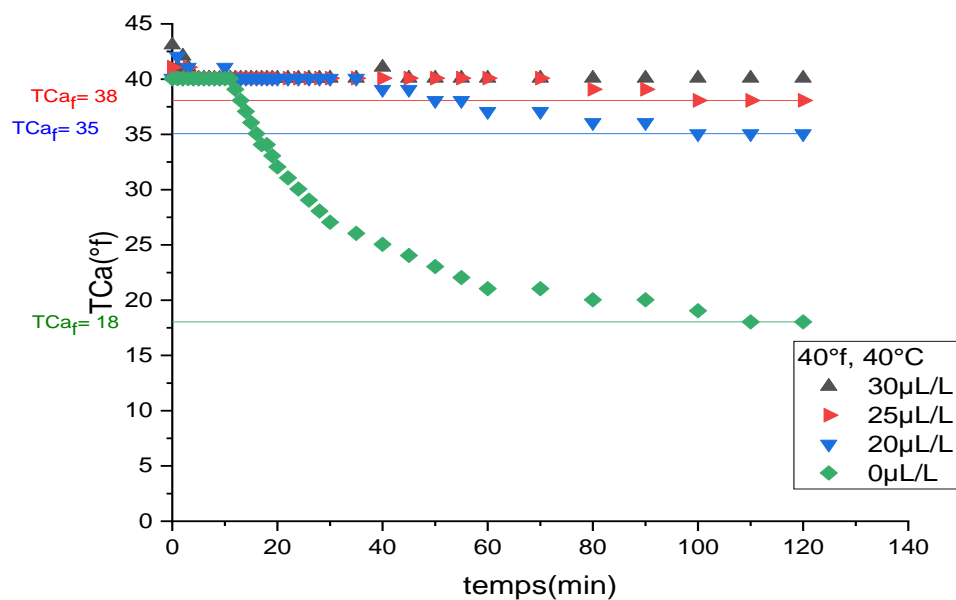


Figure C.21: Evolution temporelle du TCa des eaux CCP à 40°f, 40°C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

C.II.4. Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50°f et à différentes températures en présence d'inhibiteur :

- **Evolution temporelle du pH :**

Les figures ci-dessous (C.22 et C.24) montrent la variation du pH en fonction du temps ($\text{pH}=f(t)$) pour une eau CCP à 50°f à 30 et 50°C et à différentes concentrations de TD-ASCAL ainsi que celle sans inhibiteur pour la considérer comme référence. En présence d'inhibiteur à concentration 4 $\mu\text{L/L}$ et 5 $\mu\text{L/L}$ pour $T=30^\circ\text{C}$ et 84 $\mu\text{L/L}$ et 92 $\mu\text{L/L}$ pour $T=50^\circ\text{C}$, nous observons une montée régulière du pH jusqu'au moment où ils atteignent un maximum, correspondant à 9,21 et 9,35 à des t_g de 40 et 60 min respectivement pour la solution de $T=30^\circ\text{C}$; et 9,16 et 9,25 à des t_g 30 et 40min pour la solution de $T=50^\circ\text{C}$, nous enregistrons ensuite une légère diminution pour les quatre courbes, pour avoir vers la fin des paliers et par comparaison avec celle de référence (0,00 $\mu\text{L/L}$), on remarque une montée suivie d'une chute puis d'une légère remontée puis marque une stabilité vers la fin, sa valeur maximale du pH égale à 8,52 et elle est atteinte à un temps assez court par rapport aux autres (11 minutes) lorsque $T=30^\circ\text{C}$ et un $\text{pH}=8,02$ dans 4min lorsque $T=50^\circ\text{C}$.

En augmentant la concentration de l'inhibiteur à 6 $\mu\text{L/L}$, nous observons une montée du pH qui persiste jusqu'à formation d'un palier qui atteint une valeur maximale égale à 9,39 à $T=30^\circ\text{C}$, et en l'augmentant à 100 $\mu\text{L/L}$ à 50°C il atteint une valeur de 9,4. On fait la comparaison de ces courbes avec celle d'une eau CCP à 50°f à 0,00 $\mu\text{L/L}$ d'inhibiteur, nous constatons que la présence de l'inhibiteur TD-ASCAL en solution à 6 $\mu\text{L/L}$ pour 30°C et 100 $\mu\text{L/L}$ pour 50°C empêche la chute du pH.

- **Evolution temporelle du TCa :**

Les (figures C.23 et C.25) représentent la superposition des courbes de $\text{TCa}=f(t)$ avec différentes concentrations de TD-ASCAL et celle de référence à 30°C et 50°C , nous observons une stabilité du titre calcique pour les solutions dont la concentration d'inhibiteur est 4 $\mu\text{L/L}$, 5 $\mu\text{L/L}$, jusqu'à 40 et 50 min respectivement à 30°C ; et pour une concentration de 84 $\mu\text{L/L}$ et 94 $\mu\text{L/L}$ jusqu'à 30 et 40 min à $T=50^\circ\text{C}$, et ça correspondent au t_g pour chaque une des solutions qui sont supérieures au t_g de celle de référence (11 min) à 30°C et (4 min) à 50°C . Ces 4 courbes sont suivies ensuite d'une chute du titre calcique avec diminution de la vitesse de précipitation du carbonate de calcium jusqu'à formation d'un palier à TCa final égale à 47,094 et 43,086°f à 30°C dans l'ordre et 40,08, 44,088°f à 50°C .

Pour la solution à concentration de TD-ASCAL de 6 $\mu\text{L/L}$ à 30°C et 100 $\mu\text{L/L}$ à 50°C , les courbes montrent une stabilité totale du titre calcique, cela nous laisse dire que la présence cet inhibiteur empêche la précipitation des carbonates de calcium.

- Effet de la concentration d'inhibiteur à 30 °C :

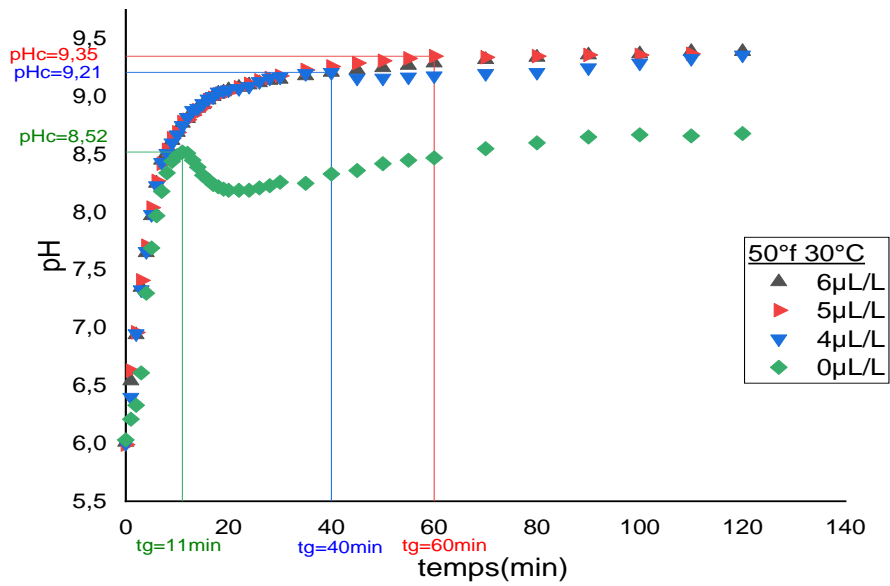


Figure C.22: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50 °f, 30 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

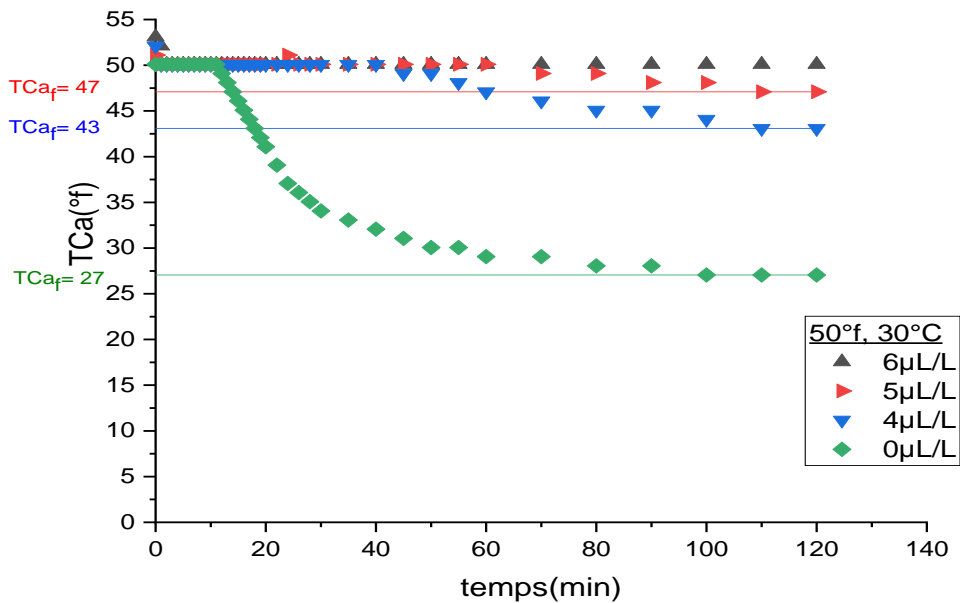


Figure C.23: Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50 °f, 30 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

- Effet de la concentration d'inhibiteur à 50 °C :

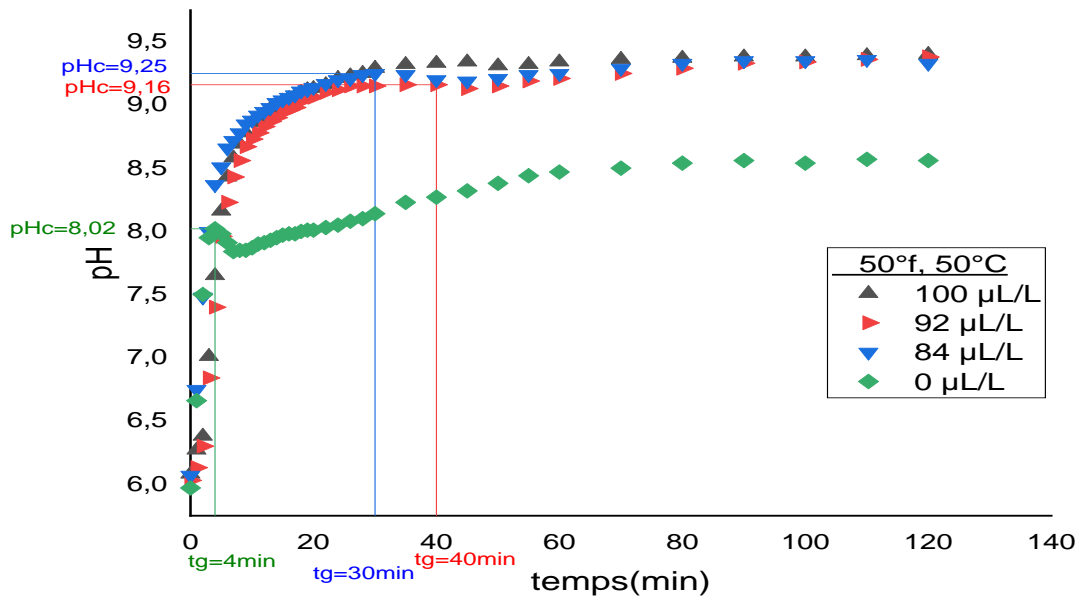


Figure C.24: Evolution temporelle du pH d'une eau CCP à 50 °f, 50 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

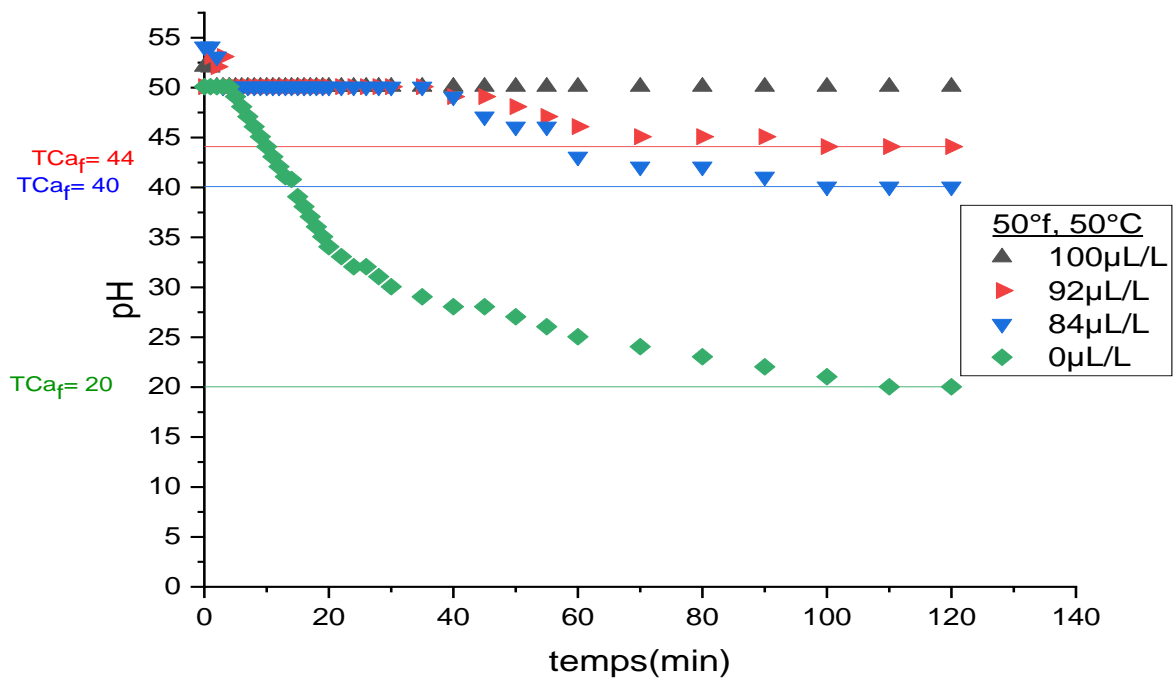


Figure C.25: Evolution temporelle du TCa d'une eau CCP à 50 °f, 50 °C et à différentes concentrations d'inhibiteur.

Tableau C.5: Les volumes optimaux en inhibiteur pour une eau CCP à différentes duretés et à différentes températures sur un substrat en PVC.

Duretés (°f)	Volumes optimaux d'inhibiteur (µL/L)		
	30°C	40°C	50°C
30	6	/	14
40	/	30	/
50	6	/	100

On remarque que la concentration de l'inhibiteur est la même pour les deux dureté à 30 et 50°f à 30°C (6 µL/L) par contre elle augmente en augmentant la température ou ça devient 14 et 100 µL/L à 30 et 50°f à T=50°C respectivement, ceci peut être interpréter par le fait que la solution est très riche aux ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} à 50°f ce qui permet aux molécules de TD-ASCAL de s'adsorber sur les premières associations de Ca^{2+} et CO_3^{2-} les empêchent d'atteindre une taille critique, et par conséquent, une forte sursaturation est nécessaire pour former des amas conduisant à des germes stables ; nous observons aussi qu'à 40°f 40°C le volumes optimal est de 30 µL/L, du coup plus en augment la température et la dureté plus on a besoin des quantités importantes de l'inhibiteur.

Tableau C.6: Evolution du pH de l'inhibiteur en fonction de la température :

Température (°C)	pH	Volume (ml)	Couleur
T=20	pH _{moy} = 3,02	Vi=Vf= 20 ml	Jaune doré
T=30	pH _{moy} = 2,86		
T=40	pH _{moy} = 2,77		
T=50	pH _{moy} = 2,65		

Nous remarquons que le pH de l'inhibiteur à tendance à diminuer en augmentant la température, il garde aussi sa couleur, son volume et reste inodore, ce qui permet de dire que TD-ASCAL reste efficace malgré les températures élevées.

Conclusion

Conclusion

Comme l'entartrage est assez lent et prend du temps pour se manifester, alors il est nécessaire de le provoquer d'une manière artificielle pour pouvoir étudier ça cinétique. En effet la méthode de dégazage contrôlée permet d'obtenir un entartrage rapide, et permet d'estimer l'efficacité des inhibiteurs.

Dans ce mémoire, l'étude réalisée a permis de spécifier l'effet de différents paramètres influençant la cinétique de précipitation de carbonate de calcium notamment la dureté de l'eau CCP et sa température.

Pour l'inhibition du tartre, l'inhibiteur TD-ASCAL a été ajouté à l'eau CCP à très faible teneur.

Cette étude a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ Plus la dureté de la température de l'eau sont élevées plus la précipitation du carbonate de calcium est accélérée et le temps de germination est diminué.
- ✓ La précipitation de CaCO_3 devient plus importante en homogène (dans le flux de l'eau) qu'en hétérogène (sur les parois) en augmentant la température et la dureté.
- ✓ Le pH devient presque constant après l'ajout du volume optimal d'inhibiteur indiquant que la précipitation est retardée.
- ✓ Le titre calcique est retardé en ajoutant un volume précis d'inhibiteur.
- ✓ L'inhibiteur agit par « effet de seuil ».
- ✓ Les volumes d'inhibiteurs optimisés sont de l'ordre du microlitre ($\mu\text{L/L}$).
- ✓ Les volumes d'inhibiteurs augmentent avec la température et la dureté de l'eau.

Cette étude a permis de conclure que l'inhibiteur chimique TD-ASCAL est très efficace à l'échelle des microlitres, il a permis d'inhiber à 100% la formation du tartre.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons envisager quelques recommandations qui nous paraissent intéressantes pour la poursuite de ce travail:

- ✓ Une étude plus approfondie sur le mécanisme d'inhibition du dépôt de tartre
- ✓ Des tests avec des eaux réelles, pour voir l'influence des autres ions sur le mécanisme d'inhibition.
- ✓ Une analyse des dépôts du tartre formé.
- ✓ étudier l'effet d'inhibition sur d'autre substrat.

Annexe

Annexe

Détermination du titre calcique par dosage volumétrique:

Principe:

Titration complexométrique des ions Ca^{2+} par l'EDTA à pH 10 en présence d'un indicateur métallochromie (le Noir ériochrome).

➤ Produits chimiques :

- Solution EDTA à 0,001M ;
- Indicateur coloré : Noir d'ériochrome ;
- Tampon pH égal à 10.

➤ Mode opératoire :

Après avoir prélevé 1ml de la solution à analyser, ajouter trois gouttes d'indicateur coloré avec trois gouttes du tampon pH=10, la solution doit avoir une couleur rose. Titrer par la solution d'EDTA à 0,001M jusqu'au virage d'indicateur du rose au bleu (en ml passant par la teinte sensible violette).

Soit V (ml) le volume de la solution d'EDTA.

➤ Mode de calcul :

Si on appelle C la concentration du calcium en mol/l, et V_{EDTA} le volume d'EDTA versé on a, d'après la stœchiométrie de la réaction :

$$0,001 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) = 1(\text{ml}) * C (\text{mol/l})$$

Sachant que la masse atomique du calcium est de 40,08g/mol et que, selon la définition du degré Français une solution à 4 mg/l de Ca^{2+} est à 1°f, on obtient :

$$C(^{\circ}f) = \frac{0,001 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml}) * 40,08 * 1000}{1(\text{ml}) * 4} = \frac{10,02 * V_{\text{EDTA}} (\text{ml})}{1(\text{ml})}$$

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1]: KETRANE, R., et al.

Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. *Desalination*, vol.249(2009)1397.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.013>.

[2]: PINEAU, A & QUÉRÉ, Y.

Centrales nucléaires et environnement-Prélèvements d'eau et rejets. Ed. EDP sciences. (2011).

[3]: GHIZELLAOUI, S., et al.

Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré. *Desalination*, Vol 166(2004)315.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.06.086>.

[4]: LIU, D.

Research on performance evaluation and anti-scaling mechanism of green scale inhibitors by static and dynamic methods. No. FRNC-TH--8471.Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris. (2011).

[5] : AIDOU, R.

Etude de l'effet de certains inhibiteurs sur le pouvoir entartrant de l'eau potable de la ville de Ain Kébira. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif. (2017).

[6]: VIROLLE, C.

Production des eaux à usage pharmaceutique : le champ électromagnétique, une nouvelle application dans la lutte contre l'entartrage. Thèse de Doctorat. Université de Tours. (2020).

[7]: REZAIKI, A & ZAGAD, L.

Les eaux géothermales de la nappe du Continental Intercalaire de la région d'Oued Righ (SE Algérien): problèmes et intérêt. Thèse de Doctorat. Université de Jijel. (2019).

[8]: YAHIAOUI, C.

Étude cinétique du phénomène de la précipitation du CaCO_3 par dégazage de CO_2 de l'eau. Effet des inhibiteurs verts. Mémoire Master. Université de Bejaia. (2019).

[9]: TAHI, Md C & ZEGGAGH, D.

Étude comparative de l'efficacité d'un inhibiteur chimique et d'un inhibiteur vert sur l'entartrage par la méthode de dégazage contrôlée LCGE sur un substrat en PVC. Mémoire de Master. Université de Bejaia. (2020).

[10]: CHAMEBREK, S & BEZZI, M.

Conception et réalisation d'une installation d'étude du phénomène d'entartrage par la méthode de dégazage contrôlé : Influence de certains paramètres. Mémoire d'Ingénieur. Université de Bejaia. (2005).

[11]: ROQUES, H.

Fondamentaux théoriques du traitement chimiques des eaux. Volumes I. Techniques et Documentations-Lavoisier. Paris. (1990).

[12]: ELFIL, H & ROQUES, H.

Role of quartz microbalance in the study of germination calcium carbonate germination Entropie, Vol 37(2001)28.

<https://www.researchgate.net/publication/303709014>

[13]: MENZRI ép LOUAIRA, R & GHIZELLAOUI, S.

Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux dures et inhibition du tartre par voie électrochimique et chimique. Thèse de Doctorat. Université des frères Mentouri Constantine. (2019).

[14]: CHAO, Y.

Détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit via l'utilisation d'une microbalance électrochimique à quartz ultrasensible. Thèse de Doctorat. Université Pierre & Marie Curie-Paris 6. (2013).

[15]: GRITLI, M.

Protection de l'acier au carbone contre l'entartrage par un traitement à base de polymère non toxique et dopage aux cations cuivre et zinc. Thèse de Doctorat. Université de la Sorbonne. (2019).

[16]: ASMA, M., et al.

L'entartrage et colmatage de l'écoulement dans la conduite de l'eau. Thèse de Doctorat. Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj Bou Arreridj. (2015).

[17]: PÄÄKKÖNEN, TM., et al.

Crystallization fouling of CaCO₃ – effect of bulk precipitation on mass deposition on the heat transfer surface. Schladmong, Austria. Vol 6(2009) 209.

http://www.heatexchanger-fouling.com/papers/papers2009/30_Paeaekkoenen_F.pdf

[18]: TLILI, M.

Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie Paris 6. (2002).

[19]: TEGHIDET, H.

Contribution à l'étude de l'entartrage par voie électrochimique : influence de différents paramètres sur la cinétique du dépôt de tartre. Mémoire de Magister. Université de Bejaia. (2004).

[20]: BENSLIMANE, S.

Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna) : développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l'étude des propriétés et du traitement de ces eaux. Thèse de Doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna. (2017).

[21]: KETRANE, R., et al.

Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation. *Desalination*, Vol 262(2010)21.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.019>

[22]: LABIODA, K & GHIZELLAOUI, S.

Contribution to the inhibitors methods study of the scaling: chemical, electrochemical processes in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 and KH_2PO_4 , *Energy Procedia*, Vol 18(2012)1541.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.171>

[23]: DESLOUIS, C., et al.

Kinetics and characterisation of calcareous deposits under cathodic protection in natural sea water, *Materials science Forum*, Vol 289(1998)1163.

DOI : <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.289-292.1163>

[24]: BEN AMOR, Y., et al.

Study of the effect of magnesium concentration on the deposit of allotropic forms of calcium carbonate and related carbon steel interface behavior. *Electrochemical Acta*, Vol 55(2010)4820.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.109>

[25]: JAOUHARI, R., et al.

Influence of water composition and substrate on electrochemical scaling, *Electrochemical Society*, Pennington, NJ, ETATS-UNIS, Vol 147(2000)2151.

<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1393501/meta>

[26]: ELFIL, H & ROQUES, H.

Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon; *Desalination*, Vol 137(2001)177.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00216-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00216-8)

[27]: BELBACHA, Walid.

Etude par voie chimique et électrochimique du pouvoir entartrant des eaux naturelles: cas des eaux du barrage de Ain Zada et de la source de Hammam «Ain Kébira». Thèse de Doctorat. Université de Ferhat Abbas Sétif. (2012).

[28]: AIT HATRIT, A., et al.

Étude par simulation atomistique des propriétés de la calcite (CaCO_3). Thèse de Doctorat. Université de Bejaia. (2020).

[29]: DEFERNE, J.

Classification des minéraux. Ed. Muséum de Genève. (2016)

[30]: Demichelis R., et al.

The multiple structures of vaterite *Crystal Growth & Design* 13 2247-2251 (2013)

[31]: ROSSET, R.

Les procédés physiques antitartre: mythe ou réalité. Ed. L'actualité chimique, (1992)1.

[32] : BELARBI, Z.

Entartrage par voie électrochimique et par dégazage contrôlé : Utilisation d'inhibiteurs verts. Mémoire de Magister, Université de Bejaia. (2009).

[33]: Harkabus, N.

Etude de la mise à l'équilibre de l'eau avec diminution du potentiel de dissolution du plomb et choix d'une décarbonatation pour la ville de Dijon. Mémoire de fin d'étude. Ecole Nationale du Génie de l'eau et de L'environnement de strasbourg. (2006).

[34]: CHHIM, N.

Effets d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique: applications aux circuits de refroidissement industriels. Thèse de Doctorat. École doctorale Mécanique, énergétique, génie civil et procédés de Toulouse. (2019).

[35]: CHARLOT, G.

Les réactions chimiques en solution aqueuse et la caractérisation des ions ; 7^{ème} édition, Masson, Paris. (1983).

[36]: HADFI, A.

Evaluation du pouvoir entartrant des eaux du secteur agricole du grand Agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés. Thèse de Doctorat. Université Ibnou Zohr, Agadir. (2012).

[37]: HUI, F & LÉDION, J.

Evaluation methods for the scaling power of water. Journal Europeen D Hydrologie, Vol 33(2002)55.

DOI : <https://doi.org/10.1051/water/20023301055>

[38]: KETRANE, R.

Analyse du phénomène d'entartrage et de son inhibition: effet des ions majeurs présents dans les eaux du sud algérien. Thèse de Doctorat, Université de Caen. (2010).

[39]: LEDION J., et al.

Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré. Techniques, Sciences, Méthodes - L'eau, (1985)323.

<http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8708660>

[40]: LIN, W., et al.

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par Chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage, Techniques, Sciences, Méthodes. Génie urbain génie rural. Vol 8(1990)613.

<http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=19457279>

[41]: ROSSET, R.

Les méthodologies d'études des procédés antitartre. TSM – L'eau, Vol 7(1993)563.
<http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/bitstream/123456789/1043/1/romaissa.pdf>

[42]: TEGHIDET, H.

Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. (2012).

[43]: SEMINE, H & GHIZELLAOUI, S.

Determination of Anti-Scale Effect of Hard Water by Test of Electrodeposition, Procedia Engineering, Vol 33(2012)357.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1215>

[44]: BOULAHÈIB, Y.

Contribution a l'étude des procédés électrochimiques d'adoucissement des eaux dures. (2015).

[45]: GARCIA, C., et al.

Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance. Electrochimica Acta, Vol 46(2001)973.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00671-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00671-X)

[46]: LABIOD, K.

Etude du caractère incrustant des eaux et son inhibition par des essais chimiques et d'électrodéposition. Mémoire de Magister. Université de Mentouri de Constantine. (2010).

[47]: SEMINE, H.

Etude des méthodes d'évaluation et d'inhibition du pouvoir incrustant des eaux dures. Thèse de Doctorat. Université des Frères Mentouri Constantine. (2018).

[48]: LOUADJ, A., et al.

Pollution par précipitation des carbonates de calcium des eaux saumâtres selon les zones de métastabilité. Academic Journal of Civil Engineering, Vol 36(2018)615.
DOI: <https://doi.org/10.26168/ajce.36.1.133>

[49]: BEN-AAZZA, S., et al.

Effect of commercial product "LEVALL® 28" on the inhibition of scaling's water. Groundwater for Sustainable Development, Vol 12(2021)100492.
DOI : <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100492>

[50]: HADFI, A., et al.

Study of the effect of inorganic inhibitor on the calcium carbonate precipitation in the localized irrigation systems. Nanotechnologie for Environmental Engineering, Vol 6(2021)1.
DOI:10.1007/s41204-021-00107-2

[51]: LÉDION, J., et al.

Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide. Journal Européen d'hydrologie, Vol 28(1997)15.

DOI : <https://doi.org/10.1051/water/19972801015>

[52]: GAL, J-Y., et al.

Réflexions sur l'évaluation du pouvoir entartrant de quelques eaux minérales. Journal européen d'hydrologie, Vol 30(1999)179.

DOI : <https://doi.org/10.1051/water/19993002179>

[53]: LÉDION, J & LEROY, P.

Nouvelle méthode d'évaluation des procédés antitartre physique. Tribune de l'eau, Vol 47(1994)43.

<https://www.oieau.fr/eaudoc/eaudoc/notice/nouvelle-methode-devaluation-des-procedes-antitartre-physiques>

[54]: GUISSI, C & MERAD, M.

Étude comparative de l'effet d'inhibiteurs verts de la précipitation du carbonate de calcium par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂, Mémoire de Magister, Université de Bejaia. (2020).

[55]: SANTOS, H., et al.

A physical model for scale growth during the dynamic tube blocking test. In: OTC Brasil. One Petro, Vol 39(2017)153.

DOI : <https://doi.org/10.4043/27956-MS>

[56]: ISMAIL, F., et al.

Lutte contre l'entartrage de l'installation à multi-étages de dessalement d'eau de mer de l'enip-skikda. Synthèse, Vol 3(1997)53.

<https://www.asjp.cerist.dz/en/article/78942>

[57]: AVIS DE L'ANSES.

Procédés anti-tartres non conventionnels, dans les réseaux de distribution d'eau destiné à la consommation humaines. (2019).

[58]: SCOTT, L.

Reduced calcium carbonate scaling through turbulent physical conditioning. Masters of Engineering. University of Wollongong. (2012).

[59]: ALIMI, F., et al.

Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate. Water research, Vol 40(2006)1941.

DOI: 10.1016/j.watres.2006.03.013

[60]: ALLARD, G., et al.

L'entartrage des échangeurs de chaleur dans l'industrie alimentaire: problématique acéricole. Centre ACER. (2013).

[61]: HEATH, D., et al.

The Use of the Cavitation Effect in the Mitigation of CaCO₃ Deposits. Strojnicki Vestnik/Journal of Mechanical Engineering, Vol 59(2013)203,
DOI:10.5545/sv-jme.2012.732

[62]: GAINES, W., et al.

Controlling cooling water quality by hydrodynamic cavitation. In: Proceedings of the Water Environment Federation Conference, Vol 7(2007)538.
DOI:10.2175/193864707787781656

[63]: DESJARDINS, R.

Le traitement des eaux, Ecole polytechnique de Montréal, Canada. (1997).

[64]: FERHAT, H.et al.

Contribution à l'étude de la dureté des eaux des nappes souterraines de la région d'El Oued (Souf) et les procédés d'adoucissement. Mémoire de Magister. Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued (2018).

[65]: BAOUIA, K & MESSAITFA, A.

Adoucissement des eaux de l'ALBIEN de l'OUED R'HIR bilan de traitement et possibilité d'optimisation. Université Kasdi Merbah Ouargla. Vol 6(2011)332.
DOI : <http://dSPACE.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/13183>

[66]: OLAJIRE, A.

A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. Journal of petroleum science and engineering, Vol 135(2015)723.
DOI: <https://doi.org/10.1016/J.PETRO L.2015.09.011>.

[67]: VAZQUEZ, O. et al.

Automatic optimization of oilfield scale inhibitor squeeze treatment designs, Vol 147(2016)302.
DOI : <https://doi.org/10.1016/J.PETRO L.2016.06.025>.

[68]: VAZQUEZ, O. et al.

Non-aqueous vs aqueous overflush scale inhibitor squeeze treatment in an oilfield offshore Norway, Vol 138(2016)1.
DOI: <https://doi.org/10.1016/J.PETRO L.2015.11.033>.

[69]: MPELWA, M & TANG, S.

State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. Petroleum Science, Vol 16(2016)830.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12182-019-0299-5>

[70]: MACADAM, J & PARSONS, S,A.

Calcium carbonate scale formation and control. Rev Environ Sci Biotechnol, Vol 3(2004)159.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-004-3849-1>

[71]: KARAR, A.

Etudes électrochimiques et physico-chimiques des conduites d'eaux potables. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif. (2016).

[72]: KETRANE, R & YAHIAOUI, C.

Scale precipitation on HDPE pipe by degassing of CO₂ dissolved in water. AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society, Vol 70(2021)1204.

DOI: <https://doi.org/10.2166/aqua.2021.042>.

[73]: BECHAR, B., et al.

Etude du phénomène d'entartrage et de son inhibition par un artrifuge vert par la méthode de dégazage contrôlé du CO₂. Thèse de Doctorat. Université de Bejaia. (2014).

[74]: SACI, H & OUKHEMAMOU, S.

Étude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium et de son inhibition par la technique du pH critique. Mémoire de Magister. Université de Bejaia. (2021).

RÉSUMÉ

Le tartre composé principalement du carbonate de calcium CaCO_3 , constitue le principal problème des eaux en Algérie, et présente en phénomène gênant dans les conduites d'écoulement d'eau et cause de sérieux dommages dans les canalisations industrielles, d'irrigation et distribution des eaux.

Dans cette étude nous nous intéressons à la précipitation du carbonate de calcium CaCO_3 dans une eau calcocarboniquement pure (CCP). Le développement du tartre induit chimiquement a été étudié par la méthode de dégazage contrôlée du CO_2 (LCGE) dissous dans l'eau calcocarboniquement pure (CCP) sur un substrat en PVC.

L'étude cinétique de précipitation du tartre a été suivie en fonction de la dureté (30,40 et 50°f) et de la température de l'eau (30,40 et 50°C), ainsi qu'une filtration sous vide pour déterminer les dépôts du tartre en phases homogène (dans la solution) et hétérogène (sur les parois).

Afin de faire face au problème d'entartrage, un inhibiteur chimique à base de phosphonates TD-ASCAL a été utilisé. Il a été montré que l'inhibiteur agit à de très faibles teneurs et son action par effet de seuil a été mise en évidence.

Mots clés : Entartrage, carbonate de calcium, inhibiteur d'entartrage, TD-ASCAL, LCGE, PVC.

ABSTRACT

The scale, composed mainly of calcium carbonate CaCO_3 , is the main water problem in Algeria, and presents an annoying phenomenon in water flow pipes and causes serious damage in industrial, irrigation and water distribution pipes.

In this study we are interested to the precipitation of calcium carbonate CaCO_3 in a calcocarbonically pure water (CCP). The development of chemically induced scale was studied by the method of controlled degassing of CO_2 (LCGE) dissolved in calcocarbonically pure water (CCP) on a PVC substrate.

The kinetic study of scale precipitation was followed as a function of hardness (30.40 and 50°f) and water temperature (30.40 and 50°C), as well as vacuum filtration to determine scale deposits in homogeneous (in the solution) and heterogeneous (on the walls) phases.

In order to deal with the scaling problem, a chemical inhibitor TD-ASCAL based on phosphonates was used. It has been shown that the inhibitor acts at very low levels and its action by threshold effect has been demonstrated.

Keywords: Scaling, calcium carbonate, scaling inhibitor, TD-ASCAL, LCGE, PVC.