

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Science de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie De L'environnement

**SIMULATION DES PHENOMENES D'ENTARTRAGE :
ETUDE DU SYSTEME CALCO-CARBONIQUE DES EAUX
SAUMATRES**

Par

Amel LOUADJ

Devant le jury composé de :

F. HANNANE	Professeur, U.S.D de Blida	Président
M. BELKACEM	Professeur, U.S.T.H.B. Alger	Examineur
H. LOUNICI	Professeur, E.N.P. Alger	Examineur
M. MERZOUK	Maître de conférence, U.S.D de Blida	Examineur
M.W. NACEUR	Professeur, U.S.D de Blida	Rapporteur

Blida, Janvier 2009

RESUME

Le dépôt de carbonate de calcium constitue un problème majeur, l'utilisation des anti-tartres peut être efficace mais elle engendre des effets indésirables vis-à-vis l'environnement, l'économie et l'énergie consommée.

L'objectif de cette étude est de réaliser un programme en Matlab pouvant localiser les zones de l'équilibre calco-carbonique en tenue compte de ces trois phases : gaz, liquide et solide. Ce programme calcule les activités de toutes les espèces présentes dans la solution à n'importe quelle valeur de pH et de Titre Calcique. La sursaturation de la solution est calculée en fonction de la température, ce qui a permis de limiter les différentes zones de, corrosion, entartrage, ainsi que la zone fortement entartrante. Pour une eau calco-carbonique d'une dureté calcique de 30°F à une température de 30 °C, la précipitation commence à des valeurs de pH supérieurs à 8.3 et une valeur de IAP de $6.4 * 10^{-8}$, et pour une T=50°C, la précipitation commence à une valeur de pH= 8,4 et IAP= $3,5*10^{-8}$. L'indice de saturation est aussi calculé par ce programme, le MLSI est négatif pour des pH < 8,1 et positif pour des pH > 8,3, ce qui confirme le début de précipitation. La mise en œuvre de notre programme a été réalisée sur une eau saumâtre d'une salinité de 2,5 g/L, dont les résultats étaient satisfaisants. La précipitation pour cette eau a déclenché à une valeur de pH proche de 9,46, les activités des espèces présentes dans la solution étaient à cette valeur de $0,0035 * 10^{-7}$ M pour les H⁺, 0,004 M pour HCO₃⁻, $0.5769 * 10^{-3}$ M pour les CO₃²⁻, et 0,0001 atm pour la pression partielle de CO₂. L'utilisation d'inhibiteur était bénéfique parce que le programme a bien présenté le blocage de la précipitation pendant 10 minutes. L'IAP atteint son valeur maximale à $0.1315 * 10^{-5}$ en déclenchant ainsi la précipitation. D'après l'évaluation, le programme est bien ajusté avec un écart type de $1.1683*10^{-7}$ et un coefficient de corrélation de 0,99.

Mots clés : équilibre calco-carbonique, calcite, CCM, CCA, MLSI, sursaturation, entartrage.

ABSTRACT

The deposit of CaCO_3 constitutes a major problem in industry, the use of anti-scale can be effective but it generates nocifs effects with the environment, the economy and the energy consumption. The objective of this study is to carry out a data-processing program written in Matlab which can locate the zones of scaling by the calculation of calco-carbonic equilibrium in consideration of these three phases: gas, liquid and solid. This program calculation the activities of all the species present in the solution at any value of pH and TCa. The supersaturation of the solution is calculated in this program compared to the various carbonate shapes of calcium (calcite, CCM, CCA) and according to the temperature, which made it possible to limit the various zones of, corrosion, scaling, as well as the zone strongly furring. For a calco-carbonic water of a hardness calcian of 30F at a temperature of 30 °C, precipitation starts with pH higher than 8.3 and one value of IAP (produced ion activity) of $6.4 \cdot 10^{-8}$, and for a T=50°C, precipitation with a value of pH starts = 8,4 and IAP = $3,5 \cdot 10^{-8}$. The index of saturation is also calculated by this program, the MLSI (index of saturation of modified langelier) is negative for pH < 8,1 and positive for pH > 8,3, which confirms beginning of precipitation. The implementation of our program was carried out on a brackish water of a salinity of 2,5 g/L, whose results were satisfactory. Precipitation for this water started with a value of pH meadows of 9,45, the activities of the species presenting in the solution were with this value $0,0035 \cdot 10^{-7}$ M for H^+ , 0,004 M of HCO_3^- , $0.5769 \cdot 10^{-3}$ M for CO_3^{2-} , and 0,0001 atm for the pressure partial of CO_2 . The use of inhibitor was beneficial because the program presented the blocking of precipitation well during 10 minutes. The behavior of IAP according to pH, was satisfactory. The IAP reaches its maximum with a value of $0.1315 \cdot 10^{-5}$ by thus starting precipitation. According to the evaluation, the program is well adjusted with a standard deviation of $1.1683 \cdot 10^{-7}$ and one adjustment of 0, 96.

Keywords: calco-carbonic equilibrium, calcite, CCM, CCA, MLSI, supersaturation, Scaling.

ملخص

ترسب كربونات الكالسيوم يتسبب في مشاكل كبيرة للصناعة, استعمال مضادات الترسب يمكن أن تكون مجدية, لكنها في المقابل تسبب آثار وخيمة على البيئة, الاقتصاد و الطاقة المستهلكة.

الهدف من هذه الدراسة يكمن في برمجة آلية مكتوبة في برنامج Matlab . هذا البرنامج تمكن من تحديد مناطق الاكساء, و هذا عن طريق حل معادلات رياضية تخص التعادل الكالكوكربوني بواسطة نظرية المنحنيات.

هذا البرنامج يقوم بحساب تركيز كل المكونات الموجودة في المحلول لأي قيمة من pH و TCa .

فوق التشبع يحسب أيضا في هذا البرنامج حسب الشكل الذي يأخذه كربونات الكالسيوم بدلالة درجة الحرارة, ما يسمح بتحديد مختلف مناطق الترسب أو الحث.

في حالة محلول متعادل كالكوكاربونيا و بصلابة تقدر ب 30°F في درجة حرارة تقدر ب 30°C , يبدأ الترسب لقيمة pH أعلى من 8,3 و قيمة IAP تعادل $6,4 \cdot 10^{-8}$ أما في درجة حرارة 50°C, فالترسب يبدأ عند قيمة pH = 8,4 و $IAP = 3,5 \cdot 10^{-8}$.

علامة التشبع مأخوذة بعين الاعتبار في هذا البرنامج, فال MLSI سلمي لأجل قيم pH أقل من 8,1 و موجب لقيم pH أعلى من 8,3 , ما يؤكد بداية الترسب.

تطبيق البرنامج على حالة حقيقية, كمثال على ذلك مياه مالحة بنسبة 2,5 g/L , أعطى نتائج جيدة. الترسب في هذه الحالة بدأ عند قيمة pH = 9,45 , و كان تركيز المكونات كالاتي: $0,0035 \cdot 10^{-7}$ مول بالنسبة ل H^+ 0,004 مول HCO_3^- , $0,5769 \cdot 10^{-3}$ مول CO_3^{2-} , و 0,0001 atm للضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون.

استخدام مضادات الترسب كان أيضا ايجابيا حسب البرنامج الذي أوضح تأخر بداية الترسب لمدة عشر دقائق.

سلوك حاصل التركيز الشاردي بدلالة pH كان جيدا. IAP وصل إلى الذروة عند قيمة $0,13 \cdot 10^{-5}$ معلنا بذلك بداية الترسب, و حسب التقديرات المنجزة, فالبرنامج مساو جيدا, و ذلك حسب قيمة الخطأ التي قدرت ب $1,16 \cdot 10^{-7}$ و تحسين يقدر ب 0,96.

كلمات سرية: تعادل الكالكوكربوني, كالسيت, CCA, CCM, MLSI, فوق التشبع, إكساء.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord les membres de laboratoire de traitement des eaux au département de chimie industrielle à l'université Saad Dahleb de Blida.

Mes remerciements aussi à Mr M.W. NACEUR, Professeur à l'institut de chimie industrielle à l'université Saad Dahleb de Blida, pour avoir rapporté ce mémoire.

Mes remerciements et mes reconnaissance à mes maîtres : Le Docteur H. ELFIL Maître assistant à l'université de Gabès à Tunis, S. OUZZANE, A. AOUABED, O. BOURAS, qui nous ont transmis cette science et contribué à la formation de nombreux chercheurs.

Je voudrais remercier également Mr. K. BENACHENHOU, maître de conférence à l'institut de l'aéronautique à l'université Saad Dahleb de Blida pour sa fructueuse collaboration.

Je tiens à remercier :

Monsieur F. HANNANE, professeur à l'université Saad Dahleb de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de ce jury.

Messieurs H. LOUNICI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, M. BELKACEM Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, et M. MERZOUK, Maître de conférence à l'université Saad Dahleb de Blida, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je voudrais ensuite remercier toutes les personnes qui ont facilité ce travail, Mr Rachid Technicien au Laboratoire du traitement des eaux au niveau du département de chimie industrielle à l'université Saad Dahleb de Blida, Mr Mourad, Technicien au laboratoire de la chimie minérale au niveau du département de chimie industrielle à l'université Saad Dahleb de Blida et bien d'autres encore.

Enfin, que ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

RESUME.	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
INTRODUCTION	11
1. SYSTEME CALCO – CARBONIQUE	14
1.1 Introduction	14
1.2 Système calco – carbonique	15
1.3 Saturation	20
1.4 Intérêt de l'équilibre calco-carbonique	22
1.5 Formes du carbonate de calcium	22
1.6 Facteurs influençant l'équilibre calco-carbonique	26
1.7 Conséquences de l'entartrage	28
2. ETUDE DU PHENOMENE D'ENTARTRAGE	30
2.1 Introduction	30
2.2 Cristallisation	30
2.3 Etapes de cristallisation	31
2.4 Phase métastable	39
2.5 Facteurs influençant l'entartrage	40
2.6 Dépôt de tartre dans les installations de dessalement de l'eau de mer	43
2.7 Méthodes d'étude de la précipitation de CaCO ₃	48
3. MOYENS DE LUTTE CONTRE L'ENTARTRAGE	52
3.1 Introduction	52
3.2 Mécanisme d'inhibition	52
3.3 Types d'inhibiteurs	53
3.4 Optimisation 3 E (Energie, Economie, Environnement)	61

4.	METHODOLOGIE, RESULTATS ET DISCUSSION	62
4.1	Introduction	62
4.2	Matériels et mode opératoire	62
4.3	Résolution mathématique du système calco-carbonique dans le plan {pH, (Ca ²⁺)}	66
4.4	Résultats et discussions	68
4.5	Détermination des zones de l'équilibre Calco-carbonique	80
4.6	Evaluation du programme	82
4.7	Validation du programme par comparaison entre les résultats expérimentaux de dégazage et les résultats calculés par LOUSCALDJ	90
5.	APPLICATION A UNE EAU SAUMATRE DE TOUGGOURT	92
5.1	Introduction	92
5.2	Evolution du pH et du titre calcique en fonction du temps en présence d'antiscalant synthétisé au laboratoire	92
5.3	Résultats du programme	94
	CONCLUSION	99
	APPENDICE	101
	A. LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	101
	B. TABLEAUX DES DONNEES EXPERIMENTALES	103
	C. APPLICATION DE LA THEORIE DES GRAPHES	106
	REFERENCES	113

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Représentation schématique des interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$	15
Figure 1.2	Répartition du carbone entre ses trois formes, en fonction du pH	17
Figure 1.3	Calcite à 50°C	23
Figure 1.4	Aragonite	24
Figure 1.5	Vatérite	24
Figure 1.6	CaCO_3 amorphe	25
Figure 2.1	Formation du tartre	31
Figure 2.2	Etapas de cristallisation	32
Figure 2.3	Concept de germination	33
Figure 2.4	Germination primaire hétérogène	35
Figure 2.5	Représentation schématique d'une face cristalline en cours de croissance	38
Figure 2.6	Représentation schématique de la croissance cristalline	38
Figure 2.7	Démarcation de la zone métastable (A) pour le système " $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ "	40
Figure 2.8	Comparaison entre le CaCO_3 en différentes concentrations en NaCl	43
Figure 2.9	Principe de distillation à détente successives	44
Figure 2.10	Distillation à effets multiples	45
Figure 2.11	Principe de l'osmose inverse	46
Figure 2.12	Principe de l'électrodialyse	47

Figure 2.13	Dispositif Expérimental de la Technique de dégazage	49
Figure 2.14	Dispositif Expérimental de la méthode du pH critique	50
Figure 3.1	Mécanisme d'inhibition d'entartrage	53
Figure 3.2	Approche de contrôle de tartre	54
Figure 3.3	Mécanisme d'action d'un antitartre	56
Figure 4.1	Présentation des interactions entre les variables selon la théorie des graphes	64
Figure 4.2	Ordre de résolution du système	64
Figure 4.3	Dispositif du pH critique	65
Figure 4.4	Avant la précipitation	73
Figure 4.5	Durant la précipitation	73
Figure 4.6	Evolution du pH en fonction de la T°	73
Figure 4.7	Evolution du TCa en fonction de la T°	74
Figure 4.8	Evolution de la pression partielle en fonction du pH	75
Figure 4.9	Evolution de la pression partielle en fonction du TCa	75
Figure 4.10	Organigramme de calcul du MLSI	76
Figure 4.11	Evolution du MLSI en fonction du pH	77
Figure 4.12	Organigramme de calcul de produit d'activité ionique	78
Figure 4.13	Evolution de L'IAP en fonction de la température	80
Figure 4.14	Sursaturation par rapport aux différentes formes de CaCO ₃ en fonction du pH à 30°C	80
Figure 4.15	Détermination des zones de l'équilibre calco-carbonique	82
Figure 4.16	Comparaison entre IAP mesuré et IAP calculé à 30°C	83
Figure 4.17	Comparaison entre IAP mesuré et IAP calculé à 50°C	83

Figure 4.18	Comparaison entre IAP mesuré et IAP calculé à 60°C	84
Figure 4.19	Analyse des résidus de l'IAP à 30°C	86
Figure 4.20	Analyse des résidus de l'IAP à 50°C	87
Figure 4.21	Analyse des résidus de l'IAP à 60°C	87
Figure 4.22	Evolution du MLSI en fonction du pH	89
Figure 4.23	Analyse des résidus de MLSI à 30°C	89
Figure 5.1	Evolution du pH en absence et en présence d'inhibiteur	93
Figure 5.2	Evolution du TCa en absence et en présence d'inhibiteur	93
Figure 5.3	Evolution de la P_{CO_2} en absence et en présence d'inhibiteur	96
Figure 5.4	Evolution de MLSI en absence et en présence d'inhibiteur	96
Figure 5.5	Zones de l'équilibre calco-carbonique en absence et en présence d'inhibiteur	97
Tableau 1.1	Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température	16
Tableau 1.2	Valeurs de K_1 et K_2 en fonction de la température	18
Tableau 1.3	Valeurs de produit de solubilité en fonction de la température des formes anhydres de $CaCO_3$	19
Tableau 1.4	Récapitulatif des inconnues et des équations correspondant à l'équilibre du système $CO_2-H_2O-CaCO_3$	20
Tableau 1.5	Expression des produits de solubilités (K_S) des différentes formes du carbonate de calcium en fonction de la température	26
Tableau 3.1	Principales familles de produits anti-tartre utilisés en dessalement	59
Tableau 4.1	Valeurs de A et B en fonction de la Température	67
Tableau 4.2	Valeurs de a_i et b_i	68
Tableau 4.3	Calcul des espèces du système calco-carbonique à 30°C	70
Tableau 4.4	Calcul des espèces du système calco-carbonique à 50°C	71

Tableau 4.5	Calcul des espèces du système calco-carbonique à 60°C	72
Tableau 4.6	Résultats de calcul de MLSI à 30°C	76
Tableau 4.7	Comparaison des valeurs de L'IAP calculées et mesurées à différentes températures	85
Tableau 4.8	Valeurs de Variance, Ecart type et Coefficient de corrélation	86
Tableau 4.9	Comparaison entre les valeurs de MLSI calculées et mesurées	88
Tableau 4.10	Paramètres mesurés par la méthode de dégazage	90
Tableau 4.11	Paramètres calculés par LOUSCALDJ	91
Tableau 5.1	Composition chimique de l'eau saumâtre synthétique	92
Tableau 5.2	Résultats du programme en présence d'inhibiteur	94
Tableau 5.3	Résultats du programme en absence d'inhibiteur	95
Tableau 5.4	Comparaison entre les valeurs de IAP en absence et en présence d'inhibiteur	98

INTRODUCTION

Le dépôt de carbonate de calcium dans les installations à osmose inverse est un problème intense et persistant et il est la cause de sérieux problèmes techniques et économiques [1].

L'origine de ces tartres correspond toujours à une remise en cause des équilibres chimiques en solution qui sont appelés « Equilibre calco-carbonique » [2].

Les eaux sont généralement chargées en éléments minéraux, gazeux et organiques. L'eau est le siège des réactions complexes. Les ions de calcium (Ca^{2+}), de carbonate (CO_3^{2-}) et de bicarbonate (HCO_3^-) constituent les éléments essentiels de "l'équilibre calco-carbonique". Cet équilibre peut être rompu à tout moment par différents paramètres conduisant ainsi à la précipitation d'un ou plusieurs sels minéraux. Ces sels forment souvent des dépôts cristallins qui adhèrent aux parois, appelés tartre.

La chimie de l'eau joue le rôle majeur dans la formation de ce tartre dont la cinétique est accélérée avec la température et la variation du pH [3]. La rupture de ces équilibres par des variations physico-chimiques affecte certains éléments contenus dans l'eau qui peuvent atteindre leurs limite de solubilité, ce qui conduit à l'entartrage, ce dernier est caractérisé par l'apparition de fines particules solides qui peuvent grossir, se rassembler ou se fixer sur les parois pour donner le futur cristal [4].

Le phénomène du dépôt des sels peu solubles dans les installations affecte les propriétés techniques des processus en altérant la qualité des membranes dans les installations de dessalement de l'eau de mer par osmose inverse et de nanofiltration ce qui engendre des frais d'exploitation considérables.

Afin d'éviter les problèmes engendrés par le dépôt de tartre, le control de la sursaturation, jusqu'aujourd'hui reste en effet d'un intérêt dominant, soit par des recherches et des essais expérimentaux, soit par des recherches théoriques et analytiques afin de comprendre le procédé de la cristallisation et de son inhibition. L'utilisation des anti- tartres peut être efficace, mais son application n'est pas toujours désirable, car ces produits sont souvent d'origine chimique ce qui altère l'environnement, en plus de leur coût qui peut être élevé, cela affecte l'efficacité de l'approche 3 E, qui consiste à optimiser l'Energie, l'Economie et l'Environnement. Notre objectif consiste à programmer le système calco-carbonique afin de localiser les risques d'entartrage, et de le prévenir en réagissant en amont, évitant ainsi les dépenses de l'utilisation des antitartres et de son impact sur l'environnement.

Dans le domaine du génie des procédés la simulation des processus joue un rôle capital en vue de leur exploitation rationnelle par rapport aux exigences liées aux applications. D'un autre côté, la complexité des systèmes et des phénomènes observés nécessite la conjugaison de plusieurs outils faisant appel aux avancées théoriques et expérimentales dans le cadre d'un objectif commun dans l'élaboration d'un modèle de représentation exploitable sur le plan pratique [5].

Notre objectif est de simuler le système calco-carbonique par l'introduction d'une méthode appelée « théorie des graphes ». Cette méthode s'appuie sur le choix des variables que l'on doit se donner en tant que paramètres connus avant d'entamer les calculs afin d'établir un ordre de résolution des équations du système calco-carbonique. Par ailleurs un programme qui comporte deux étapes a été développé : la première étape calcule toutes les espèces du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ présents dans l'eau en fonction du pH et du TCa, pour calculer ensuite le produit d'activité ionique (IAP) qui permettra de situer les zones de risque d'entartrage.

Alors que la deuxième étape est réservée au calcul de l'indice de saturation de Langelier modifié MLSI.

Le programme élaboré est écrit en Matlab version 6.5, qui est un système interactif et convivial de calcul numérique et de visualisation graphique destiné aux ingénieurs et aux scientifiques. Il permet d'exprimer les problèmes et les solutions d'une façon aisée. Dans ce logiciel, l'élément de base est la matrice, l'utilisateur ne s'occupe pas des allocations mémoire ou de redimensionnement comme dans les langages classiques.

Le présent mémoire décrit les généralités sur l'équilibre calco-carbonique et les différents paramètres affectant cet équilibre dans le premier chapitre. La précipitation et ses aspects ainsi que les méthodes d'étude de cette précipitation dans le deuxième chapitre, les méthodes de prévention de l'entartrage sont abordées dans le troisième chapitre. La partie expérimentale est consacrée aux différents résultats de la programmation issus de l'application de la méthode de théorie des graphes après la réalisation des essais expérimentaux permettant le suivi de la précipitation. Un ensemble d'aspects ont été abordés tels que l'influence du pH, la dureté et la température. Enfin, une évaluation mathématique des modèles élaborés du MLSI et du l'IAP a été effectuée.

La dernière partie de ce travail a été consacrée à la validation du programme élaboré sur une eau saumâtre de Touggourt en présence d'un inhibiteur synthétique à base de polyacryliques.

CHAPITRE 1 SYSTEME CALCO – CARBONIQUE

1.1. Introduction

Lors des précipitations, l'eau ruisselle ou s'infiltré et se charge en composants des sols et des roches. Ceci lui donne une "identité de base". Ainsi, elle peut acquérir des sels minéraux en grande quantité. La nature et l'occupation des sols jouent donc un rôle prépondérant [6]. Parmi ces éléments nous citons :

- Des cations tels que : Ca^{2+} , Na^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} ...
- Des anions tels que : Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ...
- Des gaz dissous, essentiellement CO_2 , O_2 ;
- Des acides humiques comme matière organique [2].

Les équilibres entre ces ions sont instables en raison des variations de la température et des teneurs en gaz dissous ainsi que le pH, ce qui engendre de nouvelles réactions et conséquences sur le milieu en contact avec l'eau [7]. En particulier, les problèmes d'agressivité et d'incrustation qui sont générés par les variations d'équilibres physico-chimiques et posent des problèmes techniques pour les installations de traitement des eaux. L'étude de ces problèmes nous amène presque toujours à ce que l'on puisse appeler les "équilibres calco-carboniques" [8].

La réaction de base, qui illustre toutes ces possibilités de réactions, peut s'écrire :



Le CO_2 , en présence d'une phase gazeuse (atmosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO_2 donne lieu à une réaction acide 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 (1) de la réaction (R.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 (2) et donne lieu à une précipitation de CaCO_3 qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre [9].

1.2. Système calco-carbonique

Pour avoir une vue sur l'ensemble des équilibres et des cinétiques d'évolution de ce système, il est essentiel de le considérer comme un système polyphasique faisant intervenir trois phases, l'existence simultanée de ces trois phases implique l'existence de deux interfaces [2] :

- Une phase gazeuse constituant l'issue principal 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 [10].

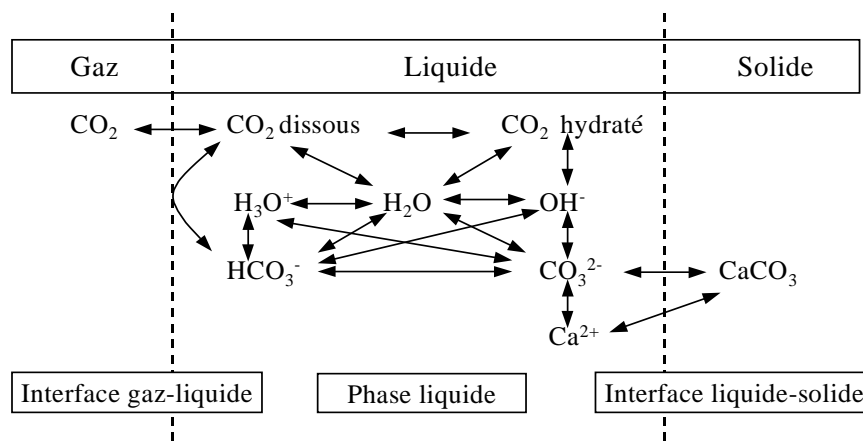


Figure 2.1. Représentation schématique des interactions entre les trois phases du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ [9].

Dans la phase gazeuse le CO_2 est généralement mélangé avec de l'air, on peut caractériser sa concentration par sa pression partielle que nous noterons P_{CO_2} [11]. Dans la phase liquide un certain nombre d'ions est en présence, ce système peut être décrit par la loi d'action de masse à l'équilibre, et par les lois de la cinétique chimique si le système est en cours d'évolution [12].

Pour la phase solide, elle sera constituée du sel le moins soluble que l'on peut obtenir par combinaison de différents ions présents dans l'eau [13].

A l'interface gaz - liquide un transfert de CO₂ peut se produire. Il peut être décrit par les lois générales des transferts de matière entre deux fluides.

A l'interface liquide - solide les échanges de matière peuvent être décrits également par les règles classiques de la cinétique avec une différence toutefois car, si la dissolution de carbonate se fait en une seule étape, la précipitation fera intervenir dans le cas général deux étapes [14] :

- étape de germination ou nucléation ;
- étape de croissance cristalline.

1.2.1. Equilibre d'absorption- désorption du CO₂

Dans ce cas un gaz est soluble dans un liquide, cet équilibre est décrit par la loi de HENRY suivant cette relation.

$$P_{\text{CO}_2} = D (\text{CO}_2) \quad (1)$$

Avec D coefficient de HENRY, il est fonction de la température.

Les valeurs de ce coefficient sont présentées dans le tableau 1.1.

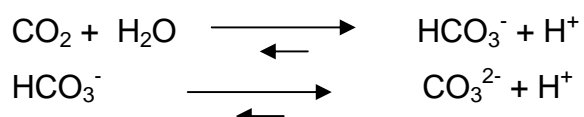
Tableau 1.1 Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température [15]

T°C	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
pK _H	1,40	1,466	1,523	1,575	1,624	1,710	1,783	1,845	1,898	1,942
K _H * 10 ²	3,94	3,42	3,00	2,66	2,38	1,95	1,65	1,43	1,26	1,14
D= 1/K _H (atm. M ⁻¹)	25,4	29,25	33,32	37,59	42,02	51,23	60,66	70,03	79,05	87,51

Le CO₂ dissous dans la phase liquide s'hydrate partiellement en acide carbonique H₂CO₃, bien qu'il n'a jamais été formellement identifié en phase liquide [4]. Cette concentration influe sur les concentrations des autres espèces (HCO₃⁻), (CO₃²⁻), (H⁺) et (OH⁻).

1.2.2. Equilibres ioniques en solution

Le résultat de l'hydratation du CO₂ dissous est la formation d'un diacide faible selon les réactions suivantes :



L'application de la loi d'action de masse à ces réactions d'ionisation permet d'introduire les relations suivantes [16] :

$$10^{-K_1} = \frac{(\text{HCO}_3^-) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CO}_2)} \quad (2)$$

Pour la première dissociation.

$$10^{-K_2} = \frac{(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (3)$$

Pour la deuxième dissociation.

Il est possible de calculer à partir de ces deux relations précédentes, les proportions relatives des trois formes contenant du carbone CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} présentes en solution en fonction du pH [17].

$$(\text{CO}_2)\% = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - K_1} + 10^{2\text{pH} - K_1 - K_2}}$$

$$(\text{HCO}_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{\text{pH} - K_1}}{1 + 10^{\text{pH} - K_1} + 10^{2\text{pH} - K_1 - K_2}}$$

$$(\text{CO}_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2\text{pH} - K_1 - K_2}}{1 + 10^{\text{pH} - K_1} + 10^{2\text{pH} - K_1 - K_2}}$$

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de répartition des trois espèces en fonction du pH à une température donnée.

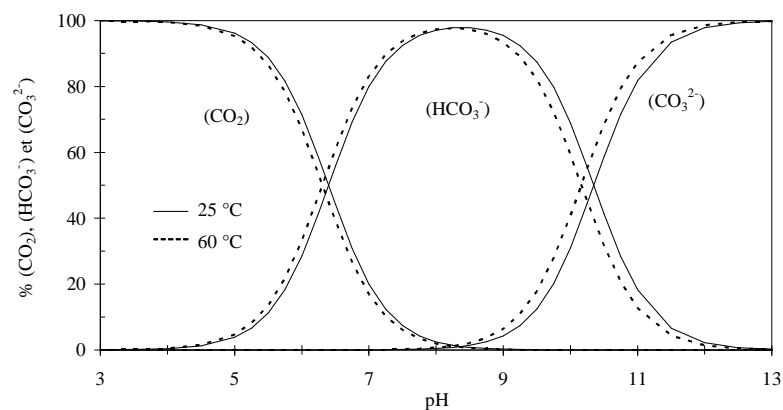


Figure 1.2. Répartition du carbone entre ses trois formes, en fonction du pH [9].

On constate qu'à des pH < 5 la solution contient essentiellement du CO_2 dissout. La solution est dite agressive.

A des $\text{pH} = \text{pK}_1$ ($\cong 6,4$ à 25°C) le mélange est de 50 % de CO_2 dissout et 50 % d'ion HCO_3^- .

Pour un $\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$ ($\cong 8,37$ à 25°C , $8,24$ à 60°C) la solution est essentiellement constituée d'ion HCO_3^- . A partir de cette valeur, l'ion carbonate commence à être perceptible ($\cong 1\%$)

Alors que pour un $\text{pH} = \text{pK}_2$ ($\cong 10,35$ à 25°C) la solution renferme 50 % d'ion HCO_3^- et 50 % d'ion CO_3^{2-} [9].

Les réactions d'ionisations précédentes libèrent des ions (H_3O^+) et des ions (OH^-) dont les activités sont reliées par la constante d'ionisation de l'eau.

$$K_e = (\text{H}_3\text{O}^+) (\text{OH}^-) \quad (4)$$

Enfin il est bien évident que la phase liquide doit être électriquement neutre c'est-à-dire que le nombre de charges plus liées aux cations présents doit être égale au nombre de charges moins liées aux anions. Ceci nous conduit à une dernière relation dans la phase liquide dite de « neutralité électrique » qui s'écrit [2] :

$$2[\text{Me}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (5)$$

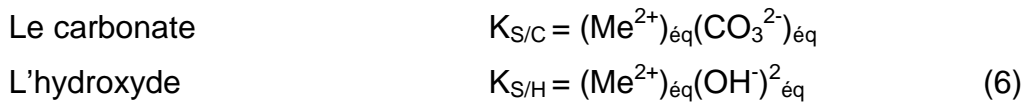
Les valeurs de la première et la deuxième constante de dissociation en fonction de la température sont résumées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 Valeurs de K_1 et K_2 en fonction de la température [15]

T°C	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
pK ₁	6,429	6,398	6,372	6,353	6,339	6,324	6,326	6,342	6,370	6,408
K ₁ * 10 ⁷	3,72	4,00	4,24	4,44	4,59	4,74	4,72	4,55	4,27	3,91
pK ₂	10,39	10,34	10,30	10,27	10,24	10,19	10,16	10,14	10,14	10,15
K ₂ * 10 ¹¹	4,04	4,50	4,94	5,36	5,75	6,41	6,87	7,12	7,15	6,99

1.2.3. Equilibre à l'interface liquide – solide

Le dernier ion à prendre en considération dans la phase liquide est l'ion Me^{2+} . Parmi tous les précipités de la phase solide susceptibles d'être obtenus par combinaison de Me^{2+} avec un des anions présents dans la phase liquide, les équilibres qui vont s'établir peuvent s'exprimer par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble [18]. A priori deux composés sont susceptibles de précipiter : le carbonate, et l'hydroxyde. Ceci conduit à considérer non pas simultanément mais alternativement les deux produits de solubilité.



Le carbonate de calcium étant le moins soluble parmi les composés précédemment cités, dans le cas où le cation est Ca^{2+} , il déterminera les conditions de précipitation. Par conséquent son produit de solubilité sera tenu en compte [9]. Les valeurs du produit de solubilité des formes anhydres de carbonate de calcium sont présentées en fonction de la température dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3. Valeurs de produit de solubilité en fonction de la température des formes anhydres de CaCO_3 [15]

	T°C	20	25	30	40	50	60	70	80
Vatérite	pK _s	7,87	7,91	7,96	8,05	8,16	8,27	8,40	8,54
	K _s	1,34 * 10 ⁻⁸	1,22 * 10 ⁻⁸	1,11 * 10 ⁻⁸	8,92 * 10 ⁻⁹	6,99 * 10 ⁻⁹	5,33 * 10 ⁻⁹	3,96 * 10 ⁻⁹	2,86 * 10 ⁻⁹
Aragonite	pK _s	8,31	8,34	8,37	8,44	8,53	8,64	8,75	8,88
	K _s	4,95 * 10 ⁻⁹	4,62 * 10 ⁻⁹	4,28 * 10 ⁻⁹	3,59 * 10 ⁻⁹	2,92 * 10 ⁻⁹	2,31 * 10 ⁻⁹	1,78 * 10 ⁻⁹	1,33 * 10 ⁻⁹
Calcite	pK _s	8,453	8,479	8,509	8,579	8,661	8,757	8,866	8,987
	K _s	3,53 * 10 ⁻⁹	3,319 * 10 ⁻⁹	3,099 * 10 ⁻⁹	2,64 * 10 ⁻⁹	2,18 * 10 ⁻⁹	1,75 * 10 ⁻⁹	1,36 * 10 ⁻⁹	1,03 * 10 ⁻⁹

1.2.4. Mise en équations du système calco-carbonique

A l'issue de cet inventaire, il apparaît que la mise en forme de notre problème fait intervenir sept variables et six équations.

L'ensemble des inconnues et des équations dont on dispose pour procéder à l'étude des équilibres calco-carbonique est résumé dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4. Récapitulatif des inconnues et des équations correspondant à l'équilibre du système CO₂-H₂O-CaCO₃ [9]

phase	Variables	Equation
Gaz / Liquide	(PCO ₂) , (CO ₂)	PCO ₂ = D.(CO ₂)
Liquide	(HCO ₃ ⁻)	$\frac{(HCO_3^-).(H^+)}{(CO_2)} = 10^{-K_1}$
	(H ⁺)	
	(CO ₃ ²⁻)	$\frac{(CO_3^{2-}).(H^+)}{HCO_3^-} = 10^{-K_2}$
	(OH ⁻)	$(H^+).(OH^-) = 10^{-K_e}$
		$2.[Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$
Liquide / Solide	(Ca ²⁺)	$(Ca^{2+}).(CO_3^{2-}) = K_s$

A une température donnée, le système d'équations n'a pas une solution unique mais une série de solutions que l'on peut exprimer en choisissant deux variables principales et en exprimant l'une en fonction de l'autre dans les conditions d'équilibre. Le choix logique de deux variables pour comprendre les liens entre cause et effet est évidemment {P_{CO2}, [Ca²⁺]} [19], où le premier représente le potentiel d'agressivité de la solution et le deuxième, la quantité du solide déposé quand l'équilibre est achevé. Dans le cas où les phases liquide et gaz sont en équilibre vis - à - vis de l'échange du CO₂, la variable P_{CO2} peut être substituée par le pH, paramètre plus facile à mesurer. Si ce n'est pas le cas, le système peut correspondre à un équilibre partiel entre les différentes espèces dissoutes [9]. L'équilibre partiel est susceptible à toute variation d'échange de CO₂ entre les phases gaz et liquide et la variable P_{CO2} ne pourra être substituée par le pH. Dans ce travail, les phases gaz et liquides sont supposées implicitement en équilibre par rapport à l'échange du CO₂ au moment où la mesure du pH est effectuée [2].

1.3. Saturation

Les eaux de mer contiennent divers composés chimiques qui se trouvent sous leurs formes dissoutes, et la comparaison de leurs concentrations détermine si la phase solide va se dissoudre, précipiter, ou si l'équilibre est atteint. Il est nécessaire de définir ainsi :

- Le produit d'activité ionique IAP = (Ca²⁺) (CO₃²⁻) [20]

- Et l'indice de saturation de la solution.

Les modèles d'évaluation du risque d'entartrage par le CaCO_3 ne sont pas encore bien maîtrisés et présentent plusieurs imperfections [9]. L'élaboration des nouveaux modèles continue de voir le jour. La majorité des méthodes d'estimation du caractère incrustant de l'eau évalue sa composition par rapport aux conditions d'équilibre thermodynamique de la calcite.

- Indice de Saturation de Langelier « LSI » : C'est l'indice de saturation le plus communément utilisé, il est calculé à partir du pH de la solution et celui calculé par rapport à la calcite [21].

L'indice de Langelier est défini par : $\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s$

Avec :

pH : pH mesuré de la solution

pH_s : pH de saturation calculé par rapport à la calcite.

$\text{pH}_s = \text{pK}_2 - \text{pK}_s - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log[\text{TA}]$ [4]

- $\text{LSI} < 0$: signifie que le pH de l'eau mesuré est inférieur au pH_s de saturation, l'eau est sous saturée et donc agressive, elle a tendance à dissoudre le CaCO_3 sous l'action du CO_2 agressif.
- $\text{LSI} = 0$: signifie que le pH de l'eau mesuré est égale au pH_s de saturation, l'eau est saturée et donc elle est en équilibre calco-carbonique.
- $\text{LSI} > 0$: signifie que le pH de l'eau mesuré est supérieur au pH_s de saturation, l'eau est sursaturée et donc entartrante, et le CaCO_3 a tendance à précipiter [22].

- Indice de stabilité de RYZNAR « IR » : Il permet de connaître la tendance entartrant ou corrosive d'une eau à une température donnée [23].

$\text{IR} = 2 \text{pH}_s - \text{pH}$

$\text{IR} < 6$: l'eau à une tendance entartrante

$\text{IR} > 6,5$: l'eau à une tendance corrosive

$6 < \text{IR} < 6,5$: l'eau est sensiblement à l'équilibre

La formulation de la plupart des méthodes d'évaluation d'entartrage est limitée dans la prévision du phénomène et présente un inconvénient majeur [9]:

- L'aspect thermodynamique, qui fait une impasse sur les problèmes cinétiques, ne considère que les données de la calcite qui est la forme la plus stable thermodynamiquement.

➤ Indice de Saturation de Langelier Modifié « MLSI » : Il a été montré à partir de la zone métastable (Voir Chapitre 2) que la germination spontanée du CaCO_3 ne pourrait avoir lieu que si la solution calco-carbonique présente une sursaturation par rapport à la forme monohydratée $\text{CaCO}_3\text{H}_2\text{O}$. C'est-à-dire que la germination ne se déclenchera que pour des valeurs de $\text{pH} - \text{pH}_{s/\text{CCM}} > 0$ [9].

Ainsi, l'expression du nouvel indice de saturation sera [9] :

$$\text{MLSI} = \text{pH} - \text{pH}_{s/\text{CCM}}$$

Si $\text{MLSI} > 0$: CaCO_3 a tendance à précipiter et l'eau est entratrante.

Dans le cas contraire, la solution est sous saturée par rapport au $\text{CaCO}_3 \text{H}_2\text{O}$ et la précipitation spontanée ne pourra pas avoir lieu.

$\text{MLSI} < 0$: pas de précipitation de CaCO_3 et l'eau n'est pas entartrante [24].

En apparence, la phase gazeuse n'est pas prise en considération mais en réalité elle est étroitement liée au pH [2].

1.4. Intérêt de l'équilibre calco-carbonique

Il est important d'avoir une eau à l'équilibre calco-carbonique, parce qu'une eau qui n'est pas à cet équilibre attaque les matériaux (canalisations) dans le cas d'une eau agressive, ou provoque la formation de dépôts de sel dans le cas d'une eau entartrante [25]. Il en résulte la dégradation des ouvrages et de la qualité de l'eau. Une eau agressive attaque les canalisations du réseau de distribution et relargue des métaux toxiques. En revanche, une eau incrustante colmate les canalisations, ceci se traduit par une augmentation de la turbidité et donc des risques de prolifération bactérienne et par conséquent des risques de maladies à transmission hydrique (THM) [26]. Dans tous les cas, il est indispensable de maîtriser les caractéristiques de l'eau et donc de lui faire subir un traitement approprié pour atteindre l'équilibre calco-carbonique [27].

L'intérêt d'établir cet équilibre est plus important dans le cas du dessalement de l'eau de mer parce que le risque d'entartrage et de corrosion est plus important dans ce cas à cause de la charge importante en minéraux et micro-organismes

[28]. De plus, le coût d'investissement qui sera important, vu le colmatage rapide des membranes de l'osmoseur par le dépôt de ces sels minéraux.

1.5. Formes du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium précipite dans l'eau sous différentes formes solides [19], elles sont classées en deux catégories :

- Formes anhydres : calcite, aragonite, et vaterite.
- Formes hydratées : CaCO_3 amorphe, CaCO_3 monohydraté, et CaCO_3 hexahydraté connue sous le nom d' « Ikaite » [29].

Beaucoup de formes anhydres sont distinguées par leurs structures cristallines, alors que l'existence des formes hydratées a été discutée pendant très longtemps [30].

1.5.1. Calcite

Constituée du CaCO_3 anhydre, elle se cristallise dans le système rhomboédrique à faces centrées. Plusieurs travaux ont été effectués dans l'optique pour la détermination de l'expression de son produit de solubilité en fonction de la température [31]. Thermodynamiquement c'est la forme la plus stable à une pression atmosphérique et une température ambiante [29].

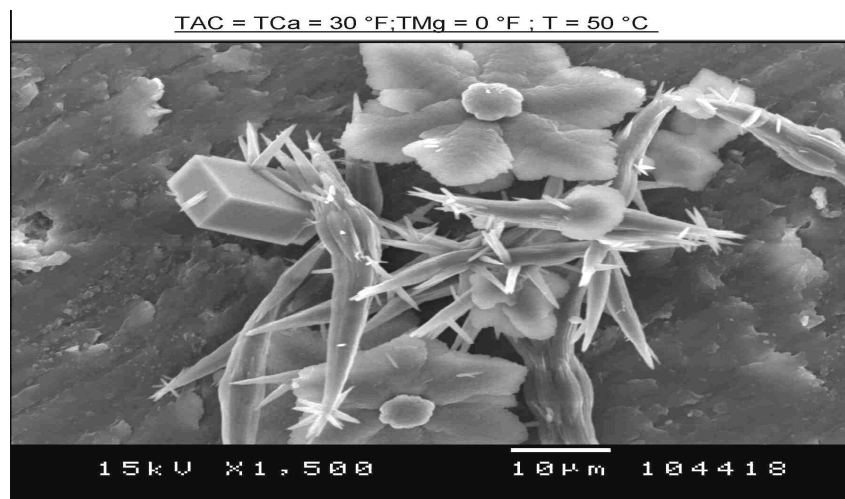


Figure 1.3. Forme de CaCO_3 , la calcite à 50°C [24]

1.5.2. Aragonite

Constituée aussi du CaCO_3 anhydre, elle se cristallise dans le système orthorhombique pseudo - hexagonal à faces centrées. Elle se présente fréquemment sous forme d'aiguilles plus ou moins allongées [2].

L'aragonite a une structure cristalline similaire à celle de la calcite, mais la différence réside dans l'organisation et l'orientation des carbonates [29].



Figure 1.4. Forme de CaCO_3 , l'aragonite [32]

1.5.3. Vatérite

Elle se cristallise dans le système hexagonal. Elle constitue la forme la moins stable des formes anhydres [33]. Les vatérites sont souvent rencontrées sous formes des fleurs, lentilles et des roses de sable.

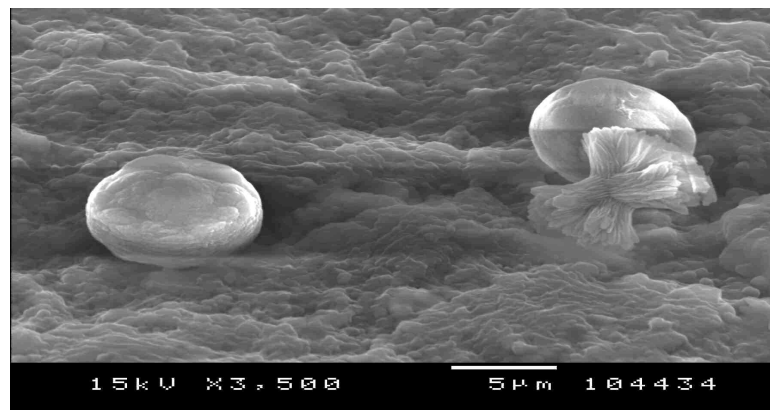


Figure 1.5. Forme de CaCO_3 , Vatérite [24]

1.5.4. Carbonate de calcium amorphe CCA

Le CCA constitue la forme la plus instable, la précipitation des solutions fortement concentrées de CaCO_3 à basse température donne un précipité blanc gélatineux sous forme de sphères de diamètre inférieur au micromètre. Ce dernier évolue vers la formation d'un mélange multicristalin constitué de vatérite et de calcite pour des températures comprises entre 14°C et 30°C, de trois variétés vatérite, calcite et aragonite aux températures intermédiaires allant de 40°C à 50°C et d'aragonite et de calcite à des températures variant de 60°C à 80°C [9].

Le CCA constitue un précurseur indispensable à la germination du CaCO_3 dans des solutions calco-carbonique fortement sursaturées [29]. Quand son produit de solubilité est dépassé, la germination du CaCO_3 se déclenche instantanément.

L'expression de son produit de solubilité est consignée dans le tableau 1-5.

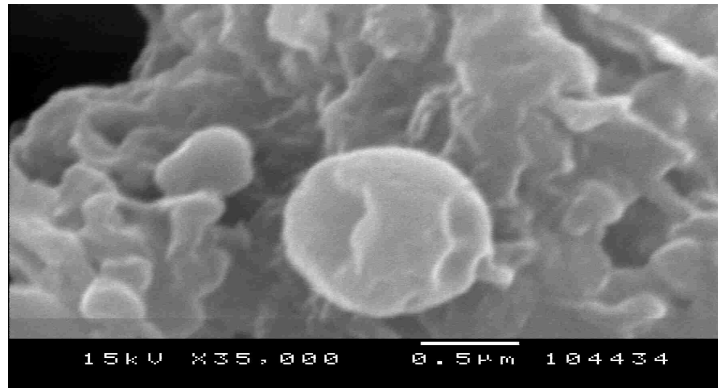


Figure 1.6. CaCO_3 amorphe (CCA); $K_s = 3,5 \cdot 10^{-7}$ à 30 °C [24]

1.5.5. Carbonate de calcium monohydraté CCM

Cet hydrate assez instable se cristallise dans le système hexagonal sous forme de sphérulites de diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$, il ne se formera que par transformation d'une variété moins stable [22].

Le produit de solubilité de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s'exprime en fonction de la température selon l'expression donnée dans le tableau 1-5.

1.5.6. Carbonate de calcium hexahydraté (Ikaite)

Cette forme a été découverte dans la nature et elle avait le nom de Ika fjord. L'ikaite se cristallise dans un système monoclinique [30]. A partir de 6°C , le $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se décompose rapidement en une des formes anhydres [9].

L'expression de son produit de solubilité en fonction de la température est mentionnée dans le tableau 1-5.

Tableau 1.5. Expression des produits de solubilités (K_S) des différentes formes du carbonate de calcium en fonction de la température [22]

Variétés	Equations des K_S et domaine d'utilisation (T en K ; t en °C)	K_S à 30°C
Calcite	$\log(K_{S_c}) = 171,9065 + 0,077993.T - 2839,319/T - 71,595.\log(T)$ $0 < t < 90 \text{ °C}$	$3,1.10^{-9}$
Aragonite	$\log(K_{S_a}) = 171,9773 + 0,077993.T - 2903,293/T - 71,595.\log(T)$ $0 < t < 90 \text{ °C}$	$4,3.10^{-9}$
Vaterite	$\log(K_{S_v}) = 172,1295 + 0,077993.T - 3074,688/T - 71,595.\log(T)$ $0 < t < 90 \text{ °C}$	$1,1.10^{-8}$
CaCO ₃ Amorphe	$\log(K_{S_{CCA}}) = 6,1987 + 0,005336.t + 0.0001096.t^2$ $10 < t < 55 \text{ °C}$	$3,6.10^{-7}$
CaCO ₃ H ₂ O	$\log(K_{S_{CCM}}) = 7,05 + 0,000159.t^2$ $10 < t < 50 \text{ °C}$	$6,4.10^{-8}$
CaCO ₃ 6H ₂ O	$\log(K_{S_{CCH}}) = 2011,1/T - 0,1598$ $0 < t < 25 \text{ °C}$	-

1.6. Facteurs influençant l'équilibre calco-carbonique

De nombreux facteurs régissent cet équilibre, une modification de certains paramètres tels que le pH, la concentration en CO₂ dissous ou la température peut provoquer la rupture de l'équilibre calco-carbonique et entraîner le phénomène d'entartrage.

1.6.1. Pression partielle de CO₂

L'échange de CO₂ entre la phase liquide d'une solution et la phase gazeuse est le principal moteur de toute germination du carbonate de calcium [9]. Cet équilibre est régi par la loi de HENRY. Beaucoup de travaux se sont intéressés aux rôles de la pression partielle de CO₂ dans le système calco-carbonique, quand la valeur de CO₂ dissous augmente la valeur du pH diminue, ce qui affecte les concentrations de (CO₃²⁻), (HCO₃⁻), (OH⁻), et (H⁺), et la solution aura tendance à attaquer les matériaux qu'elle rencontre. Alors qu'une perte de CO₂ pourra rendre une eau dure et incrustante, ce qui conduira à des dépôts de tartre [8].

1.6.2. pH

Le pH d'une solution détermine l'acidité ou la basicité d'un milieu, il est défini par :

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$$

Où (H^+) est l'activité des protons en solution.

Dans un milieu naturel, les protons peuvent être fournis par l'eau, par un acide, par dissolution des minéraux carbonatés, ou par dissociation du CO_2 atmosphérique. De fait, le pH d'un tel système sera avant tout conditionné par l'existence ou non des échanges avec l'air, qui représente un réservoir infini de CO_2 atmosphérique [34].

1.6.3. Température

La température de l'eau a une influence sur ses propriétés physiques et chimiques. Ainsi, toute variation de température de l'eau entraîne une modification du comportement des traitements qui lui sont appliqués. Les eaux à traiter pour la production d'eau destinée à la consommation humaine ont des températures très différentes en fonction de leur origine [35].

La réaction chimique qui provoque la précipitation du carbonate de calcium est largement favorisée par l'élévation de la température qui, en libérant du gaz carbonique, accélère la précipitation du tartre.

1.6.4. Solubilité

La solubilité d'une substance dans un solvant correspond à la quantité maximale qui peut être dissoute dans un volume précis de ce solvant, à une température et une pression données. A ces conditions, il existe une limite de solubilité, au-delà de laquelle la solution étant saturée, une fois que cette limite est dépassée la solution sera sursaturée : c'est-à-dire que la quantité du soluté est supérieure à sa solubilité dans les conditions existantes, ce qui entraîne la précipitation de l'excès de soluté. La constante de cet équilibre est appelée « produit de solubilité » [36].

1.6.5. Alcalinité

L'alcalinité d'une solution traduit la capacité de la solution à neutraliser les acides. C'est un paramètre conservatif (indépendant de la pression, de la température, et de la force ionique), qui peut être défini par le bilan des ions d'un système carbonaté [34].

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

La valeur de l'alcalinité fournit une mesure de la concentration en ions carbonates et bicarbonates dans la solution.

1.6.6. Turbidité

La turbidité d'une eau est la propriété d'avoir un aspect trouble. C'est le contraire de la limpidité ou de la transparence [37].

Cette turbidité vient de la présence de diverses matières en suspension. Leurs origines peuvent être extrêmement variables : érosion des roches, entraînement des matières minérales ou organiques du sol, etc. La turbidité affecte l'équilibre calco-carbonique par le risque de formation de dépôts minéraux [38].

1.6.7. Conductivité

La conductivité mesure la capacité d'une eau à conduire un courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'estimer la quantité des sels dissous dans l'eau. La conductivité diminue quand une cristallisation du carbonate de calcium se produit, elle est fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température est élevée [39].

1.7. Conséquences d'entartrage

Quelle que soit l'origine des tartres, ils ont sur le fonctionnement des installations, des conséquences bien connues :

1.7.1. Conséquences hydrauliques

Ces conséquences sont constatées par la réduction des sections de passage et la dégradation des états de surface des conduites, les tartres, quelques fois très adhérents, augmentent, à débit constant, les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides.

De plus ces tartres sont gênants dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent la porosité des structures membranaires [40].

1.7.2. Conséquences thermiques

Tout dépôt apparaissant au contact d'une paroi au travers de laquelle se fait un échange thermique amène la résistance de transfert à croître très rapidement. Il en résulte une baisse du rendement thermique proportionnelle à l'augmentation des pertes [2].

1.7.3. Conséquences mécaniques

Le risque de rupture des tubes peut s'évaluer à partir des conséquences précédentes en considérant les variations de la limite élastique en fonction de la température.

A noter aussi que les dépôts de tartre peuvent jouer un rôle dans l'apparition de phénomènes de corrosion en favorisant l'effet EVANS (aération différentielle) et réciproquement une surface corrodée facilite l'apparition de tartre [2].

1.7.4. Conséquences économiques

L'entartrage entraîne une consommation d'énergie plus élevée et une durée de vie plus courte des membranes, car elles ont besoin d'être nettoyées plus souvent. Le procédé de traitement membranaire de l'eau devient donc beaucoup plus coûteux, ce qui provoque des pertes financières considérables [41].

CHAPITRE 2 ETUDE DU PHENOMENE D'ENTARTRAGE

2.1. Introduction

Les substances en suspension, véhiculées par les eaux, sont susceptibles de former des dépôts.

- On parlera de salissures « fouling » lorsqu'il s'agira de dépôts de matières en suspension minérales ou organiques ou d'organismes vivants proliférant au contact des parois,
- On parlera de tartres « scaling » lorsqu'il s'agira de matières dissoutes cristallisantes.

L'origine de ces tartres correspond toujours à une remise en cause des équilibres chimiques en solution [2]. Le dépôt de carbonate de calcium est un problème intense et persistant et il est la cause de sérieux problèmes techniques et économiques [1].

Ce phénomène est rencontré dans les circuits de distribution de l'eau, les installations de dessalement de l'eau de mer [30], et dans les procédés à membranes où la formation du tartre provoque des colmatages plus ou moins difficiles à éliminer [42].

2.2. Cristallisation

Au sens général du terme, la cristallisation est le changement d'état dans un milieu liquide ou gazeux qui conduit à la formation d'une phase solide cristalline, caractérisée par une structure géométrique régulière [43].

Pour naître, un germe cristallin a besoin d'une perturbation locale, un apport d'énergie qui perturbe suffisamment l'organisation des barrières de solvation et permette un rapprochement des ions et une liaison électrique forte entre eux [2]. Si l'énergie nécessaire à la germination provient d'une aspérité de la paroi (énergie de surface), le germe en se créant établit immédiatement une liaison

électrique forte avec elle et se fixe solidement à l'aspérité. La présence du germe augmente la perturbation locale en attirant de nouveaux ions qui grossissent peu à peu le cristal. Commence alors le phénomène de croissance cristalline [44].

Ce mécanisme de croissance nécessite peu d'énergie. Sa vitesse ne dépend plus que de la concentration des ions dans la solution et de la surface totale du cristal exposée à l'attaque de l'eau [45].

2.3. Etapes de cristallisation

Comme pour tout système en cours de cristallisation, différentes étapes sont constatées durant la cristallogenèse. La première est évidemment la phase de germination (ou nucléation) qui constitue l'amorce de l'empilement ordonné caractéristique du futur cristal. Cette germination est dite homogène lorsqu'elle se produit au sein de la solution et hétérogène lorsque le processus s'amorce au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension [46].

Les travaux concernant l'étape de croissance cristalline de CaCO_3 sont relativement nombreux [9]. Ceux concernant l'étape de germination sont beaucoup plus rares. Ceci est dû, d'une part au fait que les méthodes d'étude utilisées pour ce système ne permettent pas de séparer les deux étapes des échanges de matière à l'interface solide - liquide. D'autre part, la modélisation mathématique de la germination a été moins étudiée que la phase de croissance cristalline [9]. Les étapes de dépôt de ce tartre sont présentées dans la figure 2.1.

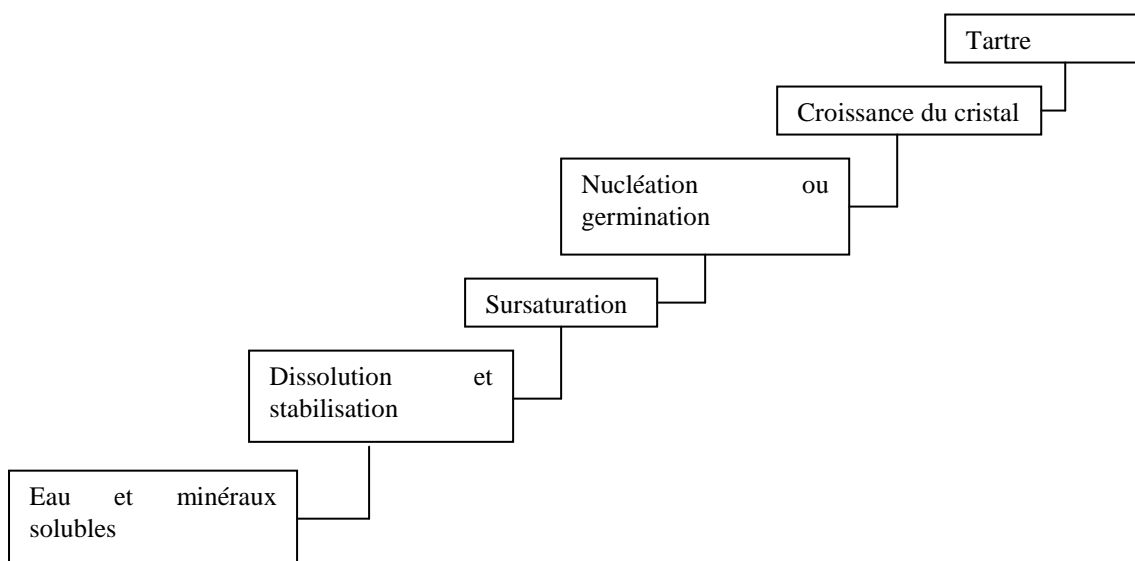


Figure 2.1. Formation du tartre [47]

L'apparition des cristaux ne pourrait être réalisée que lorsqu'un certain degré de sursaturation est atteint dans le système. En effet, l'obtention de l'état de sursaturation est essentielle dans l'opération de la cristallisation qui peut être considérée en trois étapes [48] :

- Réalisation de la sursaturation ;
- Germination ou nucléation : tendance à la formation d'un centre de cristallisation;
- Croissance cristalline.

La figure ci-dessous schématise les étapes de cristallisation.

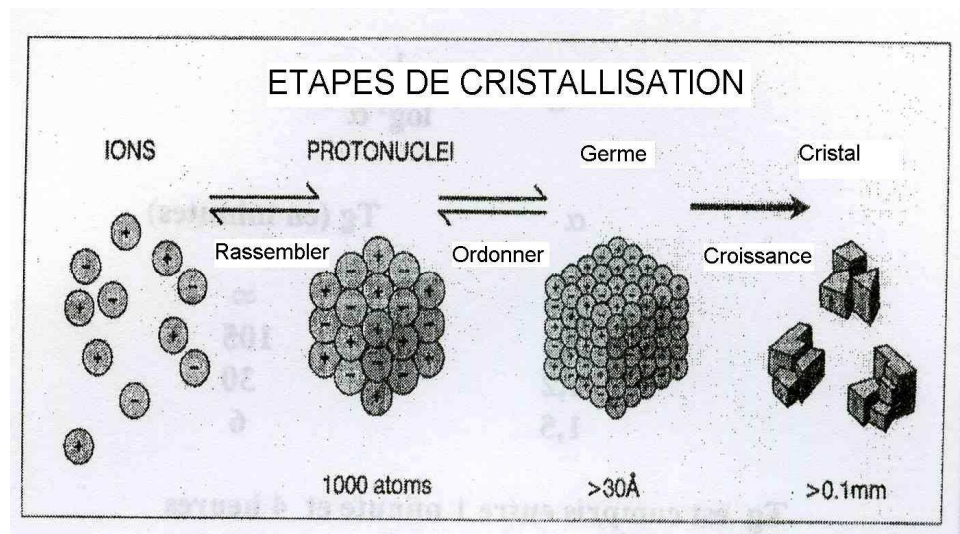


Figure 2.2. Etapes de cristallisation [49]

2.3.1. Germination

Le phénomène de germination du carbonate de calcium est encore loin d'être maîtrisé, et particulièrement la formation des précurseurs. Il consiste en la formation des cristaux au sein d'une solution sursaturée. C'est le premier stade de la cristallisation. Les petits cristaux naissant sont appelés germes ou nuclei [50].

La formation d'un germe cristallin suppose la présence, au même instant et en même lieu de la phase liquide sursaturée, d'un certain nombre d'ions libres en solution, dans une configuration qui permette d'amorcer l'empilement ordonné qui constituera le futur cristal [51]. Autrement dit, l'agglomération des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} forme des clusters, qui eux-mêmes se regroupent en agrégats appelés nuclei [52].

Deux types de nucléation existent, primaire et secondaire, la germination primaire, elle se divise aussi en deux classes : homogène et hétérogène, comme il est schématisé dans la figure 2.3.

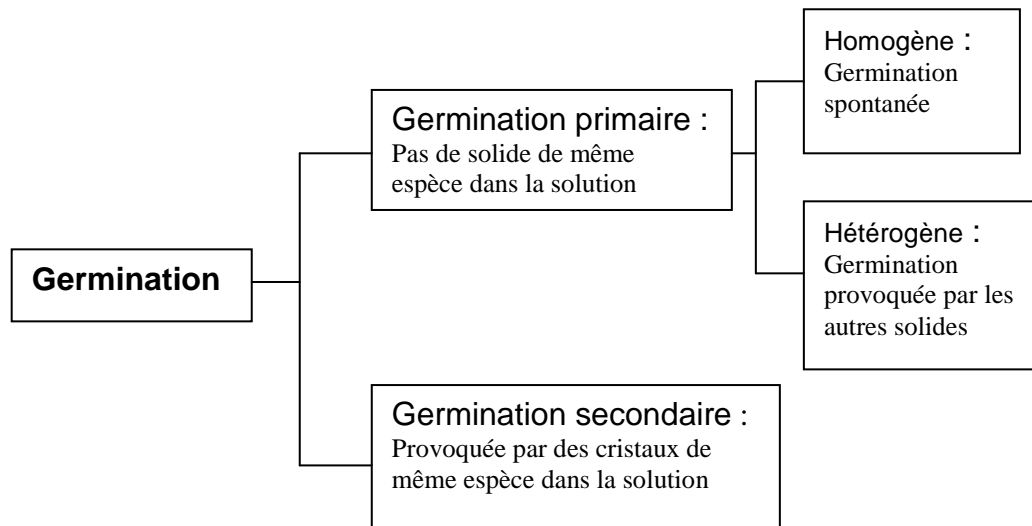


Figure 2.3. Concept de germination [50]

La germination est une étape déterminante qui définit les caractéristiques du produit final (distribution en tailles des cristaux, morphologie, pureté, etc..).

2.3.1.1. Germination primaire

Elle se produit spontanément en absence de tout germe cristallin, au contraire de la germination secondaire qui nécessite la présence des cristaux interagissant avec l'environnement [9].

- Germination primaire homogène

La formation d'un germe n'est pas un processus parfaitement connu du fait de sa très grande complexité. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu tout en résistant à une forte tendance de redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé.

Le nombre de molécules dans un germe stable peut varier d'environ 100 à plusieurs milliers [9].

Cette germination se produit au sein de la solution, en absence de toute espèce étrangère [53]

La théorie classique du mécanisme de germination homogène est basée sur la condensation d'une vapeur. Cette théorie a été étendue pour expliquer la germination lors de la cristallisation à partir d'une solution [54]

Par hypothèse, les germes sont considérés comme sphériques. L'énergie libérée par la formation d'un germe de rayon R est appelée « énergie d'activation de la germination ΔG » [53].

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$$

ΔG_s est l'énergie consommée par la formation d'interface solide - liquide (en J), elle est positive. C'est un terme qui tend à limiter la formation des germes.

ΔG_v est l'énergie libérée par la formation du volume cristallin (en J), elle est négative. C'est un terme qui favorise la germination.

$$\Delta G = 4\pi R^2 \gamma + 4/3 \pi R^3 \Delta G_v$$

Avec :

R : le rayon du germe (m)

γ : la tension d'interface entre le germe et la solution ($J.m^{-2}$)

ΔG_v : l'énergie libérée par la formation d'une unité de volume cristallin ($J.m^{-3}$)

D'autre part, la vitesse de germination peut être exprimée par l'équation d'Arrhenius.

$$B_0 = A_0 \exp (- \Delta G / k T)$$

Avec :

B_0 : La vitesse de germination ($m.s^{-1}$)

A_0 : le facteur de pré exponentiel ($m.s^{-1}$)

T : la température en K

k : la constante de BOLTZMAN ($1,381. 10^{-23} J.K^{-1}$)

Si on appelle rayon critique R_c , qui est une valeur particulière de R correspondant au maximum d'énergie, les germes de rayon inférieur à R_c sont instables et appelés à se redissoudre, par contre les germes de rayon supérieur à R_c sont appelés à se développer et à donner le futur cristal [50]. Le mécanisme de germination primaire homogène est loin d'être bien compris. Les études qui le concernent ne sont pas nombreuses dans la littérature. La fiabilité de ces études est toujours difficile à juger [9]. La présence d'une impureté peut induire une germination à une sursaturation beaucoup plus faible que celle nécessaire à la

germination primaire homogène ce qui rend le contrôle de cette germination délicat [50].

- Germination primaire hétérogène

Beaucoup de cas de germination supposée homogène sont en fait des cas de germination hétérogène dans le sens où une contamination par des particules étrangères au milieu est toujours possible [50]. Ce phénomène se fait au contact d'un solide : parois, matières en suspension, cristaux déjà formés, etc. Donc les germes se forment plutôt sur un support ou sur une substance de nature différente, ces impuretés diminuent l'énergie d'activation d'où l'énergie d'activation de la germination hétérogène est plus petite que celle de la germination homogène [50].

$$\Delta G_{\text{Hétérogène}} = f(\theta) \Delta G_{\text{Homogène}}$$

$f(\theta)$ est le facteur de germination primaire hétérogène compris entre 0 et 1. La relation entre l'angle θ et le facteur de germination hétérogène est définie par l'équation de VOLMER qui permet de caractériser l'affinité du germe sur le solide.

$$f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 / 4$$

D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile et plus rapide qu'une germination homogène. On l'observe pour des degrés de sursaturation plus faibles et l'on peut l'inciter en ajoutant délibérément des solides en suspension à une solution sursaturée. On parle alors d'ensemencement [50].

La théorie de la germination hétérogène est une extension directe de la théorie classique de la germination homogène. Les phases de contact entre le germe et la surface de la substance étrangère sont présentées dans la figure 2.4.

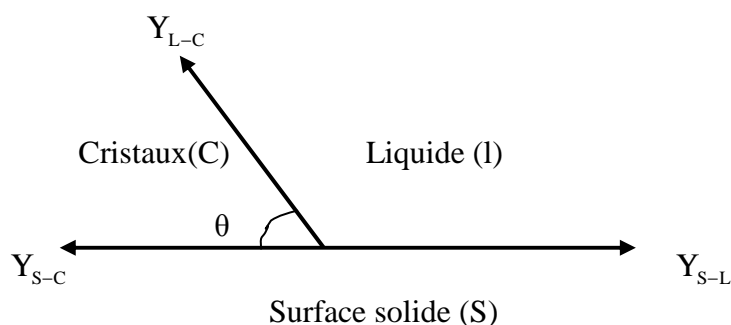


Figure 2.4. Germination primaire hétérogène [50]

θ est l'angle de contact du germe sur l'impureté (surface solide), défini par :

$$\cos(\theta) = \frac{(Y_{L-C} - Y_{S-C})}{(Y_{S-L})}$$

Avec :

Y_{L-C} : la tension superficielle à l'interface liquide – cristal ($J.m^{-2}$)

Y_{S-C} : la tension superficielle à l'interface solide – cristal ($J.m^{-2}$)

Y_{S-L} : la tension superficielle à l'interface solide – liquide ($J.m^{-2}$)

L'angle de contact θ permet de caractériser l'affinité du germe pour l'impureté.

- Si $\theta = 180^\circ$: il n'existe pas d'affinité entre la surface de l'impureté et le germe. L'énergie d'activation hétérogène est la même que celle de la germination homogène.
- Si $0 < \theta < 180^\circ$: il existe une affinité partielle entre la surface de l'impureté et celle du germe. L'énergie d'activation de la germination hétérogène est plus petite que celle de la germination homogène.
- Si $\theta = 0$: il existe dans ce cas une affinité complète entre les deux solides. L'énergie d'activation pour la germination hétérogène est nulle. C'est le cas de l'ensemencement dans une solution sursaturée.

Généralement c'est la germination hétérogène qui prédomine à cause de son énergie d'activation qui est plus petite que celle de la germination homogène [50]. Il a été montré expérimentalement que la germination du carbonate de calcium est à prédominance homogène si le produit de solubilité du $CaCO_3$ amorphe est atteint. Alors que si le produit d'activité ionique $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ au moment de la germination se stabilise entre le produit de solubilité du carbonate de calcium monohydrate ($CaCO_3.H_2O$) et celui de la forme amorphe, la germination est à prédominance hétérogène [9].

2.3.1.2. Germination secondaire

La germination secondaire se produit dans une solution possédant déjà des cristaux formés. Il en résulte des chocs d'un cristal avec une autre surface solide, ce qui provoque de nouveaux cristaux dont la taille est supérieure à la taille critique [50].

La nucléation secondaire, dans une solution faiblement sursaturée, est induite et supportée par les cristaux de semences. Dans ce type de germination, l'affinité entre les cristaux du soluté formé et les cristaux de semences (surface solide) est totale, ce qui correspond à un angle $\theta = 0$ et une énergie libre de nucléation nulle ($\Delta G'_C = 0$).

Le cas $\theta = 180^\circ$, $\cos \theta = -1$ et $f = 1$, correspond à la nucléation homogène caractérisée par l'absence totale d'affinité entre les cristaux en croissance et les surfaces solides [50].

2.3.2. Croissance

Le germe une fois constitué dans la phase liquide va être nourri par la solution sursaturée [2]. Au cours de la croissance deux étapes de transfert de matière sont distinguées :

1^{ère} étape : Les ions excédentaires dans la solution doivent migrer à travers la couche limite entourant le germe. Cette couche est une couche d'eau fortement liée au solide et pratiquement immobile par rapport à lui. Elle est appelée « couche limite de diffusion ».

Les ions transférés par diffusion sont les Ca^{2+} , CO_3^{2-} , mais à des pH inférieurs à 12 les CO_3^{2-} sont moins nombreux que les HCO_3^{2-} , la migration de ces derniers résulte la libération au contact du solide d'un ion H^+ qui, pour des raisons de neutralité électrique du système, doit rétrodiffuser vers la solution [2].

La 2^{ème} étape de la croissance cristalline consiste en la « zone d'adsorption » qui est la zone immédiatement voisine du cristal dans laquelle se font des réactions chimiques de : désolvatation des ions et la mise en place des ions dans le réseau cristallin, d'où le nom de « couche limite de réaction » [2].

Cette couche constitue un plan réticulaire de la phase liquide sursaturée et les zones superficielles du cristal en cours de formation. Ce plan plus ou moins incomplet comporte de nombreux défauts de structure sur lesquels la croissance cristalline se fait de façon préférentielle [55].

Une fois que la migration des ions à travers la couche limite ait été réalisée, il reste à les insérer, parvenus au contact du cristal, dans son réseau cristallin. Cette opération n'est pas instantanée, en effet des échanges énergétiques doivent se produire entre les ions et la surface cristalline [56].

La figure 2.5. Schématise un plan réticulaire incomplet en cours de croissance contenant des sites, dont les quels des ions déshydratés vont se fixer en libérant de l'énergie dépendante de ce site.

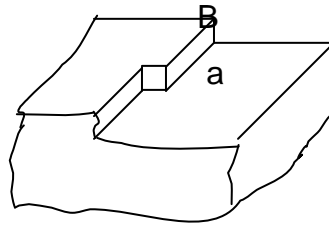


Figure 2.5. Représentation schématique d'une face cristalline en cours de croissance [2]

Dans un cristal croissant normalement les rangés ioniques se complètent, puis les faces avant que ne s'amorce le plan réticulaire suivant [57].

Certains auteurs supposent que les ions désolvatés dans la couche de réaction s'unissent dans un premier temps pour former des molécules neutres et que ce sont ces molécules qui sont insérées dans le réseau cristallin [2].

Le résumé de la croissance est représenté dans la figure 2.6.

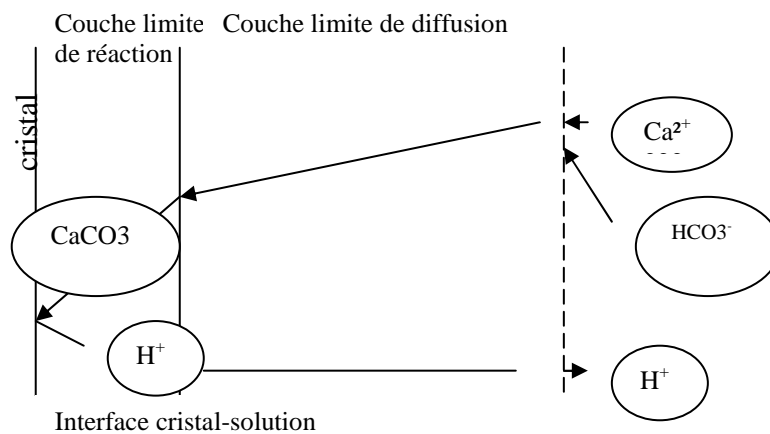


Figure 2.6. Représentation schématique de la croissance cristalline [2]

2.3.3. Agglomération

L'agglomération est un mécanisme qui ne se produit pas nécessairement en cours de cristallisation, contrairement à la germination et à la croissance. Elle

contribue néanmoins à modifier la forme, la distribution en taille et en masse des cristaux [50].

L'agglomération augmente la taille moyenne des particules et diminue le nombre des cristaux fins. Pour les particules de faible taille, l'interaction se fait par des forces de VAN DER WAALS, ou bien par des forces coulombiennes. Et pour les particules relativement plus grandes, l'interaction se fait par des mouvements browniens, ou bien par des forces de cisaillement. Les agglomérats résultants sont plus fragiles que les cristaux et ils risquent de se rompre en fines particules pendant le stockage ou le transport [50].

2.4. Phase métastable

Le dépassement du produit de solubilité est une condition nécessaire pour la formation d'une phase solide, mais elle n'est pas suffisante [22], puisque la sursaturation devrait atteindre une certaine valeur pour qu'une nucléation spontanée se déclenche.

Quand une solution sursaturée permet au carbonate de calcium de préserver un statut de non apparition de cristal, ce statut est appelé alors « la phase métastable » [22].

L'existence de la zone métastable dans la précipitation du carbonate de calcium est un fait expérimental, cependant les limites de cette zone ne sont pas encore approuvées [30]. Pour certains auteurs, cette zone est définie comme étant la région localisée entre les courbes de solubilité et de super solubilité [58]. Alors que pour d'autres, elle est définie comme étant la sous région de sursaturation localisée entre la PSL Droite Limite de Précipitation obtenue expérimentalement, et la courbe d'équilibre de la variété la plus stable du CaCO_3 , qui est la calcite [22].

Des travaux récents [9] ont montré le rôle important qui joue les formes hydratées dans le processus de germination du carbonate de calcium. En effet, la germination spontanée ne peut avoir lieu que si l'une des formes hydratées, appelées précurseur, est apparue. Si l'état de sursaturation ne mène pas à la formation de l'un des ces précurseurs, le système reste en état de métastabilité. C'est à dire qu'une sursaturation du système calco-carbonique par rapport aux

formes anhydres est insuffisante pour déclencher une germination spontanée du CaCO_3 . Récemment cette zone de métastabilité du système calco-carbonique a été délimitée, elle se situe entre le produit de solubilité de la calcite et celui de $\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [9].

Il est devenu évident que les formes hydratées du carbonate de calcium constituent des précurseurs indispensables à toute germination spontanée [59], et toute précipitation d'une de ces formes est responsable de la destruction de la métastabilité du CaCO_3 [30].

La figure 2.7. Illustre la démarcation de la zone métastable dans le système « $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ »

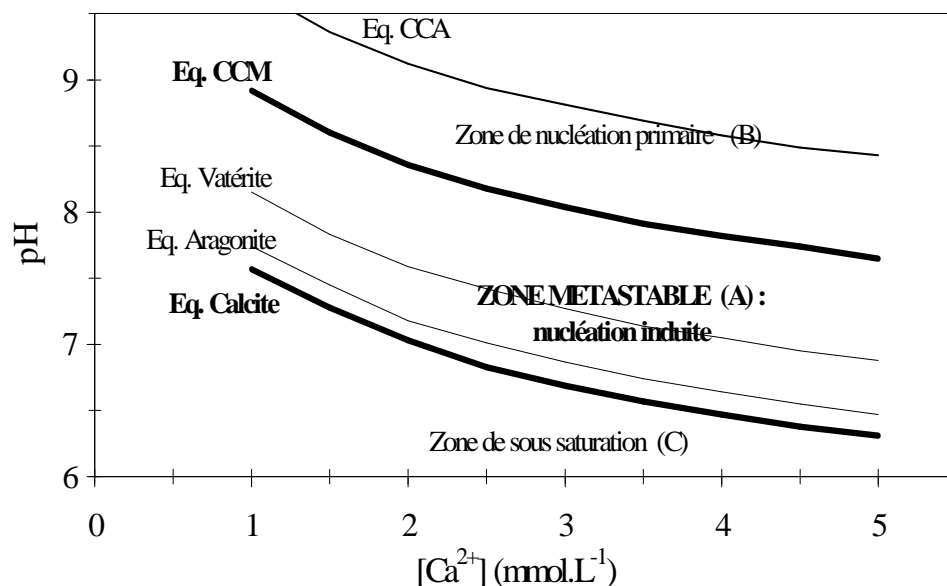


Figure 2.7. Démarcation de la zone métastable pour le système « $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ » [9]

Trois domaines peuvent caractériser le système « $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ »

- Zone de sous saturation, par rapport à la forme la plus stable (calcite), ou thermodynamiquement la précipitation du CaCO_3 n'a aucune chance d'avoir lieu (zone C)
- Zone de sursaturation, par rapport au carbonate de calcium monohydrate (CCM), où une nucléation primaire se déclenche (zone B)

Le carbonate de calcium amorphe (CCA) joue le rôle d'un précurseur à une germination primaire homogène qui se produit spontanément une fois que le

$K_{s_{CCA}}$ est atteint, sinon ce sera le CCM qui jouera le rôle d'un précurseur mais à une germination primaire hétérogène.

- Zone métastable, localisée entre les deux zones précédentes, elle correspond à la région entre les courbes d'équilibre de la calcite et de CaCO_3 , H_2O (zone A) [9].

2.5. Facteurs influençant l'entartrage

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'entartrage, on peut citer :

2.5.1. Sursaturation

Le plus important facteur qui détermine l'entartrage est la sursaturation, elle est caractérisée par la concentration élevée des ions contenus dans la solution [47]. Cette concentration doit être plus grande que la solubilité pour qu'une germination puisse être déclenchée.

La sursaturation est définie comme étant la phase où une phase solide peut se former dans une phase liquide [50]. Elle est définie par le rapport $\Omega = (\text{Ca}^{2+}) (\text{CO}_3^{2-})/K_s$ [43].

L'intérêt de notre programme est de calculer ce paramètre, on calculant d'abord le produit d'activité ionique IAP.

2.5.2. Temps d'induction de germination

La période entre l'instant où la sursaturation est réalisée dans une solution et celui où apparaissent les premiers cristaux détectables est appelé temps d'induction (τ_{ind}). Cette période d'induction peut être influencée par le niveau de la sursaturation, la température, l'agitation, et la présence des impuretés [9]. Elle peut être écrite :

$$\tau_{ind} = t_r + t_g + t_c$$

t_r : temps de relaxation, temps requis pour que le système présente une distribution stable des agrégats moléculaires

t_g : temps requis pour la formation d'un nuclei stable

t_c : temps requis pour que le germe stable donne un cristal de taille détectable.

Il est difficile, si ce n'est impossible d'isoler et de mesurer ces quantités séparément. Le temps de formation du germe est souvent supposé être le plus long.

Dans la pratique τ_{ind} est donc souvent assimilé à t_g . En effet, plusieurs auteurs [2] ont proposé l'hypothèse que le temps d'induction (τ_{ind}) est essentiellement consacré à la formation des germes.

Donc le temps de germination t_g est le temps nécessaire pour qu'un nombre suffisant de molécules se rassemblent et s'assemblent en un réseau cristallin pour former des germes élémentaires stables. Plus t_g est grand et moins l'eau entartrante, et il est sous la dépendance de plusieurs paramètres [2].

- Le degré de dépassement Ω a une influence importante, ce temps diminue lorsque Ω augmente.
- Il est fonction de la température, en effet t_g diminue lorsque la Température augmente.
- Il dépend de l'agitation du milieu, l'agitation augmente la turbulence ce qui diminue le t_g .
- Il est influencé par la nature et l'état de surface des parois. Un résultat bien connu en cristallogénèse : une paroi rugueuse ou sale a un pouvoir de germination très supérieur à une paroi de même matière dépourvue d'accidents de surface.
- Il peut être fortement influencé par la présence de composés étrangers dans le système [2].

2.5.3. Vitesse de précipitation

La vitesse de précipitation est limitée par deux phénomènes :

- vitesse de formation de germe, qu'elle peut être notablement accrue par l'utilisation de hautes températures.
- vitesse de croissance des cristaux, liée à la différence de concentration existant entre la surface du cristal et la solution [43].

Les forts degrés de dépassement conduisent à des temps de germination petits et à des vitesses élevées, dans ce cas c'est la vaterite qui apparaît. Et au contraire pour de faibles degrés de dépassement le temps de germination devient grand et donc une vitesse plus faible et dans ce cas c'est l'aragonite qui apparaît

sinon l'apparition se fait par ordre de croissance de stabilité vaterite – aragonite - calcite [2].

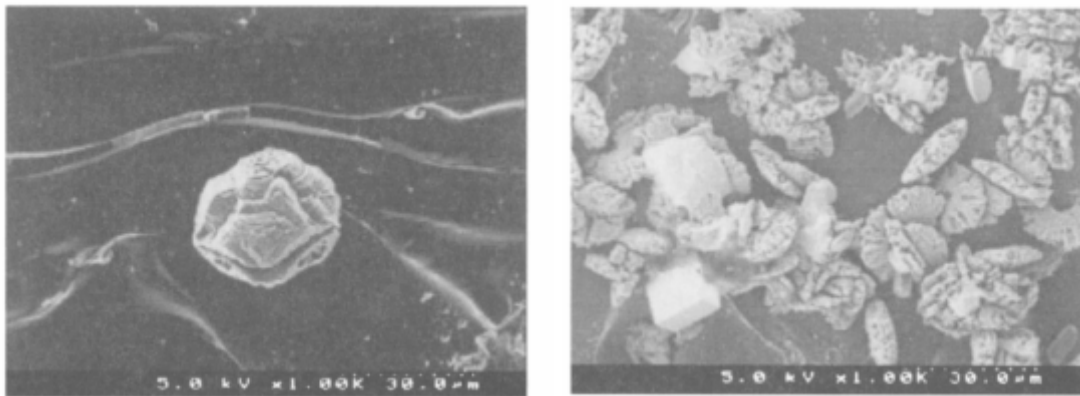
La vitesse de précipitation est liée au temps de la germination par une relation empirique et donc les facteurs influençant le t_g vont influencer sur la vitesse.

2.5.4. Présence des espèces étrangères (salinité)

Il existe dans l'eau plusieurs ions tel que Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , qui ont l'effet d'empêcher la croissance du $CaCO_3$. Beaucoup d'entre eux affectent surtout l'inhibition de la croissance du cristal [40].

Des études ont été faites par (R. SHEIKHOESLAMI, 2003) sur la précipitation du $CaCO_3$ en présence de NaCl, ont fait remarquer une augmentation du produit de solubilité du carbonate de calcium en fonction de la concentration de chlorure de sodium [60].

La figure ci-dessous montre l'effet de salinité sur la morphologie de $CaCO_3$.



0,02 M $CaCO_3$ dans 0.7 M NaCl

0,02 M $CaCO_3$ dans 1.5 M NaCl

Figure 2.8. Comparaison entre le $CaCO_3$ pour différentes concentrations en NaCl [60].

L'augmentation de la concentration de NaCl de 0,7 M à 1,5 M fait augmenter la taille de cristal de 30 μm à 60 μm .

L'ion Mg^{2+} présent dans l'eau est une clé déterminante dans la formation de dépôt de $CaCO_3$. Le Mg^{2+} supprime la formation de la vaterite, en dominant la calcite, de plus son adsorption provoque l'augmentation de la rugosité de la surface du cristal. [61]

Plus le rapport Mg^{2+} / Ca^{2+} dans la solution est élevé, plus la vitesse de croissance de $CaCO_3$ diminue. L'inhibition de la croissance de la calcite par la présence des ions Mg^{2+} , est due à l'incorporation des ces ions dans la surface de la calcite en remplaçant les ions Ca^{2+} [62].

2.5.5. Matériau utilisé

La nature du matériau constituant une conduite influe sur la précipitation du carbonate de calcium [63], le temps de germination est plus court pour les conduites en inox que pour des conduites en polyamide, ce qui augmente la vitesse de précipitation.

La susceptibilité de formation de tartre est plus importante dans les matériels métalliques que ceux plastiques, et donc la nature de la conduite influe sur la cinétique de précipitation mais non pas sur le type de nucléation [53].

2.6. Dépôt de tartre dans les installations de dessalement de l'eau de mer

Les eaux de mer chargées en ions de calcium, magnésium, bicarbonates et sulfates sont responsables de la formation de dépôt des sels minéraux sous forme de $CaCO_3$ (calcite, aragonite), $CaSO_4$ (anhydrite, gypse), $Mg(OH)_2$ (brucite) [49], ce qui présente un risque majeur dans les différentes installations de dessalement y compris les procédés de distillations et ceux membranaires [47].

2.6.1. Installations de distillation

Dans le procédé de distillation, il s'agit de porter l'eau saumâtre ou l'eau de mer à l'ébullition pour en vaporiser une partie. La vapeur produite va être condensée afin d'obtenir une eau douce [64].

Le phénomène d'évaporation fait diminuer le CO_2 et augmenter le pH à des valeurs considérables ce qui influe sur les concentrations des espèces présentes dans l'eau et accélère la formation de dépôts [4].

2.6.1.1. Distillation à détentes étagées (Multi Stage Flash : MSF)

La technique la plus utilisée dans le processus de distillation est le MSF, ce dernier connaît un problème persistant d'entartrage [64]. Le mode de travail de ce procédé dit Flash consiste à maintenir l'eau sous pression pendant toute la durée du chauffage, lorsqu'elle atteint une température de l'ordre de $120^\circ C$, elle est introduite dans une enceinte (ou étage) où règne une pression réduite. Il en résulte une vaporisation instantanée par détente appelée Flash [65]

Une fraction de l'eau s'évapore puis va se condenser sur les tubes condenseurs placés en haut de l'enceinte, et l'eau liquide est recueillie dans les réceptacles en dessous des tubes comme il est montré dans la figure 2.9.

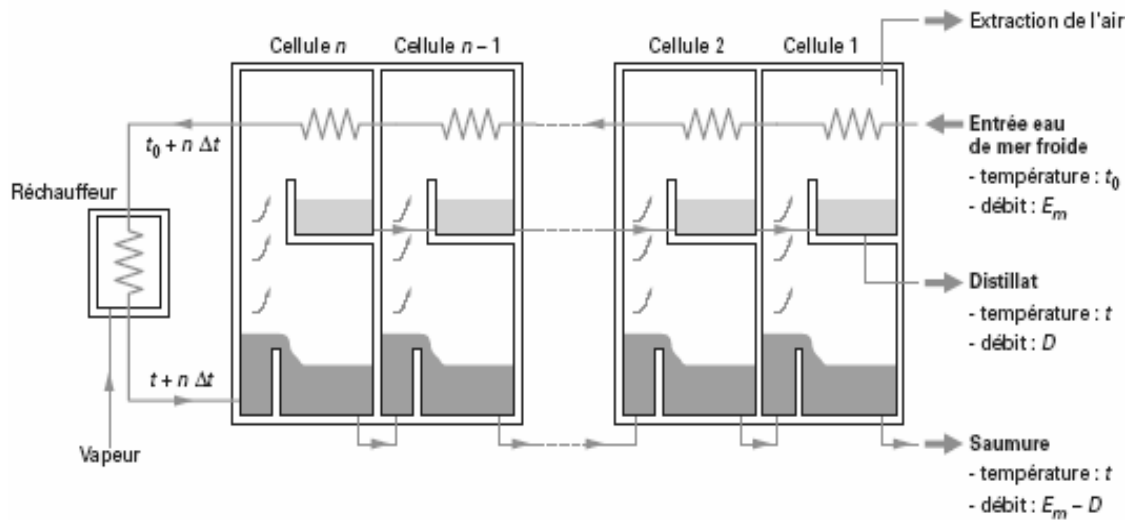


Figure 2.9. Principe de distillation à détentes successives [65]

La vaporisation est ainsi réalisée par détentes successives dans une série d'étages où règnent des pressions de plus en plus réduites [38].

Le procédé MSF donne l'opportunité à la formation de tartre dans la première chambre. Le tartre dans les cellules de 1 à 3 est composé exclusivement de $Mg(OH)_2$, qui se développe avec le temps en une structure de corail, la 4^{ème} cellule est constituée d'un mélange de $Mg(OH)_2$ brucite et de $CaSO_4$ anhydrite, comme on le trouve aussi dans la 5^{ème} cellule. De la cellule 6 à 9 le $CaSO_4$ disparaît pour laisser apparaître le $CaCO_3$ [66].

L'entartrage qui commence dans les chambres flash se transforme dans les tubes de condensation, ce qui altère le transfert thermique et affecte la qualité de l'eau produite [67].

2.6.1.2. Distillation à multiple effets (Multi Effect Distillation : MED)

Une installation de distillation à effet multiple est constituée par la juxtaposition de plusieurs cellules fonctionnant selon le principe de la simple distillation. Le fluide de réchauffage porte à l'ébullition l'eau de mer admise dans la première cellule, qui est aussi la cellule où règne la température la plus haute. La vapeur produite par l'ébullition de l'eau de mer est transférée dans la cellule voisine, où on maintient une pression légèrement inférieure [38]. La température

d'ébullition diminuant avec la pression, l'eau de mer présente dans la deuxième cellule va s'évaporer. C'est le deuxième effet. L'opération peut être répétée évidemment plusieurs fois, la limite basse étant donnée par la température de l'eau de mer froide.[65]

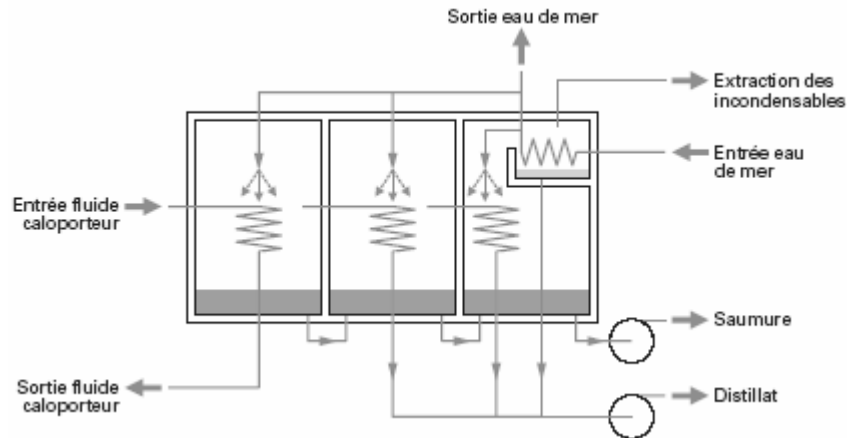


Figure 2.10. Distillation à effets multiples [65]

La plus grande quantité de tartre se trouve dans le 1^{er} étage puisque c'est là où la température est la plus élevée et l'évaporation est maximale [68].

2.6.2. Installations membranaires

Le facteur limitant dans la conception de beaucoup de systèmes membranaires est la tendance de précipitation [69]. Les eaux de mer contiennent des quantités significatives de sels peu solubles [70], et elles passent à travers les membranes ce qui engendrent le dépôt de sel sur la surface des membranes à moins que des précautions appropriées ne soient prises [71].

2.6.2.1. Osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de séparation de l'eau et des sels dissous au moyen de membranes semi-perméables sous l'action de la pression. Ce procédé fonctionne à température ambiante et n'implique pas un changement de phase. Les membranes polymères utilisées laissent passer les molécules d'eau et ne laissent pas passer les particules, les sels dissous, et les molécules organiques [38]. Le principe de ce procédé est présenté dans la figure 2.11.

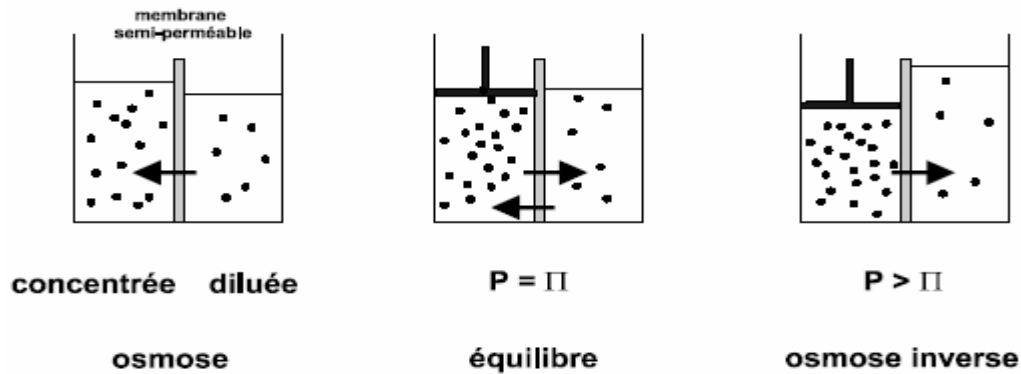


Figure 2.11. Principe de l'osmose inverse [38]

La tendance de dépôt de tartre sur les membranes de l'osmose inverse est importante [72], vu que le passage continu de l'eau de mer brute durant le processus de dessalement concentre les sels dissous sur ces membranes, ces sels ont une solubilité limitée, ce qui augmente le risque de sels minéraux à se précipiter [73,74].

L'augmentation progressive de tartre dans le temps induit à l'obstruction des membranes et la diminution du taux de conversion, ce qui affecte la qualité du perméat [75].

La nano filtration et l'osmose inverse sont des procédés qui sont souvent utilisés pour la préparation de l'eau potable à partir d'une eau de mer ou une eau saumâtre. Lors de ce procédé, le concentrât se charge en sel. Les sels inorganiques tels que les carbonates de calcium et les sulfates de baryum, qui sont insolubles dans l'eau, peuvent être alors en sursaturation, de ce fait ils précipitent. Il est plus probable d'avoir une précipitation des sels insolubles lorsque le taux de conversion est élevé [76].

2.6.2.2. Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique basée sur le transport d'ion à travers une membrane sélective sous l'influence d'un champ électrique. Le majeur problème qui conforte cette technique est la formation de tartre des sels non solubles sur la surface des membranes échangeuses d'ion [77].

Le principe de l'électrodialyse est présenté dans la figure 2.12.

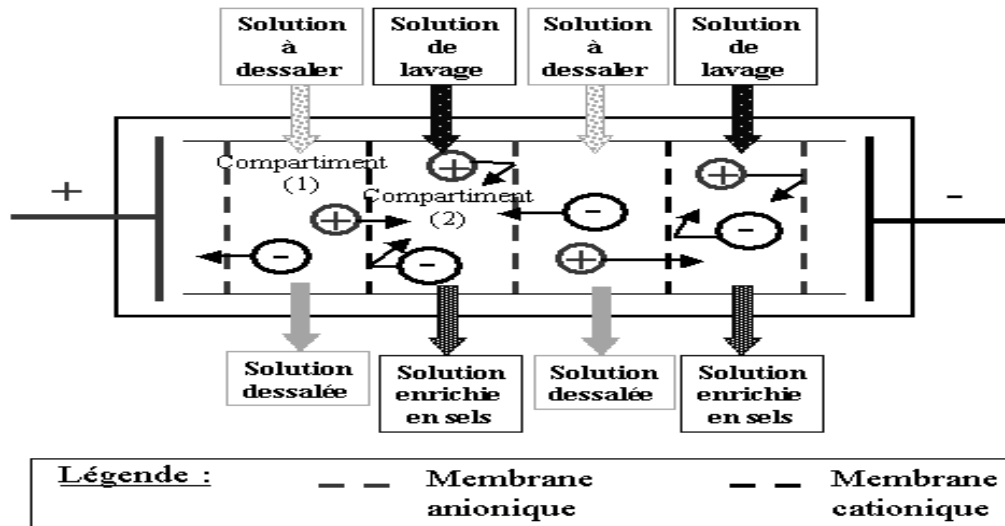


Figure 2.12. Principe de l'électrodialyse [78]

2.6.2.3. Nanofiltration NF

Le processus de NF est récemment étudié, il est utilisé dans plusieurs applications y compris le traitement des eaux afin d'obtenir une eau de haute qualité. Ce procédé est très efficace surtout en matière d'élimination de matière organique naturelle, les composés inorganiques solubles dans l'eau ont tendance à sursaturer durant le processus ce qui concentre les sels de 1 à 4 fois sur la surface des membranes [47], causant ainsi un sérieux problème d'entartrage [79]. Ce dépôt sur les modules NF cause la limitation de son utilisation puisqu'il engendre l'encrassement significatif des membranes du au colmatage des pores et la formation de gâteaux [52,55], ainsi que la diminution du flux de perméat et la limitation de la durée de vie des membranes.

2.7. Méthodes d'étude de la précipitation de CaCO_3

Différentes méthodes sont mises en oeuvre pour suivre le phénomène d'entartrage par le carbonate de calcium [9] :

2.7.1. Préparation des solutions calco-carboniques

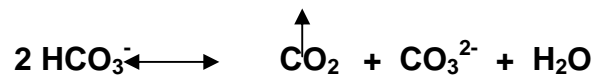
- Les solutions d'eau synthétiques sont réalisées en faisant passer en solution, par barbotage du CO_2 pur, une quantité connue de CaCO_3 ultra pur dans l'eau désionisée. Après barbotage d'une vingtaine d'heure, la dissolution est totale [9].

- Un autre mode de préparation de cette solution est la réaction de double décomposition qui consiste en un mélange de deux solutions aqueuses d'un sel de calcium (par exemple CaCl_2) et d'un carbonate alcalin (par exemple Na_2CO_3) selon la réaction [3] :



2.7.2. Dégazage de CO_2

Cette technique vise à suivre la précipitation du carbonate de calcium vers l'interface solide/liquide. La procédure se décompose en deux étapes : dans un premier temps une quantité connue de CaCO_3 est dissoute sous courant de CO_2 pur. La solution ainsi produite est agressive si l'on se réfère à l'équilibre calco-carbonique de la calcite. Dans un deuxième temps, le bullage de CO_2 est remplacé par un mélange gazeux à faible pression en CO_2 . L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase aqueuse est rompu et tend à se rétablir par entraînement de l'anhydride carbonique en excès dans la solution. Au cours de dégazage, le pH ainsi que le produit ionique du carbonate de calcium augmentent progressivement aussi selon la réaction [9]:



Le dispositif expérimental est représenté dans la figure 2.13.

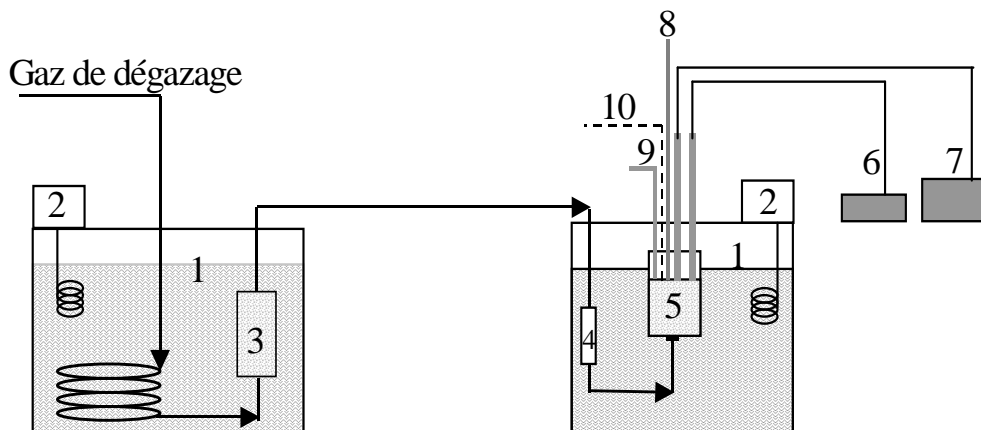


Figure 2.13 : Dispositif Expérimental de la Technique de dégazage [22].

Avec :

1. Bain thermostaté

2. Thermostat
3. Humidificateur
4. Piège d'humidité
5. Cellule de travail
6. pH mètre
7. Balance à Quartz
8. Sonde de température
9. Prise d'échantillon (1ml) pour dosage
10. Support de plot pour M.E.B.

2.7.3. Méthode du pH critique

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 CaCO_3 .

La variation du pH en fonction de la quantité de soude 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 : la solution devient alors trouble et 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_{CO_2} équilibre, sursaturation de la solution, et la vitesse de l'ajout de NaOH) [24].

La solution considérée contient une certaine quantité de CO_2 agressif, elle n'est pas entartrante à l'état initial mais, si le CO_2 agressif s'échappe, elle peut le devenir. Généralement la perte de CO_2 agressif se fait par dégazage à l'air atmosphérique. Avec la méthode du pH critique, ce CO_2 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 $\text{pH} = 8$.

Donc, l'ajout de NaOH fait augmenter le produit d'activité ionique IAP « $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})$ » De la solution qui se traduit par une forte sursaturation. La solution considérée devient entartrante et la précipitation se déclenche plus ou moins rapidement provoquant la chute du pH.

LE MONTAGE UTILISE EST REPRESENTE DANS LA FIGURE 2.14.

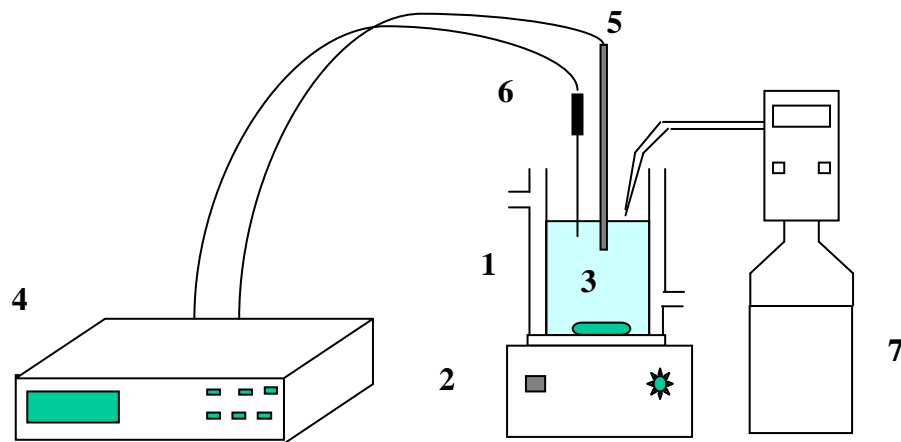


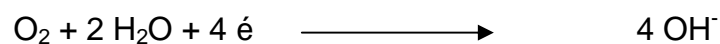
Figure 2.14. Dispositif Expérimental de la méthode du pH critique [24].

Avec :

- 1- Réacteur à double paroi
- 2- Agitateur magnétique
- 3- Barreau aimanté
- 4- pH mètre
- 5- Electrode pH
- 6- Sonde de température
- 7- Burette digitale pour l'ajout de la soude.

2.7.4. Méthodes électrochimiques

C'est la réduction à une cathode de l'oxygène dissous dans l'eau, qui produit des ions hydroxydes selon :



Le principe consiste à former et déposer du carbonate de calcium sur une cathode de faible surface en y créant une forte sursaturation du fait de l'alcalination. La réduction a lieu à potentiel imposé. Le recouvrement progressif de l'électrode par CaCO_3 , qui est électriquement isolant, induit la diminution du courant de réduction [80].

C'est en général la diminution de ce courant qui est suivie dans le temps afin de déterminer un temps d'entartrage t_g . On parle alors de méthode par chronoampérométrie.

D'après les auteurs, le caractère entartrant des eaux serait d'autant plus important que le courant de réduction diminue rapidement ou que la vitesse de dépôt de CaCO_3 est élevée [80].

CHAPITRE 3 MOYENS DE LUTTE CONTRE L'ENTARTRAGE

3.1. Introduction

Jusqu'aujourd'hui le control de la sursaturation et l'entartrage reste en effet un intérêt dominant, soit par des recherches et des essais expérimentaux, soit par des recherches théoriques et analytiques afin de comprendre le procédé compliqué de la cristallisation et de son inhibition [81].

Afin d'éviter et éliminer les problèmes résultant de l'apparition des cristaux, des méthodes de prévention ont été élaborées basées sur l'utilisation de ce qui a été nommé « inhibiteurs d'entartrage » ou « antiscalants » [82].

3.2. Mécanisme d'inhibition

L'inhibition d'entartrage peut se faire dans n'importe qu'elle étape de formation de dépôt soit par complexation dans le cas de sursaturation pour former des boues qui seront éliminées par la suite ou par adsorption si le dépôt commence à ce former.

L'inhibiteur s'adsorbe sur le cristal et, d'une façon plus ou moins sélective, recouvre les sites de croissance. Cette adsorption étant faite, le blocage de l'entartrage est dû à un effet de masque qui bloque la croissance cristalline [2]. L'adsorption d'inhibiteur sur la surface de cristallisation, fait retarder la nucléation, réduire la vitesse de précipitation, ainsi que la déformation de structure du cristal [47]. L'inhibiteur adsorbé par le germe doit présenter une forte affinité avec la surface du CaCO_3 afin de bloquer les sites actifs du germe et donc retarder la croissance de dépôt [83].

L'autre tendance consiste en macromolécule active qui doit être un complexant du cation constituant le cristal. Des complexes cation - macromolécule se forment alors en solution et qui vont amorcer la structure cristalline [2].

Le schéma 3.1.présente les étapes d'intervention d'inhibiteur.

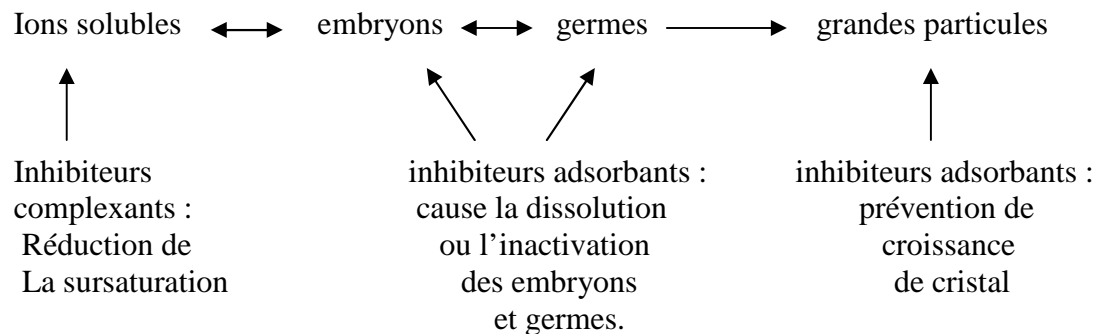


Figure 3.1. Mécanisme d'inhibition de l'entartrage [47]

Deux effets complémentaires sont à la base de l'efficacité de l'entartrage : l'effet de seuil et l'effet dispersant.

L'effet de seuil se caractérise par le fait qu'une très faible dose de tartrifuge retarde la précipitation d'une solution sursaturée. La croissance cristalline est plus ou moins retardée par la présence d'autres espèces susceptibles de modifier le parfait ordonnancement du cristal à sa surface.

Le pouvoir dispersant est l'aptitude à éviter la floculation et à maintenir en suspension colloïdale stable les cristaux de tartre déjà formés. Les particules bien dispersées seront mobiles les unes par rapport aux autres [2].

3.3. Types d'inhibiteurs

La prévention d'entartrage se fait soit en agissant sur les causes, soit en agissant sur les conséquences de la formation de cristaux.

- Au niveau des causes, il faut essentiellement éliminer les ions à partir desquels le tartre peut se former. Dans ce cas les méthodes utilisées constituent l'essentiel des traitements dits : externes.
- Au niveau des conséquences, dont la méthode de résolution se fait à la base des traitements dits : internes [2].

Les procédés d'inhibition de tartre sont résumés dans le schéma 3.2.

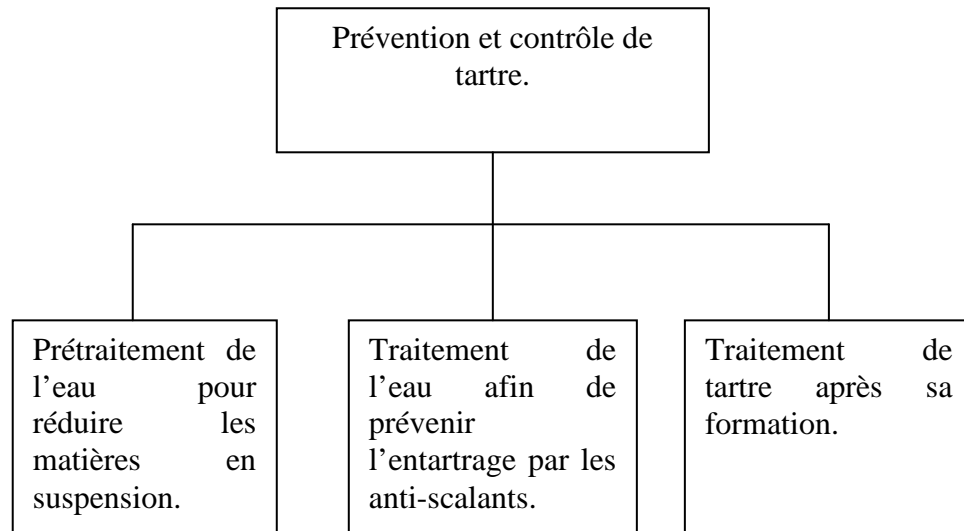


Figure 3.2. Approche de contrôle de tartre [47].

3.3.1. Inhibition par traitement externe

L'objectif de ce traitement consiste de minimiser le risque de formation de dépôt avant son apparition. Deux voies sont issues :

- diminution de la concentration en calcium,
- diminution ou maintien de la teneur en carbonates.

3.3.1.1. Diminution de la concentration en calcium.

➤ Coagulation - floculation : La coagulation consiste à neutraliser les charges négatives des colloïdes, par adjonction de sels chargés positivement, permettant une neutralisation favorisant l'agglomération ultérieure des particules, et donc leur décantation. Les sels les plus couramment utilisés sont les sels de fer ou d'aluminium. Une agitation rapide permet de diffuser d'une manière homogène les réactifs dans tout le volume d'eau à traiter.

La floculation consiste à agglomérer les particules déstabilisées par la coagulation, pour former des floccs denses et volumineux facilement décantables, et pour renforcer leur cohésion. Ce résultat est obtenu en maintenant une agitation lente qui augmente les chances de rencontre des particules, et qui s'ajoute au mouvement brownien naturel (agitation thermique).

Des réactifs complémentaires sont utilisés pour améliorer la floculation, les plus répandus étant les polymères organiques de type anionique, cationique ou non ionique [84].

➤ Filtration : Est une opération de séparation solide/ liquide par laquelle les matières en suspension sont séparées du liquide lors du passage de ce dernier sur un corps poreux [85].

➤ Adoucissement : par le procédé d'échange d'ions, les résines échangeuses d'ions sont des substances, qui se présentent sous l'aspect de très fines billes, dont la constitution chimique est essentiellement un polymère possédant de très nombreuses ramifications ou des terminaisons radicalaires [2].

Il s'agit de groupements acides ou basiques, ceux-ci vont pouvoir permuter des ions positifs ou négatifs avec le liquide dans lequel ils sont immergés.

Un échangeur de cations est assimilable à un acide de la forme R-H et un échangeur d'anions à une base de la forme R-OH.

➤ Précipitation : par utilisation de réactifs basiques (chaux, carbonate de sodium, soude caustique) on peut éliminer les bicarbonates en les transformant en carbonates qui entraînent la précipitation instantanée du carbonate calcium et magnésium à concurrence du TAC de l'eau brute [86].

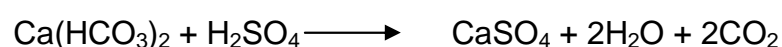
L'utilisation de complexants (ou séquestrants) (EDTA, polyphosphonates) ne permettent pas la diminution de la concentration en ions calcium mais sa mise en solution stable. Ils forment avec certains ions métalliques des composés solubles et sont utilisés soit à titre préventif soit pour redissoudre les dépôts existants.

3.3.1.2. Diminution ou maintien de la teneur en carbonates

Puisqu'une eau entartrante est une eau dont le CO_2 libre est inférieur au CO_2 équilibrant on peut envisager l'introduction de dioxyde de carbone dans l'eau : cette solution est utilisée dans les traitements de potabilisation (souvent employée, pour minéraliser l'eau : introduction de gaz puis percolation sur lit de carbonates)[2].

La décarbonatation à l'acide est en général associée à l'action d'un inhibiteur de corrosion.

L'addition d'un acide fort, H_2SO_4 ou HCl , déplace les carbonates sous forme de gaz carbonique :



L'addition d'acide est régulée par un pH mètre, dont il faut fréquemment vérifier le fonctionnement pour limiter les risques d'incidents dus à un surdosage (corrosion) ou sous - dosage (entartrage).

3.3.2. Inhibition par traitement interne

Afin de limiter la formation de tartre, plusieurs techniques ont été élaborées, parmi eux qui sont de type chimiques, et autres physiques [83].

3.3.2.1. Moyens de lutte chimiques

Ce sont des produits tartrifuges que l'on injecte à très faible dose (quelques p.p.m.) dans l'eau d'appoint et leur mode d'action est basé sur l'adsorption d'une façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ceci entraîne un retard de la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité de dépôt sur les surfaces à protéger, et la déformation de la structure du cristal ce qui provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé [9].

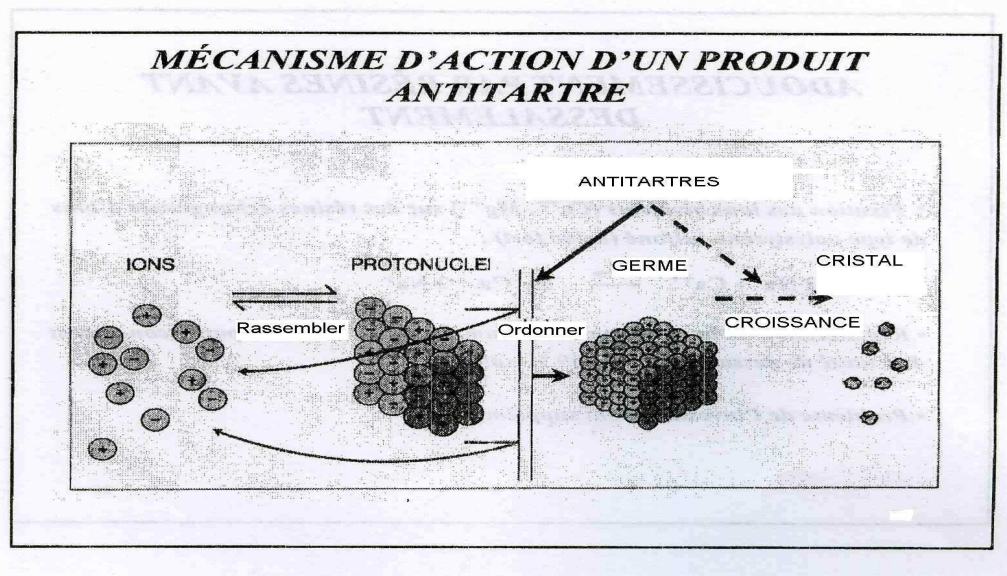


Figure 3.3. Mécanisme d'action d'un antitartre [49]

La grande famille de tartrifuges s'agrandit tous les jours par de nouveaux représentant. Parmi ces inhibiteurs :

- Composés phosphorés

Beaucoup de composés organiques et inorganiques du phosphore manifestent à l'expérience d'un très net pouvoir tartrifuges [87]. C'est le cas en particulier de

tous les composés dans lesquels le phosphore participe à une structure tétraédrique en association avec quatre atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre.

Les ions PO_4^{3-} sont susceptibles de se substituer localement à CO_3^{2-} , ce qui perturbe le champ électrostatique du fait de la différence de valence entre les deux ions ce qui empêche la formation d'une nouvelle couche d'ion CO_3^{2-} et par conséquent bloque la croissance du cristal [2].

Ces composés qui sont utilisés depuis plusieurs décennies ont une efficacité certaine, mais ils présentent l'inconvénient de s'hydrolyser au-dessus de 70°C en redonnant des orthophosphates moins efficace comme tartrifuges, et surtout ils sont considérés comme l'un des principaux eutrophisants du milieu naturel [2].

Des efforts considérables ont été jusqu'ici mis dans le développement, l'exécution et l'examen des additifs chimiques, qui retardent ou empêchent l'entartrage [87].

Ils sont commercialisés sous formes de cristaux, poudre, solutions liquides concentrées.

- Composés organiques

Un certain nombre de composés organiques naturels ou de synthèses manifestent vis-à-vis des sels qui ont un pouvoir tartrifuge [2]. C'est le cas des produit de dégradation des végétaux : acides humiques et tannins.

Ils sont synthétisés par acylation de l'acide phosphoreux. La liaison C-P est plus résistante à l'hydrolyse que la liaison O-P.

- Polymères

L'utilisation de polymères synthétiques s'est beaucoup développée ces dernières années. Les polyacrylates, les polyméthacrylates et les polymaléates. La plupart de ces polymères ont été développés tout d'abord comme des flocculants avec des longueurs de chaîne très grandes se traduisant par des masses moléculaires de l'ordre de 10^4 à 10^5 [2].

En effet, la présence de ces derniers en faible quantité dans un milieu sursaturée d'une espèce chimique en solution affecte la nucléation et la croissance cristalline d'une manière assez complexe. L'efficacité de l'additif sur une espèce cristalline dépend de sa structure chimique (masse moléculaire, densité des charges électriques, ..) et des interactions qu'il peut produire avec les surfaces du germe cristallin en croissance. Une étude a été faite dont l'objectif était de déterminer les mécanismes d'action des polymères synthétiques tels que les polyélectrolytes sur

la nucléation et la croissance cristalline du carbonate de calcium (CaCO_3). Les résultats obtenus de ce travail montrent que le polyélectrolyte affecte le temps d'induction, la sursaturation, l'énergie interfaciale, la morphologie et la taille des particules CaCO_3 . Deux mécanismes sont impliqués dans le processus de la cristallogenèse du CaCO_3 en présence du polyélectrolyte: la complexation de l'un des ions du cristal par les groupes chargés du polymère et l'adsorption de ce dernier sur des faces cristallines en croissance [88].

- Inhibition en présence de métaux

Plusieurs études ont montré que les ions des métaux affectent la croissance de CaCO_3 par réduction de la vitesse de nucléation, la croissance du cristal, détérioration de la morphologie de précipité, et dans certains cas produit des précipités moins stables que la calcite [83].

Il a été montré que les ions de cuivre prévient la germination et la croissance du CaCO_3 . Pour une eau de 27°F, 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cu^{2+} inhibe la germination.

D'autres études ont constatés que l'effet de Zn^{2+} est plus efficace que celui de Cu^{2+} , une concentration de 10^{-7} M de Zn^{2+} réduit la vitesse de croissance de 50 %, et de 80 % pour une concentration de $2 \cdot 10^{-7}$ M par la formation du complexe $[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ [83].

Des études ont montré l'influence particulière de l'ion Mg^{2+} dans le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ sur la forme cristalline obtenue.

ROQUES a précisé que l'influence de cet ion réside dans l'inhibition de la formation de la calcite, en donnant au début de la calcite magnésienne quand le rapport molaire $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+} < 2$, et au-delà de 1000 ppm de Mg^{2+} on n'obtient plus que l'aragonite, la nucléation de la calcite étant entièrement inhibée [2].

Les principales familles de produits anti-tartre sont portées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Principales familles de produits anti-tartre utilisés en dessalement [2].

Polyphosphates	(PO ₃ Na)
Organophosphates	a- Phosphonates $\begin{array}{c} \\ \text{--- C --- PO}_3\text{H}_2 \\ \end{array}$
	b- Polyols-esters $\begin{array}{c} \\ \text{--- C --- O --- PO}_3\text{H} \\ \end{array}$
	c- Amino-phosphonates $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ --- PO}_3\text{H}_2 \\ \diagdown \text{ N} \\ \text{CH}_2 \text{ --- PO}_3\text{H}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \text{ --- PO}_3\text{H}_2 \end{array}$
	d- Carboxilo-phosphonates COOH et PO ₃ H ₂
Polymères carboxyliques	a- Polyacrylates $\begin{array}{c} \text{--- CH}_2\text{--- CH --- CH}_2\text{--- CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{COOH} \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$
	b- Polyméthacrylates $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2\text{--- C --- CH}_2\text{--- C ---} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOH} \qquad \qquad \text{COOH} \end{array}$
	c- Polymaléates $\begin{array}{c} \text{--- CH --- CH --- CH ---} \\ \qquad \qquad \\ \text{COOH} \text{ COOH} \text{ COOH} \end{array}$

L'utilisation des inhibiteurs change la composition de l'eau, Par conséquent, des traitements physiques peuvent être employés pour qu'ils ne changent pas la potabilité de l'eau [89].

3.3.2.2. Moyens de lutte physiques

Différentes méthodes chimiques traditionnelles ont été utilisées afin de prévenir et limiter le dépôt de tartre [90]. Ces méthodes sont efficaces mais elles sont chères et utilisent des produits chimiques nocifs sur l'environnement [91,92]. Des dispositifs électrochimiques basés sur des électrodes ont été proposés afin de réduire les problèmes de dépôt de carbonate de calcium. Le mode de fonctionnement est basé sur le passage d'un courant électrique entre un ensemble d'électrodes.

La couche de tartre qui est principalement constituée du carbonate de calcium est déposée sur la surface des cathodes, le passage du courant fait tomber cette couche vers le bas, pour qu'elle soit récupérée au fond du réservoir. Ce processus physique évite toute addition de produits chimiques [93].

Un autre procédé proposé et qui agit sur l'eau par l'application d'un champ à la fois électrique et magnétique. Ce traitement électromagnétique favorise la cristallisation des carbonates de calcium en multiples particules qui se mettent en suspension sans pouvoir s'accrocher aux parois à cause d'une hydratation plus homogène [94].

Pour des considérations environnementales et économiques, les traitements magnétiques de l'eau (MWT) ont attiré beaucoup d'attention pendant plus de 100 années. Cependant, leur efficacité est toujours une question controversée. Les essais récents au laboratoire ont prouvé que quelques dispositifs magnétiques fonctionnent bien en choisissant les bonnes conditions de travail [95]. Les chercheurs conviennent sur le fait que les traitements magnétiques mènent à la formation des particules de carbonate de calcium, qui ne peuvent pas précipiter sur la surface des canalisations de distribution ou de tout autre équipement. Ces particules sont emportées par l'écoulement de l'eau et peuvent être éliminées en enlevant ou en filtrant la boue calcaire résultante. Des auteurs ont attribué son effet sur la formation des particules CaCO_3 en supprimant la nucléation et en accélérant la croissance de cristal. D'autres auteurs ont réclamé, sur la base des mesures de turbidité de l'eau traitée, que la nucléation homogène a été augmentée donnant les cristaux résultants plus grands en nombre avec de plus petites tailles.

Cependant, l'efficacité du traitement magnétique dépend de la matière employée pour construire une conduite où l'eau traverse l'espace du dispositif [96]. Ceci peut indiquer que les phénomènes électrocinétiques pourraient être impliqués, seul ou en même temps que des processus de magnétohydrodynamique, au niveau des surfaces d'une canalisation pour produire des noyaux de carbonate de calcium et même au niveau de la croissance des particules de carbonate de calcium dans le volume de l'eau. Des expériences

complètes doivent être entreprises pour vérifier ces hypothèses et pour évaluer les mécanismes possibles de l'action d'antiscale du champ magnétique [89].

Pour l'instant l'efficacité de ces équipements est peu, mal, ou pas du tout vérifiée [9].

3.4. Optimisation 3 E (Energie, Economie, Environnement)

L'utilisation des produits chimiques a des effets néfastes sur l'environnement d'où beaucoup de recherches sont en cours afin de trouver des substances naturelles non dangereuses sous le nom de Green scale inhibitors [97].

Le développement technologique que connaît le monde aujourd'hui a permis la maîtrise totale du procédé, d'où la performance du point de vue Economie, Energie et Environnement, ce qui est appelé Optimisation 3 E.

L'approche est applicable à une grande variété de procédés industriels et tient compte des caractéristiques propres à chaque usine telles que les contraintes techniques, économiques ou environnementales, la qualité du produit et la contrôlabilité [98].

La mondialisation impose des pressions économiques importantes dans tous les secteurs de l'activité économique. La compétition n'est plus régionale ou nationale. Elle est maintenant planétaire.

L'énergie est un élément important du budget d'exploitation des, industriels et de services. Une réduction des dépenses énergétiques a un effet immédiat sur le bilan financier.

Alors que l'on prend généralement la dépense énergétique comme un coût fixe et incontrôlable, la réalité est tout à fait différente. La maîtrise de l'utilisation de l'énergie permet de faire plus avec moins. Les économies réalisées permettent d'améliorer la rentabilité d'une entreprise ou d'augmenter sa production sans coût additionnel [99].

Cette approche a pour objectif de réagir en amont en évitant ainsi tout problème avant son apparition. D'où l'intérêt des programmes informatiques qui permettent de prévoir et d'éviter toute problématique.

CHAPITRE 4 METHODOLOGIE, RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction

Ce chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux de la précipitation provoquée par l'ajout de la soude caustique et les modèles mathématiques associés. La première étape de la démarche adoptée est la réalisation rigoureuse des essais expérimentaux. La deuxième étape correspond à la simulation en utilisant la théorie des graphes. L'étape suivante correspond à la validation du modèle, qui permet de savoir si ce dernier est bien ajusté. Ceci est réalisé par la méthode d'analyse des différents tests statistiques. Une fois la validation du modèle terminée, des adaptations peuvent être appliquées pour corriger éventuellement l'insuffisance du modèle. La validation du modèle est une étape importante, car elle permet d'adopter le modèle. Ce dernier sera utilisé pour faire des prévisions dans le domaine d'étude.

Les grands systèmes en technologie chimique sont caractérisés par un certain nombre d'appareils facilement identifiables, par le nombre imposant de variables et d'équations qui les relient, ainsi que par le problème de composition qui en résulte. Cette complexité s'accroît avec l'apparition d'ensembles de boucles de réactions entre les paramètres.

Il est donc indispensable de disposer d'une représentation réaliste du comportement de ce système. On construit alors un modèle et on le compare au système.

4.2. Matériels et méthodes expérimentales

Le mode opératoire est partagé en deux parties, la première partie consiste à provoquer une précipitation, on ajoute l'hydroxyde de sodium à une solution calco-carbonique, en mesurant ainsi le pH et la dureté calcique en fonction du temps. La deuxième partie consiste en une programmation de ces

résultats afin d'élaborer un modèle mathématique applicable pour prévenir l'entartrage.

4.2.1. Logiciel utilisé

Le logiciel utilisé dans notre cas est le Matlab, qui possède un langage de programmation à la fois puissant et simple d'utilisation. Il permet d'exprimer les problèmes et les solutions d'une façon aisée. Dans ce logiciel, l'élément de base est la matrice, l'utilisateur ne s'occupe pas des allocations mémoire ou de redimensionnement comme dans les langages classiques.

Il peut être utilisé de façon interactive ou en mode programmation. En mode interactif, l'utilisateur a la possibilité de réaliser rapidement des calculs sophistiqués et d'en présenter les résultats sous forme numérique ou graphique. En mode programmation, il est possible d'écrire des programmes comme avec d'autres langages. Matlab s'impose dans les mondes universitaire et industriel comme un outil puissant de simulation et de visualisation de problèmes numériques. Dans le monde universitaire Matlab est utilisé pour l'enseignement, ainsi que dans la recherche scientifique. Dans le domaine industriel, il est utilisé pour la résolution et la simulation de problèmes pratiques d'ingénierie et de prototypage [100].

4.2.2. Méthode de résolution mathématique : Théorie des graphes

L'étude d'une description mathématique d'un système de génie chimique, peut comprendre un grand nombre de paramètres, l'efficacité et la simplicité de la procédure numérique dépendent pour beaucoup du choix des variables que l'on doit se donner en tant que paramètres connus avant de commencer les calculs [101]. Un modèle mathématique construit est constitué d'un ensemble de N équations reliant un nombre M de variables, le nombre de ces variables ou paramètres est supérieur au nombre d'équations. Le nombre de degré de liberté fixé comme étant $ddl = M - N$ donne le nombre des variables indépendantes. Dans notre démarche, le choix des variables en tant que paramètres connus permet l'évaluation de l'efficacité et la simplicité de la résolution du système calco-carbonique. En effet, le système d'équation établit par nos soins est sous la forme suivante :

$$f_1(x_1, x_2) = 0$$

$$PCO_2 = D.(CO_2)$$

$$f_2(x_2, x_3, x_4) = 0$$

$$\frac{(\text{HCO}_3^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{CO}_2)} = 10^{-K_1}$$

$$f_3(x_3, x_4, x_5) = 0$$

$$\frac{(\text{CO}_3^{2-}) \cdot (\text{H}^+)}{\text{HCO}_3^-} = 10^{-K_2}$$

$$f_4(x_4, x_6) = 0$$

$$(\text{H}^+) \cdot (\text{OH}^-) = 10^{-K_e}$$

$$f_5(x_3, x_4, x_6, x_7) = 0$$

$$2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Avec: $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$; respectivement: P_{CO_2} , (CO_2) , (HCO_3^-) , (CO_3^{2-}) , (H^+) , (OH^-) , (Ca^{2+}) . On trouve ainsi :

$$N = 5; M = 7; \text{ddl} = M - N = 7 - 5 = 2$$

Selon le nombre de variables dont dispose le système, notre choix de deux variables dépendant des conditions opératoires sont identifiées par l'activité des ions H^+ (pH) et Ca^{2+} (TCa) représentées par les variables x_4 et x_7 dans notre système d'équations. Après avoir fixé les variables x_4 et x_7 en se basant sur la théorie des graphes, un ensemble d'équations constitué d'un certain nombre de combinaison des autres variables a permis d'aboutir à une présentation décrite par la figure 4.1.

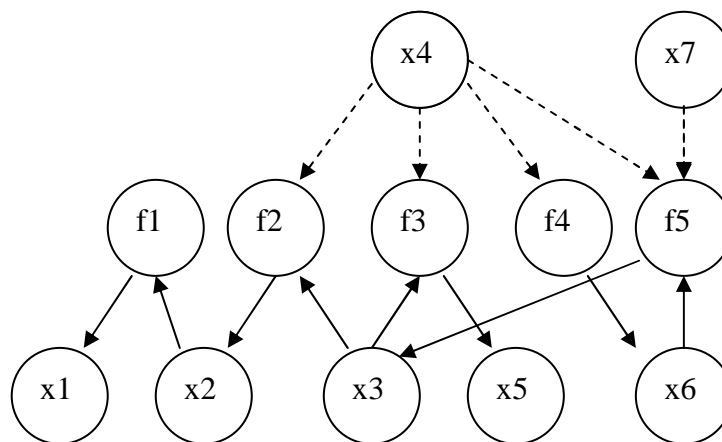


Figure 4.1. Présentation des interactions entre les variables selon la théorie des graphes

Par conséquent, en se basant sur la présentation décrite dans la figure 4.1, l'ordre de résolution du système est consigné dans la figure 4.2.

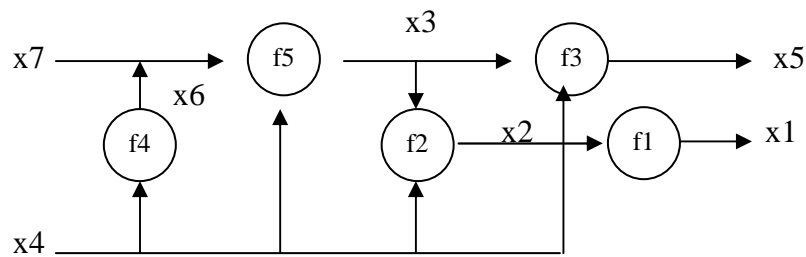
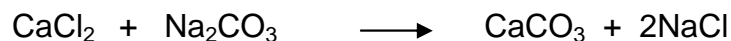


Figure 4.2. Ordre de résolution du système

Les étapes de résolution par la théorie des graphes sont mentionnées dans l'annexe.

4.2.3. Préparation des solutions calco-carboniques

Le mode de préparation de la solution calco-carbonique est la réaction de double décomposition qui consiste en un mélange de deux solutions aqueuses d'un sel de calcium (par exemple CaCl_2) et d'un carbonate alcalin (par exemple Na_2CO_3) selon la réaction :



L'objectif est d'atteindre des sursaturations élevées par rapport aux carbonates de calcium. Contrairement aux méthodes dynamiques, qui augmentent progressivement la sursaturation jusqu'à la précipitation, la double décomposition n'amène qu'à l'observation ou la non observation du précipité pour la sursaturation étudiée [9].

La solution contient, en plus des ions calcium, et bicarbonate, des ions de sodium et de chlorure en quantité non négligeable. Les ions Cl^- et Na^+ n'interviennent dans le processus de la précipitation que par l'intermédiaire de la force ionique [3].

4.2.4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental permet le suivi de la précipitation provoquée : pH critique, et la mesure de la concentration des ions Ca^{2+} par dosage volumétrique. La mesure du pH critique est basée sur l'apport d'ion hydroxyle ajouté à une solution pour provoquer la précipitation de CaCO_3 .

Le Montage expérimental utilisé est constitué d'un réacteur à double paroi, l'agitation de la solution est provoquée à une vitesse réglable de l'agitateur comme le montre la figure 4.3.

La concentration de NaOH est de 0,05 M, avec un débit de 2 ml / minute.



Figure 4.3. Dispositif de mesure du pH critique

4.3. Résolution mathématique du système calco-carbonique dans le plan {pH, (Ca²⁺)}

Le choix de ces deux variables est lié au fait qu'elles soient facilement mesurables.

4.3.1. Calcul des différents paramètres constituant le système calco-carbonique

Les valeurs de l'activité de Ca²⁺ sont calculées à partir des valeurs mesurées de TCa.

$$(Ca^{2+}) = \gamma_{Ca^{2+}} TCa \times 10^{-4} \dots\dots\dots(1)$$

L'activité (H₃O⁺) est calculée à partir du pH.

$$(H_3O^+) = 10^{-pH} \dots\dots\dots(2)$$

L'équation de l'ionisation de l'eau permet le calcul de l'activité des ions hydroxyles.

$$(OH^-) = K_e \times 10^{pH} \dots\dots\dots(3)$$

L'équation de neutralité électrique permet la détermination de l'activité des ions bicarbonates.

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{\left[\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} - \frac{\text{Ke} \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right]}{\left[\frac{1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{2\text{K}_2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times 10^{-\text{pH}}} \right]} \dots\dots\dots(4)$$

De la 2^{ème} équation d'ionisation de l'acide carbonique l'activité des ions carbonates est déterminée comme suit :

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\left[\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} - \frac{\text{Ke} \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right]}{\left[\frac{10^{-\text{pH}}}{\text{K}_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \right]} \dots\dots\dots(5)$$

La concentration du CO₂ dissous est calculée à partir de la 1^{ère} constante de dissociation de H₂CO₃

$$(\text{CO}_2) = \frac{\left[\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} - \frac{\text{Ke} \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right]}{\left[\frac{\text{K}_1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \times 10^{-\text{pH}}} + \frac{2\text{K}_1\text{K}_2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times 10^{-2\text{pH}}} \right]} \dots\dots\dots(6)$$

Alors que la pression partielle de CO₂ est calculée à partir de l'équation de HENRY

$$(\text{P}_{\text{CO}_2}) = \text{D} \frac{\left[\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} - \frac{\text{Ke} \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right]}{\left[\frac{\text{K}_1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \times 10^{-\text{pH}}} + \frac{2\text{K}_1\text{K}_2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times 10^{-2\text{pH}}} \right]} \dots\dots\dots(7)$$

4.3.2. Calcul des coefficients d'activités

Le calcul des coefficients d'activité effectué à partir de la relation de DUBEY - HUCKEL

$$\log(\gamma_i) = -\frac{Av_i^2\sqrt{\mu}}{1+Ba_i\sqrt{\mu}} + b_i\mu \quad \dots\dots\dots(8)$$

A noter que cette relation est applicable pour une force ionique inférieure à 0,2 M.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i v_i^2) \quad \dots\dots\dots(9)$$

Avec :

γ_i : Coefficient d'activité de l'espèce i

v_i : La valence d'une espèce i

μ : La force ionique de la solution

C_i : La concentration molaire d'une espèce i dans la solution

A, B, a_i , et b_i : Constantes consignées dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Tableau 4.1. Valeurs de A et B en fonction de la Température [22]

T(°C)	0	5	10	15	20	25	30	40	50	70
A	0,4918	0,4952	0,4989	0,5028	0,5070	0,5115	0,5161	0,5262	0,5373	0,5625
B	0,3248	0,3256	0,3264	0,3273	0,3282	0,3291	0,3301	0,3323	0,3397	0,3397

Tableau 4.2. Les valeurs de a_i et b_i [22]

ions	a_i	b_i
Ca^{2+}	5	0,165
Mg^{2+}	5,5	0,20
HCO_3^-	5,4	0
OH^-	5,4	0
CO_3^{2-}	5,4	0
H^+	9	-

4.3.3. Calcul de l'indice de saturation de Langelier modifié MLSI

$$\text{MLSI} = \text{pH}_{\text{mes}} - \text{pH}_s \quad \dots\dots\dots(10)$$

Avec

pH_{mes} : pH mesuré de la solution

pH_s : pH de saturation par rapport au carbonate de calcium monohydrate.

L'expression du pH de saturation [2] en combinant l'équation du produit de solubilité avec la relation d'équilibre de la deuxième ionisation de l'acide carbonique est donnée comme suit :

$$K_s = (Ca^{2+}) (CO_3^{2-}) = (Ca^{2+}) \frac{K_2 (HCO_3^-)}{(H_3O^+)}$$

$$K_s = [Ca^{2+}] \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot [HCO_3^-] \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot 10^{pH_s - pK_2} \dots\dots\dots(11)$$

En prenant le logarithme de cette expression.

$$\text{Log}(K_s) = \log [Ca^{2+}] + \log \gamma_{Ca^{2+}} + \log [HCO_3^-] + \log \gamma_{HCO_3^-} + pH_s - pK_2$$

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log \gamma_{Ca^{2+}} - \log \gamma_{HCO_3^-} - \log [Ca^{2+}] - \log [HCO_3^-] \dots\dots\dots(12)$$

4.4. Résultats et discussions

4.4.1. Calcul des activités par LOUSCALDJ

Un sous programme a été établi calcule la force ionique de l'eau sur la base de sa composition chimique, ainsi que le nombre de valences de chaque espèce. La force ionique permet ainsi le calcul des coefficients d'activité nécessaire pour le calcul du produit d'activité ionique.

Le programme établi calcule toutes les espèces du système calco-carbonique pour les différentes températures à partir des valeurs de pH et de TCa obtenues expérimentalement, les résultats sont résumés dans les tableaux 4.3 – 4.4 - 4.5.

Tableau 4.3. Calcul des espèces du système calco-carbonique à 30°C

pH	TCa °F	H ⁺ (mole/L) *10 ⁵	OH ⁻ (mole/L) * 10 ⁵	HCO ₃ ⁻ (mole/L)	CO ₃ ²⁻ (mole/L) * 10 ³	CO ₂ dissous (mole/L)	P _{CO2} atm
5.65	30.00	0.2239	0.0007	0.0052	0.0001	0.0275	0.9175
6.53	30.00	0.0295	0.0050	0.0052	0.0009	0.0036	0.1208
7.49	30.00	0.0032	0.0457	0.0052	0.0079	0.0004	0.0132
8.10	30.00	0.0008	0.1862	0.0051	0.0317	0.0001	0.0032
8.33	30.00	0.0005	0.3162	0.0050	0.0530	0.0001	0.0018
8.43	30.00	0.0004	0.3981	0.0050	0.0660	0.0000	0.0014
8.56	30.00	0.0003	0.5370	0.0049	0.0876	0.0000	0.0011
8.64	30.00	0.0002	0.6457	0.0048	0.1039	0.0000	0.0009
8.67	30.00	0.0002	0.6918	0.0048	0.1107	0.0000	0.0008
8.68	30.00	0.0002	0.7079	0.0048	0.1131	0.0000	0.0008
8.68	29.50	0.0002	0.7079	0.0047	0.1112	0.0000	0.0008
8.66	28.50	0.0002	0.6761	0.0046	0.1030	0.0000	0.0008
8.58	27.00	0.0003	0.5623	0.0044	0.0823	0.0000	0.0009
8.49	25.00	0.0003	0.4571	0.0041	0.0627	0.0000	0.0010
8.44	23.00	0.0004	0.4074	0.0038	0.0517	0.0000	0.0011
8.43	20.50	0.0004	0.3981	0.0034	0.0451	0.0000	0.0010
8.43	18.75	0.0004	0.3981	0.0031	0.0413	0.0000	0.0009
8.43	17.75	0.0004	0.3981	0.0029	0.0390	0.0000	0.0009
8.44	16.50	0.0004	0.4074	0.0027	0.0371	0.0000	0.0008

Tableau 4.4. Calcul des espèces du système calco-carbonique à 50°C

pH	TCa °F	H ⁺ (mol/L) *10 ⁵	OH ⁻ (mol/L) * 10 ⁵	HCO ₃ ⁻ (mol/L)	CO ₃ ²⁻ (mol/L) * 10 ⁴	CO ₂ dissous (mol/L)*10 ¹⁴	P _{CO2} Atm*10 ¹²
5.78	30.00	0.1660	0.0009	0.0052	0.0020	0.4109	0.2133
6.98	30.00	0.0105	0.0141	0.0052	0.0319	0.0259	0.0134
7.76	30.00	0.0017	0.0851	0.0051	0.1899	0.0042	0.0022
8.25	30.00	0.0006	0.2630	0.0050	0.5700	0.0013	0.0007
8.40	30.00	0.0004	0.3715	0.0049	0.7913	0.0009	0.0005
8.33	27.00	0.0005	0.3162	0.0045	0.6115	0.0010	0.0005
8.14	20.00	0.0007	0.2042	0.0034	0.2977	0.0012	0.0006
8.13	15.50	0.0007	0.1995	0.0026	0.2256	0.0009	0.0005
8.19	12.00	0.0006	0.2291	0.0020	0.1995	0.0006	0.0003
8.21	11.00	0.0006	0.2399	0.0018	0.1912	0.0005	0.0003
8.25	10.00	0.0006	0.2630	0.0017	0.1898	0.0004	0.0002
8.29	9.00	0.0005	0.2884	0.0015	0.1865	0.0004	0.0002
8.33	7.50	0.0005	0.3162	0.0012	0.1696	0.0003	0.0001
8.36	7.00	0.0004	0.3388	0.0011	0.1689	0.0002	0.0001
8.42	6.00	0.0004	0.3890	0.0010	0.1648	0.0002	0.0001
8.44	5.50	0.0004	0.4074	0.0009	0.1576	0.0002	0.0001
8.46	5.50	0.0003	0.4266	0.0009	0.1645	0.0001	0.0001
8.48	5.00	0.0003	0.4467	0.0008	0.1560	0.0001	0.0001
8.49	5.00	0.0003	0.4571	0.0008	0.1594	0.0001	0.0001

Tableau 4.5. Calcul des espèces du système calco-carbonique à 60°C

pH	TCa °F	H ⁺ (mol/L) *10 ⁵	OH ⁻ (mol/L) * 10 ⁵	HCO ₃ ⁻ (mol/L)	CO ₃ ²⁻ (mol/L) * 10 ⁴	CO ₂ dissous (mol/L)*10 ¹⁴	P _{CO2} Atm*10 ¹²
5.78	30.00	0.1660	0.0009	0.0052	0.0022	0.4090	0.2514
7.20	30.00	0.0063	0.0234	0.0052	0.0566	0.0155	0.0095
7.81	30.00	0.0015	0.0955	0.0051	0.2277	0.0038	0.0023
8.14	30.00	0.0007	0.2042	0.0050	0.4775	0.0017	0.0011
8.09	25.00	0.0008	0.1820	0.0042	0.3560	0.0016	0.0010
7.78	20.00	0.0017	0.0891	0.0034	0.1418	0.0027	0.0016
7.76	13.50	0.0017	0.0851	0.0023	0.0915	0.0019	0.0012
7.87	9.50	0.0013	0.1096	0.0016	0.0825	0.0010	0.0006
7.97	7.50	0.0011	0.1380	0.0013	0.0816	0.0006	0.0004
8.01	7.00	0.0010	0.1514	0.0012	0.0833	0.0005	0.0003
8.06	6.50	0.0009	0.1698	0.0011	0.0865	0.0005	0.0003
8.09	6.00	0.0008	0.1820	0.0010	0.0853	0.0004	0.0002
8.14	5.50	0.0007	0.2042	0.0009	0.0874	0.0003	0.0002
8.16	5.00	0.0007	0.2138	0.0008	0.0830	0.0003	0.0002
8.17	4.50	0.0007	0.2188	0.0008	0.0764	0.0002	0.0001
8.18	4.50	0.0007	0.2239	0.0008	0.0781	0.0002	0.0001
8.19	4.50	0.0006	0.2291	0.0008	0.0798	0.0002	0.0001
8.20	4.50	0.0006	0.2344	0.0007	0.0816	0.0002	0.0001
8.19	4.25	0.0006	0.2291	0.0007	0.0754	0.0002	0.0001

Pour une température constante, le pH augmente à un maximum, pendant que le titre calcique reste constant. La diminution du pH et du TCa indique le début de la précipitation.

Lorsque la température évolue, le temps de la précipitation diminue, la dureté calcique commence à diminuer plus rapidement, elle commence à diminuer pour une température de 30°C à un pH égal à 8,68, pour une température de 50°C, elle décroît à partir d'un pH égal à 8,40, alors que pour une température de 60°C, elle diminue pour une valeur de pH égal à 8,14.

La méthode du pH critique a permis de distinguer la précipitation, figure 4.4 et 4.5.



Figure 4.4. Avant la précipitation

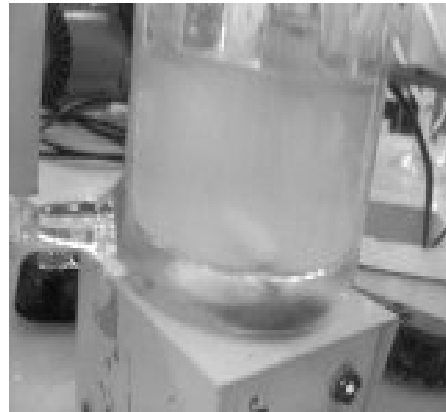


Figure 4.5. Durant la précipitation

D'après les résultats de l'expérience du pH critique, on a pu constater que d'une manière abrupte, le pH augmente en fonction du temps pour atteindre un maximum correspondant à la valeur du pH critique pour décroître ensuite justifiant ainsi le début de la précipitation des carbonates de calcium.

Par ailleurs le temps de la précipitation est d'autant plus faible que la température est importante, l'augmentation de la température occasionne une chute de pH plus rapide et plus accentuée, figure 4.6.

En effet, le produit de solubilité des carbonates de calcium diminue avec l'augmentation de la température, d'où une rapide sursaturation.

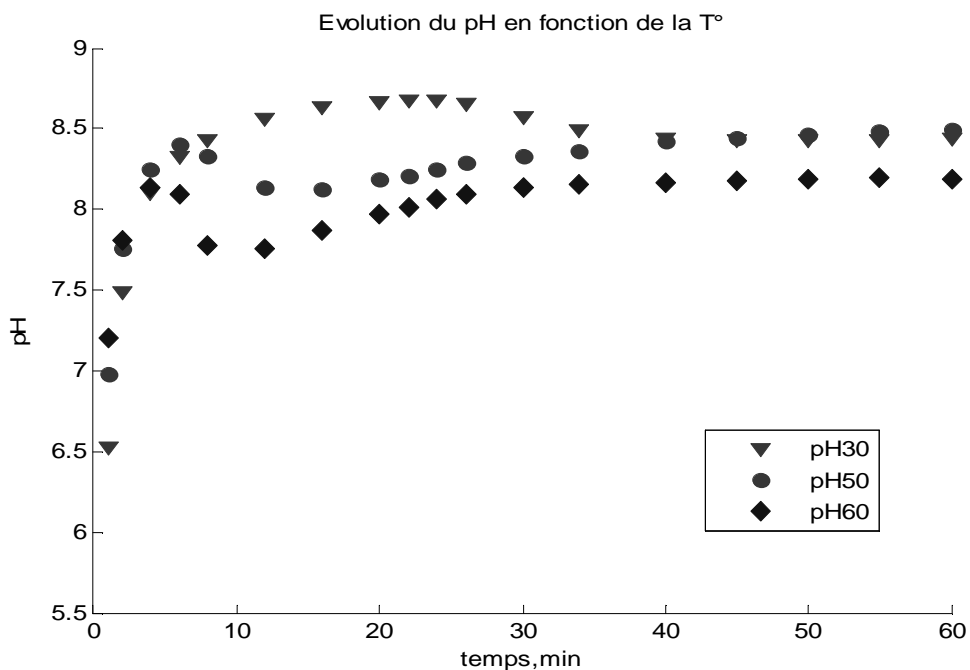


Figure 4.6. Evolution du pH en fonction du temps à différentes Températures

En revanche, la dureté calcique, reste constante, pour décroître substantiellement lorsque la température varie de 30 à 60°C, afin de former le cristal jusqu'à atteindre un état quasi stationnaire correspondant à la stabilité de la précipitation de CaCO_3 . Figure 4.7.

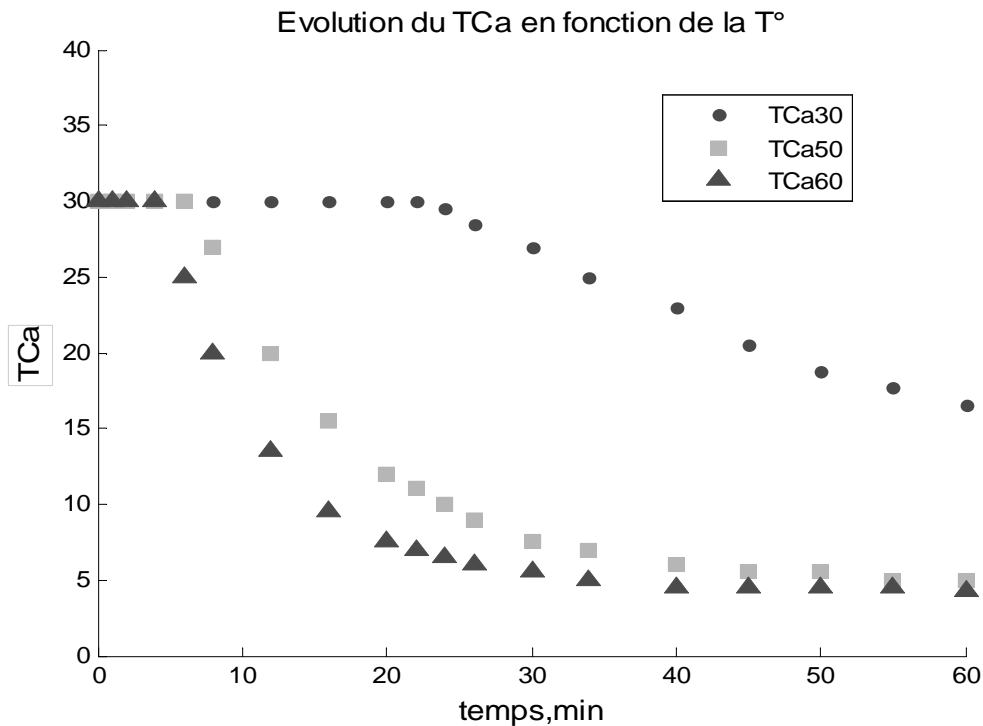


Figure 4.7. Evolution du TCa en fonction de la Température

4.4.2. Calcul de la pression partielle de la solution calco-carbonique à différentes températures par LOUSCALDJ

L'ajout de la soude augmente le pH provoquant ainsi la diminution de la pression partielle du CO_2 jusqu'au déclenchement de la germination, cette dernière est traduite par une petite inflexion de la variation de la pression partielle de CO_2 en fonction du pH, figure 4.8.

L'effet de la température se traduit par la faible quantité de pression partielle de CO_2 qui est due au dégazage de ce dernier à des températures élevées tout en gardant la même allure de courbe.

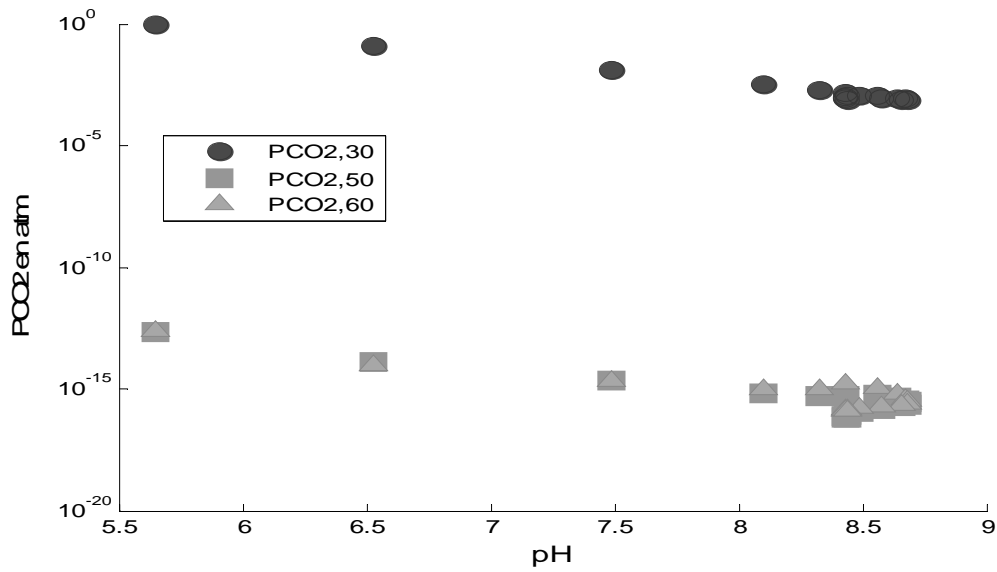


Figure 4.8. Evolution de la pression partielle en fonction du pH

Par rapport au TCa, la pression partielle de CO₂ connaît une légère augmentation au début de la précipitation, ensuite elle diminue continuellement, figure 4.9.

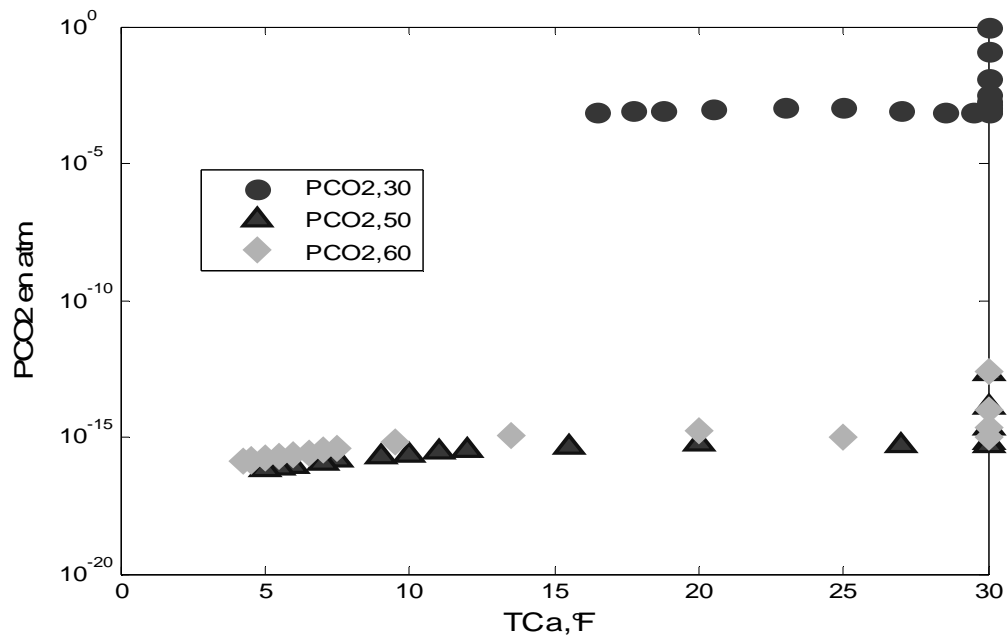


Figure 4.9. Evolution de la pression partielle en fonction du TCa

4.4.3. Simulation de MLSI en fonction du pH pour une solution calco-carbonique de 30°F

L'organigramme établi pour le calcul de MLSI est présenté dans la figure 4.10

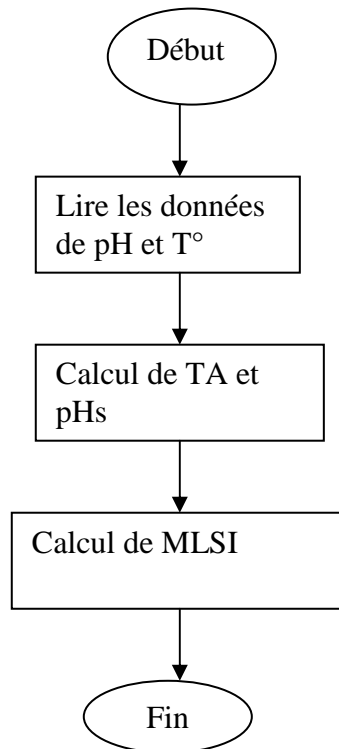


Figure 4.10. Organigramme de calcul du MLSI

Les calculs nécessaires pour le MLSI sont regroupés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6. Résultats de calcul de MLSI à 30°C

pH	pHs	Alcalinité	MLSI
5.6500	8.1248	0.0060	-2.4748
6.5300	8.1250	0.0060	-1.5950
7.4900	8.1256	0.0060	-0.6356
8.1000	8.1275	0.0060	-0.0275
8.3300	8.1291	0.0059	0.2009
8.4300	8.1301	0.0059	0.2999
8.5600	8.1318	0.0059	0.4282
8.6400	8.1331	0.0059	0.5069
8.6700	8.1337	0.0059	0.5363
8.6800	8.1338	0.0059	0.5462
8.6800	8.1484	0.0058	0.5316
8.6600	8.1780	0.0056	0.4820
8.5800	8.2237	0.0053	0.3563
8.4900	8.2892	0.0049	0.2008
8.4400	8.3610	0.0045	0.0790
8.4300	8.4609	0.0041	-0.0309
8.4300	8.5384	0.0037	-0.1084
8.4300	8.5860	0.0035	-0.1560
8.4400	8.6495	0.0033	-0.2095

Le modèle mathématique présentant la variation de l'indice de saturation de langelier modifié MLSI est décrit par deux fonctions polynomiales F_1 et F_2 à cause de la complexité d'avoir une seule courbe puisque pour chaque x je trouve deux valeurs de y .

$$F_1 = a_1 \cdot x^5 + a_2 \cdot x^4 + a_3 \cdot x^3 + a_4 \cdot x^2 + a_5 \cdot x + a_6$$

$$F_2 = b_1 \cdot x^3 + b_2 \cdot x^2 + b_3 \cdot x + b_4$$

Les coefficients à 30°C, obtenu par ajustement au sens des moindres carrés, sont :

$a_1 = -0.0003$; $a_2 = 0.0104$; $a_3 = -0.1439$; $a_4 = 0.9912$; $a_5 = -2.4095$; $a_6 = -3.4424$ pour F_1 , et $b_1 = 0.0078 \cdot 10^{+4}$; $b_2 = -0.2001 \cdot 10^{+4}$; $b_3 = 1.7182 \cdot 10^{+4}$; $b_4 = -4.9184 \cdot 10^{+4}$ pour F_2 .

Pour des valeurs de MLSI < 0, l'eau n'est pas entartrante et elle ne le devient que si le MLSI est supérieur à 0. L'élévation de la température augmente le MLSI, d'où un temps de germination plus court. La germination pour la température de 30°C ne débute que pour des valeurs de pH > 8, alors que pour une température de 50°C la germination commence à des valeurs de pH proches de 7.8 et 8, figure 4.12.

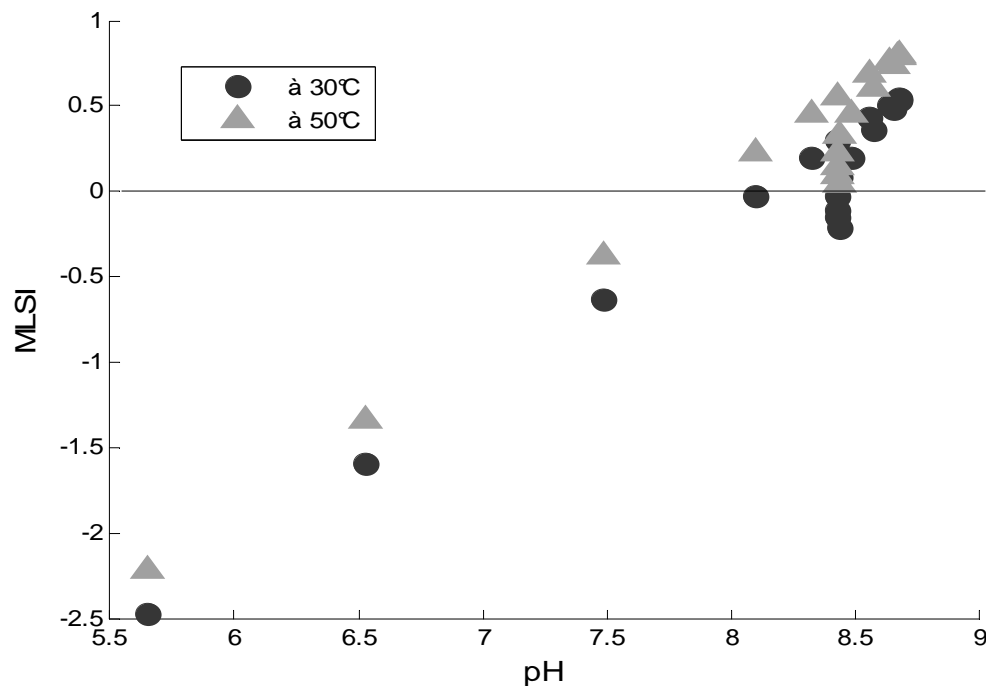


Figure 4.11. Evolution du MLSI en fonction du pH

4.4.4. Simulation de l'effet de pH sur l'IAP à différentes températures pour une solution calco-carbonique de 30°F

Un organigramme a été établi en premier lieu pour le calcul de ce produit d'activité ionique.

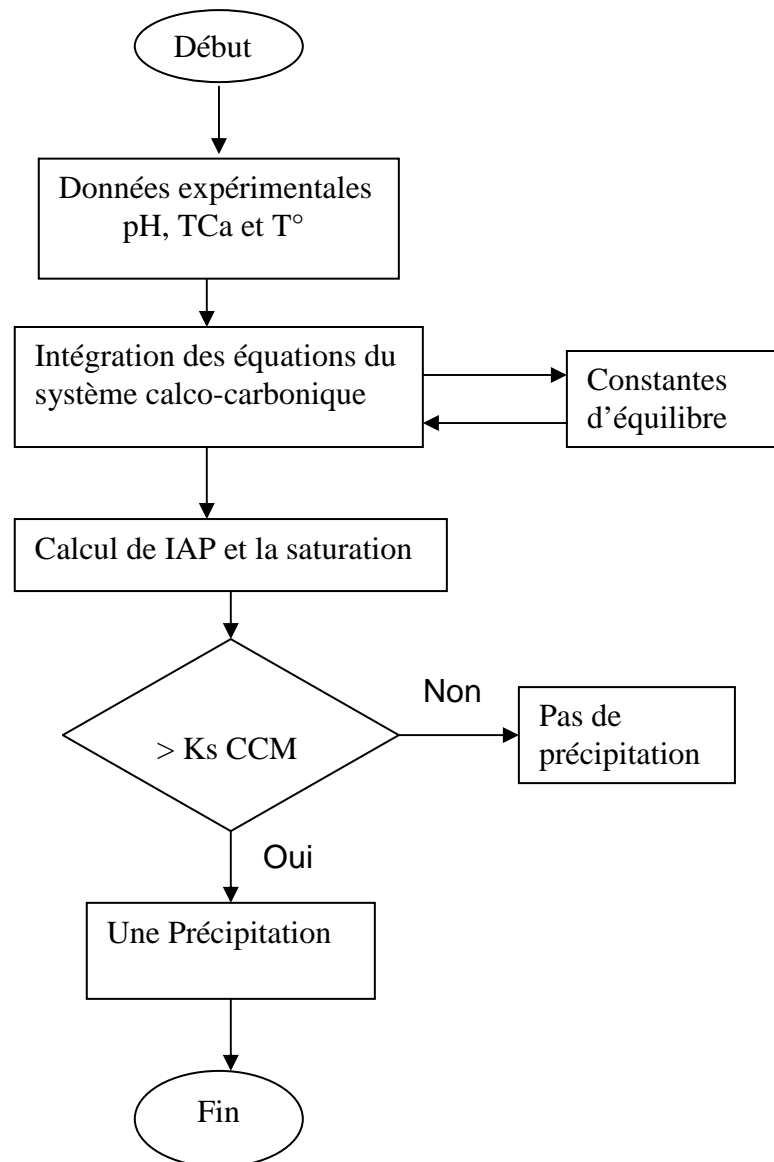


Figure 4.12. Organigramme de calcul de produit d'activité ionique

Vu la complexité de la variation du produit d'activité ionique en fonction du pH, pour une valeur de x je trouve deux valeurs de y , une représentation de $IAP = f(\text{pH})$ par deux fonctions polynomiales de l'ordre 5 suggère une meilleure approche des résultats expérimentaux observés. L'ensemble des modèles obtenus pour des températures variant de 30 à 60°C est représenté par les équations suivantes :

- T=30°C

$$F_1 = a_1 \cdot x^5 + a_2 \cdot x^4 + a_3 \cdot x^3 + a_4 \cdot x^2 + a_5 \cdot x + a_6$$

$$F_2 = b_1 \cdot x^5 + b_2 \cdot x^4 + b_3 \cdot x^3 + b_4 \cdot x^2 + b_5 \cdot x + b_6$$

Les coefficients sont : $a_1 = 6,7 \cdot 10^{-9}$; $a_2 = -2,3 \cdot 10^{-7}$; $a_3 = 3,2 \cdot 10^{-6}$; $a_4 = -2,2 \cdot 10^{-5}$; $a_5 = 7,4 \cdot 10^{-5}$; $a_6 = -0,0001$, pour F_1 , et $b_1 = -0,0006$; $b_2 = 0,0267$; $b_3 = -0,4594$; $b_4 = 3,9479$; $b_5 = -16,9606$; $b_6 = 29,1430$ pour F_2 .

- T = 50°C

$$F_1 = a_1 \cdot x^5 + a_2 \cdot x^4 + a_3 \cdot x^3 + a_4 \cdot x^2 + a_5 \cdot x + a_6$$

$$F_2 = b_1 \cdot x^5 + b_2 \cdot x^4 + b_3 \cdot x^3 + b_4 \cdot x^2 + b_5 \cdot x + b_6$$

Les coefficients sont : $a_1 = -7,8 \cdot 10^{-7}$; $a_2 = 2,9 \cdot 10^{-5}$; $a_3 = -4,3 \cdot 10^{-4}$; $a_4 = 3,2 \cdot 10^{-3}$; $a_5 = -1,2 \cdot 10^{-2}$; $a_6 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ pour F_1 et $b_1 = 8,5 \cdot 10^{-6}$; $b_2 = -3,6 \cdot 10^{-4}$; $b_3 = 0,0061$; $b_4 = -0,052$; $b_5 = 0,22$; $b_6 = -0,37$ pour F_2 .

- T = 60°C

$$F_1 = a_1 \cdot x^5 + a_2 \cdot x^4 + a_3 \cdot x^3 + a_4 \cdot x^2 + a_5 \cdot x + a_6$$

$$F_2 = b_1 \cdot x^5 + b_2 \cdot x^4 + b_3 \cdot x^3 + b_4 \cdot x^2 + b_5 \cdot x + b_6$$

Les coefficients dans ce cas sont : $a_1 = 2,4 \cdot 10^{-6}$; $a_2 = -8,6 \cdot 10^{-5}$; $a_3 = 0,0013$; $a_4 = -0,0092$; $a_5 = 0,033$; $a_6 = -0,048$ pour F_1 et $b_1 = 0,0004$; $b_2 = -0,016$; $b_3 = 0,26$; $b_4 = -2,1$; $b_5 = 8,6$; $b_6 = -14$ pour F_2 .

Les coefficients de ces fonctions ont été défini par l'ajustement au sens des moindres carrés.

L'IAP augmente linéairement en fonction du pH jusqu'au début de la germination pour décroître ensuite, traduisant ainsi le début de la consommation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} .

Le maximum du produit d'activité ionique décroît avec la température en raison de la germination qui débute plus tôt, figure 4.13.

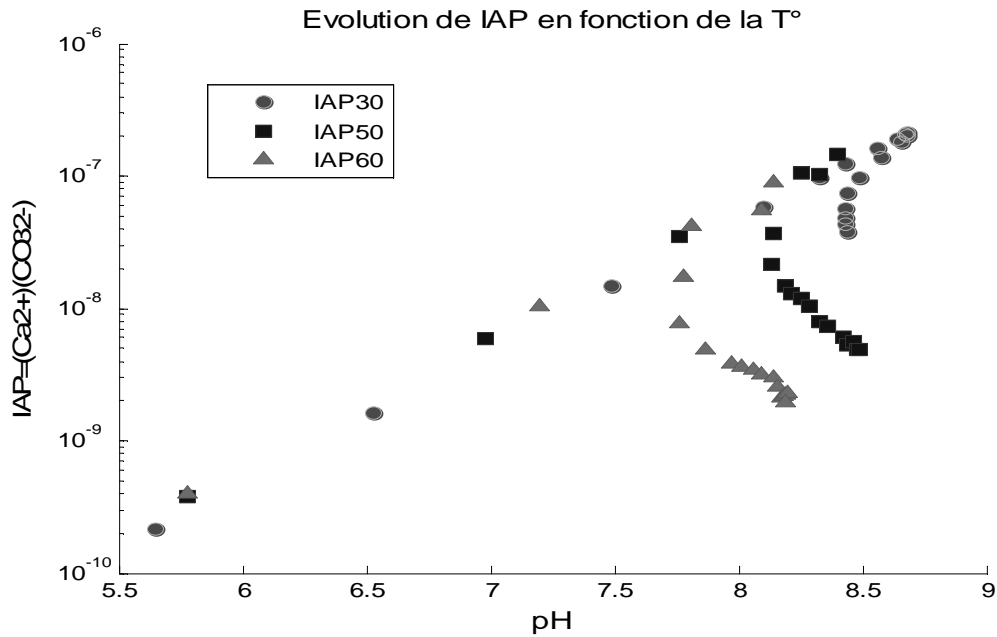


Figure 4.13. Evolution de L'IAP en fonction du pH

A une température donnée la sursaturation en CaCO_3 diffère selon la forme du cristal.

Le maximum de sursaturation diminue de la forme la plus stable thermodynamiquement vers la forme la moins stable selon l'ordre : calcite, CCM et CCA, figure 4.14. Il est à noter que le produit de solubilité de ces formes augmente selon cet ordre.

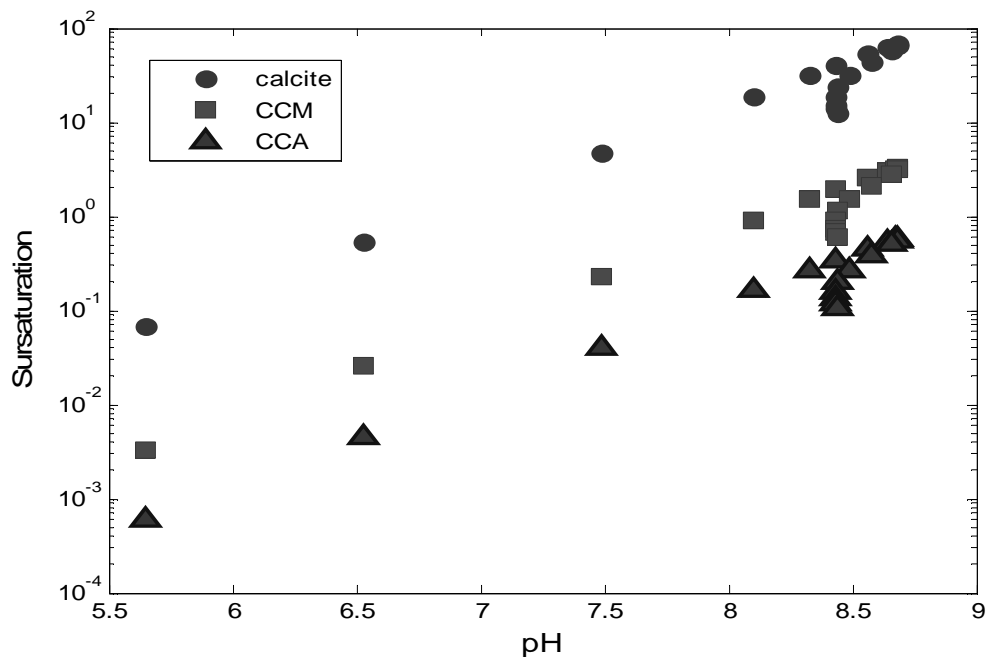


Figure 4.14. Sursaturation par rapport aux différentes formes de CaCO_3 en fonction du pH à 30°C

4.5. Détermination des zones de l'équilibre Calco - carbonique

Le produit d'activité ionique IAP qui relie l'activité des ions de calcium et les ions de carbonates, indique l'état de l'eau, agressif, en équilibre ou entartrant.

L'eau est agressive quand le produit d'activité ionique est inférieur au produit de solubilité de la forme la plus stable thermodynamiquement qui est la calcite.

Cet état est caractérisé par un pH faible, une pression partielle forte de dioxyde de carbone et une très faible activité des carbonates. L'indice de saturation de Langelier modifié dans ce cas est négatif.

L'eau est équilibrée pour des valeurs de produit d'activité ionique comprises entre le produit de solubilité de la calcite et celui de carbonate de calcium monohydrate.

Cette eau est caractérisée par un pH neutre, une pression partielle de CO₂ faible, une activité des carbonates faible et un indice de saturation aux environs de zéro.

Par contre l'eau est incrustante pour des valeurs de produit d'activité ionique supérieures au produit de solubilité de carbonate de calcium monohydrate, cette eau est caractérisée par des valeurs élevées de pH, très faible pression partielle de CO₂ et une activité élevée des carbonates, cette dernière après avoir atteint un maximum, le produit de solubilité de carbonate de calcium monohydrate sera atteint, d'où le début de la précipitation qui est traduit par la diminution de l'activités des calcium et des carbonates afin de former le futur cristal. Dans ce cas c'est la germination hétérogène qui prédomine vu le degré de sursaturation qui n'est pas très élevé. Cependant, pour des valeurs de produit d'activité ionique supérieur au produit de solubilité de carbonate de calcium amorphe, la germination est homogène vu le degré de sursaturation très élevé.

Ces différentes zones sont représentées dans la figure 4.15.

Après la formation du germe, la croissance se fait par le gradient de concentration.

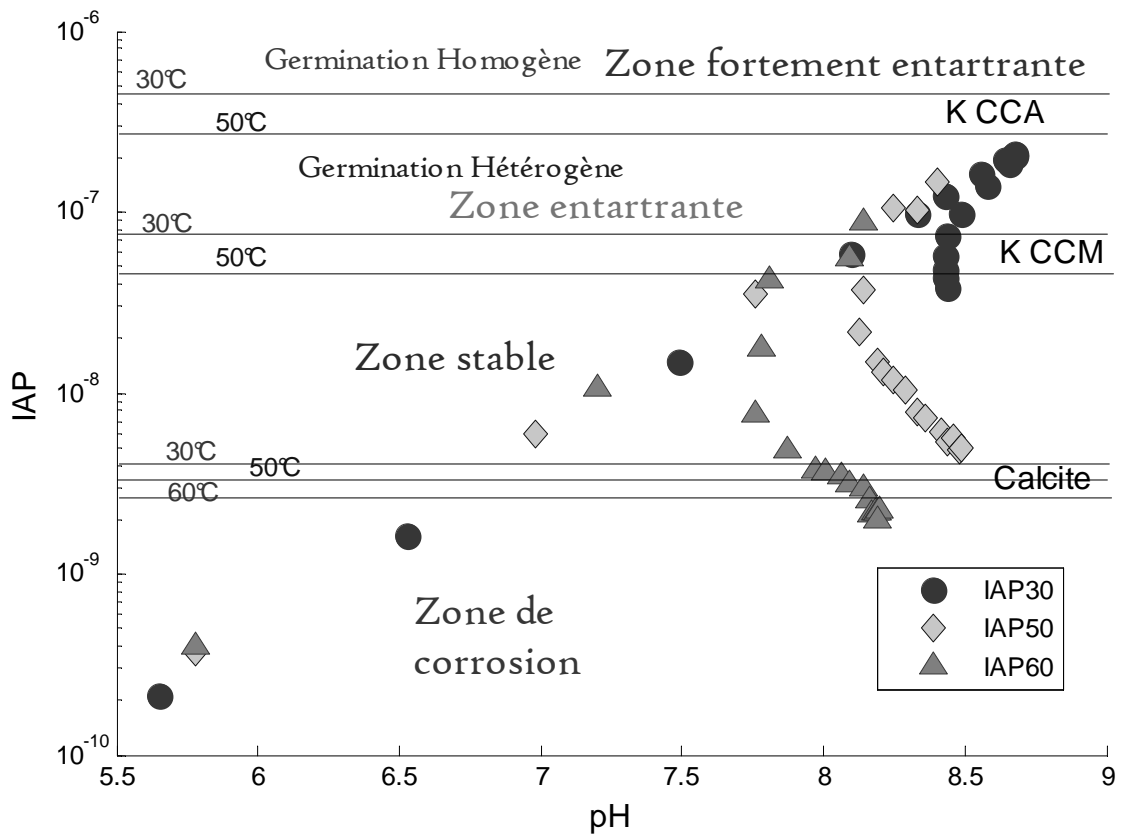


Figure 4.15. Détermination des zones de l'équilibre calco-carbonique

4.6. Ajustement du programme

La qualité de l'ajustement d'un modèle permet de savoir si ce modèle reproduit fidèlement les résultats des essais expérimentaux. Elle permet d'estimer les écarts entre les valeurs obtenues par le modèle et l'expérimentation. Les plus utilisées pour effectuer cette évaluation sont : la méthode des moindres carrés, l'analyse de la variance et l'analyse des résidus.

4.6.1. Produit d'activité ionique en fonction du pH à différentes températures

La comparaison entre les valeurs de l'IAP mesurées et celles calculées par notre programme confirme que ce dernier reproduit efficacement les résultats obtenus expérimentalement comme le montre les figures 4.16, 4.17 et 4.18 pour des températures de 30, 50 et 60°C respectivement.

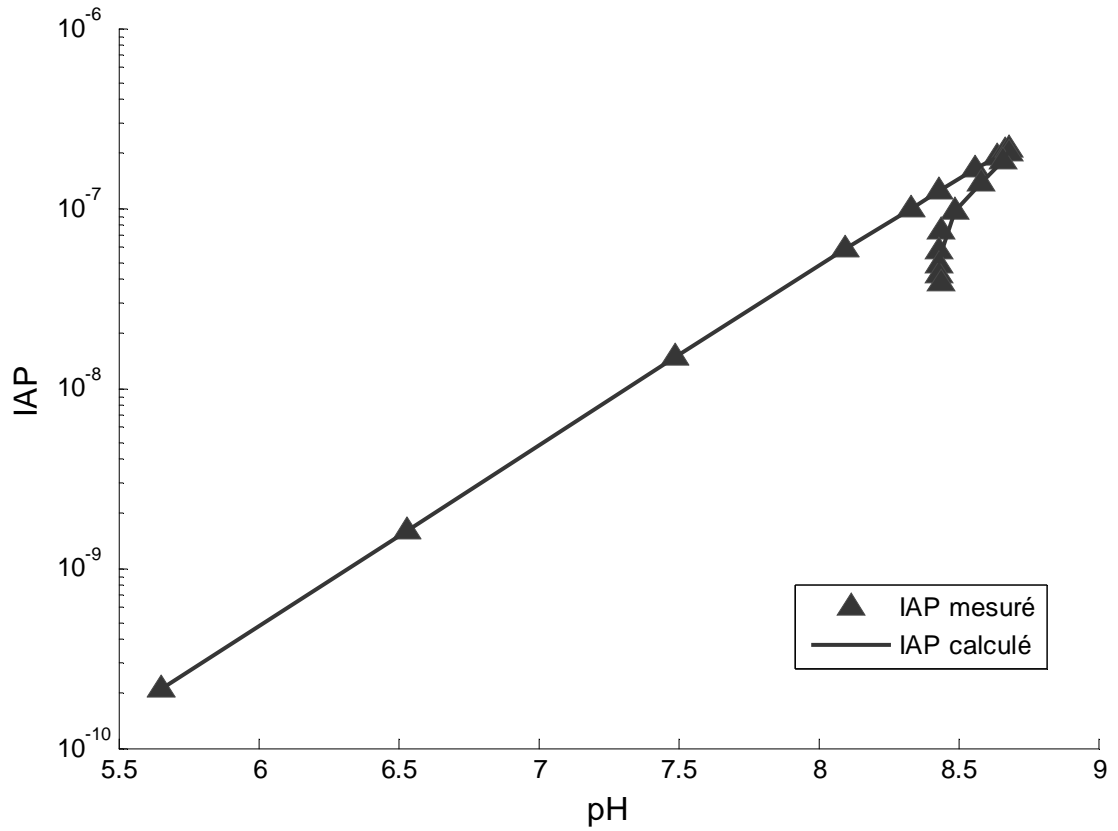


Figure 4.16. Comparaison entre IAP mesuré et IAP calculé à 30°C

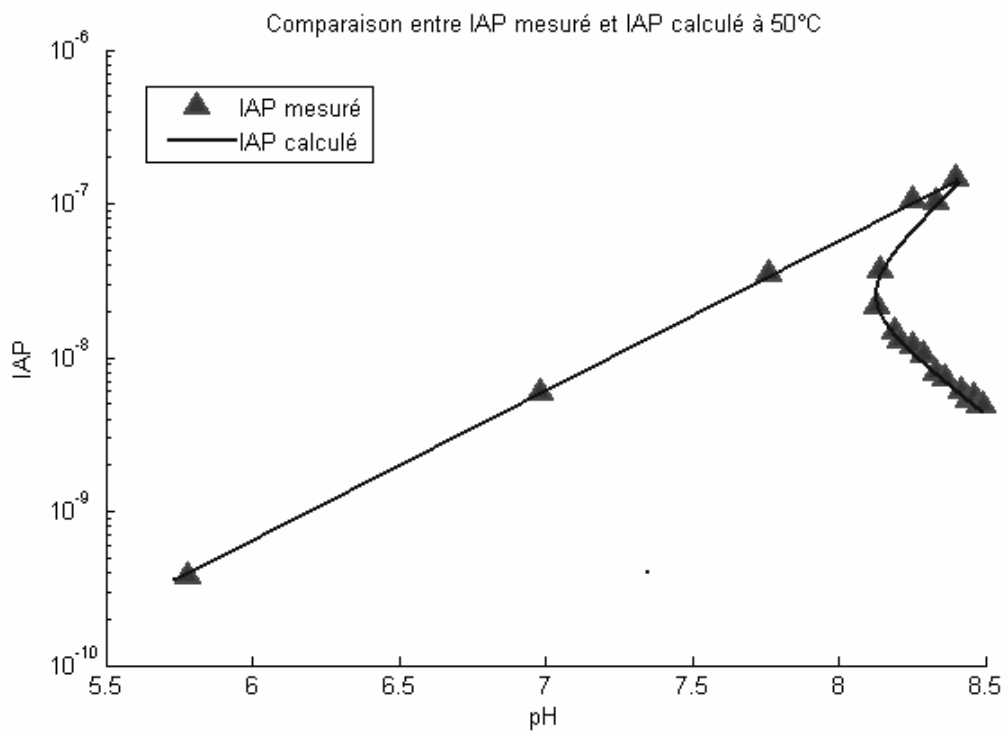


Figure 4.17. Comparaison entre IAP mesuré et IAP calculé à 50°C

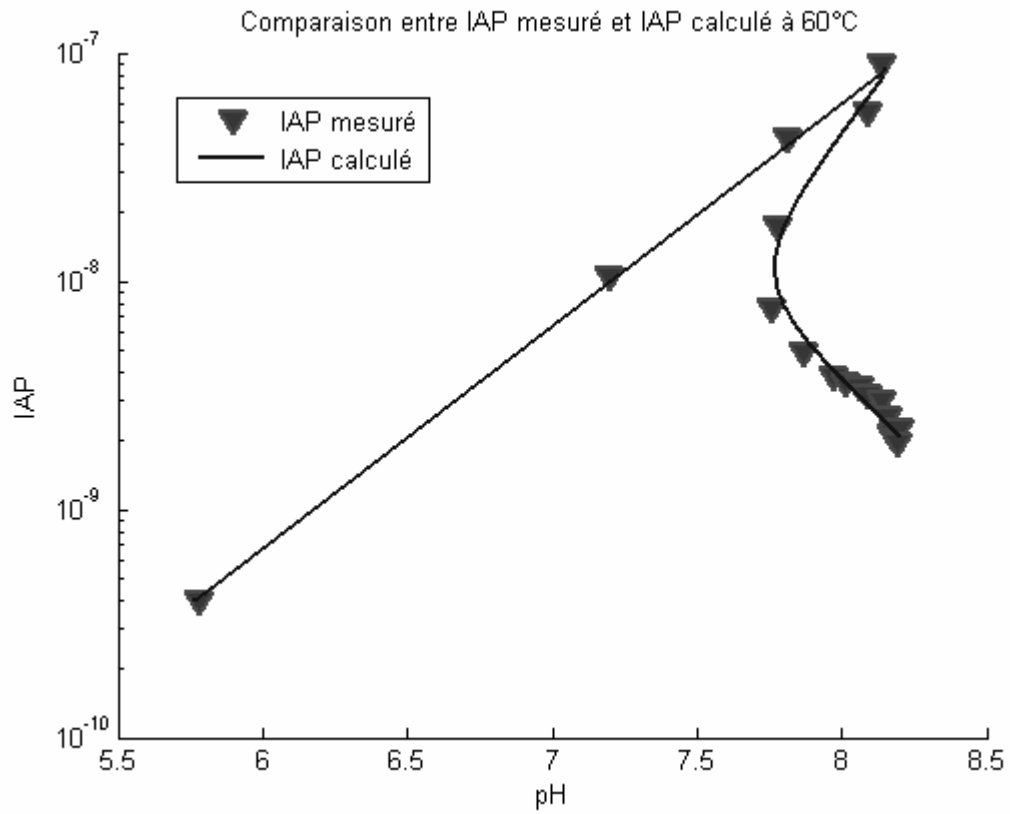


Figure 4.18. Comparaison entre IAP mesuré et IAP calculé à 60°C

Les valeurs de IAP mesurées et calculées par LOUSCALDJ sont résumées dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7. Comparaison entre les valeurs de L'IAP calculées et mesurées à différentes températures

T = 30°C			T = 50°C			T=60°C		
IAP _{calculé} *10 ⁶	IAP _{mesuré} *10 ⁶	ERR*10 ⁷	IAP _{calculé} *10 ⁶	IAP _{mesuré} *10 ⁶	ERR * 10 ⁷	IAPcalculé *10 ⁷	IAPmesuré* 10 ⁷	ERR*10 ⁷
0.0002	0.0002	0.0000	0.0004	0.0004	0.0000	0.0040	0.0040	0.0000
0.0016	0.0016	0.0000	0.0059	0.0059	0.0000	0.1049	0.1053	0.0004
0.0147	0.0147	0.0000	0.0354	0.0353	0.0005	0.1839	0.4234	0.2395
0.0590	0.0590	0.0001	0.0758	0.1060	0.3021	0.9323	0.8882	0.0441
0.0985	0.0986	0.0002	0.1442	0.1472	0.0299	0.4642	0.5518	0.0876
0.1228	0.1228	0.0000	0.1157	0.1024	0.1333	0.1900	0.1758	0.0141
0.1629	0.1629	0.0002	0.0252	0.0369	0.1167	0.1871	0.0765	0.1106
0.1933	0.1933	0.0000	0.0215	0.0217	0.0023	0.1457	0.0486	0.0971
0.2059	0.2059	0.0001	0.0466	0.0148	0.3172	0.0995	0.0379	0.0616
0.2069	0.2103	0.0348	0.0130	0.0130	0.0003	0.0361	0.0361	0.0000
0.2069	0.2034	0.0348	0.0119	0.0118	0.0016	0.0347	0.0348	0.0001
0.1820	0.1820	0.0000	0.0100	0.0104	0.0035	0.0319	0.0317	0.0002
0.1377	0.1377	0.0000	0.0082	0.0079	0.0037	0.0294	0.0298	0.0004
0.0972	0.0972	0.0000	0.0072	0.0073	0.0013	0.0253	0.0257	0.0004
0.0559	0.0738	0.1791	0.0059	0.0061	0.0019	0.0229	0.0213	0.0016
0.0494	0.0573	0.0791	0.0056	0.0054	0.0029	0.0211	0.0218	0.0007
0.0494	0.0480	0.0146	0.0053	0.0056	0.0023	0.0207	0.0223	0.0015
0.0494	0.0430	0.0645	0.0050	0.0048	0.0021	0.0231	0.0228	0.0004
0.0559	0.0379	0.1791	0.0048	0.0049	0.0011	0.0207	0.0199	0.0009

L'analyse des résidus et le coefficient de corrélation ont donné aussi de bons résultats vu les valeurs minimales des erreurs constatées pour les différentes températures, tableau 4.8.

Tableau 4.8. Valeurs de Variance, Ecart type de l'erreur et Coefficient de corrélation

T(°C)	30	50	60
Variance	$4.063 * 10^{-17}$	$1.180 * 10^{-16}$	$4.875 * 10^{-17}$
Ecart type de l'erreur	$6.374 * 10^{-9}$	$1.086 * 10^{-8}$	$6.982 * 10^{-9}$
Coefficient de corrélation	0.9920	0.9639	0.9517

Les analyses des résidus ont donné une très faible valeur d'erreur ne dépassant pas les 10^{-8} , figures 4.19, 4.20, 4.21 pour des températures variant de 30 à 60°C.

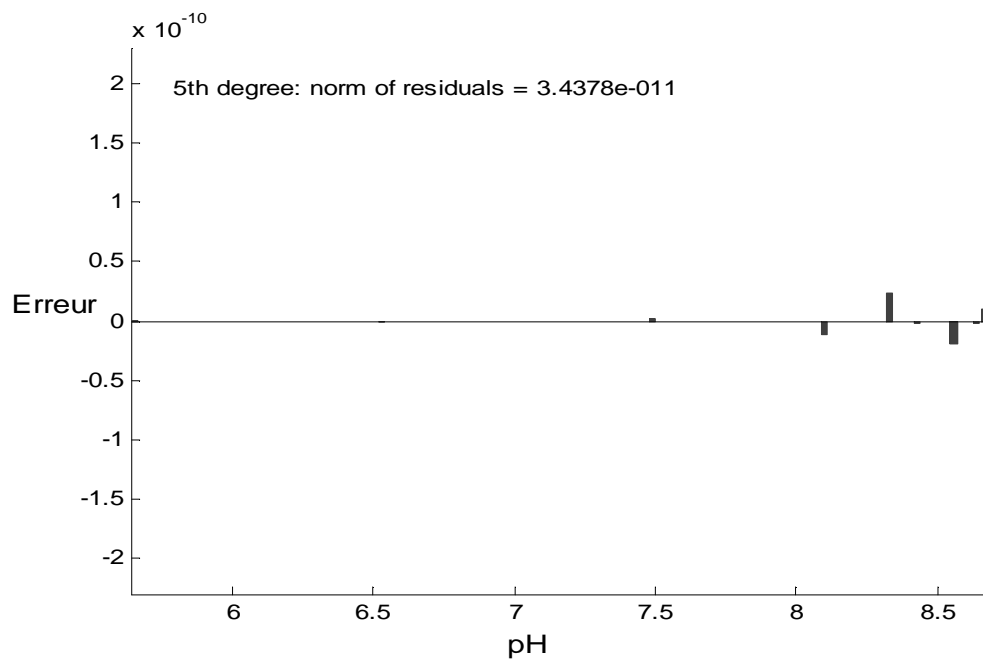


Figure 4.19. Analyse des résidus de l'IAP à 30°C

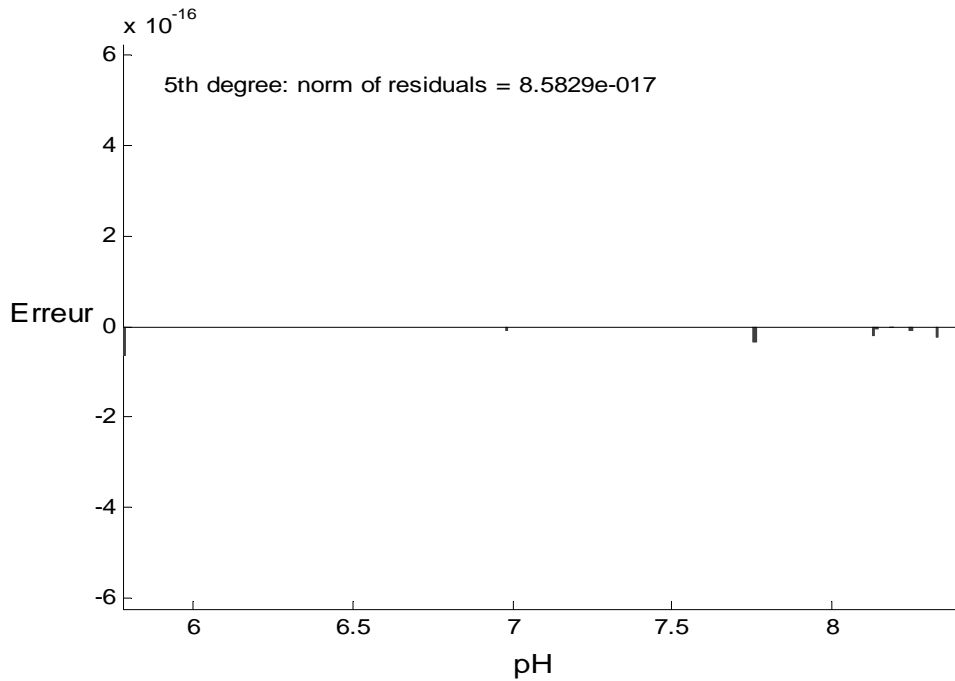


Figure 4.20. Analyse des résidus de l'IAP à 50°C

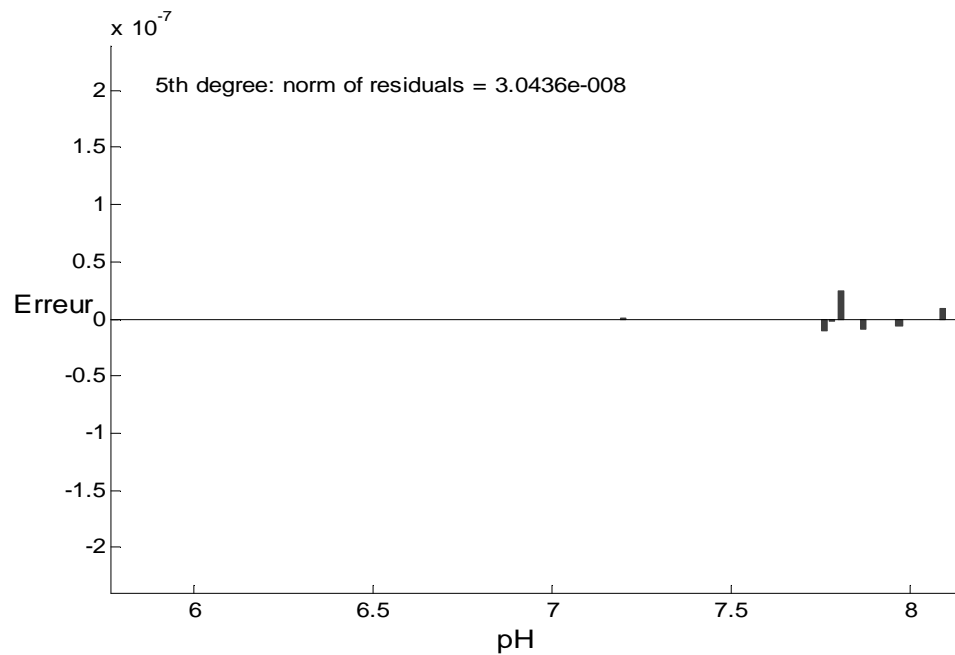


Figure 4.21. Analyse des résidus de l'IAP à 60°C

En première approximative, les différentes analyses effectuées pour des températures variant de 30 à 60°C permettent de considérer que le modèle établi rend bien compte des résultats expérimentaux. Puisque l'erreur ne dépasse pas les valeurs de 10^{-7} , et le coefficient de corrélation est nettement supérieur à 0,95.

4.6.2. Indice de saturation de Langlier modifié en fonction de pH

Le programme a pu calculer le MLSI et sa présentation mathématique adéquate. Le tableau 4.9 prouve le bon résultat du programme.

Tableau 4.9. Comparaison entre les valeurs de MLSI calculées et mesurées

pH	MLSI	MLSI calculé	Erreur
5.6500	-2.4748	-2.4748	0.0000
6.5300	-1.5950	-1.5950	0.0000
7.4900	-0.6356	-0.6356	0.0000
8.1000	-0.0275	-0.0275	0.0000
8.3300	0.2009	0.2009	0.0000
8.4300	0.2999	0.2999	0.0000
8.5600	0.4282	0.4282	0.0000
8.6400	0.5069	0.5069	0.0000
8.6700	0.5363	0.5363	0.0000
8.6800	0.5462	0.5383	0.0078
8.6800	0.5316	0.5383	0.0068
8.6600	0.4820	0.4826	0.0006
8.5800	0.3563	0.3597	0.0034
8.4900	0.2008	0.1871	0.0136
8.4400	0.0790	-0.0441	0.1231
8.4300	-0.0309	-0.1090	0.0781
8.4300	-0.1084	-0.1090	0.0006
8.4300	-0.1560	-0.1090	0.0470
8.4400	-0.2095	-0.0441	0.1654

La comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées à l'aide du programme, nous fait constater que le modèle est bien ajusté et explique efficacement le phénomène étudié, figures 4.22 et 4.23.

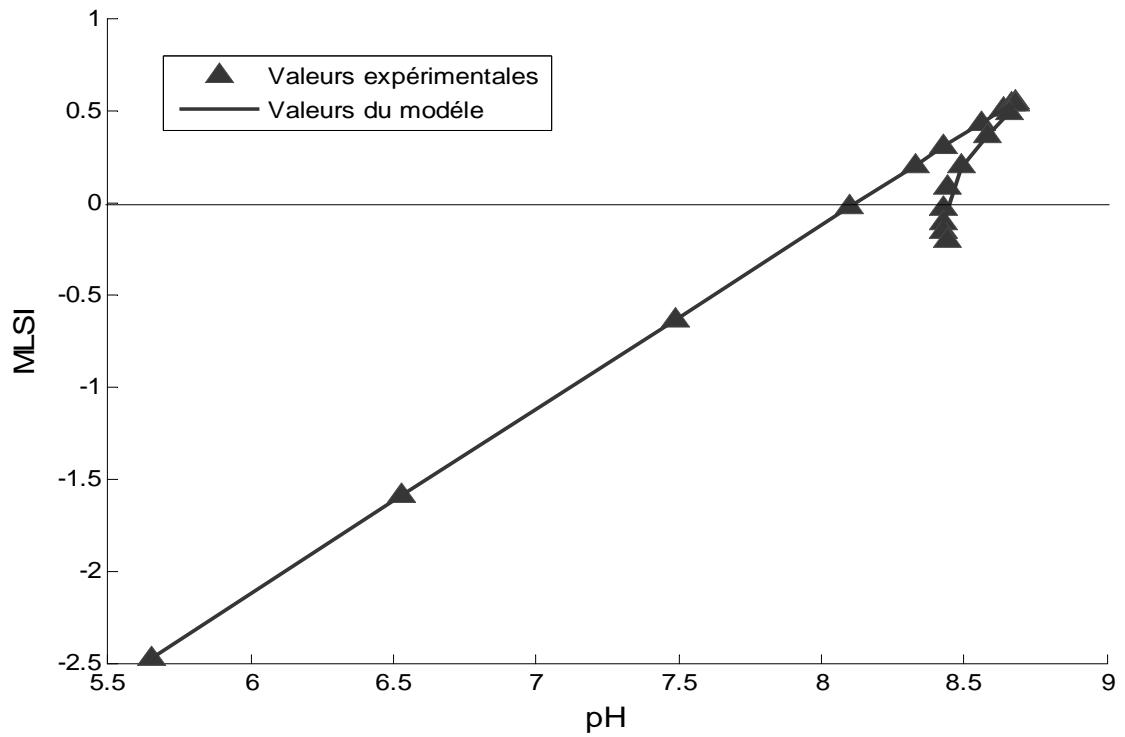


Figure 4.22. Evolution du MLSI en fonction du pH

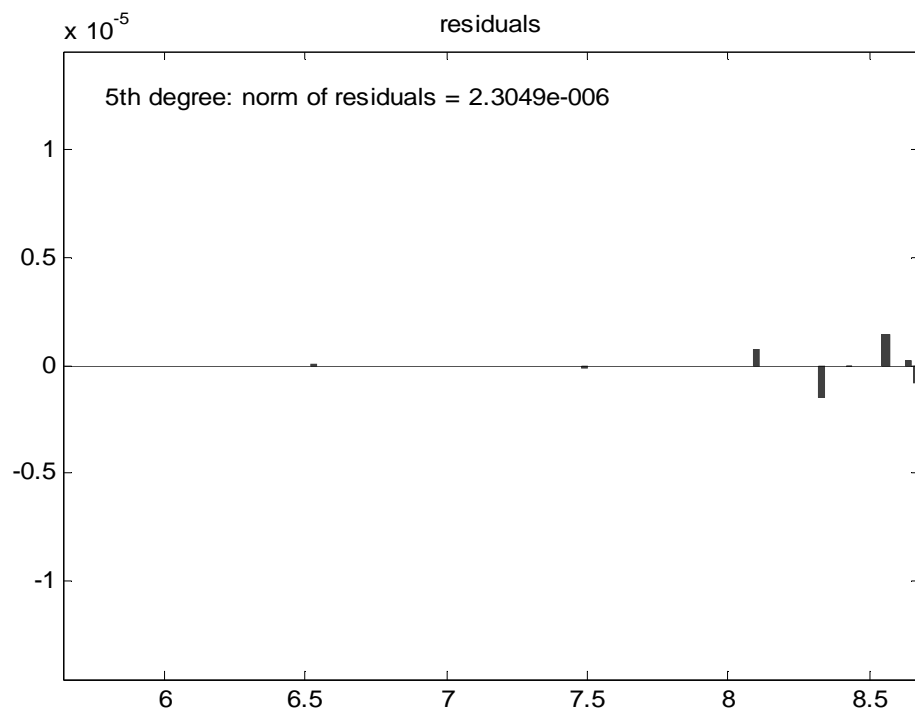


Figure 4.23. Analyse des résidus de MLSI à 30°C

D'après les résultats obtenus, la variance est égale 0,0027 et le coefficient de corrélation égal 0.995.

4.7. Validation du programme par comparaison entre les résultats expérimentaux de dégazage et les résultats calculés par LOUSCALDJ

Une expérience de dégazage a été réalisée à Tunis pour la mesure e la pression partielle de CO₂, ces résultats ont été comparés aux résultats calculés par LOUSCALDJ.

4.7.1. Valeurs mesurées par la méthode de dégazage

Ces résultats ont été mesurés par la méthode de dégazage au niveau de laboratoire de recherche à l'université de Gabès à Tunis sous la direction de docteur Hamza ELFIL, les résultats sont présentés dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Paramètres mesurés par la méthode de dégazage

Temps (min)	pH	TCa (°F)	PCO ₂ (atm)	Sursaturation	IAP
0	5.70	30.00	8.53*10 ⁻⁰¹	0.09	2.75*10 ⁻¹⁰
1	6.86	30.00	5.90*10 ⁻⁰²	1.28	3.97*10 ⁻⁰⁹
2	7.57	30.00	1.14*10 ⁻⁰²	6.55	2.03*10 ⁻⁰⁸
4	8.10	30.00	3.34*10 ⁻⁰³	21.90	6.79*10 ⁻⁰⁸
6	8.21	29.50	2.54*10 ⁻⁰³	27.24	8.44*10 ⁻⁰⁸
7	8.20	29.00	2.56*10 ⁻⁰³	25.83	8.00*10 ⁻⁰⁸
8	8.15	27.00	2.68*10 ⁻⁰³	20.30	6.29*10 ⁻⁰⁸
10	8.10	24.50	2.75*10 ⁻⁰³	15.22	4.72*10 ⁻⁰⁸
12	8.02	21.50	2.92*10 ⁻⁰³	10.02	3.11*10 ⁻⁰⁸
14	7.96	18.50	2.91*10 ⁻⁰³	6.65	2.06*10 ⁻⁰⁸
16	7.94	16.00	2.65*10 ⁻⁰³	4.87	1.51*10 ⁻⁰⁸
18	7.92	14.50	2.52*10 ⁻⁰³	3.88	1.20*10 ⁻⁰⁸
20	7.92	13.00	2.27*10 ⁻⁰³	3.17	9.84*10 ⁻⁰⁹
22	7.95	12.00	1.96*10 ⁻⁰³	2.93	9.08*10 ⁻⁰⁹
24	7.96	11.00	1.76*10 ⁻⁰³	2.55	7.91*10 ⁻⁰⁹
26	8.00	10.00	1.46*10 ⁻⁰³	2.34	7.25*10 ⁻⁰⁹
29	8.04	9.00	1.20*10 ⁻⁰³	2.10	6.52*10 ⁻⁰⁹
33	8.10	8.00	9.30*10 ⁻⁰⁴	1.93	5.99*10 ⁻⁰⁹
37	8.15	7.50	7.77*10 ⁻⁰⁴	1.92	5.95*10 ⁻⁰⁹
45	8.21	7.00	6.31*10 ⁻⁰⁴	1.93	5.98*10 ⁻⁰⁹

4.7.2. Valeurs calculées par LOUSCALDJ

Les données de pH et du titre calcique ont été entrées dans le programme, ce qui a permis de calculer la pression partielle de CO₂ ainsi que les autres paramètres de produit d'activité ionique et la sursaturation.

Tableau 4.11 : Paramètres calculés par LOUSCALDJ

Temps (min)	pH	TCa (°F)	PCO2 (atm)	Sursaturation	IAP*10 ⁷
0	5.70	30.00	0.8365	0.0820	0.0025
1	6.86	30.00	0.0578	1.1832	0.0367
2	7.57	30.00	0.0112	6.0339	0.1870
4	8.10	30.00	0.0033	20.1124	0.6233
6	8.21	29.50	0.0025	24.8872	0.7713
7	8.20	29.00	0.0025	23.5190	0.7289
8	8.15	27.00	0.0026	18.2266	0.5648
10	8.10	24.50	0.0027	13.4128	0.4157
12	8.02	21.50	0.0028	8.6247	0.2673
14	7.96	18.50	0.0028	5.5754	0.1728
16	7.94	16.00	0.0025	3.9854	0.1235
18	7.92	14.50	0.0024	3.1280	0.0969
20	7.92	13.00	0.0021	2.5142	0.0779
22	7.95	12.00	0.0018	2.2928	0.0711
24	7.96	11.00	0.0017	1.9706	0.0611
26	8.00	10.00	0.0014	1.7826	0.0552
29	8.04	9.00	0.0011	1.5801	0.0490
33	8.10	8.00	0.0009	1.4288	0.0443
37	8.15	7.50	0.0007	1.4048	0.0435
45	8.21	7.00	0.0006	1.3992	0.0434

CHAPITRE 5

APPLICATION A UNE EAU SAUMATRE SYNTHETIQUE DE TOUGGOURT

5.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la validation du programme LOUSCALDJ à une eau saumâtre synthétique au laboratoire de traitement des eaux au niveau de département de chimie industrielle à l'université Saad Dahleb de Blida.

Cette eau est de la région de Touggourt dans le sud Algérien, elle est caractérisée par le dépôt de carbonate de calcium du à la présence des ions calcium et bicarbonates et dans un climat chaud, la température ambiante est de 30°C, ce qui facilité le dépôt.

La salinité de cette eau saumâtre est de 2,5 g/L, et un pH au environ de 8. La composition chimique de l'eau saumâtre synthétique est présentée dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Composition chimique de l'eau saumâtre synthétique

Cations	méq/L	Anions	méq/L
Calcium	9,41	Bicarbonates	2,92
Magnésium	10,53	Chlorures	12,69
Sodium	10,00	Sulfates	16,59
Potassium	0,72		
Total	30,66	Total	32,45

La balance ionique de cette eau n'est pas équilibrée.

5.2. Evolution du pH et du titre calcique en fonction du temps en présence d'antiscalant synthétisé au laboratoire

L'expérience du pH critique appliquée à cette eau, a été partagée en deux étapes, une étape sans inhibiteur, et l'autre étape avec l'ajout d'un inhibiteur à une concentration de 30 ppm.

Cet inhibiteur est un polymère polyacrylique synthétique [102], d'une masse molaire de 1078 g / mole, et d'un pH neutre.

Selon la figure 5.1, le pH critique est observé à un pH = 9,46 en absence d'inhibiteur et à un pH = 9,52 en présence d'inhibiteur mais après une dizaine de minutes à cause du retardement de la précipitation.

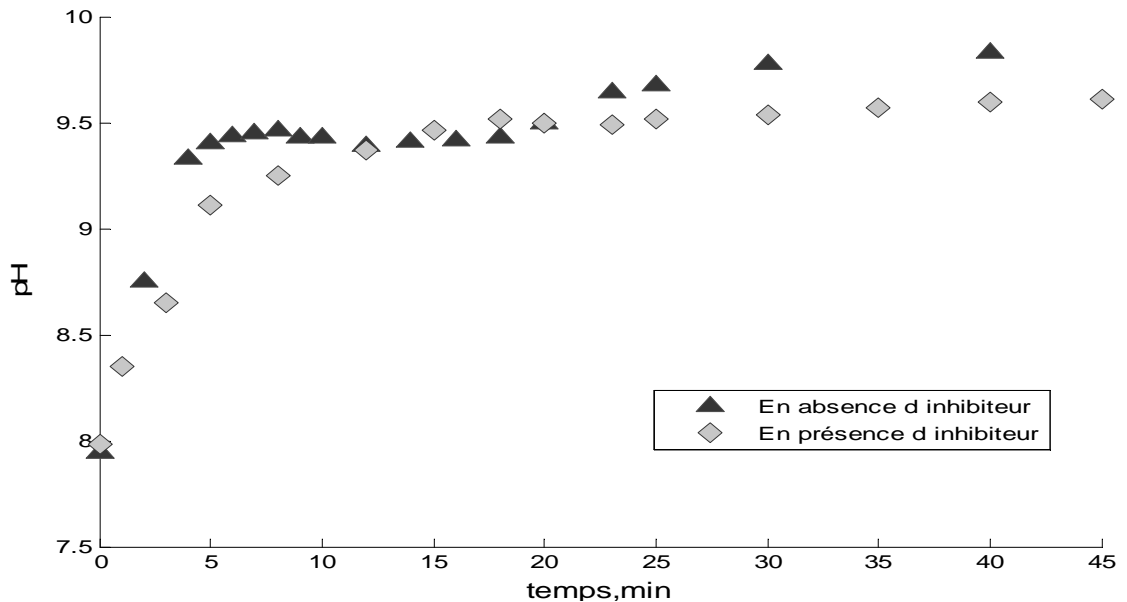


Figure 5.1. Evolution du pH en absence et en présence d'inhibiteur

Pendant l'augmentation du pH, la concentration en calcium reste constante, c'est juste au début de la précipitation qu'elle commence à diminuer, à partir d'une valeur constante de 47,5 F à une valeur au environ de 25F. Cette diminution est plus rapide en absence d'inhibiteur, figure 5.2.

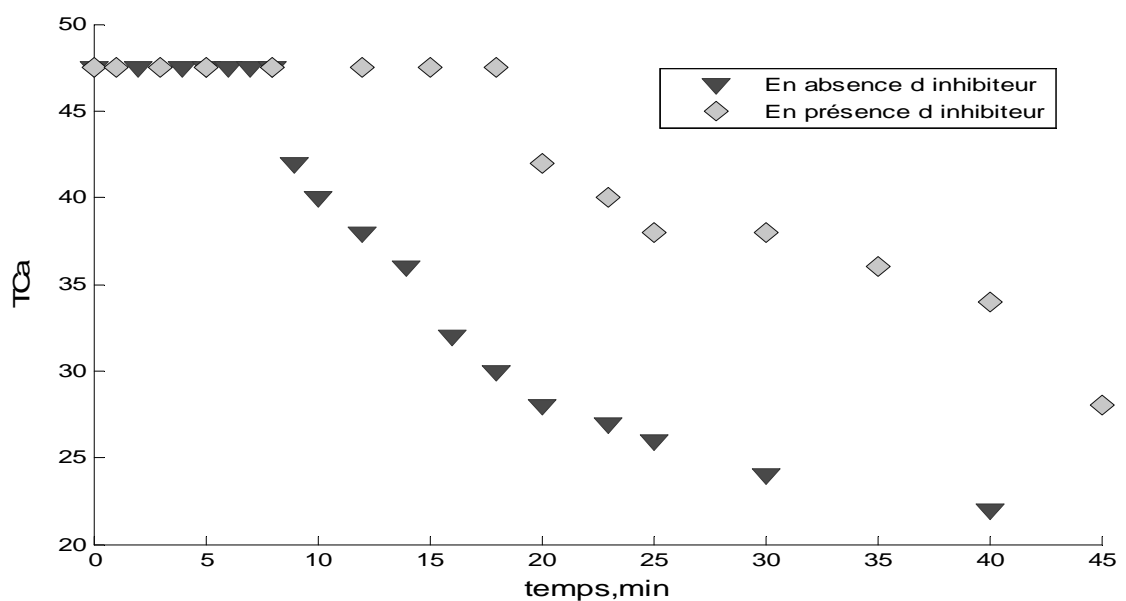


Figure 5.2. Evolution du TCa en absence et en présence d'inhibiteur

5.3. Résultats du programme

Les résultats du programme LOUSCALDJ, sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 5.2. Résultats du programme en présence d'inhibiteur

pH	TCa °F	H ⁺ (mol/L) *10 ⁷	HCO ₃ ⁻ (mol/L)	CO ₃ ²⁻ (mol/L) * 10 ³	CO ₂ dissous (mol/L) *10 ³	P _{CO2} atm
7.9800	47.5000	0.1047	0.0076	0.0358	0.1873	0.0062
8.3500	47.5000	0.0447	0.0073	0.0813	0.0773	0.0026
8.6500	47.5000	0.0224	0.0070	0.1535	0.0367	0.0012
9.1100	47.5000	0.0078	0.0058	0.3679	0.0106	0.0004
9.2500	47.5000	0.0056	0.0053	0.4622	0.0070	0.0002
9.3700	47.5000	0.0043	0.0048	0.5520	0.0048	0.0002
9.4600	47.5000	0.0035	0.0044	0.6230	0.0036	0.0001
9.5200	47.5000	0.0033	0.0041	0.6714	0.0029	0.0001
9.5000	42.0000	0.0032	0.0037	0.5789	0.0028	0.0001
9.4900	40.0000	0.0032	0.0036	0.5444	0.0027	0.0001
9.5200	38.0000	0.0030	0.0033	0.5363	0.0023	0.0001
9.5400	38.0000	0.0029	0.0032	0.5492	0.0022	0.0001
9.5700	36.0000	0.0027	0.0029	0.5383	0.0019	0.0001
9.6000	34.0000	0.0025	0.0027	0.5254	0.0016	0.0001
9.6100	28.0000	0.0025	0.0022	0.4363	0.0013	0.0000

Tableau 5.3. Résultats du programme en absence d'inhibiteur

pH	TCa F	H ⁺ (mol/L) *10 ⁷	HCO ₃ ⁻ (mol/L)	CO ₃ ²⁻ (mol/L) * 10 ³	CO ₂ dissous (mol/L) *10 ³	P _{CO2} atm
7.9400	47.5000	0.1148	0.0076	0.0328	0.2058	0.0069
8.7500	47.5000	0.0178	0.0068	0.1880	0.0283	0.0009
9.3300	47.5000	0.0047	0.0049	0.5213	0.0054	0.0002
9.4000	47.5000	0.0040	0.0046	0.5754	0.0043	0.0001
9.4400	47.5000	0.0036	0.0045	0.6071	0.0038	0.0001
9.4500	47.5000	0.0035	0.0044	0.6150	0.0037	0.0001
9.4600	47.5000	0.0035	0.0044	0.6230	0.0036	0.0001
9.4300	42.0000	0.0037	0.0040	0.5294	0.0035	0.0001
9.4300	40.0000	0.0037	0.0038	0.5040	0.0033	0.0001
9.3900	38.0000	0.0041	0.0037	0.4535	0.0036	0.0001
9.4100	36.0000	0.0039	0.0035	0.4414	0.0032	0.0001
9.4200	32.0000	0.0038	0.0031	0.3973	0.0027	0.0001
9.4300	30.0000	0.0037	0.0028	0.3772	0.0025	0.0001
9.5000	28.0000	0.0032	0.0025	0.3846	0.0018	0.0001
9.6400	27.0000	0.0023	0.0020	0.4340	0.0011	0.0000
9.6800	26.0000	0.0021	0.0018	0.4347	0.0009	0.0000
9.7800	24.0000	0.0017	0.0015	0.4383	0.0006	0.0000
9.8300	22.0000	0.0015	0.0012	0.4170	0.0004	0.0000

D'après ces résultats, on constate que les valeurs sont proches en présence et en absence d'inhibiteur parce que l'intérêt de cet antiscalant est de retarder la précipitation.

5.3.1. Pression partielle

Selon la figure 5.3, La pression partielle de CO₂ ne cesse de diminuer durant toute la manipulation, c'est juste au environ les 10⁻⁴ atm qu'on constate une petite inflexion indiquant ainsi le début de la germination. La présence d'inhibiteur n'est pas très significative dans ce cas à cause des faibles valeurs de la pression partielle de CO₂.

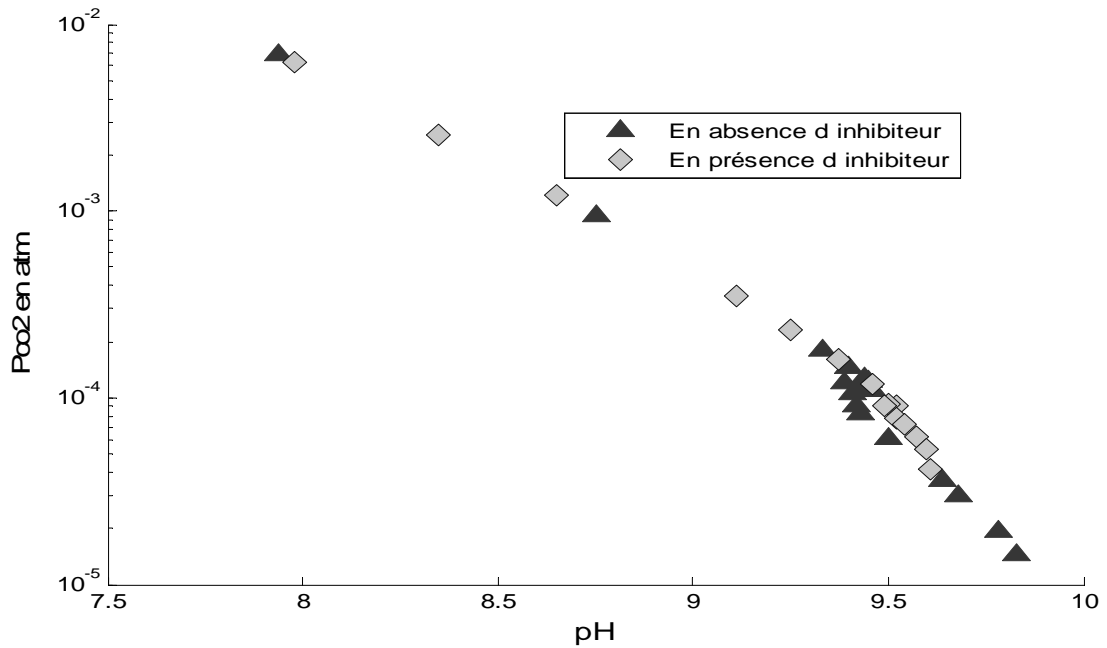


Figure 5.3. Evolution de la P_{CO_2} en absence et en présence d'inhibiteur

5.3.2. Indice de saturation de Langelier Modifié

L'effet d'inhibiteur dans ce cas se traduit par une faible variation des valeurs de MLSI en absence et en présence d'inhibiteur selon la figure 5.4.

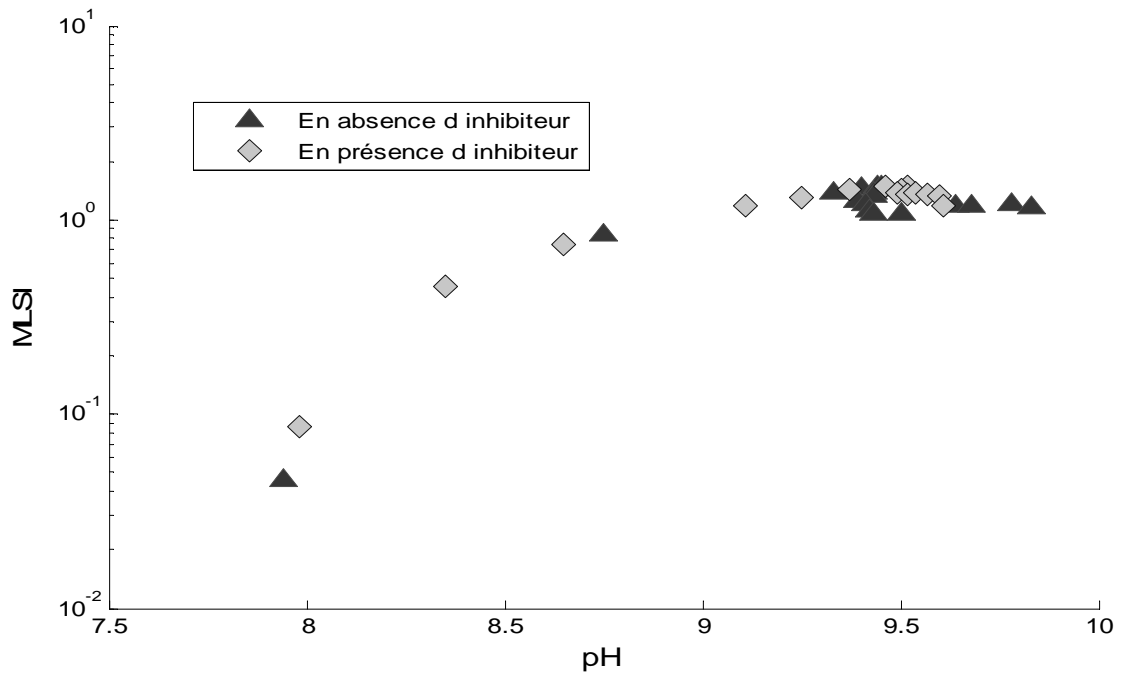


Figure 5.4. Evolution de MLSI en absence et en présence d'inhibiteur

5.3.3. Produit d'activité ionique

Selon la figure 5.5, l'IAP augmente linéairement en fonction du pH jusqu'au début de la germination à une valeur de $IAP = 0,1332 \cdot 10^{-5}$ en absence d'inhibiteur et à une valeur de $0,1435 \cdot 10^{-5}$ en présence d'inhibiteur, pour décroître ensuite à cause de la consommation des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} .

La valeur de IAP calculée dans les deux cas est nettement supérieure au produit de solubilité de Carbonate de Calcium Amorphe qui est égal à $3,6 \cdot 10^{-7}$, et donc c'est la germination homogène qui prédomine.

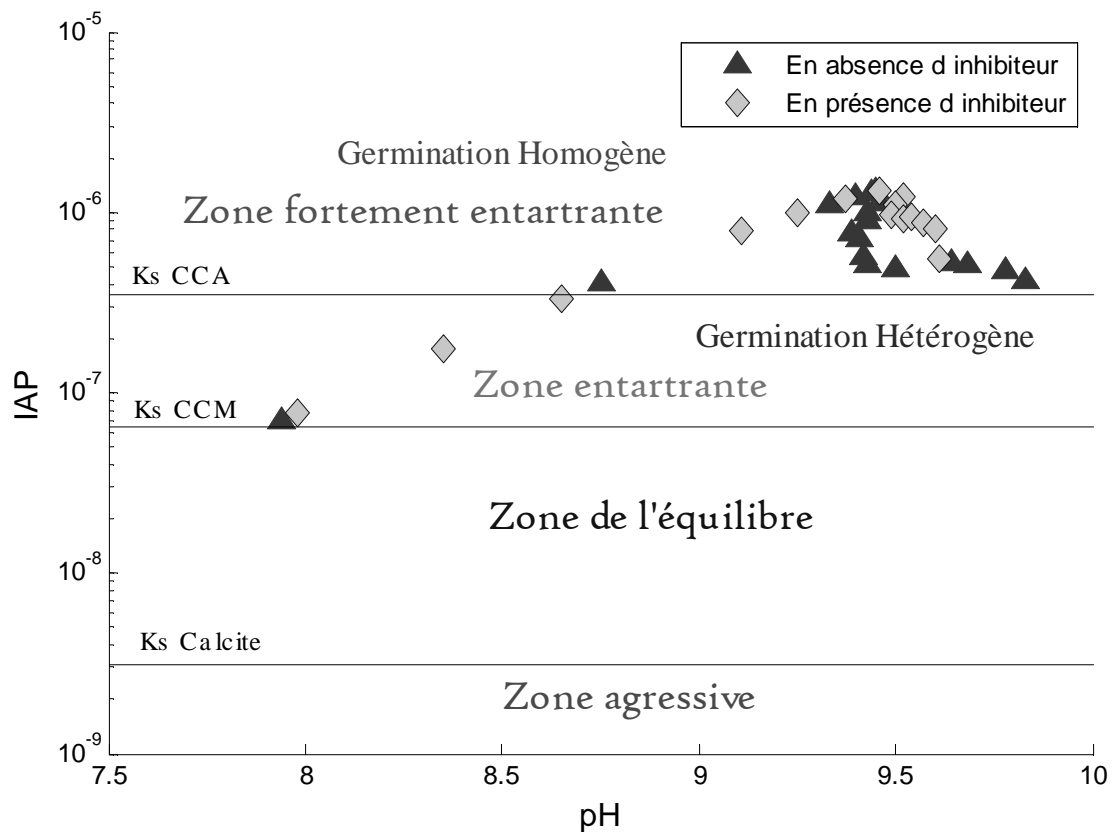


Figure 5.5. Zones de l'équilibre calco-carbonique en absence et en présence d'inhibiteur

LOUSCALDJ a permis de calculer les valeurs de l'IAP en présence et en absence d'antiscalant, les résultats sont résumés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4. Comparaison entre les valeurs de IAP en absence et en présence d'inhibiteur.

pH	IAP * 10 ⁵ en absence d'inhibiteur	pH	IAP * 10 ⁵ en présence d'inhibiteur
7.9400	0.0070	7.9800	0.0077
8.7500	0.0402	8.3500	0.0174
9.3300	0.1114	8.6500	0.0328
9.4000	0.1230	9.1100	0.0786
9.4400	0.1298	9.2500	0.0988
9.4500	0.1315	9.3700	0.1180
9.4600	0.1332	9.4600	0.1332
9.4300	0.1001	9.5200	0.1435
9.4300	0.0907	9.5000	0.1094
9.3900	0.0776	9.4900	0.0980
9.4100	0.0715	9.5200	0.0917
9.4200	0.0572	9.5400	0.0939
9.4300	0.0509	9.5700	0.0872
9.5000	0.0485	9.6000	0.0804
9.6400	0.0527	9.6100	0.0550
9.6800	0.0509		
9.7800	0.0473		
9.8300	0.0413		

La comparaison entre les valeurs de l'IAP en absence et en présence d'antiscalants montre que l'effet de ce dernier est faible puisque il retarde surtout la précipitation.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail est d'établir un programme permettant de calculer les activités de toutes les espèces constituant le système calco-carbonique, afin de pouvoir calculer le produit d'activité ionique et la sursaturation pour donner une idée sur l'état de l'eau vis-à-vis du scaling dans les eaux calco-carboniques. La tendance de la recherche actuelle est le développement durable et l'optimisation 3 E, qui consiste à réagir avant la mise en place des phénomènes de scaling.

Le programme dénommé "LOUSCALDJ" permet de calculer les activités de toutes les espèces de l'équilibre calco-carbonique en fonction du pH et du titre calcique (TCa) à différentes températures. LOUSCALDJ a été appliqué sur une solution calco-carbonique d'une dureté de 30F, il apparaît que le phénomène de précipitation est intimement lié aux variations de la température. Il est à noter que la température est inversement proportionnelle au pH critique puisque pour des températures de 30, 50, et 60°C les pH critiques observés sont respectivement de 8,68 – 8,40 et 8,14. Par ailleurs, l'activité des ions carbonates (CO_3^{2-}) atteint une valeur maximale au voisinage du pH critique pour ensuite diminuer progressivement. Cette valeur diminue lorsque la température augmente.

La pression partielle du CO_2 quant à elle, diminue tout au long de l'opération. Durant la diminution progressive de la pression partielle du CO_2 , une légère inflexion est observée au voisinage du pH critique, ceci justifie le début de la germination.

La mise en œuvre du programme élaboré a été réalisée sur une eau saumâtre de Touggourt à 30°C ce qui a permis de valider le programme, les résultats obtenus sont très concluants.

A ce propos, la précipitation pour la qualité d'eau étudiée prend naissance à une valeur du pH de l'ordre de 9,46. Les activités des espèces présentes en

solutions pour cette valeur de pH sont: $0,0035 \cdot 10^{-7}$ M pour les ions (H^+), de 0,004 M pour les ions bicarbonates (HCO_3^-) et de $0,623 \cdot 10^{-3}$ M pour les ions carbonates (CO_3^{2-}). La pression partielle du CO_2 de l'eau de Touggourt qui est initialement de 0,0069 atm diminue indéfiniment pour atteindre la valeur de 0,0001 atm.

L'utilisation d'inhibiteur de la précipitation a montré un net effet sur le retardement de la précipitation. L'utilisation de la méthode du pH critique a permis de déterminer une période d'inhibition de la précipitation d'environ de dix minutes. Ce temps est largement supérieur au temps de séjour dans les installations d'osmose inverse.

Les calculs effectués par le programme sur l'activité du produit ionique (IAP) en fonction du pH ont permis d'atteindre une valeur maximale de $0,1332 \cdot 10^{-5}$ correspondant au déclenchement de la précipitation. Cette valeur dépasse de loin la valeur du produit de solubilité qui est dans ces conditions de $6,4 \cdot 10^{-8}$. Justifiant très fortement l'état de sursaturation de l'eau de Touggourt, pouvant induire une accélération de la germination.

D'après les différentes évaluations menées (analyse des résidus, écart types et variance) le programme montre un excellent ajustement avec un écart type de l'erreur de $1,1683 \cdot 10^{-7}$ et un coefficient de corrélation de 0,96. Par ailleurs, l'évaluation des résultats de l'indice de Langelier modifié (MLSI) en fonction de pH a donné une variance de 0,0027.

Les perspectives projetées sur l'évolution de ce programme sont destinées pour les eaux à fortes salinités. Ce programme sera complété par d'autres résultats expérimentaux afin de l'adapter aux eaux de mer réelles en considérant cette fois-ci la co-précipitation: la précipitation mixte du $CaCO_3$, du $CaSO_4$ et d'autres sels sur les membranes des installations d'osmose inverse.

APPENDICE A
LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

- A, B : Constantes de DUBEY - HUCKEL
- A_0 : Facteur de pré exponentiel
- B_0 : Vitesse de germination ($m.s^{-1}$)
- C_i : Concentration molaire d'une espèce i dans la solution ($mole.L^{-1}$)
- CCA : Carbonate de calcium amorphe
- CCM : Carbonate de calcium monohydrate
- D : Constante de HENRY
- EDTA : Agent Complexant Ethyl Diamine Triéthyl Acid
- IAP : Produit d'activité ionique
- IR : Indice de stabilité de RYZNAR
- F : Degré Français pour la mesure de la dureté
- K_1, K_2 : Première et deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique
- K_e : Constante d'ionisation de l'eau
- K_H : Constante de HENRY
- K_s : Produit de solubilité
- LSI : Indice de saturation de LANGELIER
- L : Litre
- M : Nombre de variable
- MLSI : Indice de saturation de LANGELIER modifié
- N : Nombre d'équation
- P_{CO_2} : Pression partielle de CO_2 en atmosphère (atm)
- R : Rayon du germe (m)
- R_c : Rayon critique (m)
- T : Température ($^{\circ}C$)
- TCa : Titre calcique ($^{\circ}F$)
- X_1 : Pression partielle de CO_2
- X_2 : Activité de CO_2 dissous dans l'eau

X_3	: Activité de HCO_3^-
X_4	: Activité de H^+
X_5	: Activité de CO_3^{2-}
X_6	: Activité de OH^-
X_7	: Activité de Ca^{2+}
a_i, b_i	: Constantes de DUBEY - HUCKEL
ddl	: Nombre de degré de liberté
i	: Espèce présente dans la solution
(i)	: Activité de i
$[i]$: Concentration de i
$f(\theta)$: Facteur de germination primaire hétérogène
k	: Constante de Boltzman
mol	: mole
pH_{mes}	: pH mesuré de la solution
pH_s	: pH de saturation
t_c	: Temps requis pour un cristal de taille détectable
t_g	: Temps requis pour la formation d'un nucleus stable
t_r	: Temps de relaxation
ΔG	: Energie d'activation de la germination
ΔG_s	: Energie consommée par la formation d'interface solide-liquide
ΔG_v	: Energie libérée par la formation du volume cristallin
Ω	: Sursaturation
Y	: Tension d'interface entre le germe et la solution
Y_{L-C}	: Tension superficielle à l'interface liquide – cristal
Y_{S-C}	: Tension superficielle à l'interface solide – cristal
Y_{S-L}	: Tension superficielle à l'interface solide – liquide
γ_i	: Coefficient d'activité d'une espèce i
v_i	: La valence d'une espèce i
μ	: La force ionique de la solution
θ	: Angle de contact
τ_{ind}	: Temps d'induction

APPENDICE B
TABLEAUX DES DONNEES EXPERIMENTALES

1. Données expérimentales de la précipitation provoquée à 30 °C

Temps (minutes)	pH	TCa (°F)
0	5,65	30,00
1	6,53	30,00
2	7,49	30,00
4	8,10	30,00
6	8,33	30,00
8	8,43	30,00
12	8,56	30,00
16	8,64	30,00
20	8,67	30,00
22	8,68	30,00
24	8,68	29,50
26	8,66	28,50
30	8,58	27,00
34	8,49	25,00
40	8,44	23,00
45	8,43	20,50
50	8,43	18,75
55	8,43	17,75
60	8,44	16,50

2. Données expérimentales de la précipitation provoquée à 50 °C

Temps (minutes)	pH	TCa (°F)
0	5,78	30,00
1	6,98	30,00
2	7,76	30,00
4	8,25	30,00
6	8,40	30,00
8	8,33	27,00
12	8,14	20,00
16	8,13	15,50
20	8,19	12,00
22	8,21	11,00
24	8,25	10,00
26	8,29	9,00
30	8,33	7,50
34	8,36	7,00
40	8,42	6,00
45	8,44	5,50
50	8,46	5,50
55	8,48	5,00
60	8,49	5,00

3. Données expérimentales de la précipitation provoquée à 60 °C

Temps (minutes)	pH	TCa (°F)
0	5,78	30,00
1	7,20	30,00
2	7,81	30,00
4	8,14	30,00
6	8,09	25,00
8	7,78	20,00
12	7,76	13,50
16	7,87	9,50
20	7,97	7,50
22	8,01	7,00
24	8,06	6,50
26	8,09	6,00
30	8,14	5,50
34	8,16	5,00
40	8,17	4,50
45	8,18	4,50
50	8,19	4,50
55	8,20	4,50
60	8,19	4,25

APPENDICE C APPLICATION DE LA THEORIE DES GRAPHES

1. Graphes bipartis et algorithmes de résolution d'un système d'équations d'un modèle. Application à la résolution du système calco-carbonique

Lors de l'étude d'un grand système en Génie des Procédés, il est indispensable de disposer d'une représentation réaliste du comportement de ce système. On construit alors un modèle mathématique constitué d'un ensemble de **N équations** reliant un nombre **M** de **variables**. Généralement, dans un problème d'optimisation, le nombre de ces variables ou paramètres est supérieur au nombre d'équations. Pour résoudre le système d'équations on doit fixer **ddl = M - N** variables indépendantes, puis calculer les autres variables à l'aide du système d'équations. Ce nombre est appelé « **nombre de degrés de liberté** ». Il existe plusieurs façons différentes de choisir **ddl** variables indépendantes parmi **M** inconnues. L'efficacité et la simplicité de la procédure numérique dépendent pour beaucoup du choix des variables que l'on doit se donner en tant que paramètres connus avant de commencer les calculs. Pour certains choix, la résolution du système se déroule sans grande difficulté, les équations sont résolues l'une après l'autre, alors que pour d'autres nous sommes obligés d'effectuer un **calcul itératif** présentant un inconvénient vite contourné actuellement grâce à l'ordinateur qui permet de réaliser un impressionnant volume de calculs. Cette simplicité ou « difficulté » de résolution est due à la structure même du système des équations en ce qui concerne la relation existant entre les deux ensembles des variables et des équations. Cette structure peut être représentée à l'aide d'un graphe biparti [1] dans lequel nous distinguons les sommets représentant les équations et les sommets représentant les variables. Les branches signalent les liaisons mutuelles entre les deux ensembles.

Algorithme I

Considérons le système :

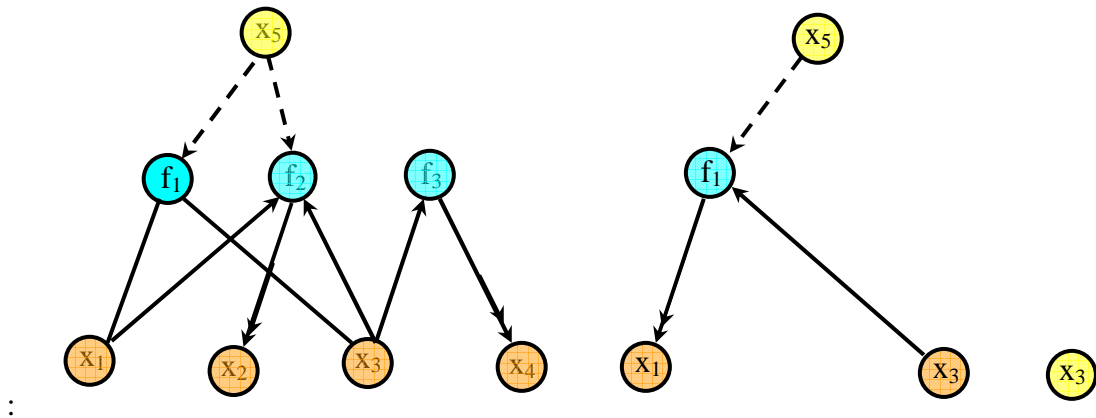
$$f_1(x_1, x_3, x_5) = 0$$

$$f_2(x_1, x_2, x_3, x_5) = 0$$

$$f_3(x_3, x_4) = 0$$

$N=3$ $M=5$ $ddl=2$

Nous devons choisir deux variables indépendantes. Dans la pratique certaines variables indépendantes peuvent être imposées par les conditions opératoires. On les prendra, dès le départ comme variables indépendantes. C'est le cas de la variable x_5 . Il nous reste donc à fixer une deuxième variable indépendante à l'aide de l'algorithme I. Le graphe correspondant au système d'équations ainsi que les étapes de l'application de l'algorithme I sont représentés dans ce qui suit.



On appelle **degré local** σ d'un centre le nombre de branches qui sont connectées à ce centre. Par exemple $\sigma(f_2)=4$ et $\sigma(x_1)=2$. Les étapes de l'algorithme I sont les suivantes :

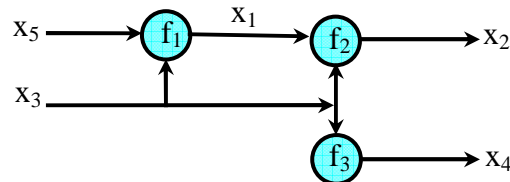
- 1) On localise tous les centres x_i dont le degré local est égal à 1. Ici nous avons $\sigma(x_2)=1$ et $\sigma(x_4)=1$
- 2) On choisit pour chacune des variables x_i précédentes une équation f_j dont la résolution donnera x_i . La variable x_i sera alors appelée « variable de sortie » de l'équation f_j , la branche les concernant sera orientée de la fonction vers la variable, tandis que les autres branches aboutissant à f_j seront orientées vers f_j

Aucune variable ne peut être de « sortie » pour plus d'une équation. Dans ce cas le système est dit satisfaire à la condition de diversité de Hall. C'est la condition nécessaire mais non suffisante pour

l'existence d'une solution. Dans notre cas on choisira f_2 et f_3 , les variables de « sortie » étant x_2 et x_4

- 3) On élimine les centres x_i et centres f_j correspondants ainsi déterminés (car si le graphe est acyclique, il en sera de même du sous graphe obtenu)
- 4) On répète les étapes 1 à 3 jusqu'à élimination totale des équations. Les variables qui demeurent à la fin seront prises comme variables indépendantes.

L'ordre de résolution du système sera obtenu en remontant le processus en sens inverse des étapes précédentes. Ici nous avons deux variables indépendantes x_3 et celle choisie dès le départ x_5 .



Cet ordre de résolution permet l'écriture d'un organigramme et du programme informatique correspondant.

Algorithme II

Montrons maintenant sur un autre exemple, que du choix des variables indépendantes dépend la simplicité et l'efficacité de la procédure numérique de résolution. Soit le système :

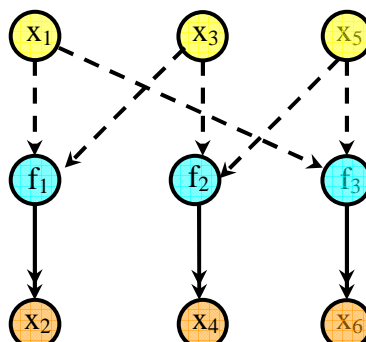
$$f_1(x_1, x_2, x_3)=0$$

$$f_2(x_3, x_4, x_5)=0$$

$$f_3(x_1, x_5, x_6)=0$$

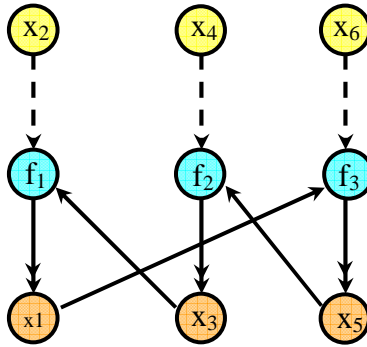
$M=6$ $N=3$ $ddl=3$

Première variante : On choisit comme variables indépendantes x_1, x_3, x_5



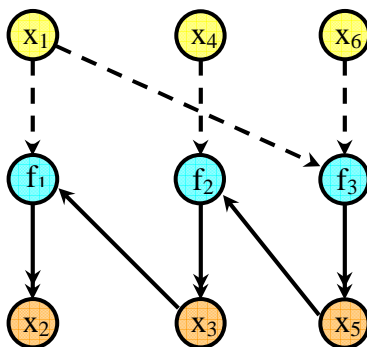
Les trois équations peuvent être résolues d'emblée, l'ordre de leur résolution n'ayant pas d'importance.

Deuxième variante : On choisit comme variables indépendantes x_2, x_4, x_6



Le graphe correspondant à ce choix de variables indépendantes montre qu'il est nécessaire de résoudre en même temps trois équations. La structure du sous graphe constitué par l'ensemble des fonctions et des variables dépendantes présente **un cycle** car $\sigma(x_1) = \sigma(x_3) = \sigma(x_5) = 2$ qui est supérieur à 1 et on ne peut appliquer l'algorithme I. La résolution numérique doit se faire de façon itérative.

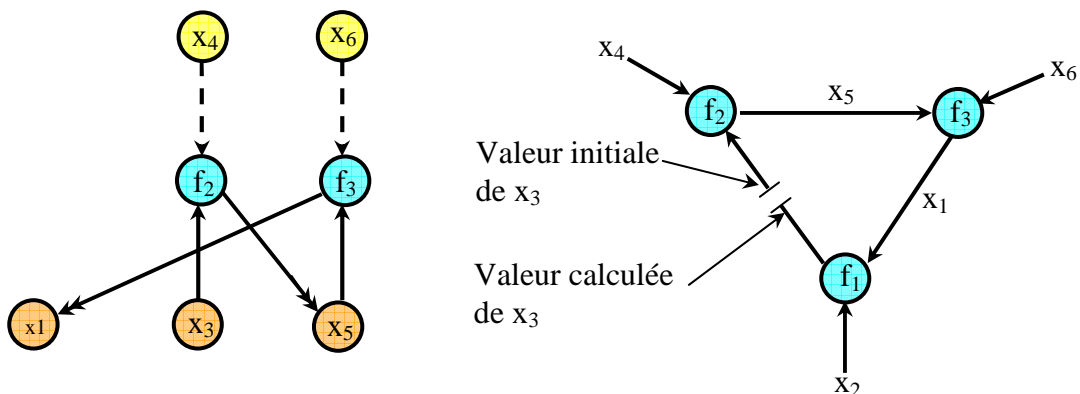
Troisième variante : On choisit comme variables indépendantes x_1, x_4, x_6



Les sous graphe orienté ne comporte plus de cycle, il est acyclique et la résolution des équations est sans ambiguïté comme dans la première variante. L'application de l'algorithme I est possible. Les étapes de l'algorithme II sont les suivantes :

- 1) On applique l'algorithme I. Si on n'arrive pas à éliminer toutes les équations, on passe à l'étape 2
- 2) Dans le sous graphe restant, on prend $k = \min [\sigma(x_i) - 1]$
- 3) On choisit un ensemble de k équations ayant la propriété suivante : si on supprime cet ensemble de k équations on obtient un sous graphe ayant au moins un centre x_i tel que $\sigma(x_i) = 1$
- 4) On supprime un tel ensemble de k équations du graphe
- 5) On applique alors l'algorithme I au sous graphe restant
- 6) Si on n'aboutit pas à la suppression de toutes les équations à l'étape 5, on revient à l'étape 3 et on choisit un autre ensemble de k équations
- 7) Si aucun ensemble de k équations n'aboutit à un ordre de résolution alors, on augmente k de 1 et on retourne à l'étape 3

Appliquons cet algorithme au deuxième cas de l'exemple précédent où visiblement l'algorithme I ne peut être appliqué puisqu'on a détecté un cycle. Nous devons supprimer une équation, par exemple f_1 puisque $k = \min [\sigma(x_i) - 1] = 2 - 1 = 1$. L'application de l'algorithme I au sous graphe obtenu, conduit à l'ordre de résolution suivant :



Connaissant x_2 , x_4 et x_6 , on donne une valeur initiale à x_3 . A l'aide de f_2 puis f_3 et enfin f_1 , on calcule respectivement x_5 , x_1 puis x_3 calculé qu'on compare à la valeur initiale. On considère que la convergence est atteinte lorsque les deux valeurs de x_3 sont suffisamment proches.

Faisons une remarque importante : l'application des algorithmes I et II ne nécessite pas que les équations du modèle soient explicitées. Seules les variables et les relations mutuelles entre elles et les équations comptent.

Application : simulation du système calco-carbonique d'une eau saumâtre

Le modèle est constitué par l'ensemble des cinq relations du système calco-carbonique et des sept variables :

$$PCO_2 = D \cdot (CO_2) \quad f_1$$

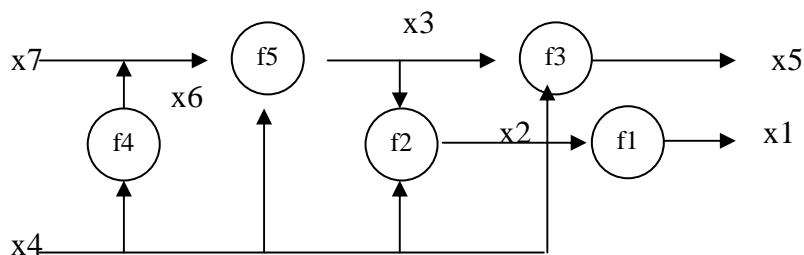
$$\frac{(HCO_3^-) \cdot (H^+)}{(CO_2)} = 10^{-K_1} \quad f_2$$

$$\frac{(CO_3^{2-}) \cdot (H^+)}{HCO_3^-} = 10^{-K_2} \quad f_3$$

$$(H^+) \cdot (OH^-) = 10^{-K_e} \quad f_4$$

$$2 \cdot [Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad f_5$$

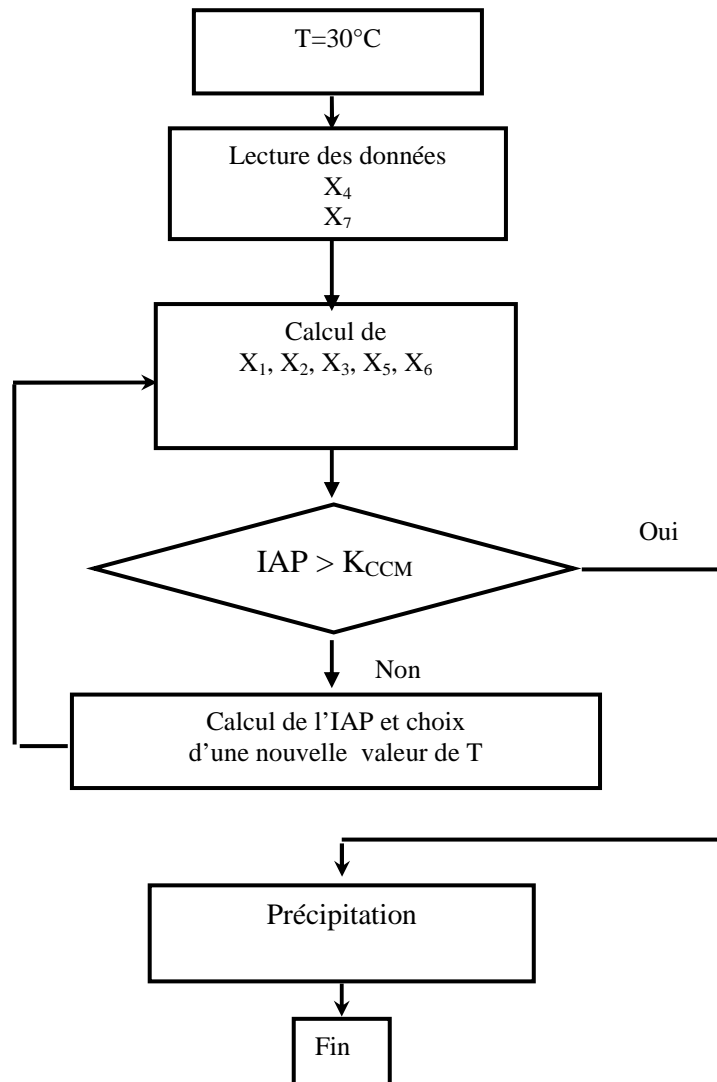
En appliquant l'algorithme I, on aboutit à **l'ordre de résolution** suivant (x_4 et x_7) étant choisie dès le départ comme variables indépendantes) :



Algorithme de résolution

- 1) On fixe la température
- 2) On part d'un vecteur de x_4 et x_7
- 3) On calcule l'activité des ions hydroxyle x_6 à l'aide de l'équation f_4
- 4) On calcule l'activité des ions bicarbonates x_3 à l'aide de l'équation f_5
- 5) On calcule l'activité des ions CO_2 dissous x_2 à l'aide de l'équation f_2
- 6) On calcule l'activité des ions carbonates x_5 à l'aide de l'équation f_3
- 7) On calcule la pression partielle de CO_2 x_1 à l'aide de l'équation f_1

Organigramme



Ce programme permet de localiser les différentes zones de l'équilibre calco-carbonique après avoir calculer les activités de toutes les espèces présentent dans le système, il calcule le produit d'activité ionique (IAP).

REFERENCES

1. Al-Rawajfeh Aiman Eid, « Modeling of alkaline scale formation in falling film horizontal-tube multiple-effect distillers », *Desalination*, V. 205, (2007), 124 - 139.
2. Roques Henry, « Fondements théoriques du traitement chimique de l'eau », 1989.
3. Ben Boubaker Hassen , « Contribution à l'étude de la coprécipitation des carbonates et des sulfates de calcium », Mémoire de mastère en chimie industrielle, Institut National des Sciences, Appliquées et de Technologie, Tunis, 2007.
4. Al-Rawajfeh Aiman Eid, « Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release », *Desalination*, V. 182, (2005), 209 - 219.
5. Bouzouia Cheriet. S, « Modélisation et caractérisation de dépôt dans un réacteur à plasma RF : utilisation de la méthode des plans d'expérience », Mémoire de Magister , Département de Chimie Industrielle, Université de Saad Dahleb , Blida , 2005.
6. Averlant. S et autres, « Rapport d'environnement » , Ecole Nationale supérieure des Mines, France, 2006.
7. Neville. A and Morizot. A. P, « A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO₃ », *Chemical Engineering Science*, V. 55, (2000), 4737-4743.
8. Moulin. P et Roques. H, « Zeta potential measurement of calcium carbonate », *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 261,(2003), 115-126.
9. Elfil Hamza, « Etude des mécanismes, de la prévision et de prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium », Habilitation universitaire, université de Gabes, 2005.
10. Schausberger Paul, « Scaling prediction based on thermodynamic equilibrium calculation – scopes and limitations » , Vienna University of technology Institute of Chemical Engineering Getreidemarkt, EDS European Desalination Society, Greece,2007.

11. Hartley George and Mucci Alfonso, « The influence of P_{CO_2} on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25° and 1 atm total pressure », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 60 (1999), 315-324.
12. Hamrouni. B, Dhahbi. M, « Thermodynamic description of saline waters – Prediction of scaling limits in desalination processes », *Desalination*, V.137, (2001), 275-284.
13. Salman. M, Qabazard. H, Moshfeghian.M, « Water scaling case studies in a Kuwaiti oil field », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.55, (2007), 48–55.
14. Naka Kensuke, Chujo Yoshiki, « Effect of anionic dendrimers on the crystallization of calcium carbonate in aqueous solution », *C.R. Chimie*, V.6,(2003), 1193-1200.
15. Plummer. L.N et Busenberg. N, « Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température », (1982).
16. Lipusa L.C et Dobersek. D, « Influence of magnetic field on the aragonite precipitation », *Chemical Engineering Science*, V. 62 (2007), 2089 – 2095.
17. Hasson David, Bendrihem Orly, « Modeling remineralization of desalinated water by limestone dissolution », *Desalination*, V. 190 (2006), 189–200.
18. Devos. O, Gabrielli. C, Tribollet. B, « Nucleation-growth process of scale electrodeposition—Influence of the mass transport », *Electrochimica Acta*, V.52 (2006), 285–291.
19. Hamrouni. B, Dhahbi. M, « Calco-carbonic equilibrium calculation », *Desalination*, V.152, (2002), 167-174.
20. Zhang Yuping, Shaw Harry, Farquhar Rod, Dawe Richard, « The kinetics of carbonate scaling—application for the prediction of downhole carbonate scaling », *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.29, (2001), 85–95.
21. Prisyazhniuk. Vitaly A, « Prognosticating scale-forming properties of water », *Applied Thermal Engineering*, V.27, (2007), 1637–1641.
22. Elfil. H, Roques. H, « Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon », *Desalination*, V. 137, (2001), 177-186.
23. Remini. B, « La problématique de l'eau en Algérie », *Collection hydraulique et transport solide*, 2005.
24. Elfil. H, « Etude des phénomènes d'entartrage: Système Calco-carbonique «CO₂ - H₂O - CaCO₃ » Evaluation du pouvoir entartrant de l'eau", *Centre de Recherche et des Technologie de l'eau, MEDREC*, 2006.

25. Hodiaumont. A, Meheus. J, « Le traitement d'eau domestique », BELGAQUA, 2004.
26. Celerier Jean-luc et Faby Jean-Antoine, « La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux », Office International de l'Eau SNIDE, 2001.
27. Valentin. N, « Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable », Thèse de Doctorat, CIRSEE, 2000.
28. Martynova. O. I, Vasina. L. G, « Evaluation of thermal desalination plants water chemistry », *Desalination*, V. 47, (2002), 63-69.
29. Wang Chengyu, Zhao Jingzhe et autres, « Synthesis of nanosized calcium carbonate (aragonite) via a polyacrylamide inducing process », *Powder Technology*, V. 163, (2006), 134-138.
30. Gal Jean-Yves, Fovet Yannick, Gache Nathalie, « Mechanisms of scale formation and carbon dioxide partial pressure influence. Part I. Elaboration of an experimental method and a scaling model », *Water Research*, V. 36, (2002), 755-763.
31. Gabrielli. C, Maurin. G, Poindessous. G, Rosset. R, « Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process », *Journal of Crystal Growth*, V. 200, (1999), 236-250.
32. Blackburn. H et Dennen. W, « Encyclopedia of mineral names », *Canadian Mineralogist*, special publication N°1, 1997.
33. Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi, « Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH », *Journal of Crystal Growth*, V. 289, (2006), 269-274.
34. Burnol. A et Duro. L, Grive. M, « Chapitre A : éléments théoriques concernant le transfert de zinc, de cadmium et de plomb dans un dépôt pluvio-glaciaire carbonaté » INERIS-DRC, N°06-66246, 2006.
35. Mauguin Guénaëlle, Delion Nathalie, « La température de l'eau, un paramètre important pour la production d'eau destinée à la consommation humaine » ; *L'eau, l'industrie, les nuisances* ; N°273.
36. Tardat-Henry Monique, « Chimie des eaux », Les éditions le Griffon d'argile inc, Québec, Canada, 1984.
37. Robert . K.J, « Turbidity a relationship between the types of particulate matter and measured turbidity », In: *Proceeding of the 95th annual conference of the American water works Association*, Juin, Minneapolis, MN. Document 28-b, 1975.

38. Louadj Amel, « Contribution à l'étude d'impact des usines de dessalement de l'eau de mer dans la région centre », Mémoire de Fin d'étude, Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb de Blida, 2005.
39. Daufin. G, Rene. F, Aimar. P, « Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire », Tec, Doc, 1998.
40. Chen Tao, Nevillea Anne, Yuan Mingdong, « Influence of Mg^{2+} on $CaCO_3$ formation—bulk precipitation and surface deposition », Chemical Engineering Science, V. 61, (2006), 5318 – 5327.
41. van de Lisdonk. C.A.C, Rietman. B.M, et autres, « Prediction of supersaturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems », Desalination, V.138, (2001), 259-270.
42. Shiliang He, Amy T. Kan and Mason B. Tomson, « Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C », Applied Geochemistry, V.14 (1999), 17-25.
43. Koller Emilian, « Génie chimique », Aide- mémoire de l'ingénieur, Dunod, Paris, 2001.
44. Chen Tao, Nevillea Anne, Yuan Mingdong, « Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition », Journal of Petroleum Science and Engineering, V. 46, (2005), 185– 194.
45. Ghizellaoui. S, Lédion Jean, « Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré », Desalination, V. 166, (2004), 315-327.
46. Alimi Fathia, Tlili Mohamed, Gabrielli Claude, Georges Maurin, Ben Amor Mohamed, « Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate », Water Research, V. 40 (2006), 1941 – 1950.
46. Hasson David and Semiat Raphael, « State of the art of scale control in saline and wastewater desalination », GWRI Rabin Desalination Research Laboratory, Haifa.
48. Wang Chengyu, Xiao Ping, et autres, « Biomimetic synthesis of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles via a carbonation route », Powder Technology, V. 170, (2006), 31–35.
49. Maurel Alain, Schrotter Jean Christophe, « Techniques à membranes et dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres », cours intensif, MEDREC, 2004.

50. Zhu Yi, « Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium », Thèse de doctorat en science appliquée, Université libre de Bruxelles ULB, 2004.
51. Snoeying Vernonl, Jenkins David, « Water Chemistry », The permissions department, John Wiley, New york, 1980.
52. Euvrard. M, Membrey. F, Filiatre. C, Pignolet. C, Foissy. A, « Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates », *Journal of Crystal Growth*, V. 291, (2006), 428–435.
53. Ben Amor. M, Zgolli. D, Tlili. M.M, Manzola. A.S, « Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation », *Desalination*, V. 166, (2004), 79-84.
54. Beysens Daniel, « Dew nucleation and growth », *C. R. Physique*, V. 7, (2006), 1082–1100.
55. Kitamura Mitsutaka, Konnob Haruo, Yasuia Atsunari, Masuoka Hirokatsu, « Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions », *Journal of Crystal Growth*, V. 236, (2002), 323–332.
56. Karabelas. Anastasious J, « Scale formation in tubular heat exchangers-research priorities », *International Journal of Thermal Sciences*, V. 41, (2002), 682-692.
57. Vilone Daniele, Castellano Claudio, Paolo Politi, « Fluctuations and scaling in models for particle aggregation », *Surface Science*, V. 600, (2006), 2392–2401.
58. Tai Clifford Y, Hsu Hsiao-Ping, « Crystal growth kinetics of calcite and its comparison with readily soluble salts », *Powder Technology*, V.121, (2001), 60–67.
59. Slack. J. G, « Calcium carbonate hexahydrate: Its properties and formation in lime-soda softening », *Water research*, V.14, (2003), 799-804.
60. Sheikholeslami. R., Ong. H.W.K, « Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M », *Desalination*, V. 157, (2003), 217-234.
61. Chen Tao, Nevillea Anne, Yuan Mingdong, « Assessing the effect of Mg^2 on $CaCO_3$ scale formation–bulk precipitation and surface deposition », *Journal of Crystal Growth*, V. 275, (2005), 1341–1347.
62. Zhang Yuping, Dawe. Richard A, « Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology », *Chemical Geology*, V.163, (2000), 129–138.

63. Zhang Yuping and Dawe Richard, « The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water », PII, N°S0883-2927, 1997.
64. Shams El Din A.M, El-Dahshan M.E and Mohammed. R.A, « Inhibition of the thermal decomposition of HCO₃;A novel approach to the problem of alkaline scale formation in seawater desalination plants », Desalination, V.142, (2002), 151-159.
65. Danis. P, « Dessalement d'eau de mer, Technique de l'Ingénieur, J2700 », Juin 2003.
66. Shams El Din. A.M, El-Dahshan. M.E, Mohammed. R.A, "Scale formation in flash chambers of high-temperature MSF distillers », Desalination, V.177, (2005), 241-258.
67. El-Dahshan. M.E, « Corrosion and scaling problems present in some desalination plants in Abu Dhabi », Desalination, V.138, (2001), 371-377.
68. Al-Rawajfeh Aiman Eid, Glade Heike et autres, « Simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers », Desalination, V.166, (2004), 41-52.
69. Qingfeng Yang, « Inhibition of CaCO₃ Scaling in Reverse Osmosis System by Zinc Ion », Chinese J. Chem Eng, V.14, (2006), 178-183.
70. Atamanenko. I, Kryvoruchko. A, Yurlova. L, « Study of the scaling process on membranes », Desalination, V.167, (2004), 327-334.
71. Jefferies Mike, Comstock Dan, « Predicting calculating scaling tendency in membrane plants », Desalination, V.139, (2001), 341-344.
72. Huff. G.F, « Use of simulated evaporation to assess the potential for scale formation during reverse osmosis desalination », Desalination, V.160, (2004), 285-292.
73. Elfil. H, Hamed. A, Hannachi. A, « Technical evaluation of a small-scale reverse osmosis desalination unit for domestic water », Desalination, V.203, (2007), 319-326.
74. Al-Shammiri.A, Salman. A, Al-Shammari. S, Ahmad. M, « Simple program for the estimation of scaling potential in RO systems », Desalination, V.184, (2005), 139–147.
75. Drak Alexander, Glucina Karl, Busch Markus, Hasson David, « Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters », Desalination, V.132, (2000), 233-242.

76. Al-Shammiri. M, Ahmed. M, Al-Rageeb. M, « Nanofiltration and calcium sulfate limitation for top brine temperature in Gulf desalination plants », *Desalination*, V.167, (2004), 335-346.
77. Tarcan Gultekin, « Mineral saturation and scaling tendencies of waters discharged from wells in geothermal areas of Turkey », *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, V.142, (2005), 263– 283.
78. Zerman. F, « Adsorption des acides humiques de l'eau de mer synthétique sur une bentonite algérienne modifiée », Mémoire de magister, Blida 2005.
79. Dydo Piotr, Turek Marian, Ciba Jerzy, « Scaling analysis of nanofiltration systems fed with saturated calcium sulfate solutions in the presence of carbonate ions », *Desalination*, V.159, (2003), 245-251.
80. Euvrard. M, Membrey. F, Filiatre. C, Pignolet. C, Foissy. A, « Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates », *Journal of Crystal Growth*, V. 291, (2006), 428–435.
81. Gloede Matthias and Melin Thomas, « Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms », *Desalination*, V.199, (2006), 26–28.
82. Kjellin Per, Holmberg Krister, Nydén Magnus, « A new method for the study of calcium carbonate growth on steel surfaces », *Physicochemical and Engineering Aspects*, V.194, (2001), 49–55.
83. Ghizellaoui. S, Euvrard. M, Ledion. J, Chibani. A, « Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes », *Desalination*, V.206, (2007), 185–197.
84. GLS, « Le mélange rapide et la floculation dans la production d'eau potable », *Memotec N°39*, 2006.
85. « La filtration industrielle des liquides », Société Belge de filtration, premier cycle de perfectionnement, les préalables scientifiques, Tome1.
86. Al. Amoudi Ahmed Saleh, « Naturel organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes and its factors: a review », *EDS European Desalination Society*, 2007.
87. Abdel-Aal. N, Sawada. K, « Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO_3 by aminopolyphosphonate », *Journal of Crystal Growth*, V. 256, (2003), 188–200.
88. Jada. A « Effet des polyélectrolytes anioniques sur la morphogenèse du carbonate de calcium » *Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, CNRS UPR 9069, Mulhouse*.

89. Gabrielli. C, Jaouhari. R, Maurin. G and Keddam. M, « Magnetic water treatment for scale prevention », Pergamon, PII, N° S0043 -1354 , 2001.
90. Lipusa. L.C, Dobersek. D, « Influence of magnetic field on the aragonite precipitation », Chemical Engineering Science, V. 62, (2007), 2089 – 2095.
91. Li Hai-Yan, Ma Wei et autres, « Inhibition of calcium and magnesium-containing scale by a new antiscalant polymer in laboratory tests and a field trial », Desalination, V. 196, (2006), 237–247.
92. Alimi Fathi, Tlili Mohamed, Ben Amor Mohamed, Gabrielli Claude, Maurin George, « Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation », Desalination, V. 206, (2007), 163–168.
93. Gabriellia. C, Maurina. G, Francy-Chaussonb. H, « Electrochemical water softening: principle and application », Desalination, V. 201, (2006), 150–163.
94. Brissier Julien, « Etude d'un traitement électromagnétique de l'eau d'irrigation pour des cultures maraîchères et horticoles et analyse économique d'un tel procédé », Département de Agricultures et Espaces, 2005.
95. Brissier Julien, « Etude d'un traitement électromagnétique de l'eau d'irrigation pour des cultures maraîchères et horticoles et analyse économique d'un tel procédé », mémoire de fin d'étude ENITA, Clermont-Ferrand, 37 pages, 2005.
96. Kobe. S, G. Drazic, McGuinness. P.J, Strazisar. J, « The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device », Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V.236, (2001), 71–76.
97. Baraka Lokmane. S, Sorbie. K.S and Poisson. N, « The use of green scale inhibitors for squeeze treatments, carbonate coreflooding experiments », Geophysical research, v.9, N° 02444, 2007.
98. Cahier des charges, « Conseil d'orientation énergétique dans les bâtiments », ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, cahier des Charges COE Bâtiments et Collectivités, (Octobre 2002).
99. Formation, « La maîtrise des dépenses énergétiques dans l'industrie et les bâtiments », Laboratoire d'Énergétique – École Nationale Supérieure Polytechnique , (octobre 2003).
100. Mokhtari Mohand, Mesbah Abdelhalim, « Apprendre et Maîtriser MATLAB » , Préface de G. Roucairol, Edition Springer, 19.

101. Hannane. F, « Modélisation et contrôle d'un système colonne à distiller – pompe à chaleur à l'aide d'un microordinateur », Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1989.
102. Khadraoui. S, mémoire de magister en cours de réalisation au laboratoire de traitement des eaux, Département de Chimie Industrielle.