

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie chimique

MODELISATION ET SIMULATION DES PHENOMENES D'ENTARTRAGE:

ETUDE DE L'EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE DES EAUX

SAUMATRES ET L'EFFET DE LA PRECIPITATION DES SELS

Par

Asmaa BOUKHELKHAL

Devant le jury composé de :

D.E. HADJ-BOUSSAAD	Professeur, USD de Blida	Président
S. HANINI	Professeur, UYF de Médéa	Examineur
H. BOUTOUMI	MC, USD de Blida	Examineur
D. TOUIL	MC, USD de Blida	Examineur
S. SOUKANE	MC, USD de Blida	Invité
M.W. NACEUR	Professeur, USD de Blida	Rapporteur

Blida, 2013

A mes parents ...

A mon mari ...

Remerciements

Tout d'abord, je rends grâce à Allah, le tout puissant qui m'a donné la force et la volonté pour accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer à mon directeur de thèse, M.W. NACEUR, Professeur à l'université de Blida, ma profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé ce travail. Ses conseils, son soutien, et la confiance qu'il a eu à mon égard ont été très appréciables.

Je remercie Mr. D.E. HADJ-BOUSSAAD, Professeur à l'Université de Blida pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Mes remerciements vont à,

Mr. S. HANINI, Professeur à l'université de Médéa

Mr. H. BOUTOUMI, Maître de conférences à l'Université de Blida

Mr. D. TOUIL, Maître de conférences à l'Université de Blida

Mr. S. SOUKANE, Maître de conférences à l'Université de Blida

d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier également mes sœurs, Nassiba et Nafissa, et mes amies, Sarah et Asma, qui m'ont toujours soutenu.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Résumé

L'objectif assigné à cette étude est de pouvoir prédire le phénomène d'entartrage par la programmation du système calco-carbonique « CO₂-H₂O-CaCO₃ » en tenant compte des trois phases présentes: gaz, liquide et solide et en se basant sur les deux approches particulièrement intéressantes lors de l'étude des propriétés calcocarboniques d'une eau, à savoir son aptitude à précipiter ou à dissoudre du carbonate de calcium : la notion de sursaturation et le modèle de Legrand – Poirier.

Pour ce faire, un programme informatique écrit en langage MATLAB a été élaboré. Ce programme qui reçoit la température, le pH, le TCa et la conductivité de l'eau envisagée calcule, dans une première étape, toutes les espèces présentes dans la solution. Cela permet la détermination de la sursaturation de l'eau par rapport aux différentes formes cristallographiques du carbonate de calcium et la localisation de cette eau dans un diagramme IAP-TCa qui se subdivise en quatre zones permettant sa qualification en tant que corrosive, en équilibre, entartrante ou encore fortement entartrante. L'indice de saturation de Langelier modifié MLSI est calculé par la suite. Une deuxième partie du programme est réservée à la programmation de la méthode de Legrand-Poirier permettant non seulement la prédiction du comportement de l'eau vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique mais aussi de donner la posologie du traitement.

Afin de valider le programme développé et évaluer ses performances, les résultats obtenus sont appréciés sur des eaux synthétiques et naturelles sur lesquelles ont été réalisées des études expérimentales tirées de la littérature. La comparaison des résultats de simulation qu'on a obtenus avec ceux issus de quelques recherches expérimentales montre que le programme élaboré donne de bonnes estimations. En effet, l'analyse de régression linéaire entre valeurs mesurées et valeurs calculées des différentes grandeurs choisies pour réaliser l'étape de validation donne des coefficients de corrélation variant de $r = 0.96$ jusqu'à $r = 1$.

Mots clés : Equilibre calco-carbonique, Entartrage, Carbonate de calcium, Saturation, Simulation, Programmation, Validation.

Abstract

The objective set for this study is to predict the phenomenon of scaling by programming calco-carbonic system "CO₂-H₂O-CaCO₃" taking into account the three phases present: gas, liquid and solid and basing on the two approaches of particular interest when studying the calco-carbonics properties of a water, namely its ability to precipitate or dissolve calcium carbonate: the concept of super-saturation and the Legrand – Poirier model.

In order to do so, a computer program written in MATLAB was developed. This program which receives temperature, pH, conductivity and TCa of considered water calculates, in a first step, all species present in the solution. This allows the determination of the supersaturation of the water relative to the different crystallographic forms of calcium carbonate and the location of this water in a diagram TCa-IAP then its classification as corrosive, in equilibrium, scale-forming or highly scale-forming. The modified Langelier Saturation Index (MLSI) is calculated thereafter. A second part of the program is reserved for the programming of the Legrand-Poirier method which allows not only the prediction of the behavior of water towards the calco-carbonic equilibrium but also to give the dosage of treatment.

To validate the developed program and evaluate its performances, the results are assessed on experimental studies, drawn from the literature, which were conducted on synthetic and natural waters. Comparison of simulation results with those of experimental researches show that the program developed gives good estimates. Indeed the linear regression analysis between measured and calculated values of different variables selected to perform the validation step gives correlation coefficients ranging from $r = 0.96$ to $r = 1$.

Keywords: Calco-carbonic equilibrium, Scaling, Calcium Carbonate, Saturation, Simulation, Programming, Validation.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التنبؤ بظاهرة الترسيب، عن طريق برمجة النظام الكلسي- الكربوني للماء مع الأخذ بعين الاعتبار الاجزاء الثلاث التالية: الغازي، والسائل والصلب، واستنادا لنهجين لهما أهمية خاصة عند دراسة خصائص المياه فيما يخص قدرتها على اذابة أو ترسيب كربونات الكالسيوم وهما: مفهوم التشبع، ونموذج لجراند – بوارييه.

من اجل ذلك، تم تطوير برنامج كمبيوتر مكتوب بلغة ماتلاب. هذا البرنامج، الذي يتلقى درجة الحرارة، درجة الحموضة، التركيز الكلسي و ناقلية الماء المعبر، يحسب في البداية تراكيز مختلف العناصر الموجودة في المحلول مما يسمح بتقييم درجة تشبعه بالنسبة لمختلف اشكال بلورات كربونات الكالسيوم و تمثيله في رسم تخطيطي يسمح بتصنيفه كماء مسبب للتآكل، معتدل، او مسبب للترسيب. اما الجزء الثاني من البرنامج فهو عبارة عن برمجة لطريقة لجراند-بوارييه مما يسمح بتوقع سلوك المياه بالنسبة لكربونات الكالسيوم وإعطاء جرعة العلاج.

للتحقق من صحة البرنامج وتقييم أدائه، تم تطبيقه على المياه الاصطناعية والطبيعية التي أجريت عليها دراسات تجريبية. اثبتت المقارنة بين النتائج التي حصلنا عليها و نتائج البحوث التجريبية ان البرنامج يعطي تقديرات جيدة. و بالفعل فان تحليل التوافق الخطي بين القيم المقاسة والمحسوبة لمختلف المتغيرات التي تم اختيارها للتحقق من صحة النتائج يعطي معاملات ارتباط تتراوح بين 0.96 و 1.

الكلمات المفتاحية : التوازن الكلسي- الكربوني ، الترسيب، كربونات الكالسيوم، التشبع، المحاكاة، البرمجة.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : L'ÉQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE DE L'EAU

I.1	Introduction.....	4
I.2	Système calco-carbonique.....	4
I.2.1	Equilibre carbonique	4
I.2.2	Equilibre calcocarbonique	5
I.2.3	Réactions et équilibres chimiques.....	6
I.2.4	Mise en équation du système "CaCO ₃ -CO ₂ -H ₂ O"	11
I.3	Indices de stabilité des eaux.....	12
I.4	Facteurs influençant l'équilibre calco-carbonique	16
I.5	Importance de l'équilibre calcocarbonique.....	18

Chapitre II : ETUDE DU PHENOMENE D'ENTARTRAGE

II.1	Introduction.....	20
II.2	Aperçu des phénomènes intervenant en précipitation.....	20
II.3	Formes cristallographiques du carbonate de calcium.....	24
II.4	La métastabilité dans le système calco-carbonique	27
II.5	Conditions d'entartrage	28
II.6	Facteurs influençant l'entartrage	29
II.7	Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau.....	32
II.8	Conséquences d'entartrage	36
II.9	Problème d'entartrage dans l'Industrie.....	37
II.10	Moyens de lutte contre l'entartrage	38
II.11	Travaux antérieurs.....	41
II.11.1	La métastabilité dans le système calco-carbonique.....	41
II.11.2	Indices de stabilité des eaux.....	42
II.11.3	Facteurs influençant le phénomène d'entartrage.....	43

Chapitre III : SIMULATION DE L'EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE

III.1	Introduction.....	46
III.2	Résolution mathématique du système calco-carbonique	46
III.2.1	Présentation du système	46
III.2.2	Méthode de résolution mathématique : Théorie des graphes	47
III.2.3	Calcul des différentes variables constituant le système calcocarbonique.....	49
III.2.4	Calcul des constantes thermodynamiques	50
III.2.5	Calcul des coefficients d'activité	51
III.2.6	Résolution du système d'équations de l'équilibre calco-carbonique	54
III.3	Calcul de l'indice de saturation de Langelier modifié.....	55
III.4	Détermination des zones de l'équilibre calco-carbonique.....	55
III.5	Programmation de la méthode de Legrand-Poirier.....	58

Chapitre IV : VALIDATION DU PROGRAMME

IV.1	Introduction.....	67
IV.2	Validation par rapport au travail de P. MOULIN et H. ROQUES ..	67
IV.3	Validation par rapport aux travaux de H. ELFIL et A. LOUADJ	74
IV.4	Validation par rapport au travail de H. Elfil et A.Hannachi	84
IV.5	Validation par rapport au travail de T J. Casey.....	87
IV.6	Validation par rapport au travail de TLILI	89
IV.7	Application sur le travail de F. EI AZHAR	90

CONCLUSION GENERALE.....93

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE

Liste des figures

Figure I.1 : Réactions de l'équilibre calco-carbonique	5
Figure I.2 : Représentation schématique des échanges de matière aux interfaces et des réactions en phase liquide	6
Figure I.3 : Répartition du CO ₂ dans l'eau	7
Figure I.4 : Répartition du carbone entre ses trois formes en fonction du pH à 25°C	10
Figure II.1 : Concept de la germination	22
Figure II.2 : Représentation schématique de la croissance cristalline	24
Figure II.3 : Formes allotropiques anhydres du carbonate de calcium.....	25
Figure II.4 : Diagramme de métastabilité dans le système calco-carbonique	27
Figure II.5 : Solubilité de CaCO ₃ en fonction de la température	30
Figure II.6 : dispositif expérimental de la méthode du pH critique	33
Figure II.7 : Méthode du pH critique-variation du pH en fonction de l'addition de NaOH.....	34
Figure II.8 : Dispositif Expérimental de la Technique de dégazage	35
Figure II.9 : Effet du pH sur le potentiel de précipitation du CaCO ₃	43
Figure III.1 : Présentation des interactions entre les variables selon la théorie des graphes.....	48
Figure III.2 : Ordre de résolution du système.....	48
Figure III.3 : Organigramme de calcul des coefficients d'activité.....	53
Figure III.4 : Organigramme de résolution du système d'équations de l'équilibre calco-carbonique.....	54
Figure III.5 : Organigramme de calcul du MLSI	55
Figure III.6 : Organigramme de calcul de produit d'activité ionique.....	57
Figure III.7 : Zones de l'équilibre calco-carbonique.....	57
Figure III.8 : Organigramme de construction de la courbe d'équilibre calco-carbonique d'une eau.....	62
Figure III.9 : courbe d'équilibre calco-carbonique d'une eau.....	63
Figure III.10 : Effet de la température sur la courbe d'équilibre calco-carbonique.....	64
Figure III.11 : Déplacement du point figuratif d'une eau entartrante dans la représentation de LEGRAND et POIRIER.....	63
Figure III.12 : Déplacement du point figuratif d'une eau agressive dans la représentation de LEGRAND et POIRIER.....	64
Figure IV.1 : Comparaison entre pHCO ₃ ⁻ mesuré et pHCO ₃ ⁻ calculé.....	69
Figure IV.2 : Comparaison entre pCO ₃ ²⁻ mesuré et pCO ₃ ²⁻ calculé.....	69
Figure IV.3 : Comparaison entre sursaturation mesurée et sursaturation calculée.....	70
Figure IV.4 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur «pHCO ₃ ⁻ »	72
Figure IV.5 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « pCO ₃ ²⁻ »	72

Figure IV.6 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « Ω »	73
Figure IV.7 : Comparaison entre P_{CO_2} mesuré et P_{CO_2} calculé.	76
Figure IV.8 : Représentation de la régression linéaire de P_{CO_2}	78
Figure IV.9 : Comparaison entre sursaturation mesurée et calculée.....	80
Figure IV.10 : Comparaison entre produit d'activité ionique mesuré et calculé....	80
Figure IV.11 : Représentation de la régression linéaire de la sursaturation.	82
Figure IV.12 : Représentation de la régression linéaire de IAP.....	83
Figure IV.13 : Comparaison entre LSI mesuré et LSI calculé.....	86
Figure IV.14 : Représentation de la régression linéaire de LSI.	86
Figure IV.15 : Comparaison entre SI calculé et SI expérimental.....	88
Figure IV.16 : Représentation de la régression linéaire de l'indice de saturation.	89

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeurs du coefficient de HENRY en fonction de la température	7
Tableau I.2 : Valeurs de K_1 et K_2 en fonction de la température	9
Tableau I.3 :récapitulatif des inconnues et des équations du système calcocarbonique.....	12
Tableau II.1 : Signification des différentes valeurs de Ω	21
Tableau II.2 : Expression des produits de solubilité (K_S) des différentes formes du carbonate de calcium en fonction de la température	26
Tableau III.1 : Résultats de l'interpolation polynomiale des différentes constantes thermodynamiques	51
Tableau III.2 : Valeurs de A et B en fonction de la Température.....	52
Tableau III.3 : Valeurs du coefficient a_i des éléments fondamentaux	52
Tableau III.4 : Résultats de l'interpolation polynomiale des coefficients A et B	53
Tableau IV.1 : Validation des résultats de simulation par rapport au travail de Moulin-Roques.....	68
Tableau IV.2 : Erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées de pHCO_3^- , pCO_3^{2-} et Ω	70
Tableau IV.3 : Résultats de la régression linéaire des grandeurs pHCO_3^- , pHCO_3^{2-} et Ω	73
Tableau IV.4 : valeurs de $P(\text{CO}_2)$ mesurées expérimentalement et calculées par le programme.....	75
Tableau IV.5 : Erreur relative entre P_{CO_2} mesurée et P_{CO_2} calculée.	77
Tableau IV.6 : Résultats de la régression linéaire de P_{CO_2}	78
Tableau IV.7 : valeurs de sursaturation et du produit d'activité ionique mesurées expérimentalement et calculées par le programme	79
Tableau IV.8 : Erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées de Ω et IAP.	81
Tableau IV.9 : Résultats de la régression linéaire de Ω et IAP.....	84
Tableau IV.10 : Comparaison entre LSI mesuré et LSI calculé.....	85
Tableau IV.11 : Résultats de la régression linéaire de LSI.....	87
Tableau IV.12 : Comparaison entre SI calculé et SI expérimental.	88
Tableau IV.13 : Résultats de la régression linéaire de SI.....	89
Tableau IV.14 : comparaison entre les valeurs mesurées et calculées de Ω	90
Tableau IV.15 : Résultats donnés par le programme sur l'eau de Laàyoune.....	91

Liste des abréviations

A , B, a : constantes de DUBEYE-HUCKEL
b : ordonnée à l'origine de la droite de régression linéaire
C : conductance spécifique ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
CCA : carbonate de calcium amorphe
CCM : carbonate de calcium monohydraté
CMT : carbone minéral total
D : coefficient de Henry
ddl : degré de liberté
[i] : activité de l'espèce i
(i) : concentration de l'espèce i
IAP : produit d'activité ionique
 K_1 : constante de la première dissociation de l'acide carbonique
 K_2 : constante de la deuxième dissociation de l'acide carbonique
 K_e : constante d'ionisation de l'eau
 K_s : produit de solubilité de la calcite
 $K_{s/\text{CCM}}$: produit de solubilité du carbonate de calcium monohydraté
 $K_{s/\text{CCA}}$: produit de solubilité du carbonate de calcium amorphe
LSI : indice de saturation de Langelier
m : pente de la droite de régression linéaire
M : nombre de variables
MLSI : indice de saturation de Langelier modifié
N : nombre d'équations
 P_{CO_2} : Pression partielle du CO_2 en atmosphère.
 pH_s : pH de saturation par rapport à la calcite
 $\text{pH}_{s/\text{CCM}}$: pH de saturation par rapport au CCM
R : coefficient de corrélation
RI : indice de Riznar
T : température ($^{\circ}\text{C}$)
TA : titre alcalimétrique
TCa : titre calcique
 Ω : sursaturation

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i

μ : force ionique de la solution

v_i : valence de l'ion i

$\Delta(i)$: erreur relative sur la grandeur i

INTRODUCTION GENERALE

L'entartrage est un phénomène indésirable fréquemment rencontré dans différents procédés industriels [1,2]. Il s'agit de la précipitation de sels peu solubles, plus couramment le carbonate de calcium qui forme sur les surfaces un dépôt compact et adhérent appelé tartre [3].

L'origine de ces tartres correspond à une remise en cause des équilibres chimiques en solution appelés « Equilibre calco-carbonique ». En effet, Les éléments fondamentaux de l'eau (Ca^{2+} , H_3O^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- et H_2CO_3) réagissent de façon à tendre vers cet équilibre chimique influencé par la température et correspondant à une certaine valeur de pH qui dépend des concentrations des différentes espèces chimiques présentes en solution [4].

La rupture de l'équilibre calco-carbonique sous l'effet des variations des paramètres physico-chimiques affecte certains éléments contenus dans l'eau qui peuvent atteindre leur limite de solubilité, ce qui provoque l'entartrage [5]. Ce dernier conduit souvent à des défaillances graves [6], il provoque une perte dans le temps de production, la détérioration des équipements et l'augmentation de l'énergie de consommation [3].

Depuis longtemps, diverses méthodes ont été utilisées pour prévenir ou inhiber la formation de tartre [1]. La capacité de prédire l'entartrage est un outil important pour contrôler son occurrence [7]. Deux approches différentes sont particulièrement intéressantes lors de l'étude des propriétés calcocarboniques d'une eau, à savoir son aptitude à précipiter ou à dissoudre du carbonate de calcium : la notion de sursaturation et le modèle de Legrand – Poirier [8]

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à la programmation du système calco-carbonique dans le but de localiser la zone qui présente un risque d'entartrage afin de le prévenir. Pour cela, on a développé un programme informatique, écrit en langage MATLAB, permettant la résolution du système d'équations décrivant l'équilibre calco-carbonique de l'eau en tenant compte des trois phases présentes: gaz, liquide et solide.

Ce programme dont les entrées sont la température, le pH, le TCa et la conductivité de l'eau étudiée, calcule dans une première étape toutes les espèces présentes dans la solution. Cela permet la détermination de la sursaturation de l'eau par rapport au carbonate de calcium et la localisation de cette eau dans un diagramme IAP-TCa permettant de savoir s'il y a risque d'entartrage. L'indice de saturation de Langelier modifié MLSI est calculé par la suite.

Les résultats obtenus par le programme sont appréciés sur des eaux synthétiques et naturelles sur lesquelles ont été réalisées des études expérimentales tirées de la littérature. Il s'agit en effet de valider le programme développé et d'évaluer ses performances.

La deuxième partie du programme est réservée à la programmation de la méthode de Legrand-Poirier permettant non seulement la prédiction du comportement de l'eau vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique mais aussi de donner la posologie du traitement.

Par conséquent, le présent mémoire se subdivise en quatre chapitres :

- Dans le premier, on présente les grands principes théoriques liés à l'équilibre calco-carbonique de l'eau.
- Le deuxième chapitre est consacré à une analyse bibliographique portant sur le phénomène d'entartrage et les principaux procédés de son évaluation et inhibition, suivie d'une brève présentation de quelques travaux de recherche antérieurs portant sur l'équilibre calco-carbonique et le phénomène d'entartrage.
- Dans le troisième chapitre, on présente, en premier lieu, le travail réalisé dans le cadre de la simulation du système calco-carbonique y compris les équations utilisées et les différents algorithmes correspondant aux sous-programmes constituant le programme informatique établi. En deuxième lieu, on décrit la programmation de la méthode de Legrand-Poirier et son exploitation pour définir l'état d'une eau et proposer un traitement adéquat pour la ramener

à l'équilibre.

- Dans le quatrième et dernier chapitre, on procède à la validation du programme informatique élaboré en comparant les résultats de calcul issus de nos travaux avec les résultats d'autres recherches.

Une conclusion générale en fin de ce travail, retrace les différentes étapes réalisées, résume les résultats obtenus et souligne les perspectives envisagées.

I. L'ÉQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE DE L'EAU

I.1 INTRODUCTION

L'eau suit un cycle naturel dans lequel les éléments chimiques qu'elle contient évoluent [9]. L'eau contient naturellement du dioxyde de carbone d'origine atmosphérique qui l'acidifie [10]. Lors de sa pénétration dans un sol calcaire, c'est-à-dire riche en carbonate de calcium (CaCO_3), l'eau peut, du fait de son pH acide, solubiliser les sels minéraux constitutifs de ces sols et se charger en calcium (Ca^{2+}) et en ions bicarbonates (HCO_3^-). On dit qu'elle est *entartrante* ou *incrustante*. En revanche, quand l'eau traverse une roche pauvre en calcium, elle reste très chargée en CO_2 dissous. On dit qu'elle est *agressive*. Les espèces alors présentes dans l'eau réagissent de façon à tendre vers un équilibre chimique appelé équilibre calcocarbonique [9].

L'étude des équilibres calcocarboniques dans les eaux naturelles a fait de tout temps l'objet de très nombreuses études dont l'objet principal était d'examiner la possibilité de formation ou de dissolution du carbonate calcique [11]. Cette étude nécessite la bonne connaissance des différents constituants fondamentaux de l'eau (vis à vis de l'équilibre calcocarbonique) et des réactions qui ont lieu entre eux [10].

I.2 SYSTEME CALCO-CARBONIQUE

I.2.1 Equilibre carbonique [12]

Dans une eau, le dioxyde de carbone peut exister sous trois formes dissoutes en solution aqueuse :

- dioxyde de carbone (CO_2) et eau (H_2O) formant en solution l'acide carbonique ou l'anhydride carbonique (H_2CO_3) ;
- ion hydrogéno-carbonate ou bicarbonate (HCO_3^-) ;
- ion carbonate (CO_3^{2-}).

Les concentrations relatives de ces trois formes chimiques en solution sont indépendantes les unes des autres et sont fonction du pH de l'eau. La concentration en protons (H^+) conditionne directement la prépondérance de

telle ou telle espèce chimique en solution.

I.2.2 Equilibre calcocarbonique

Dans les eaux naturelles, l'équilibre carbonique est modifié par la présence de divers cations, notamment le calcium, ion soluble qui intervient lorsque l'eau chargée en CO_2 va acquérir une minéralisation calcique plus ou moins forte au contact des roches correspondantes [12]. La conséquence de ces nouveaux équilibres sera la dissolution ou la précipitation du CaCO_3 dans l'eau. On parle de l'équilibre calcocarbonique de l'eau, où la réaction chimique de base peut s'écrire [13]:



Schématiquement, il est possible de représenter les réactions de l'équilibre calcocarbonique selon la Figure I.1.

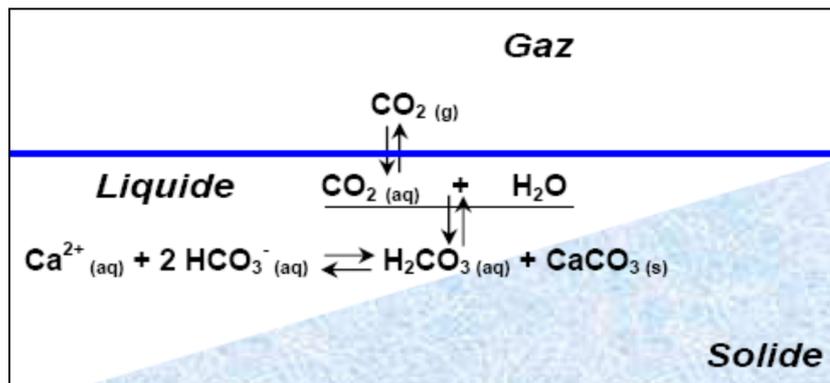


Figure I.1 : Réactions de l'équilibre calcocarbonique [12]

Le CO_2 en présence d'une phase gazeuse (atmosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, il donne lieu à un produit acide (H_2CO_3) qui permet l'attaque du CaCO_3 présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui-ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens directe de la réaction (I.2), 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

I.2.3.1 Equilibre à l'interface gaz / liquide

Dans la phase gazeuse, le CO₂ est généralement mélangé avec de l'air, on peut caractériser sa concentration par sa pression partielle [16]. Le transfert de CO₂ de la phase gaz dans la solution, formant ainsi l'espèce aqueuse, est décrit par l'équilibre suivant [17] :



On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption de CO₂ décrit par la loi de HENRY qui relie la pression de CO₂ dans l'atmosphère environnant (P_{CO2}) à l'activité du CO₂ dissous suivant cette relation [15] :

$$P_{CO_2} = D (CO_2) \quad (I.3)$$

Avec D est le coefficient de Henry, il est fonction de la température (Voir Tableau I.1).

Ainsi, les variables introduites sont P_{CO2} et (CO₂).

Tableau I.1 : Valeurs du coefficient de HENRY en fonction de la température [18]

T (°C)	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
D (atm/mol.l ⁻¹)	25.4	29.25	33.32	37.59	42.02	51.23	60.66	70.03	79.05	87.51

La répartition du CO₂ dans l'eau est représentée dans la Figure I.3

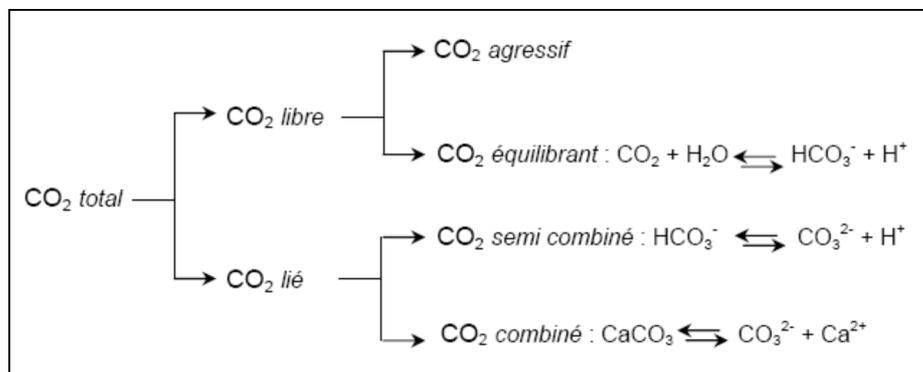


Figure I.3 : Répartition du CO₂ dans l'eau [12].

Comme le CO₂ libre équilibrant est la fraction de CO₂ libre juste nécessaire

pour qu'il n'y ait ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium [19], on peut résumer l'action du CO₂ come suit :

- Si la teneur en CO₂ libre dissous est supérieure à la valeur du CO₂ équilibrant, l'excès de CO₂ constitue l'acide carbonique agressif. La réaction se déplace dans le sens de la production du bicarbonate de calcium. L'eau est alors agressive car elle tend à dissoudre le carbonate de calcium.
- Si la teneur en CO₂ libre dissous est inférieure à la valeur du CO₂ équilibrant, la réaction se déplace dans le sens de la production du CaCO₃. L'eau est alors incrustante car elle tend à précipiter le carbonate de calcium [12].

Les vitesses de dissolution ou de dégazage sont très variables. L'équilibre entre le CO_{2g} et l'eau peut mettre de quelques minutes à quelques heures à se réaliser [20]. D'autres facteurs comme la température, la pression, le pH et la minéralisation de l'eau, influent sur cette cinétique. Les réactions d'échange entre phase gazeuse et phase liquide sont généralement plus lentes, dans les conditions ordinaires, que les réactions homogènes en phase liquide [11,21].

I.2.3.2 Equilibres ioniques en solution

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 [22]. Le H₂CO₃ est un diacide faible. Il se dissocie, d'abord en ions hydrogénocarbonates HCO₃⁻ puis en ions carbonates CO₃²⁻ [23]. Les réactions chimiques peuvent s'écrire ainsi :

- Equilibre gaz carbonique - acide carbonique :



Le terme H₂CO₃ se réfère à la forme composée qui est la somme des activités du dioxyde de carbone moléculaire dissous (CO_{2aq}) et la forme hydratée (CO₂, H₂O). Cette forme composée est la plus convenable à utiliser à cause des difficultés analytique de séparation entre CO_{2aq} et CO₂, H₂O qui

constitue presque 3% du H_2CO_3 [24,2530].

- Dissociation de l'acide carbonique :



- Equilibre bicarbonates – carbonates :



L'application de la loi d'action de masse à ces réactions d'ionisation permet d'écrire les relations suivantes [26]:

$$K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2)} \quad (I.7)$$

$$K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \quad (I.8)$$

Les valeurs de la première et la deuxième constante de dissociation en fonction de la température sont résumées dans le Tableau I.2.

Tableau I.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
pK₁	6.429	6.398	6.372	6.353	6.339	6.324	6.326	6.342	6.370	6.408
K₁*10⁷	3.72	4.00	4.24	4.44	4.95	4.74	4.72	4.55	4.27	3.91
pK₂	10.39	10.34	10.30	10.27	10.24	10.19	10.16	10.14	10.14	10.15
K₂*10¹¹	4.04	4.50	4.94	5.36	5.75	6.41	6.87	7.12	7.15	6.99

Contrairement aux vitesses d'échanges gaz - liquide qui sont à l'échelle de temps de quelques jours, les cinétiques des réactions entre les espèces dissoutes sont à l'échelle du centième de seconde. L'eau constitue un milieu dans lequel CO_{2aq} , HCO_3^- et CO_3^{2-} sont en équilibre permanent. C'est pourquoi il est pratique de se référer au *carbone minéral total* [27].

$$CMT = [CO_{2aq}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (I.9)$$

La combinaison des équations (I.7), (I.8) et (I.9) permet de calculer les proportions relatives des trois espèces carbonatées présentes en solution en fonction du pH.

$$(CO_2)\% = \frac{100}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (I.10)$$

$$(HCO_3^-)\% = \frac{100 \cdot 10^{pH-pK_1}}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (I.11)$$

$$(CO_3^{2-})\% = \frac{100 \cdot 10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1+10^{pH-pK_1}+10^{2pH-pK_1-pK_2}} \quad (I.12)$$

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de répartition des trois espèces en fonction du pH à une température donnée (Figure I.4).

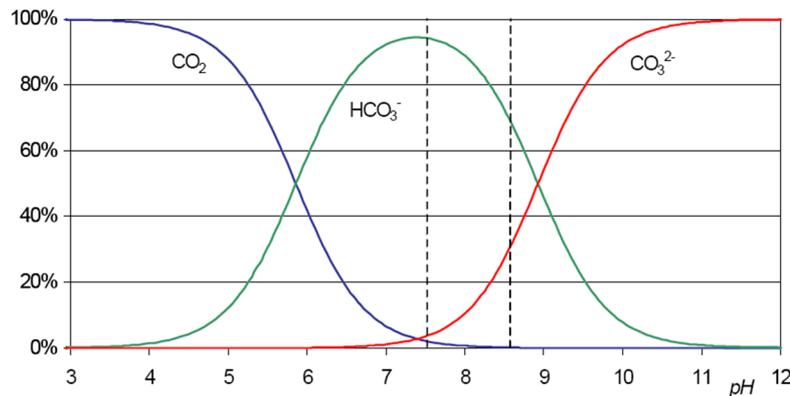


Figure I.4 : Répartition du carbone entre ses trois formes en fonction du pH à 25°C [27]

Comme on peut le voir dans la figure ci-dessus, la plupart du système carbonate existe sous forme de bicarbonate. Pour une concentration constante du carbone total, la fraction existante sous forme de carbonate augmente avec le pH [28].

Les réactions d'ionisation précédentes libèrent des ions H^+ et des ions OH^- dont les activités sont reliées par la constante d'ionisation de l'eau (K_e) [15].

$$K_e = (H^+)(OH^-) \quad (I.13)$$

Ainsi, Les variables introduites sont (H^+) et (OH^-).

Une solution aqueuse est électriquement neutre : la somme des charges portées par les cations équilibre celle portée par les anions. Les concentrations des principaux ions intervenant dans le système calcocarbonique ne sont pas indépendantes et doivent vérifier l'équation d'électroneutralité [21] :

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad (I.14)$$

I.2.3.3 Equilibre à l'interface liquide / solide

Les équilibres qui vont s'établir peuvent s'exprimer par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble qui peut se former en combinant entre eux les anions et les cations présents. A priori, le carbonate de calcium est le moins soluble parmi les sels carbonatés, il déterminera les conditions de précipitation. Par conséquent, son produit de solubilité (K_S) sera tenu en compte [15].

$$K_S = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \quad (I.15)$$

I.2.4 Mise en équation du système "CaCO₃-CO₂-H₂O"

A l'issue de cet inventaire, on arrive à la conclusion que la mise en forme de notre problème fait intervenir sept variables et six équations qui sont résumés dans le Tableau I.3.

La règle de phase ($v = 2 + n - \varphi$) montre qu'on est en présence d'un système bivariant ($v = 2$), tant qu'il ait trois constituants indépendants ($n = 3$ pour CO₂, H₂O et CaCO₃), et trois phases ($\varphi = 3$).

Travaillant à une température constante permet de réduire la complexité du système. Par contre, si la température est choisie comme variable, le système d'équation serait considérablement compliqué et devrait tenir compte de la dépendance avec la température, de toutes les constantes d'équilibres tels que les produits de solubilité, les constantes de dissociation (K_1 , K_2) et la solubilité du CO₂ dans la phase liquide.

Tableau I.3 : récapitulatif des inconnus et des équations du système calcocarbonique [29]

Phase	Variables	Equations
Gaz/Liquide	P_{CO_2} (CO_2)	$P_{CO_2} = D (CO_2)$
Liquide	(HCO_3^-)	$K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2)}$
	(H^+)	$K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)}$
	(CO_3^{2-})	$K_e = (H^+)(OH^-)$
	(OH^-)	$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$
Liquide/Solide	(Ca^{2+})	$K_S = (Ca^{2+}) (CO_3^{2-})$

La résolution de ce système ne donne 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 [15]. Le choix logique de deux variables pour comprendre les liens entre cause et effet est évidemment $\{P_{CO_2}, [Ca^{2+}]\}$ [30], 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 CO_2 , la variable P_{CO_2} peut être substituée par le pH, paramètre plus accessible expérimentalement [31].

I.3 INDICES DE STABILITE DES EAUX

Les différents indices de stabilité qui existent permettent de traduire la nature de l'eau, agressive, neutre ou encore incrustante. Ces outils ont été développés dans le but de donner au traiteur d'eau une indication du comportement de l'eau [12].

Le plus grand nombre de ces indices sont basés sur la détermination du pH de saturation (pH_s). L'expression du pH_s est formulée en combinant l'équation du produit de solubilité (I.15) avec la relation d'équilibre de la 2^{ème} ionisation de l'acide carbonique (I.8).

$$K_s = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) = (Ca^{2+}) K_2 \frac{(HCO_3^-)}{(H_3O^+)} \quad (I.16)$$

À l'état de saturation, l'activité des ions hydronium est donnée par le pH de saturation. D'où:

$$K_s = [Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}} [HCO_3^-] \gamma_{HCO_3^-} \cdot 10^{(pH_s - pK_2)} \quad (I.17)$$

qui, en prenant le logarithme, devient :

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log \gamma_{HCO_3^-} - \log \gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] - \log [HCO_3^-] \quad (I.18)$$

Introduisant la notion de l'alcalinité (TA) qui est définie par :

$$TA = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (I.19)$$

À des valeurs de pH < 8.5, les concentrations des ions OH^- et CO_3^{2-} sont négligeables devant celle des ions HCO_3^- . Ainsi $TA \approx [HCO_3^-]$, et l'équation (I.18) devient alors :

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log \gamma_{HCO_3^-} - \log \gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] - \log (TA) \quad (I.20)$$

où pH_s (le pH de saturation) est le pH pour lequel, sans qu'il y ait de changement en ce qui concerne la teneur en calcium, l'eau ne dépose ni ne dissout le $CaCO_3$ [15].

Les coefficients d'activité sont calculés par des modèles simples, comme celui de Debye-Huckel pour des solutions de force ionique inférieure à 0,2M. Pour des eaux plus salées, comme les rejets de dessalement de l'eau de mer, des modèles plus complexes sont valables comme celui de Pitzer [15].

I.3.1 Indice de Saturation de Langelier (LSI)

Le plus grand nombre des indices de saturation est dérivé directement ou indirectement du travail classique de Langelier. Le LSI, qui est souvent critiqué, s'écrit sous la forme :

$$LSI = pH - pH_s \quad (I.21)$$

Avec

pH : pH mesuré de la solution

pH_s : pH de saturation par rapport à la calcite

$$pH_s = pK'_2 - pK'_s - \log[Ca^{2+}] - \log(TA) - \log\left(1 + 2 \cdot 10^{(pH_s - pK'_2)}\right) \quad (I.22)$$

Langelier n'utilise pas les coefficients d'activité mais des constantes d'équilibres apparentes. pK'_2 et pK'_s représentent respectivement les constantes apparentes de la 2^{ème} dissociation de l'acide carbonique et du produit de solubilité de la calcite.

Langelier proposait de négliger le terme $\log(1 + 2 \cdot 10^{(pH_s - pK'_2)})$ pour des $pH < 9,5$ [32]. On aura :

$$pH_s = pK'_2 - pK'_s - \log[Ca^{2+}] - \log(TA) \quad (I.23)$$

Selon Langelier:

- LSI < 0 : signifie que le pH de l'eau mesuré est inférieur au pH_s de saturation, l'eau est sous saturée et donc elle est agressive et a tendance à dissoudre le CaCO₃.
- LSI = 0 : signifie que le pH de l'eau mesuré est égal au pH_s de saturation, l'eau est saturée et donc elle est en équilibre calcocarbonique.
- LSI > 0 : signifie que le pH de l'eau mesuré est supérieur au pH_s de saturation, l'eau est sursaturée, donc elle est entartrante et le CaCO₃ a tendance à précipiter [33].

LSI est souvent utilisé pour la prévision de l'entartrage par des eaux à faible force ionique [15].

I.3.2 Indice de Riznar (RI)

L'indice de stabilité de RIZNAR utilise la même formule de pH_s que Langelier. Il a été établi afin d'obtenir des indications plus précises que celles obtenues par LSI. Il est défini par [34]:

$$RI = 2pH_s - pH \quad (I.24)$$

Cet indice permet d'évaluer l'importance de l'entartrage ou de l'agressivité :

- IR > 8,7 : Eau très agressive
- 8,7 > IR > 6,9 : Eau moyennement agressive
- 6,9 > IR > 5,8 : Eau stable
- 5,8 > IR > 3,7 : Eau entartrante
- 3,7 > IR : Eau très entartrante [15]

I.3.3 Indice de Saturation de Langelier modifié (MLSI)

La précipitation spontanée du carbonate de calcium ne peut avoir lieu que si le produit de solubilité du carbonate de calcium monohydraté ($CaCO_3 \cdot H_2O$) est dépassé [15]. En se basant sur cette affirmation, le pH de saturation sera calculé en utilisant le produit de solubilité de la forme monohydratée et non pas celui de la calcite.

L'équation (I.18) devient alors :

$$pH_{s/CCM} = pK_2 - pK_{s/CCM} - \log \gamma_{HCO_3^-} - \log \gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] - \log [HCO_3^-] \quad (I.25)$$

$pH_{s/CCM}$ et $pK_{s/CCM}$ représentent respectivement le pH de saturation et le produit de solubilité du carbonate de calcium monohydraté.

L'expression du MLSI est :

$$MLSI = pH - pH_{s/CCM} \quad (I.26)$$

- Si $MLSI > 0$: l'eau est entartrante
- Si $MLSI < 0$: l'eau est sous saturée par rapport au $CaCO_3 \cdot H_2O$ et la précipitation spontanée ne pourra pas avoir lieu [35].

I.4 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 et la température peut provoquer la rupture de l'équilibre calcocarbonique et entraîner le phénomène d'entartrage.

I.4.1 Pression partielle du CO₂

L'échange de CO₂ entre la phase liquide et la phase gazeuse est le principal moteur de toute germination du carbonate de calcium [14]. Cet équilibre est régi par la loi de HENRY. Tout déséquilibre entre le CO₂ libre et les ions calcium tend à déplacer l'équilibre calcocarbonique dans un sens ou dans l'autre.

Quand la valeur du CO₂ dissous augmente, la valeur du pH diminue, ce qui affecte les concentrations des ions 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 [36].

I.4.2 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 de son comportement.

La solubilité d'un minéral donné dans l'eau est contrôlée par la variation de la température. En effet, 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 [37,38].

I.4.3 pH

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

$$pH = -\log(H^+)$$

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 ce 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 du CO_2 atmosphérique [39].

L'équilibre qui concerne le carbonate de calcium est défini par le produit entre la concentration des ions calcium et celle des ions carbonate. Ainsi, une eau initialement sous saturée par rapport au carbonate de calcium peut devenir sursaturée si son pH augmente, à cause de l'augmentation de la fraction de carbonate. D'autre part, lorsque la précipitation du carbonate de calcium se produit, la concentration en carbonate est réapprovisionnée par la dissociation de l'acide carbonique et du bicarbonate en carbonate. Par conséquent, la précipitation du CaCO_3 abaisse non seulement la concentration de l'espèce carbonate mais aussi celle de l'ensemble du système carbonate.

En plus, en raison de la dissociation de l'acide carbonique pendant la précipitation, le pH de la solution diminue. Ainsi, les conditions d'équilibre sont atteintes non seulement à cause de la diminution des concentrations en calcium et en carbonate mais aussi en raison de la diminution du pH [28].

1.4.4 Alcalinité

L'alcalinité d'une solution traduit sa capacité 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 :

$$TA = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{I.27})$$

La valeur de l'alcalinité fournit une mesure de la concentration en ions carbonates et bicarbonates dans la solution [39].

1.4.5 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. Cette turbidité vient de la présence de diverses matières en suspension. Leurs origines peuvent être

extrêmement variables : érosion des roches, entrainement des matières minérales ou organiques du sol, etc. la turbidité affecte l'équilibre calcocarbonique par le risque de formation de dépôts minéraux [40]. En effet, une turbidité élevée de l'eau révèle un problème de précipitation de CaCO_3 [41].

1.4.6 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 [42].

1.5 IMPORTANCE DE L'EQUILIBRE CALCOCARBONIQUE

Il est important d'avoir une eau à l'équilibre calcocarbonique, parce qu'une eau qui n'est pas à cet équilibre attaque les matériaux dans le cas d'une eau agressive, ou provoque la formation de dépôts de sel dans le cas d'une eau entartrante. 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. Les conséquences sont des coûts de nettoyage élevés et des problèmes mécaniques sur les vannes. La dégradation des réseaux se traduit par des dépenses de renouvellement élevées et des perturbations d'exploitation importantes. 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 calcocarbonique [4].

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 [43]. 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.

II. ETUDE DU PHENOMENE D'ENTARTRAGE

II.1 INTRODUCTION

L'entartrage est habituellement associé à la précipitation. Il est reconnu que la précipitation ne conduit pas obligatoirement à l'entartrage mais ce dernier est souvent considéré comme étant le résultat d'une précipitation suivie de l'adhésion du précipité à la surface environnante [44].

II.2 APERÇU DES PHENOMENES INTERVENANT EN PRECIPITATION

II.2.1 Notions générales sur la 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 [45].

Lors de la cristallisation, deux processus concurrents du point de vue cinétique sont à prendre en considération : il s'agit de la **nucléation** et de la **croissance**. C'est la concurrence de ces deux mécanismes déterminants pour la distribution granulométrique finale du cristal, ainsi que la présence de plusieurs processus secondaires, qui rendent difficile toute étude sur la précipitation et plus généralement sur la cristallisation [46].

Söhnel et Garside définissent la précipitation comme une cristallisation très rapide, quasi-instantanée, conséquence de la forte sursaturation à laquelle elle a lieu c'est-à-dire de l'écart élevé entre la solubilité et la concentration des réactifs mis en jeu [47].

II.2.2 La force motrice de la cristallisation

Pour que la cristallisation se réalise, il faut se placer dans des conditions au-dessus de la saturation. En effet, comme tout processus de transfert de matière, la cristallisation nécessite une force motrice. Il s'agit de la sursaturation qui correspond à un état instable où la concentration du soluté est plus élevée que sa solubilité [46].

Le degré de sursaturation (Ω) est alors défini comme étant le rapport entre le produit de solubilité réel et le produit de solubilité à l'équilibre [48]:

$$\Omega = \frac{IAP}{K_s} = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_s}$$

IAP : produit d'activité ionique;

(Ca²⁺) : activité des ions calcium libres dans l'eau;

(CO₃²⁻) : activité des ions carbonate libres dans l'eau;

K_s : produit de solubilité du carbonate de calcium.

Tant que ce rapport sera supérieur à l'unité, il y aura passage à l'état solide, sinon on aura une redissolution. Ce paramètre de sursaturation est essentiel en ce qui concerne le rendement et la granulométrie du précipité obtenu. Plus sa valeur est grande, plus la précipitation est thermodynamiquement et cinétiquement favorable [46]. En pratique, quatre cas peuvent se présenter suivant les valeurs prises par Ω [8], voir Tableau II.1.

Tableau II.1: Signification des différentes valeurs de Ω [49]

Ω	<i>Nature de l'eau</i>	<i>Action sur le Carbonate de Calcium</i>
$\Omega < 1$	<i>Eau agressive</i>	<i>Risque nul de précipitation. L'eau peut dissoudre du carbonate de calcium.</i>
$\Omega = 1$	<i>Equilibre calco-carbonique</i>	<i>Système stable, cas rare.</i>
$1 < \Omega < 40$	<i>Eau calcifiante</i>	<i>Possibilité de précipitation hétérogène de carbonate de calcium</i>
$\Omega > 40$	<i>Eau calcifiante sursaturée</i>	<i>Précipitation homogène et spontanée du carbonate de calcium</i>

II.2.3 Dynamique de la cristallisation

II.2.3.1 La nucléation

La germination ou nucléation est le processus de formation des germes

cristallins au sein d'une solution sursaturée. C'est le premier stade de la cristallisation. En effet, l'agglomération des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} forme des clusters, qui eux-mêmes se regroupent en agrégats appelés « germes » ou « nuclei » pouvant croître [50,51]. Lorsque la sursaturation est établie, les germes sont formés après un temps plus ou moins long, appelé « temps d'induction » qui varie selon la valeur de la sursaturation et le phénomène de nucléation mis en jeu. En effet, ces germes peuvent être formés de deux façons : soit à partir de la solution claire et on parle alors de la « nucléation primaire », soit à partir de cristaux déjà formés et c'est la « nucléation secondaire » [46]. On distingue aussi :

- la nucléation primaire homogène : spontanée au sein de la solution, en absence de toute espèce étrangère [52];
- la nucléation primaire hétérogène : à la surface d'une phase solide de nature physique ou chimique différente de celle du cristal (paroi ou impuretés) [46, 50].

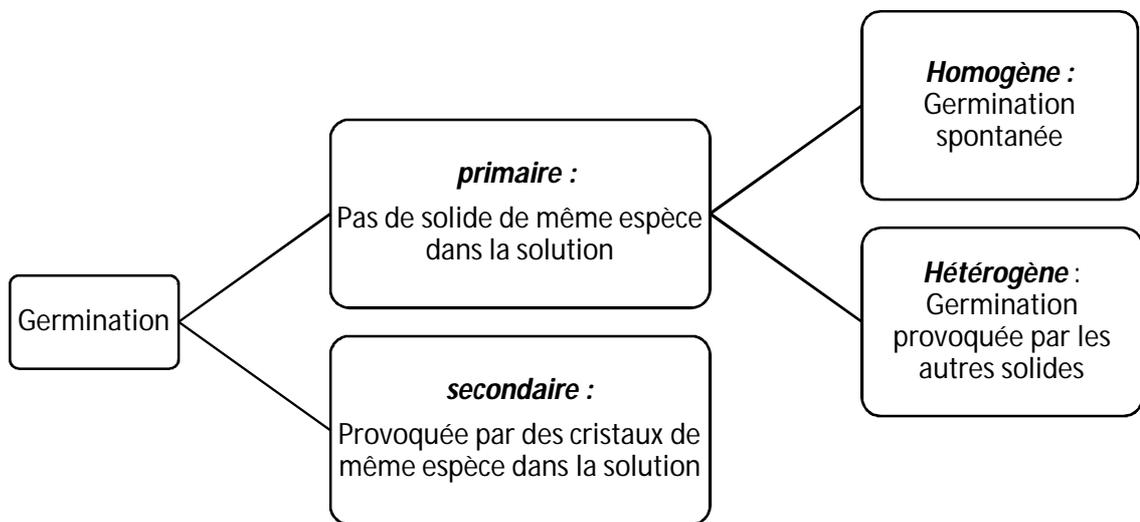


Figure II.1 : Concept de la germination [50].

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].

II.2.3.2 La croissance

La croissance cristalline est le processus qui suit la nucléation. Elle se déroule donc en solution sursaturée par augmentation de la taille des germes cristallins stables grâce à l'incorporation d'unités de croissance dans des sites à haute énergie où elles sont fortement liées au réseau cristallin.

La croissance dépend à la fois des caractéristiques propres du cristal (structure, liaisons et défauts) et des caractéristiques du milieu de croissance (sursaturation, température, conditions hydrodynamiques autour du cristal et additifs). La combinaison de ces paramètres conduit à des mécanismes et des cinétiques de croissance différents dont découlent des faciès cristallins variés [53].

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, appelée couche limite de diffusion, est une couche d'eau fortement liée au solide et pratiquement immobile par rapport à lui. 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 [31].
- 2^{ème} étape : elle se déroule au niveau de la zone immédiatement voisine du cristal dans laquelle se font des réactions chimiques de désolvatation des ions et leur mise en place dans le réseau cristallin, d'où le nom de « couche limite de réaction » [31]. Cette couche constitue un plan réticulaire de la phase liquide sursaturée et les zones superficielles du cristal en cours de formation. Une fois que la migration des ions à travers la couche limite ait été réalisée, il reste à les insérer dans le réseau cristallin [54].

Le résumé du processus de croissance cristalline est représenté dans la Figure II.2.

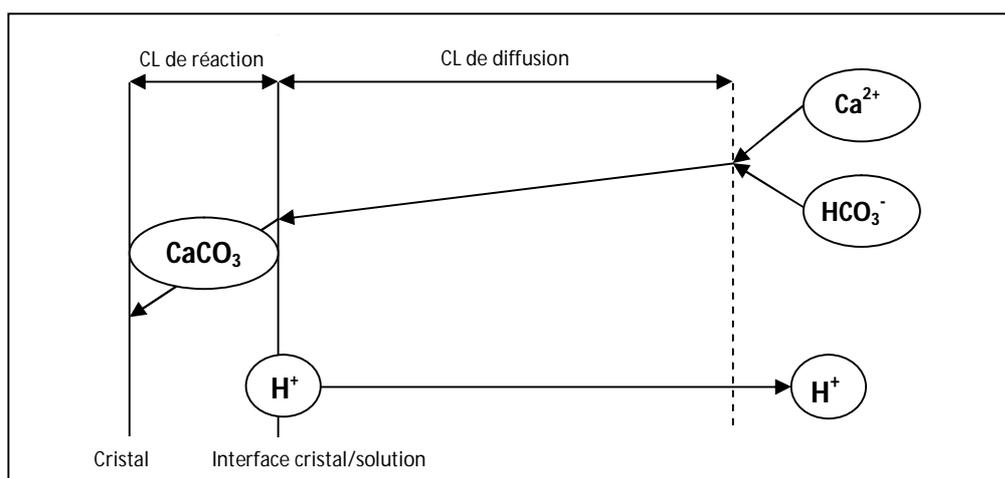


Figure II.2 : Représentation schématique de la croissance cristalline [31]

II.3 FORMES CRISTALLOGRAPHIQUES DU CARBONATE DE CALCIUM

Un sel donné peut avoir différentes structures cristallines dont certaines pourraient être plus stables et plus facilement formées [55]. En plus des trois formes anhydres connues : calcite, aragonite et vaterite (Figure II.3), le carbonate de calcium se présente sous trois autres variétés allotropiques sous formes hydratées: le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et la forme hexahydratée connue sous le nom d'ikaïte [15,56]. Suivant les conditions opératoires (pH, sursaturation, température, pression, présence d'ions et d'impuretés dans le milieu) on peut obtenir un polymorphe de carbonate de calcium bien particulier ou souvent un mélange de ces polymorphes [49,57]. Comme la morphologie et les propriétés physicochimiques telles que la solubilité et la densité dépendent du cristal, le contrôle polymorphique de ce dernier est très important [58].

II.3.1 Calcite

La calcite est la forme allotropique du carbonate de calcium la plus importante (en masse) sur terre [59]. Cristallisant dans le système rhomboédrique, c'est la variété la plus stable thermodynamiquement à température ambiante [60,61].

II.3.2 Aragonite

Cristallisant dans le système orthorhombique, c'est une variété métastable à la température ambiante; mais devenant la variété thermodynamiquement la plus stable au dessus de 60°C. Elle se présente sous forme d'aiguilles fines [60].

II.3.3 Vatérite

Cristallisant dans le système hexagonal est beaucoup plus instable que les deux formes précédentes et qui évolue très facilement et très rapidement vers l'aragonite. Elle est obtenue en présence d'un excès de calcium [60,62]. La Vatérite se présente soit sous forme de fleurs, de lentilles ou de roses de sable [15].

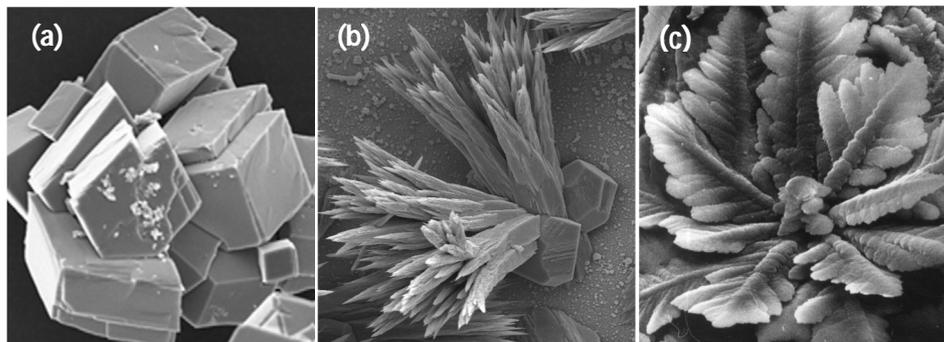


Figure II.3 : Formes allotropiques anhydres du carbonate de calcium

(a) Calcite, (b) Aragonite, (c) Vatérite [63].

II.3.4 Carbonate de calcium amorphe (CCA)

Le CCA constitue la forme la plus instable et se présente sous forme sphérique de diamètre inférieur au micromètre. Dès sa précipitation, la forme amorphe évolue vers la formation d'un mélange multicristallin, 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. Le CCA constitue un précurseur indispensable à la germination du CaCO_3 dans des solutions calco-carbonique fortement sursaturées. Quand son produit de solubilité est dépassé, la germination du CaCO_3 se déclenche instantanément [64,14].

II.3.5 Carbonate de calcium monohydraté (CCM)

Il cristallise dans le système hexagonal sous forme de sphérulites [64]. Il est instable et se transforme en une des formes anhydres. Le $\text{CaCO}_3\text{H}_2\text{O}$ représente le précurseur indispensable à la germination du CaCO_3 à faible sursaturation. Son produit de solubilité constitue, entre 25 et 60°C, une limite inférieure qui doit être dépassée pour qu'une germination spontanée ait lieu [15].

II.3.6 Carbonate de calcium hexahydraté (Ikaïte)

Cette forme se cristallise à température proche de 0°C [64]. A partir de 6°C, l'Ikaïte ($\text{CaCO}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$) se décompose rapidement en une des formes anhydres [15].

Les expressions donnant les produits de solubilité des différentes variétés du carbonate de calcium en fonction de la température sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Expression des produits de solubilité (K_s) des différentes formes du carbonate de calcium en fonction de la température [64]

Variétés	Equations des pK_s	Domaine de température
Calcite	$171,9065 + 0,077993 \cdot (T+273) - 2839,319 / (T+273) - 71,595 \cdot \log(T+273)$	$0 < T < 90 \text{ }^\circ\text{C}$
Aragonite	$171,9773 + 0,077993 \cdot (T+273) - 2903,293 / (T+273) - 1,595 \cdot \log(T+273)$	$0 < T < 90 \text{ }^\circ\text{C}$
Vatérite	$172,1295 + 0,077993 \cdot (T+273) - 3074,688 / (T+273) - 71,595 \cdot \log(T+273)$	$0 < T < 90 \text{ }^\circ\text{C}$
CCA	$6,1987 + 0,005336 \cdot T + 0,0001096 \cdot T^2$	$10 < T < 55 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$	$7,05 + 0,000159 \cdot T^2$	$10 < T < 50 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{CaCO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	$2011,1 / (T+273) - 0,1598$	$0 < T < 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Il est à remarquer que pK_s est une fonction croissante de la température.

II.4 LA MÉTASTABILITÉ DANS LE SYSTEME CALCO-CARBONIQUE

L'état de sursaturation du système n'est pas une condition déterminante pour que la cristallisation se produise. La saturation peut être largement dépassée sans qu'il y ait germination. La germination peut se produire spontanément ou bien être induite artificiellement. La frontière séparant les deux modes est très ténue par le milieu expérimental.

Les formes hydratées jouent un rôle important 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, appelée précurseur, est apparue. Si l'état de sursaturation n'amène pas à la formation de l'un de 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 une germination spontanée du CaCO_3 . Récemment, cette zone de métastabilité a été délimitée. Elle se situe entre le produit de solubilité de la calcite et celui du $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (voir Figure II.4). Cette métastabilité peut être rompue par ensemencement avec des cristaux de CaCO_3 . On parlera alors d'une germination secondaire supportée par des semences de CaCO_3 [15].

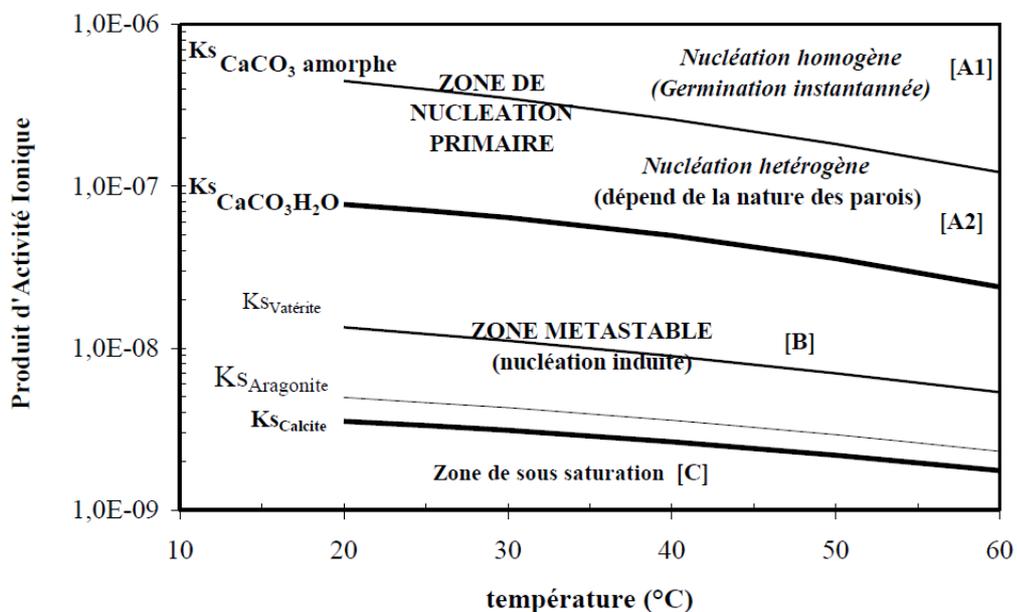


Figure II.4 : Diagramme de métastabilité dans le système calco-carbonique [15]

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

- Zone de sous saturation (zone C), par rapport à la forme la plus stable (calcite), où la précipitation du CaCO_3 n'a aucune chance d'avoir lieu de point de vue thermodynamique.
- Zone de sursaturation (Zone A), par rapport au carbonate de calcium monohydrate (CCM), où une nucléation primaire se déclenche. 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_{SCCA} est atteint, sinon ce sera le CCM qui jouera le rôle d'un précurseur mais à une germination primaire hétérogène.
- Zone métastable (zone B), localisée entre les deux zones précédentes, elle correspond à la région entre les courbes d'équilibre de la calcite et de $\text{CaCO}_3, \text{H}_2\text{O}$ [9].

II.5 Conditions d'entartrage

Certaines espèces chimiques qui se trouvent sous forme ionisée en solution peuvent, dans certaines conditions, se recombiner pour former des composés qui précipitent. Ceci est dû au fait que l'eau a une capacité limitée pour dissoudre ces produits ; il faut donc faire intervenir la notion de « solubilité » pour expliquer ce phénomène.

Pour qu'il y ait dépôt entartrant, deux conditions doivent être réunies :

- Il faut que la limite de solubilité soit dépassée, c'est-à-dire qu'il ait sursaturation : c'est l'aspect thermodynamique ;
- Il faut ensuite que la vitesse de dépôt soit suffisamment rapide, c'est l'aspect cinétique [65].

La formation d'un dépôt entartrant peut se produire dans diverses conditions, on peut citer :

- Un changement de conditions physiques (température, pH, etc) d'une eau contenant des ions capables de donner un précipité en se recombinant ;

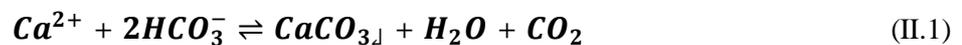
- Un dégazage en CO₂ de la solution ;
- Une modification de la composition d'eau due au mélange de deux eaux incompatibles, c'est-à-dire deux eaux contenant des ions capables de former un précipité après mélange ;
- Une modification par évaporation et augmentation des concentrations (dessalement) ;
- Une dissolution d'une espèce carbonée ayant une solubilité différente de celle de la calcite et introduisant des ions Ca²⁺ (gypse, dolomite) [65,66].

II.6 Facteurs influençant l'entartrage

II.6.1 Facteurs thermodynamiques

Les paramètres qui affectent le plus la solubilité des carbonates sont la température et la pression. En effet, la solubilité et le déplacement des équilibres chimiques dépendent de la température tandis que la solubilité des gaz dissous, donc le pH, dépend de la température et de la pression.

En se référant à la réaction décrivant l'équilibre calco-carbonique :



Le gaz qui a la plus grande influence est l'anhydride carbonique. Parmi les dépôts les plus courants, seuls les carbonates sont influencés par la présence de ce gaz. En effet, la solubilité des carbonates augmente avec la quantité de CO₂ dissous.

La solubilité de CO₂ diminue quand la température augmente. Ceci entraîne le déplacement de l'équilibre (II.1) dans le sens direct et la diminution de la solubilité du CaCO₃.

La Figure II.5 montre l'influence de la température sur la solubilité du carbonate de calcium.

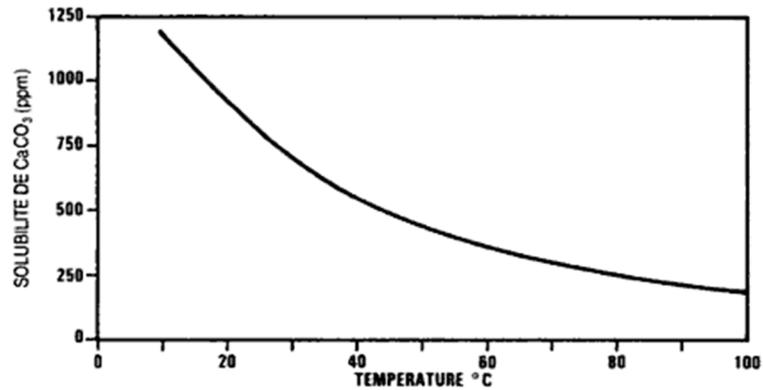


Figure II.5 : Solubilité de CaCO₃ en fonction de la température

La solubilité de CO₂ augmente avec l'augmentation de la pression, car la quantité de CO₂ dissous dans l'eau dépend de la pression partielle de ce gaz dans la phase gazeuse. Ainsi, l'augmentation de la pression accroît la solubilité des carbonates puisque l'équilibre se déplace vers la gauche. La solution devient plus acide. Inversement, si une diminution de pression intervient dans le système, il y a dégazage partiel ou total de la solution. La réaction se déplace vers la droite et les carbonates précipitent.

Les caractéristiques de l'eau (le pH plus particulièrement) interviennent également dans la solubilité des carbonates. Le CO₂ dissous modifie le pH de l'eau. La solubilité des carbonates dépend, en fait, de l'effet combiné de la quantité de CO₂ dissous et du pH. D'une façon générale, plus le pH est faible, moins la précipitation des carbonates est à craindre. Par exemple, dans les unités d'osmose inverse, le pH est abaissé afin d'éviter la précipitation de carbonate de calcium [65].

II.6.2 Facteurs cinétiques

Pour que les cristaux incrustants apparaissent et se développent, il faut que soient réalisées, outre la condition thermodynamique de sursaturation, des conditions d'ordre cinétique. Les deux processus cinétiques sont la nucléation et la croissance. De nombreux facteurs interviennent sur ces processus, les principaux sont :

II.6.2.1 Nature et état de surface

La nature du matériau joue un rôle important dans le cas d'une nucléation hétérogène au contact d'une surface. En effet, la vitesse de précipitation est plus importante pour les surfaces en inox que pour celles en polyamide. La susceptibilité de formation de tartre est plus importante dans les matériels métalliques que ceux plastiques. D'autre part, les dépôts se forment plus facilement sur l'acier nu que sur l'acier revêtu ou ayant subi un traitement de surface.

Le temps de germination est influencé non seulement par la nature du matériau mais aussi par l'état de surface. 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. La mouillabilité de la surface intervient également. Plus la surface est mouillable par l'eau, plus les dépôts se forment et s'adhèrent facilement [65,31,52,67].

II.6.2.2 Hydrodynamique

Les conditions hydrodynamiques jouent un rôle particulier. Lorsque l'écoulement est turbulent, le renouvellement du fluide en contact avec la surface du matériau est maximal. Ceci favorise la croissance des dépôts à partir de sites de nucléation. Des études au laboratoire montrent que la vitesse de déposition de CaCO_3 est contrôlée par la diffusion des ions entartrants vers l'interface dépôt/eau. Ainsi, dans ce cas, la vitesse de l'entartrage augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement [65].

II.6.2.3 La présence d'autres ions ou molécules

Un autre facteur important qui affecte la vitesse de précipitation est la présence d'autres solides. Ce comportement est attribué à la différence d'état de surface en présence de ces composés et aux structures cristallographiques de ces derniers. Ceci permet d'accélérer la précipitation au sein de la solution et de la diminuer à la surface du matériau.

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 [68]. Des études expérimentales montrent que la présence de l'ion Mg^{2+} dans l'eau supprime la formation de la vaterite, en dominant la calcite [69]. D'autre part, 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+} [70].

II.6.2.4 La formation de bulles

Dans les échangeurs, l'augmentation de la température peut conduire à la formation de bulles qui créent des sites de nucléation favorables à la formation des dépôts. La formation de bulles est due, soit à la diminution de la solubilité des gaz, soit à l'ébullition. Par exemple, pendant l'ébullition d'une eau qui contient déjà des matières solides précipités, la solution devient sursaturée à l'interface liquide-solide-gaz et la précipitation s'accélère.

II.7 CARACTERISATION DU POUVOIR ENTARTRANT D'UNE EAU

II.7.1 Définition

PERNOT a défini le pouvoir entartrant comme étant la capacité d'une eau à précipiter du carbonate de calcium sous forme d'un dépôt adhérent couramment nommé tartre [8].

II.7.2 Mesure

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations domestiques ou industrielles. Pour étudier ce problème, il faut disposer de techniques permettant d'apprécier le pouvoir entartrant d'une eau dans un délai aussi court que possible, c'est-à-dire procéder à une précipitation accélérée du carbonate de calcium. Pour ce faire, plusieurs méthodes peuvent être utilisées [8]. Dans ce qui suit, on présente brièvement les principales. Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes électrochimiques (ou d'entartrage accéléré) et les méthodes non électrochimiques [71].

II.7.2.1 Méthodes non électrochimiques

A. Méthode du pH critique

La méthode du pH critique est fondée sur l'existence d'un pH critique à partir duquel l'entartrage se produit [71]. En fait, les réactions impliquées dans la formation de tartre sont les suivantes :



Le pH critique est déterminé par l'apport des ions OH^- à une solution calco-carbonique pour provoquer la précipitation de CaCO_3 . Le montage utilisé est représenté ci-dessous (Figure II.6).

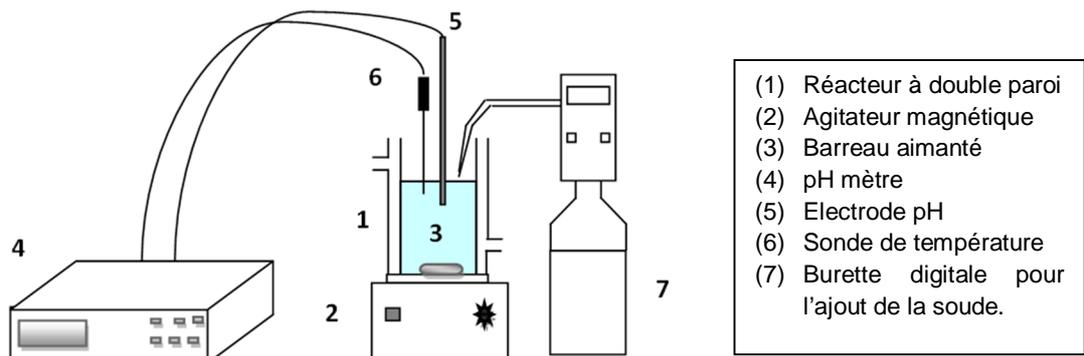


Figure II.6 : dispositif expérimental de la méthode du pH critique [71].

La variation du pH en fonction de la quantité de base ajoutée, donne une courbe de titrage (Figure II.7) qui se décompose en deux phases. Dans un premier temps, le pH augmente conséquemment à l'ajout de base. Dans un deuxième temps, la précipitation débute et le pH décroît. 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} , sursaturation de la solution, et la vitesse de l'ajout de NaOH) [72].

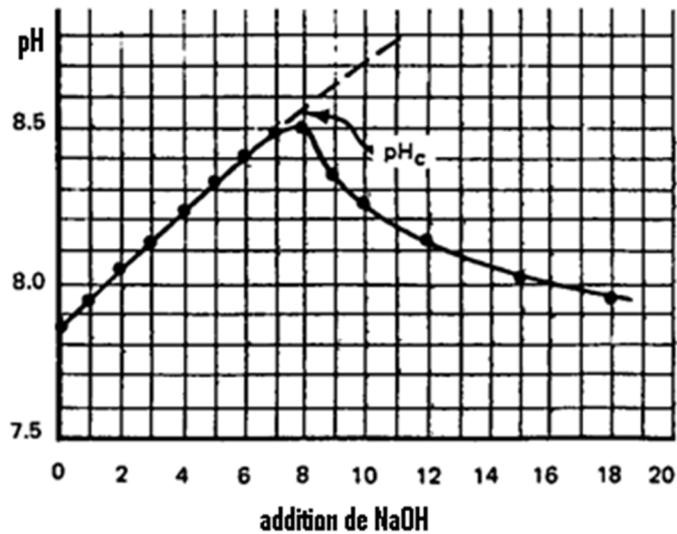


Figure II.7 : Méthode du pH critique- variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [71].

L'apport des ions OH^- neutralise les ions H^+ suivant la réaction (R II.2). Cela supprime les H^+ des réactions (R II.3) et (R II.4), ce qui provoque le déplacement des deux équilibres vers la droite générant plus de CO_3^{2-} libres en solution. Ce processus accompagné de l'augmentation du pH poursuit jusqu'à ce que la quantité du CO_3^{2-} dépasse la solubilité de CaCO_3 . La solution considérée devient entartrante et la précipitation se déclenche suivant la réaction (R II.5) ce qui élimine CO_3^{2-} libre de la solution et bouleverse l'équilibre de la réaction (R II.4). Pour rétablir cet équilibre, il y aura régénération de CO_3^{2-} et, en même temps, de H^+ . C'est cette séquence qui fait diminuer le pH [71].

B. 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 calcocarbonique 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 selon la réaction [14] :



Par ailleurs l'ensemble des manipulations s'effectue sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration en CO_2 dissous qui constitue le principal moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage.

Le montage expérimental est illustré dans la Figure II.8.

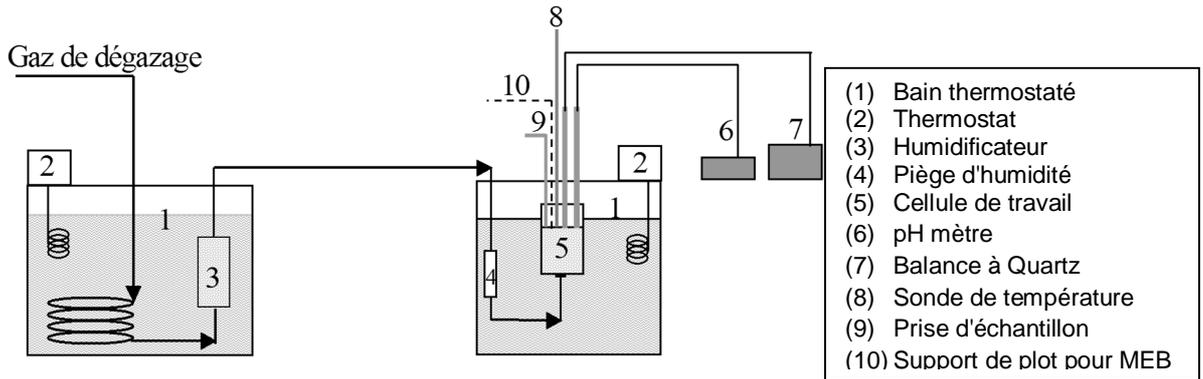


Figure II.8: Dispositif Expérimental de la Technique de dégazage [64].

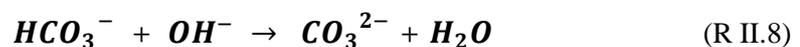
La solution étudiée est placée dans un réacteur immergé dans un bain thermostaté. Le réacteur est muni à la partie basse d'une arrivée de gaz au niveau d'un fond perforé qui assure sa dispersion uniforme dans toute la masse liquide. L'évolution du pH et du TCa est suivie tout le long de l'expérience [15].

II.7.2.2 Méthodes électrochimiques

Elles consistent en la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode métallique à laquelle est imposé un potentiel suffisamment négatif pour que la réaction de réduction de l'oxygène dissous peut avoir lieu [73] :



Au voisinage de l'électrode, il y'aura une augmentation du pH due à la génération des ions OH^- et entraînant la formation de CO_3^{2-} selon la réaction :



Ainsi, le produit $(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$ augmente et il y aura précipitation du carbonate de calcium [8,63]. Le recouvrement progressif de l'électrode par $CaCO_3$ forme une couche isolante qui empêche la diffusion de l'oxygène vers l'électrode. Par conséquent, le courant de réduction diminue. C'est en général la diminution de ce courant qui est suivie afin d'estimer le temps d'entartrage qui donne une information sur le caractère entartrant de l'eau étudiée [74]. Ce dernier serait d'autant plus important que le courant de réduction diminue rapidement ou que la vitesse de dépôt de $CaCO_3$ est élevée [75].

II.8 CONSEQUENCES D'ENTARTRAGE

La formation de dépôt de tartre engendre des conséquences bien connues sur le fonctionnement des installations :

II.8.1 Conséquences hydrauliques

Une partie des précipités peut rester en suspension dans l'eau mais généralement ils forment un dépôt adhérent à la surface du matériau en contact avec l'eau. Dans le premier cas ils peuvent, par exemple, boucher le milieu poreux au abords des puits lors d'une injection d'eau. Dans le deuxième cas, ils peuvent même gêner la circulation d'eau par suite de rétrécissement du diamètre interne et entraîner également la dégradation des états de surface des conduites [65].

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 [68].

II.8.2 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 [31].

II.8.3 Conséquences économiques

En plus du risque de l'endommagement des équipements (rupture des tubes par exemple) ; les tartres, quelques fois très adhérents, augmentent, à débit constant, les pertes de charge et par conséquent les dépenses

énergétiques liées à la circulation de l'eau.

De plus, 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 [65,31,76].

II.9 Problème d'entartrage dans l'Industrie

II.9.1 Dépôt de tartre dans les installations de dessalement de l'eau de mer

Le phénomène d'entartrage, la précipitation et la déposition des sels peu solubles dans les équipements représente un facteur décisif dans les systèmes de traitement des eaux. La formation de tartre affecte le transfert de chaleur et de masse et augmente les coûts opérationnels à cause du nettoyage chimique, de l'utilisation des inhibiteurs d'entartrage, ainsi que du remplacement des équipements endommagés. De plus, l'application des antiscalants limite les paramètres opérationnels et réduit l'efficacité du procédé [77].

A. 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 [78]. 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 [5].

B. Installations membranaires

La nanofiltration 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 d'une eau saumâtre [79]. Le facteur limitant dans la conception de ces systèmes membranaires est la tendance de précipitation [80]. En effet, lors de ces procédés, le concentrât se charge en sels inorganiques tels que les carbonates

de calcium et les sulfates de baryum, qui sont insolubles dans l'eau et peuvent précipiter en cas de sursaturation [79].

Dans le processus de NF, les composés inorganiques solubles dans l'eau sont concentrés de 1 à 4 fois, ce qui engendre un état de sursaturation causant ainsi un sérieux problème d'entartrage [81]. Ce dépôt sur les modules NF limite leur utilisation puisqu'il conduit à 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.

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 à température ambiante et sans changement de phase. Les membranes utilisées laissent passer les molécules d'eau et ne laissent pas passer les particules, les sels dissous, et les molécules organiques [38]. La tendance de dépôt de tartre sur les membranes de l'osmose inverse est importante [82], vu que le passage continu de l'eau 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 leur précipitation [83,84]. 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 [85].

II.9.2 Problème de tartre dans l'industrie pétrolière

La formation de tartre associée au mélangeage des eaux de formation et d'injection constitue l'un des problèmes majeurs rencontrés durant la production des gisements de pétrole. Le carbonate de calcium est l'un des sels les plus courants dans les puits et les équipements de surface. Il peut être déposé tout au long des cheminements d'eau à partir des injecteurs à travers le réservoir vers l'équipement de surface. Les conséquences peuvent être dramatiques et les coûts peuvent être énormes [86].

II.10 MOYENS DE LUTTE CONTRE L'ENTARTRAGE

La prévention de l'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 [31].

II.10.1 Inhibition par traitement externe

Ce traitement consiste à 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.

II.10.1.1 Diminution de la concentration en calcium

➤ 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 [31].

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 de calcium.

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 comme moyen de destruction de tartres déjà formés [15].

II.10.1.2 Diminution de la concentration 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) [15].

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).

II.10.2 Inhibition par traitement interne

Afin de limiter la formation de tartre, plusieurs techniques ont été élaborées, elles peuvent être classées en deux catégories : traitements chimiques et traitements physiques.

II.10.2.1 Moyens de lutte chimiques

Afin de prévenir le problème d'entartrage il était intéressant de trouver des composées qui permettant d'éviter efficacement la formation de dépôt de CaCO_3 . Il s'agit de composées nommées « inhibiteurs d'entartrage » ou « antiscalants » [2].

L'inhibition d'entartrage peut se faire dans n'importe quelle 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 se former. L'inhibiteur s'adsorbe sur le cristal et recouvre les sites de croissance. Ainsi, le blocage de l'entartrage est dû à un effet de masque qui bloque la croissance cristalline [31].

II.10.2.2 Moyens de lutte physiques

Les procédés de traitement physique de l'eau ont été développés afin de substituer les méthodes chimiques qui utilisent des produits chimiques nocifs sur l'environnement [87].

Récemment, des dispositifs électrochimiques 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 présente l'avantage d'éviter toute addition de produits chimiques [6].

Pour des considérations environnementales et économiques, les traitements magnétiques de l'eau ont attiré beaucoup d'attention. Ces traitements 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, seront emportées par l'écoulement de l'eau pour être éliminées [88].

II.11 TRAVAUX ANTERIEURS

Ce paragraphe est consacré à la présentation de quelques travaux antérieurs intéressés par l'équilibre calco-carbonique et le phénomène d'entartrage dans le but d'avoir une base d'informations sur laquelle s'appuiera notre travail qui sera présenté dans le chapitre III.

II.11.1 La métastabilité dans le système calco-carbonique

L'existence d'une zone métastable dans la précipitation du carbonate de calcium est un fait expérimental. En effet, la saturation par rapport aux différentes formes anhydres du CaCO_3 (calcite, aragonite et vaterite) est souvent considérablement dépassée sans aboutir à une précipitation.

H. Elfil et H. Roques [89] ont exploré expérimentalement l'état de métastabilité dans le système calco-carbonique en utilisant la méthode de

dégazage et en considérant les données thermodynamiques relatives aux formes hydratées du carbonate de calcium afin d'étudier le rôle de ces dernières dans le phénomène d'entartrage. Cette étude a montré que le produit de solubilité du carbonate de calcium monohydraté constitue une limite inférieure qui doit être dépassée pour le déclenchement d'une germination qui sera le plus souvent hétérogène. Cependant, la précipitation à prédominance homogène se produit instantanément une fois que l'eau soit sursaturée par rapport à la forme amorphe du CaCO_3 . Ces deux formes hydratées constituent des précurseurs à la précipitation du carbonate calcique. Les auteurs s'intéressent ainsi au déplacement de la zone métastable suite au changement de la température de l'eau.

Dans une publication plus récente [64], H. Elfil et H. Roques ont montré que l'état de métastabilité peut être rompu par ensemencement avec des cristaux de CaCO_3 , ce qui va entraîner une germination secondaire.

Ces études qui localisent la zone métastable entre le produit de solubilité de la calcite et celui du CCM, ont orienté les recherches sur la prédiction de l'entartrage vers la prise en considération de la forme monohydratée du carbonate de calcium au lieu de la calcite.

II.11.2 Indices de stabilité des eaux

Le risque thermodynamique de précipitation de carbonate de calcium peut être exprimé par les indices de stabilité des eaux. Parmi les indices existants, l'indice de saturation de Langelier (LSI) est le plus populaire et le plus utilisé [90].

Le LSI se calcule à partir du pH, de la concentration en ions calcium et de l'alcalinité de l'eau. Comme la plupart des indices utilisés pour prédire l'entartrage, l'indice de saturation de Langelier est basé sur les données thermodynamiques de la forme la plus stable parmi les différentes variétés du carbonate de calcium qui est la calcite. Cependant, le dépassement du produit de solubilité de cette forme n'est pas suffisant pour induire une précipitation spontanée.

Sachons que le produit de solubilité du $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ constitue une limite inférieure pour la germination spontanée, un nouvel indice d'entartrage basé sur les données thermodynamiques de cette variété cristallographique a été introduit par H. Elfil et A. Hannachi [35]. Il s'agit de la forme monohydratée de l'indice de Langelier (MLSI). Les auteurs ont utilisés plusieurs résultats expérimentaux collectés de la littérature disponible dans le domaine pour vérifier la capacité du MLSI de prédire correctement le phénomène d'entartrage.

Le MLSI a été comparé au LSI pour des eaux entartrantes et non-entartrantes. Dans des conditions d'entartrage, les deux indices ont la capacité de prédire la précipitation du carbonate de calcium. Au contraire, pour des situations où il n'y a pas d'entartrage, seul le nouvel indice (MLSI) peut prédire la nature de la solution non-entartrante

Cette recherche a montré que contrairement au LSI, le MLSI est capable de prédire la précipitation spontanée du CaCO_3 dans les eaux entartrantes.

II.11.3 Facteurs influençant le phénomène d'entartrage

Plusieurs facteurs affectent la précipitation de carbonate de calcium y compris le pH, la température et la dureté.

II.11.3.1 Effet du pH

Lorsque le pH de l'eau augmente, la conversion de bicarbonate en carbonate s'accélère et par conséquent, le potentiel de formation de CaCO_3 augmente (Figure II.9) [91].

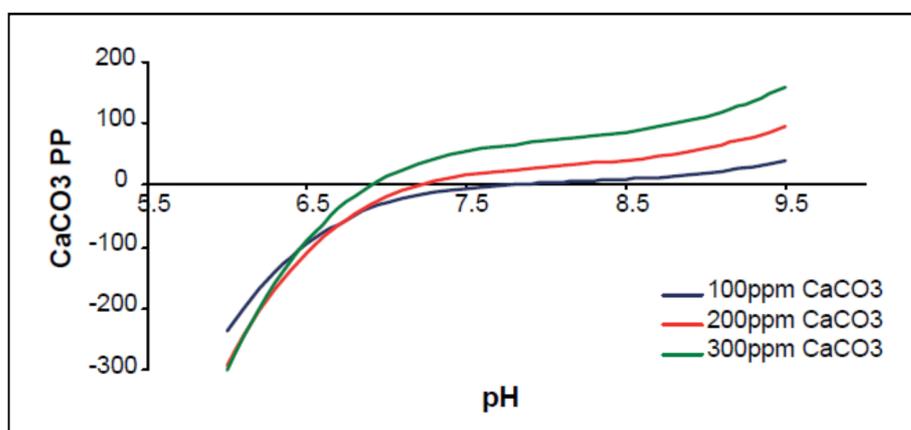


Figure II.9 : Effet du pH sur le potentiel de précipitation du CaCO_3 [91].

Ceci a été prouvé par quelques auteurs, Andritsos et Karabelas [92] ont signalé l'effet du pH sur la déposition du carbonate de calcium et ont prouvé que l'augmentation du pH de 8.8 à 10 augmente la déposition du CaCO_3 de 2mg/cm^2 à 12mg/cm^2 après 2h d'exécution. Dawson [93] a étudié l'effet du pH sur la sursaturation et a montré qu'une augmentation de pH de 7 à 8 conduit à une durée de précipitation 5 fois plus grande.

Dans une étude qui s'intéresse par le phénomène de déposition de tartre de carbonate de calcium sur les surfaces chauffées et la possibilité de contrôler et réduire ce problème, Jitka MacAdam [91] affirme que le contrôle de l'entartrage peut s'effectuer en contrôlant le pH de l'eau en utilisant des acides minéraux et organiques comme ajusteurs de pH.

Récemment, E. Ruiz-Agudo [94] a étudié l'effet du pH sur la croissance de la calcite. Pour ce faire, un microscope à force atomique a été utilisé afin de suivre la croissance de la calcite pour des valeurs de pH allant de 7.5 à 12. La vitesse de croissance diminue avec l'augmentation du pH dans le domaine étudié. Ceci est expliqué par la diminution de la concentration superficielle des sites de croissance actifs.

Une étude qui s'intéresse par l'effet de pH sur la nucléation du carbonate de calcium [95] a montré que les conditions initiales de pH affectent le temps d'induction. La variation du pH de 9.5 à 7.8 conduit à l'augmentation du temps d'induction de 0 à 166 min. Les auteurs qui ont obtenu différents taux de sursaturation en changeant le pH initial affirment que la mesure du pH est essentielle pour comprendre et suivre la cinétique de précipitation parce que ce paramètre diminue le long du procédé. La cristallisation produit progressivement une accumulation locale de protons au voisinage de la surface du cristal conduisant ainsi à la diminution du pH dans le volume de la solution. D'autre part, le pH initial influence le temps d'induction.

II.11.3.2 Effet de la température

L'effet de la température est moins significatif que celui du pH, mais pour l'entartrage par le carbonate de calcium, le potentiel de précipitation augmente avec l'augmentation de la température et augmente exponentiellement à des températures supérieures à 60°C [91].

Lorsque la température augmente, le temps de germination diminue. Les essais expérimentaux montrent que la cinétique de précipitation à 50°C dans une eau de 0.2g/L en CaCO₃ est indépendante de la nature du matériau constituant la surface sur laquelle s'effectue la déposition contrairement à ce qui est observé à 30°C. La température influence la cinétique de précipitation et augmente la précipitation homogène [52].

II.11.3.3 Effet de la dureté

Il existe une relation de proportionnalité entre la quantité de tartre formée et le potentiel d'entartrage d'une eau [91]. Parsiegla et Katz [96] ont montré comment la vitesse de croissance de la calcite est du premier ordre par rapport au calcium à des faibles concentrations en calcium et de second ordre à des fortes concentrations en calcium.

Des essais expérimentaux sur des eaux calcocarboniques pures montrent que le temps de nucléation passe de 7 à 90 min lorsque la dureté de l'eau diminue de 0.5 à 0.2 g/L. Par conséquent, les vitesses de nucléation et de croissance cristalline diminuent avec la dureté de l'eau [52].

III. SIMULATION DE L'EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE

III.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est réservé à la présentation des différents sous-programmes élaborés dans le but de réaliser une simulation et une étude graphique du système calco-carbonique. La première étape consiste à la résolution du système d'équations correspondant à l'équilibre du système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ en utilisant la théorie des graphes, suivie par le calcul de quelques paramètres (IAP, sursaturation, MLSI). Dans une deuxième étape, on procède à la programmation de la méthode graphique de Legrand-Poirier.

La simulation de l'équilibre ainsi que la réalisation des différents calculs ont été programmées dans l'environnement MATLAB. Le choix de ce logiciel, utilisé souvent pour résoudre des problèmes de génie chimique [97], revient à son langage de programmation à la fois puissant et simple d'utilisation permettant d'exprimer les problèmes et les solutions d'une façon aisée.

III.2 RESOLUTION MATHEMATIQUE DU SYSTEME CALCO-CARBONIQUE

III.2.1 Présentation du système

Comme il est déjà démontré dans le paragraphe I.2.3 (voir Chapitre I), le système d'équations caractérisant l'équilibre calco-carbonique est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{\text{CO}_2} = D(\text{CO}_2) \\ K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)} \\ K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \\ K_e = (\text{H}^+)(\text{OH}^-) \\ 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \end{array} \right. \quad (\text{III.1})$$

Ce système d'équations peut être présenté sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1(x_1, x_2) = 0 \\ f_2(x_2, x_3, x_4) = 0 \\ f_3(x_3, x_4, x_5) = 0 \\ f_4(x_4, x_6) = 0 \\ f_5(x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) = 0 \end{array} \right. \quad (III.2)$$

Où: $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7$ représentent, respectivement, P_{CO_2} , (CO_2) , (HCO_3^{2-}) , (H^+) , (CO_3^{2-}) , (OH^-) , (Ca^{2+}) .

Le modèle mathématique décrivant l'équilibre calco-carbonique est constitué d'un ensemble de cinq équations reliant sept variables. On remarque que le nombre de variables est supérieur au nombre d'équations. Les variables s'expriment alors les unes en fonction des autres, et on a besoin d'avoir recours à la notion de « degré de liberté ».

Si on désigne par M le nombre d'inconnues et par N le nombre d'équations. La différence $(M - N)$ est appelée nombre de degrés de liberté qui est le nombre de variables à fixer, elles sont appelées paramètres.

Dans notre cas :

- Nombre de variables : $M = 7$;
- Nombre d'équations : $N = 5$;
- Degré de liberté : $ddl = M - N = 7 - 5 = 2$.

Le système possède deux degrés de liberté, il est dit bivariant. Les deux variables choisies pour être fixées comme paramètres sont l'activité des ions H^+ et l'activité des ions Ca^{2+} représentées par les variables x_4 et x_7 dans notre système d'équations. Notre choix été basé sur le fait que ces deux grandeurs sont les plus couramment contrôlées expérimentalement.

III.2.2 Méthode de résolution mathématique : Théorie des graphes

Après avoir fixé les variables x_4 et x_7 , on va se baser sur la théorie des graphes (Voir annexe) pour avoir l'ordre de résolution du système. Pour ce faire, chaque équation du système est considérée comme une combinaison d'un certain nombre de variables dont l'ensemble peut être représenté comme suit (Figure III.1).

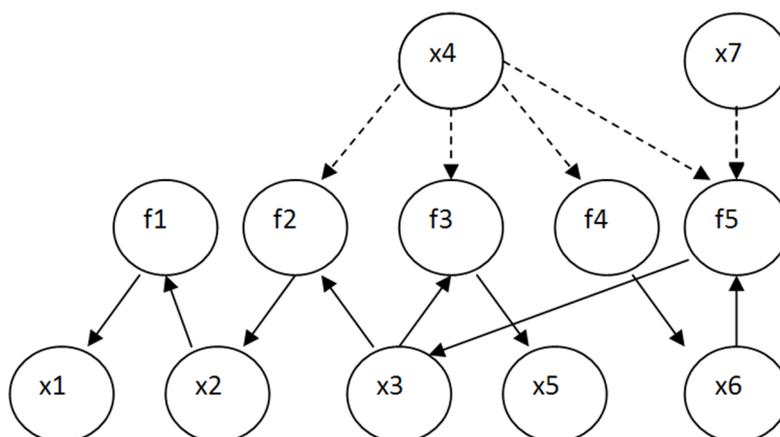


Figure III.1 : Présentation des interactions entre les variables selon la théorie des graphes.

En appliquant l'algorithme de résolution d'un système d'équations d'un modèle (Voir Annexe) et en se basant sur la présentation décrite par la Figure III.1, on aboutit au schéma précisant l'ordre de résolution (Figure III.2).

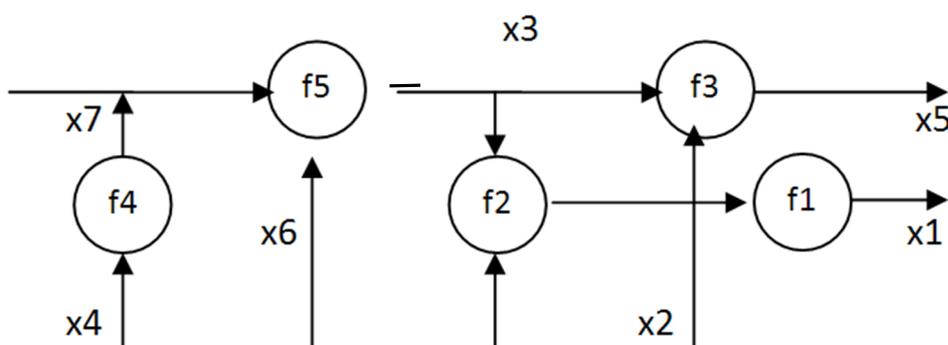


Figure III.2 : Ordre de résolution du système.

Par conséquent, la résolution du système d'équations décrivant l'équilibre calcocarbonique se fait suivant les étapes mentionnées ci-dessous:

- On fixe les valeurs de x_4 et x_7 ;
- On calcule l'activité des ions hydroxyle (x_6) en utilisant l'équation f_4 ;
- On calcule l'activité des ions bicarbonates (x_3) en utilisant l'équation f_5 ;
- On calcule l'activité du CO_2 dissous (x_2) en utilisant l'équation f_2 ;
- On calcule l'activité des ions carbonates (x_5) en utilisant l'équation f_3 ;
- On calcule la pression partielle du CO_2 (x_1) en utilisant l'équation f_1 ;

III.2.3 Calcul des différentes variables constituant le système calcocarbonique

Les valeurs de l'activité de Ca^{2+} sont calculées à partir des valeurs mesurées de TCa.

$$(\text{Ca}^{2+}) = \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times \text{TCa} \times 10^{-4} \quad (\text{III.3})$$

L'activité des ions hydronium (H_3O^+) est calculée à partir du pH.

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{III.4})$$

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

$$(\text{OH}^-) = K_e \times 10^{\text{pH}} \quad (\text{III.5})$$

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

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{\left(\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}} K_e \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right)}{\left(\frac{1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{2K_2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times 10^{-\text{pH}}} \right)} \quad (\text{III.6})$$

L'activité des ions carbonates est déterminée, à partir de la deuxième équation d'ionisation de l'acide carbonique, comme suit :

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\left(\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}} K_e \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right)}{\left(\frac{10^{-\text{pH}}}{K_2 \times \gamma_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)} \quad (\text{III.7})$$

La concentration du CO_2 dissous est calculée à partir de la première constante de dissociation de H_2CO_3 .

$$(\text{CO}_2) = \frac{\left(\frac{2(\text{Ca}^{2+})}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} + \frac{10^{-\text{pH}} K_e \times 10^{\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \right)}{\left(\frac{K_1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \times 10^{-\text{pH}}} + \frac{2K_1K_2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \times 10^{-2\text{pH}}} \right)} \quad (\text{III.8})$$

La pression partielle de CO₂ est calculée à partir de l'équation de HENRY

$$P_{CO_2} = D \times \frac{\left(\frac{2(Ca^{2+})}{\gamma_{Ca^{2+}}} + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H_3O^+}} \frac{K_e \times 10^{pH}}{\gamma_{OH^-}} \right)}{\left(\frac{K_1}{\gamma_{HCO_3^-} \times 10^{-pH}} + \frac{2K_1K_2}{\gamma_{CO_3^{2-}} \times 10^{-2pH}} \right)} \quad (III.9)$$

III.2.4 Calcul des constantes thermodynamiques

Rappelons tout d'abord que les constantes relatives à la dissociation de l'acide carbonique (K_1 et K_2), au produit ionique de l'eau (K_e) ainsi que le coefficient de HENRY (D) sont des grandeurs relatives à la température.

La variation de ces constantes thermodynamiques en fonction de la température est donnée dans les tables thermodynamiques par des valeurs discrètes. Pour cela, on a besoin d'établir un modèle mathématique liant chacune de ces constantes à la température.

On réalise une modélisation dont l'objectif principal est d'interpoler des données connues à partir des points discrets. Dans ce cas, la valeur de la fonction entre ces points peut être estimée.

Pour ce faire, on fait appel à la fonction MATLAB « *polyfit* » qui permet l'approximation au sens des moindres carrés en retournant les coefficients d'un polynôme d'interpolation P de degré n permettant d'approcher la courbe $K_i = f(T)$. Afin de déduire l'erreur entre la courbe et le modèle obtenu, on utilise la fonction « *polyval* » qui retourne la valeur du polynôme P pour toutes les valeurs de température (T). Finalement, on calcul le coefficient de corrélation pour évaluer la qualité de l'ajustement.

Les résultats sont résumés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultats de l'interpolation polynomiale des différentes constantes thermodynamiques

constante	Polynôme	Coefficient de corrélation
pK_e	$-3,0253 \cdot 10^{-6} T^3 + 5,5536 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,0570 T + 15,1185$	$R = 0,9995$
pK_1	$-4,1620 \cdot 10^{-7} T^3 + 1,4657 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,0121 T + 6,6161$	$R = 1$
pK_2	$7,8583 \cdot 10^{-5} T^2 - 0,0120 T + 10,5928$	$R = 0,9995$
$D \text{ (atm.M}^{-1}\text{)}$	$-4,6127 \cdot 10^{-5} T^3 + 0,0080 T^2 + 0,4782 T + 12,9881$	$R = 1$

Avec T exprimée en °C pour $20^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$

Après avoir obtenu ces modèles, on peut estimer la valeur de chaque constante thermodynamique pour des valeurs particulières de température.

III.2.5 Calcul des coefficients d'activité

Le calcul des coefficients d'activité est effectué à partir de la relation de DUBEY – HUCKEL [31]

$$\log(\gamma_i) = -\frac{A v_i^2 \sqrt{2\mu}}{1 + B a_i \sqrt{2\mu}} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

γ_i : Coefficient d'activité de l'espèce i

v_i : La valence de l'espèce i

μ : La force ionique de la solution

A, **B**, et **a_i** : Constantes consignées dans les tableaux ci dessous (Voir Tableau III.2 et Tableau III.3).

Tableau III.2 : Valeurs de A et B en fonction de la Température

T (°C)	0	10	20	30	40	50	75	100	150	200	300
A	0,491	0,498	0,505	0,513	0,525	0,534	0,564	0,600	0,690	0,810	1,252
B	0,325	0,326	0,328	0,329	0,331	0,333	0,337	0,342	0,353	0,365	0,396

Avec :

T en °C

A en $(kg \cdot mol^{-1})^{1/2}$

B en $(kg^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot m^{-1})$

Tableau III.3 : Valeurs du coefficient a_i des éléments fondamentaux [31]

Ion	H ⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻
a_i	9	6	3,5	3,5	4,5

A noter que la relation (III.10) est applicable pour une force ionique inférieure à 0,2M.

La force ionique peut être prédite en utilisant la relation développée par Griffin et Jurinak (1973) qui ont établi une relation linéaire reliant la force ionique de l'eau à sa conductivité électrique [98] :

$$\mu = 1,3 \cdot 10^{-5} \times C \quad (III.11)$$

C : conductance spécifique ($\mu S/cm$)

- Ajustement des coefficients A et B en fonction de la température

Du même que pour les constantes thermodynamiques, on réalise une modélisation des coefficients A et B. Les modèles obtenus ainsi que les coefficients de corrélation correspondants sont présentés dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Résultats de l'interpolation polynomiale des coefficients A et B

coefficient	Polynôme	Coefficient de corrélation
A	$2,0732 \cdot 10^{-8} T^3 - 1,263 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,001 \cdot 10^{-3} T + 0,4875$	$R = 0,9997$
B	$3,1322 \cdot 10^{-7} T^2 + 1.4175 \cdot 10^{-4} T + 0,32470$	$R = 0,9999$

Avec T exprimée en °C.

Un sous programme a été établi en premier lieu pour le calcul des coefficients d'activité. L'organigramme correspondant est représenté par la Figure III.3, il calcule la force ionique de l'eau sur la base de sa conductivité, ainsi que les coefficients A et B sur la base de sa température. Ensuite, il utilise le nombre de valence et le coefficient a_i relatifs à chaque espèce pour calculer les coefficients d'activité nécessaires pour la résolution du système d'équations décrivant l'équilibre calco-carbonique.

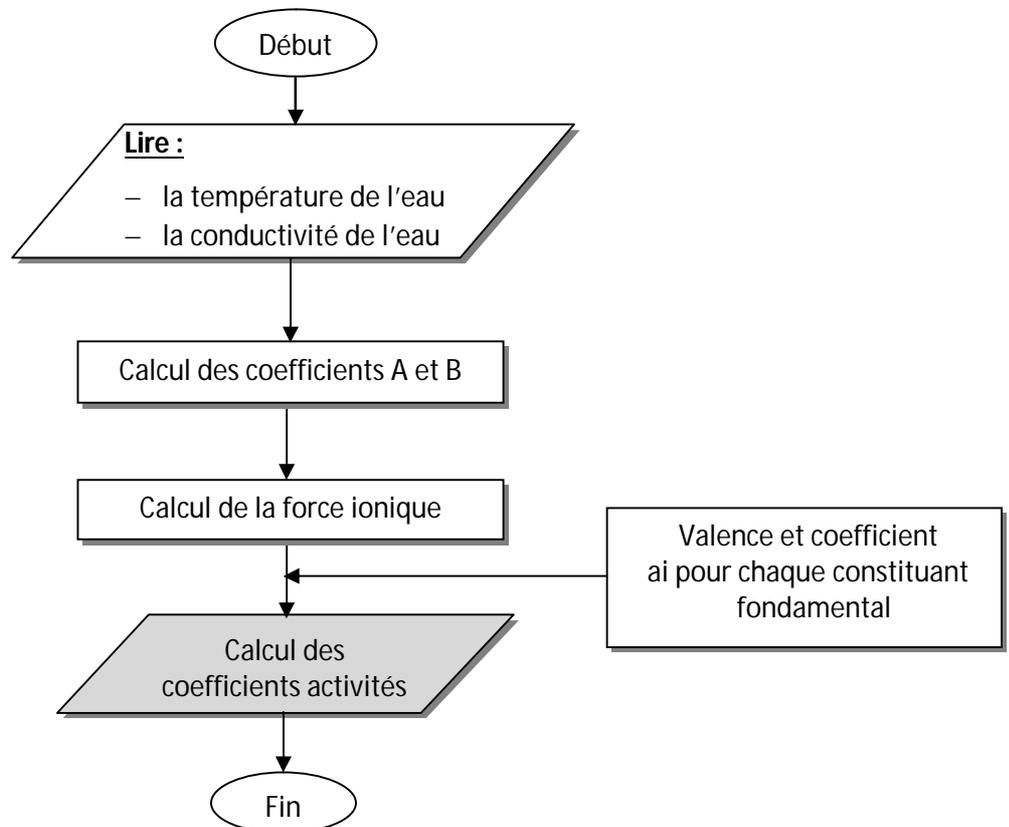


Figure III.3 : Organigramme de calcul des coefficients d'activité

III.2.6 Résolution du système d'équations de l'équilibre calco-carbonique

Après avoir déterminé l'ordre de résolution du système (III.1) en se basant sur la théorie des graphes, on a établi un programme MATLAB qui calcule toutes les espèces du système calco-carbonique à partir des valeurs de température, de pH, de TCa, et de conductivité données. L'algorithme correspondant est schématisé dans la figure ci-dessous (Figure III.4).

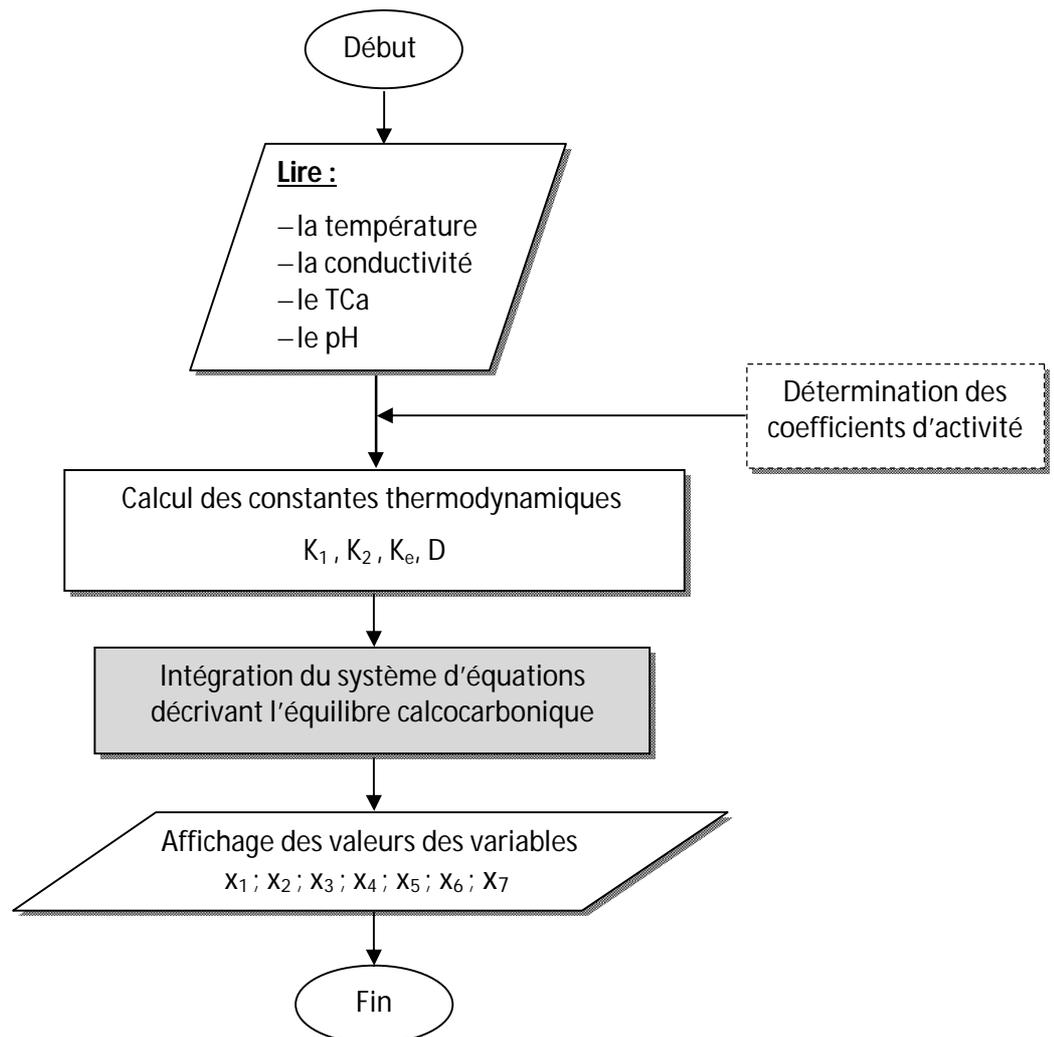


Figure III.4 : Organigramme de résolution du système d'équations de l'équilibre calcocarbonique

III.3 CALCUL DE L'INDICE DE SATURATION DE LANGELIER MODIFIE

Rappelons que :

$$MLSI = pH_{mes} - pH_s \quad (III.12)$$

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 est donnée par :

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log(Ca^{2+}) - \log(HCO_3^-) \quad (III.13)$$

L'organigramme établi pour le calcul de MLSI est présenté dans la Figure III.5.

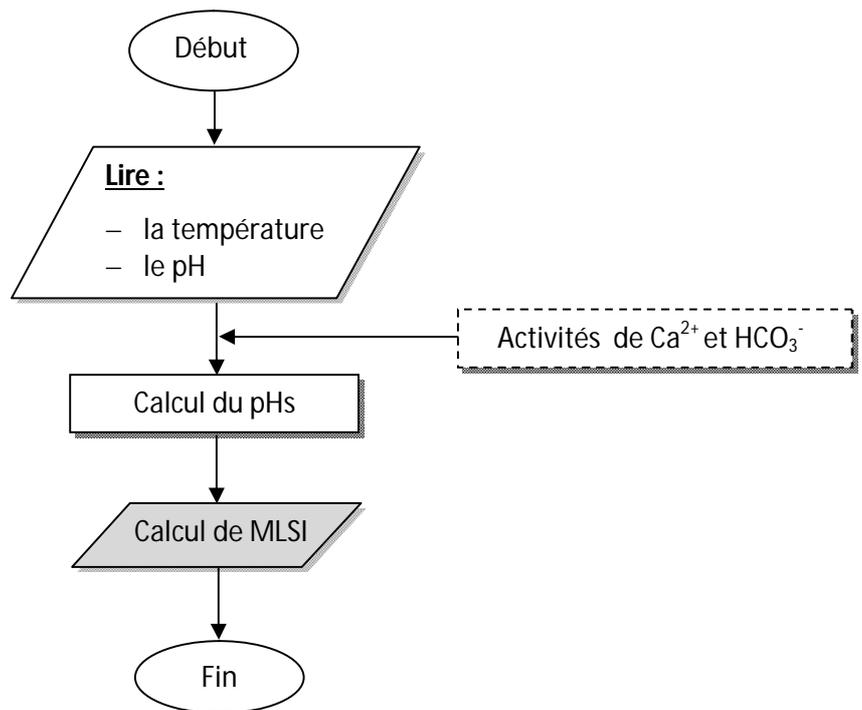


Figure III.5 : Organigramme de calcul du MLSI

III.4 Détermination des zones de l'équilibre calco-carbonique

Le produit d'activité ionique IAP qui relie l'activité des ions calcium et celle des ions carbonates indique l'état de l'eau : agressif, en équilibre ou entartrant. En effet, la comparaison du IAP d'une eau avec les produit de solubilité des différentes formes allotropiques du carbonate de calcium permet la localisation

de cet eau dans le plan IAP-pH divisé en quatre zones représentant les zones de l'équilibre calco-carbonique :

- 1^{ère} zone : elle correspond aux produits d'activité ionique inférieurs au produit de solubilité de la calcite (forme la plus stable du carbonate de calcium), où la précipitation ne pourra plus avoir lieu et l'eau aura un caractère agressif.
- 2^{ème} zone : C'est la zone de métastabilité située entre le produit de solubilité de la calcite et celui de la forme monohydratée (Voir paragraphe II.2.6.3 du Chapitre II).
- 3^{ème} zone : C'est la zone de nucléation hétérogène située entre le produit de solubilité du CaCO₃ monohydraté et celui du CaCO₃ amorphe.
- 4^{ème} zone : elle correspond aux produits d'activité ionique supérieurs au produit de solubilité du CaCO₃ amorphe où la germination s'effectue spontanément suivant un processus de germination homogène.

L'algorithme correspondant au sous programme permettant la représentation de ces zones dans le plan IAP-pH après avoir calculé la sursaturation par rapport aux différentes formes cristallographiques du CaCO₃ est schématisé ci-dessous (Voir Figure III.6).

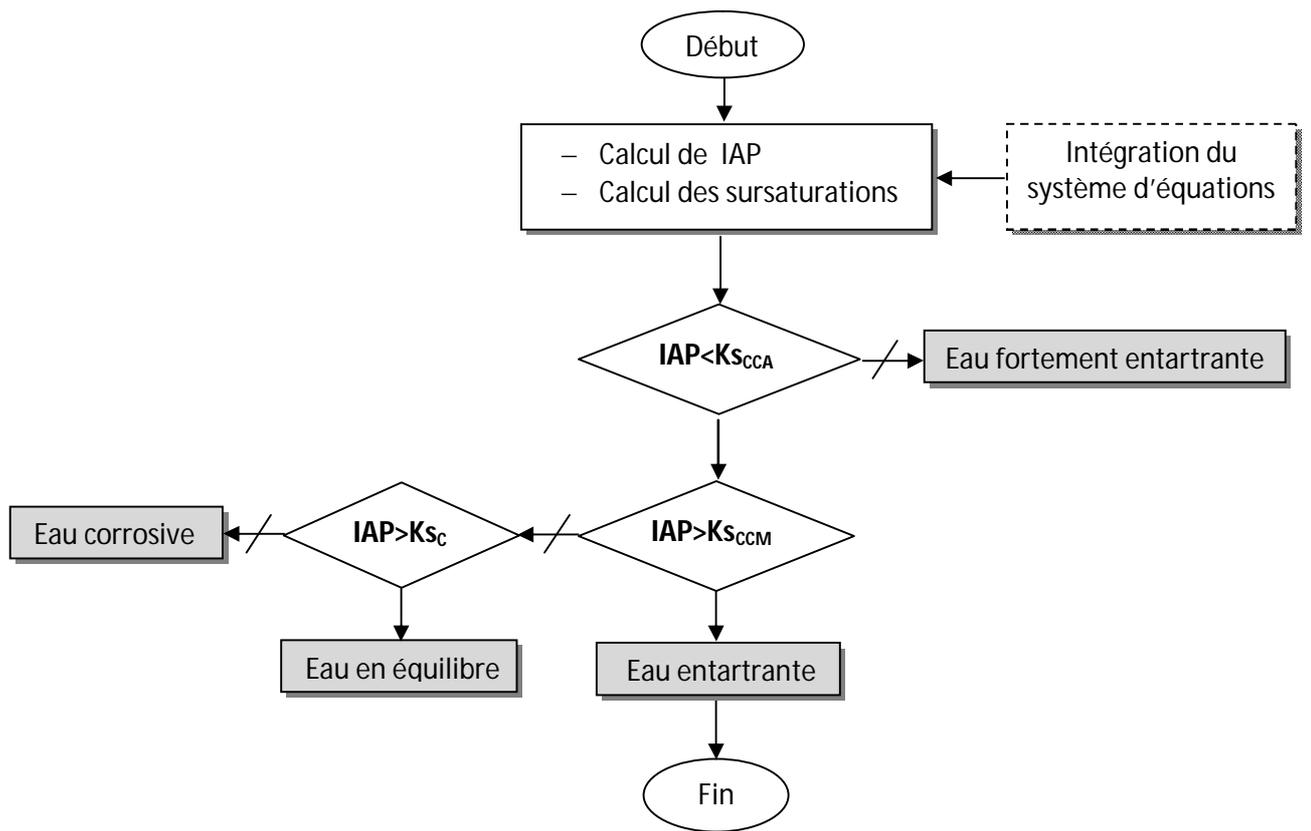


Figure III.6 : Organigramme de construction du diagramme des zones de l'équilibre calco-carbonique

L'exécution du programme MATLAB correspondant à cet organigramme permet l'obtention de la Figure III.7.

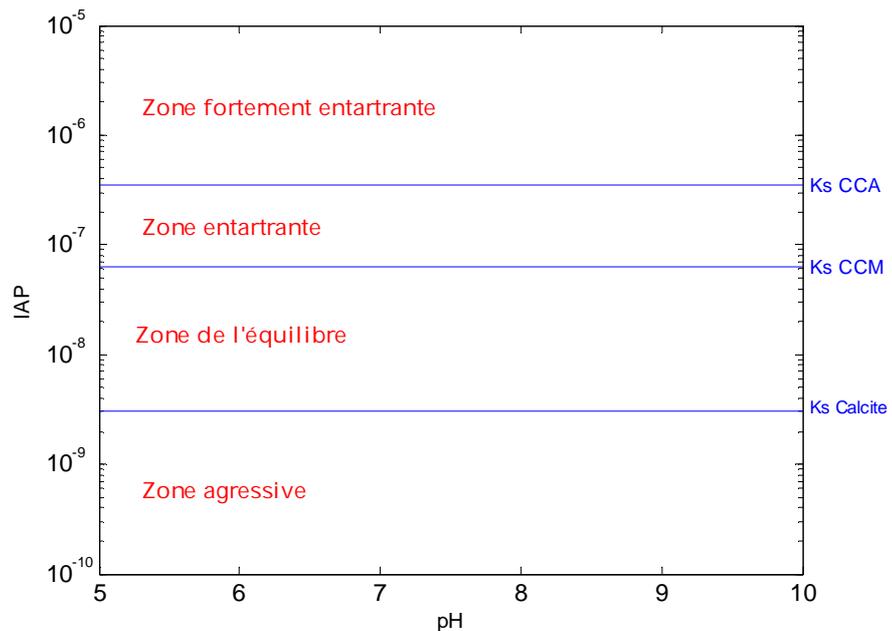


Figure III.7 : Zones de l'équilibre calcocarbonique

Afin de préciser la zone à laquelle appartient l'eau étudiée, on la représente par ses coordonnées {IAP, pH} dans le diagramme précédent. On obtient un point représentatif qui permet de définir son état par rapport à l'équilibre calcocarbonique :

- 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.
- 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 monohydraté.
- L'eau est incrustante pour des valeurs de produit d'activité ionique supérieures au produit de solubilité de carbonate de calcium monohydraté.

III.5 PROGRAMMATION DE LA METHODE DE Legrand-Poirier

III.5.1 Présentation de la méthode

La méthode de LEGRAND-POIRIER se propose de définir l'état d'une eau à partir de la position du point représentatif de cette eau par rapport à une courbe dite courbe d'équilibre calco-carbonique.

L'intérêt de cette méthode, réside dans le fait qu'elle prend en compte tous les paramètres, qu'elle ne se permet aucune approximation et qu'elle est applicable sur une très large échelle de pH. Par ailleurs, elle permet non seulement d'établir un diagnostic, mais encore de donner la posologie des traitements à appliquer et de préciser quel sera le résultat final à attendre de chacun d'eux. Son inconvénient se trouve, à priori, dans la complexité des calculs qu'elle implique. Pour cela, on a élaboré un programme en langage MATLAB pour l'application de la méthode.

III.5.2 Objectif

On se propose de construire la courbe :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = f [\text{Ca}^{2+}]$$

Dans laquelle sont portées en abscisses les concentrations en calcium et en ordonnées la somme des concentration : $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ appelée $[CO_2]_{total}$ que l'on désignerons dans ce qui suit par l'expression 'carbone minéral total', soit CMT.

III.5.3 Principe de la méthode

On considère les eaux de même température et qui possèdent la même concentration en éléments caractéristiques (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , etc...). Ces eaux ne diffèrent donc les unes des autres que par leur concentration en éléments fondamentaux, c'est à dire ceux qui apparaissent directement dans l'écriture de l'équilibre calcocarbonique, soit : H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Ca^{2+}

Les eaux précitées peuvent être représentées par l'ensemble des points du plan rapporté à deux axes perpendiculaires dont les abscisses et ordonnées correspondent à la concentration d'éléments fondamentaux, c'est à dire toujours présents.

LEGRAND et POIRIER ont adopté le plan $\{CMT, [Ca^{2+}]\}$ pour la présentation de l'ensemble des eaux correspondant aux critères énoncés ci-dessus.

Parmi ces eaux certaines sont à l'équilibre et leurs points représentatifs appartiennent à une courbe dite courbe d'équilibre calco-carbonique.

III.5.4 Construction de la courbe d'équilibre calcocarbonique

On désire connaître les caractéristiques de l'eau qui correspondent à l'équilibre pour des concentrations données en éléments caractéristiques. En d'autres termes on désire connaître pour :

- une concentration en calcium donnée,
- Des concentrations en éléments caractéristiques données,
- une température donnée,

toutes les autres concentrations (et en particulier la concentration en H^+ qui est traduite par le pH) qui correspondent à l'équilibre du carbonate de calcium au sein de l'eau.

En effet, lorsqu'on fixe la concentration en Ca^{2+} , et à une température donnée on est en présence de cinq équations et de cinq variables :

- *Variables:* (CO_3^{2-}) , (HCO_3^{2-}) , (CO_2) , (H^+) , (OH^-) . qu'on va les designer par : y_1 , y_2 , y_3 , y_4 , y_5 , respectivement.
- *Équations :*

$$\left\{ \begin{array}{l} K_s = (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \end{array} \right. \quad (III. 14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_1 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2)} \end{array} \right. \quad (III. 15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \end{array} \right. \quad (III. 16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_e = (H^+)(OH^-) \end{array} \right. \quad (III. 17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 2[Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \end{array} \right. \quad (III. 18)$$

On détermine dans un premier temps les différentes constantes thermodynamiques (K_1 , K_2 , K_s , K_e) à partir des polynômes de liasse. Ensuite, et afin de réaliser la construction relativement complexe de cette courbe on va déterminer une équation dans laquelle n'apparaîtra que $[H^+]$.

La concentration en CO_3^{2-} se déduit de la relation (III.14):

$$(CO_3^{2-}) = \frac{K_s}{(Ca^{2+})} \quad (III. 19)$$

En exprimant (HCO_3^-) à partir de l'équation (III.16) en fonction de $[H^+]$ il vient:

$$(HCO_3^-) = \frac{(CO_3^{2-})}{K_2} (H^+) \quad (III. 20)$$

Soit :

$$(HCO_3^-) = \frac{K_s}{K_2} \cdot \frac{(H^+)}{(Ca^{2+})} \quad (III. 21)$$

En exprimant (OH^-) à partir de l'équation (III.17) en fonction de (H^+) il vient:

$$(OH^-) = \frac{K_e}{(H^+)} \quad (III. 22)$$

On obtient en reportant ces valeurs (Eq III.19, III.21, III.22) dans l'équation d'électro-neutralité (III.18), une équation du second degré en $[H^+]$:

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = \frac{K_e}{[H^+]} + 2 \frac{K_s}{(Ca^{2+})} + \frac{K_s}{K_2} \cdot \frac{(H^+)}{(Ca^{2+})}$$

soit :

$$\left(1 - \frac{K_s}{K_2} \cdot \frac{1}{(Ca^{2+})}\right) (H^+)^2 + \left(2[Ca^{2+}] - 2 \frac{K_s}{(Ca^{2+})}\right) (H^+) - K_e = 0 \quad (\text{III.23})$$

La résolution de cette équation du second degré conduit suivant la valeur du discriminant à trouver deux racines réelles distinctes ou confondues, ou deux racines imaginaires qui n'ont pas de signification physique (si ce n'est que l'eau considérée ne peut être à l'équilibre).

On peut donc obtenir pour une température donnée, une série de valeurs qui à chaque valeur de la concentration en calcium nous donne toutes les autres concentrations et en particulier le pH, traduisant la concentration en H^+ , correspondant à l'équilibre de l'eau vis-à-vis du $CaCO_3$.

La seule difficulté est de réaliser les nombreux calculs nécessaires si l'on désire tracer une courbe. Pour cela on a développé un programme MATLAB permettant le tracé de la courbe d'équilibre calco-carbonique. L'algorithme correspondant est schématisé ci-dessous (voir Figure III.8)

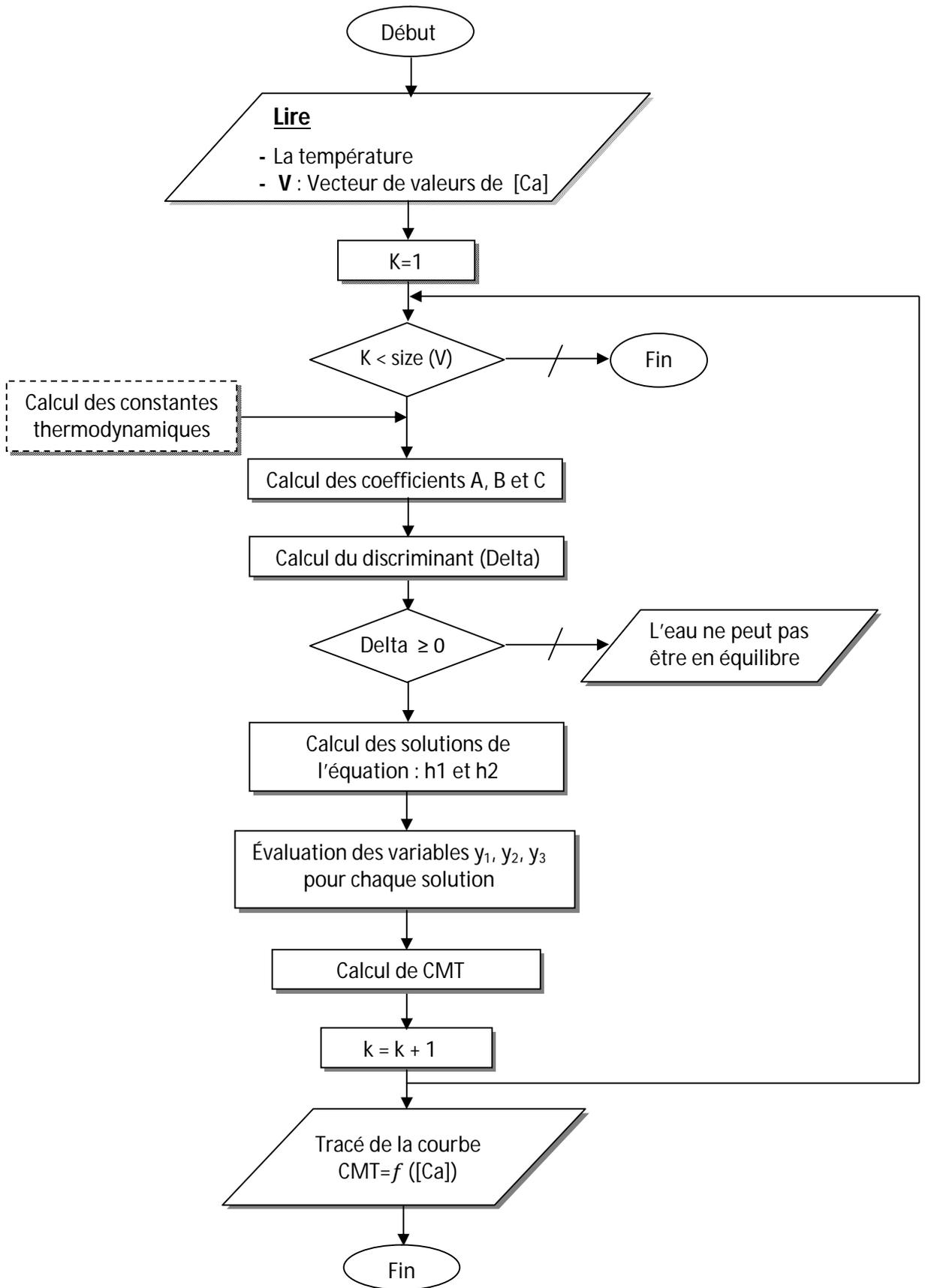


Figure III.8 : Organigramme de construction de la courbe d'équilibre calco-carbonique d'une eau.

L'exécution du programme donne la courbe d'équilibre calco-carbonique dont l'allure générale est présentée ci-dessous (Figure III.9)

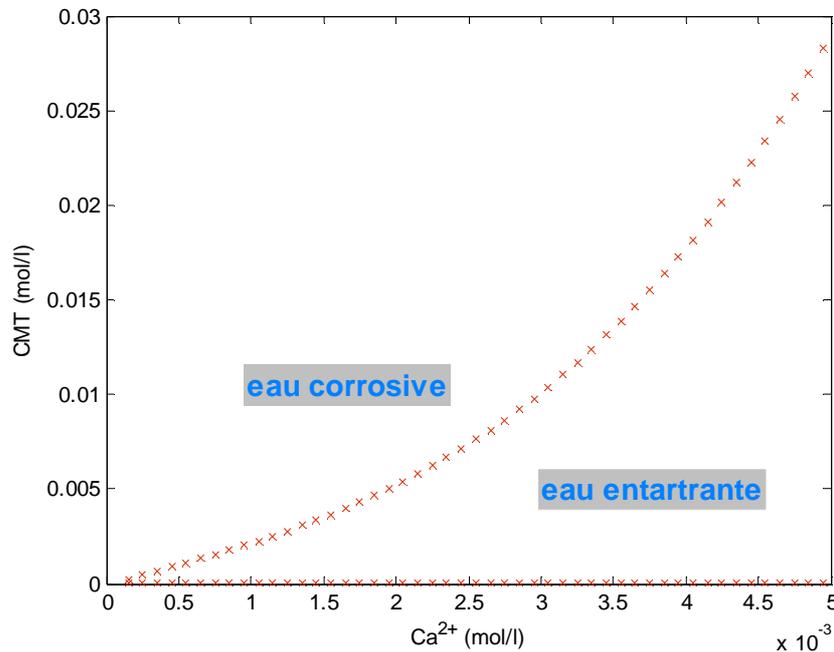


Figure III.9 : courbe d'équilibre calcocarbonique d'une eau.

III.5.5 Aspect de la courbe

La courbe d'équilibre calco-carbonique présente deux valeurs de CMT pour chaque valeur de $[Ca^{2+}]$. Notons toutefois qu'il existe un point pour lequel il ne correspond qu'une seule valeur de CMT pour une certaine valeur de $[Ca^{2+}]$.

III.5.6 Interprétation du graphique

Parmi les eaux qui sont à la même température et qui possèdent une concentration identique pour chacun des éléments caractéristiques :

- Celles qui satisfont à la relation : $K_s = (Ca^{2+})(CO_3^{2-})$, ont leur point figuratif sur la courbe d'équilibre calco carbonique et sont dites à l'équilibre.
- Celles dont le point représentatif est situé soit à l'extérieur de la courbe, soit entre les deux branches de celle ci ne sont pas à l'équilibre, elles peuvent être soit *agressives*, soit *incrustantes*.

III.5.7 Effet de la température

Si on trace les courbes d'équilibre calcocarbonique relatives à deux eaux qui ne diffèrent l'une de l'autre que par leur température on obtient les graphiques suivants :

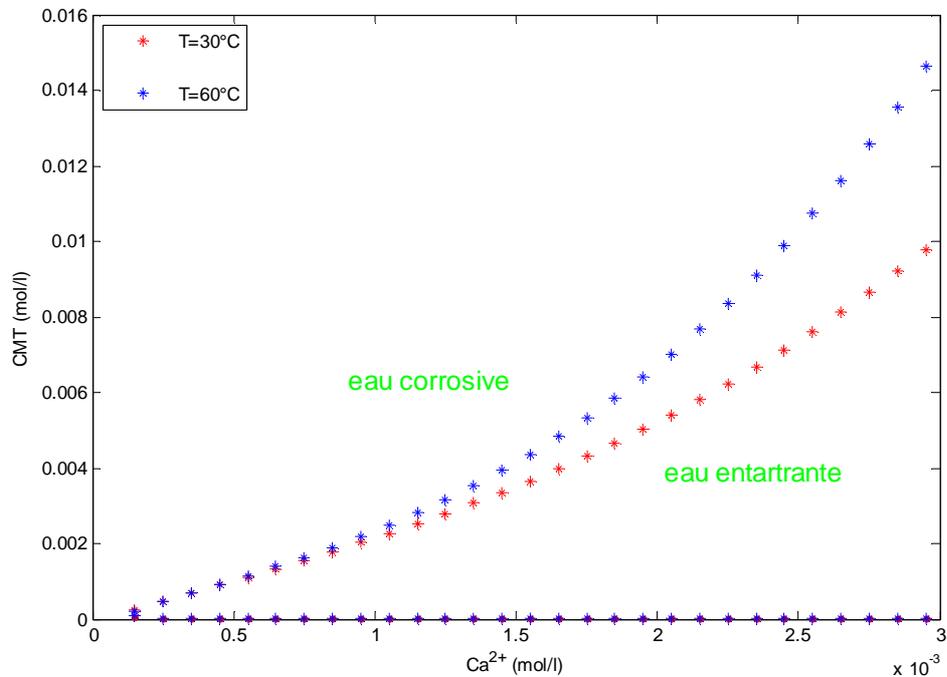


Figure III.10 : Effet de la température sur la courbe d'équilibre calcocarbonique.

On en déduit immédiatement qu'une élévation de température accroît le domaine des eaux calcifiantes au détriment de celui des eaux agressives; par conséquent une eau qui est agressive à une certaine température peut devenir incrustante à une autre plus élevée. Par son incidence sur la valeur des constantes thermodynamiques, et notamment sur celle de K_s , la température modifie les domaines respectifs des eaux agressives et des eaux incrustantes.

III.5.8 Application au traitement des eaux

Parmi les divers traitements qui peuvent être mis en œuvre pour ramener une eau à l'équilibre, on a choisis pour chaque cas un traitement dont les effets résultants apparaissent au niveau de la représentation graphique.

A. Cas des eaux entartrantes

L'introduction de gaz carbonique gazeux conduit à une remontée verticale du point M représentant l'eau entartrante considérée jusqu'à atteindre la courbe d'équilibre. La dose de réactif à utiliser se détermine par la mesure du segment parcouru par M (Voir Figure III.11).

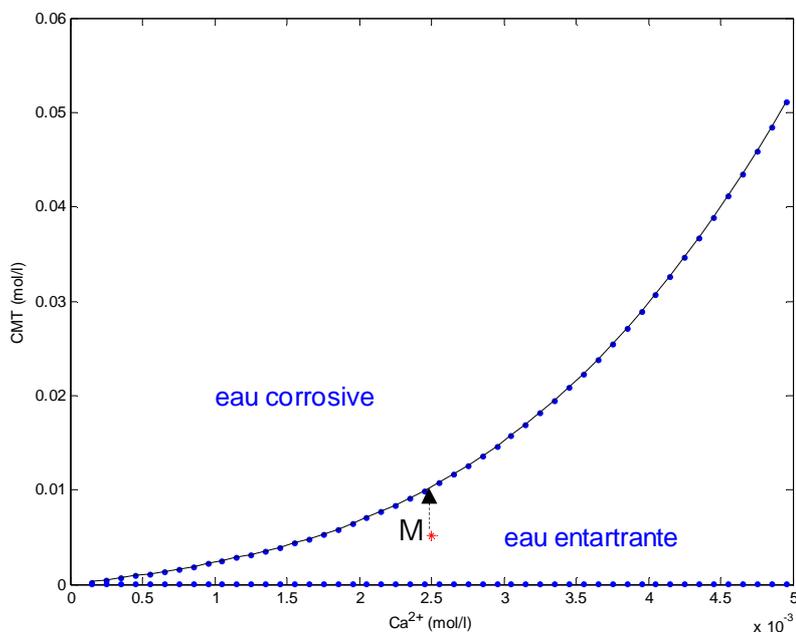


Figure III.11 : Déplacement du point figuratif d'une eau entartrante dans la représentation de LEGRAND et POIRIER.

B. Cas des eaux agressives

Les divers traitements susceptibles d'être mis en œuvre ont tous pour but d'éliminer, d'une façon ou d'une autre, le CO_2 libre en excès.

L'addition de la chaux « $Ca(OH)_2$ » entraîne le déplacement du point représentatif de l'eau agressive considérée vers la droite, sur la parallèle à l'axe des abscisses, puisque la concentration en Ca^{2+} augmente. La dose de réactif à utiliser se détermine à partir de la longueur du segment MM' (Voir Figure III.12).

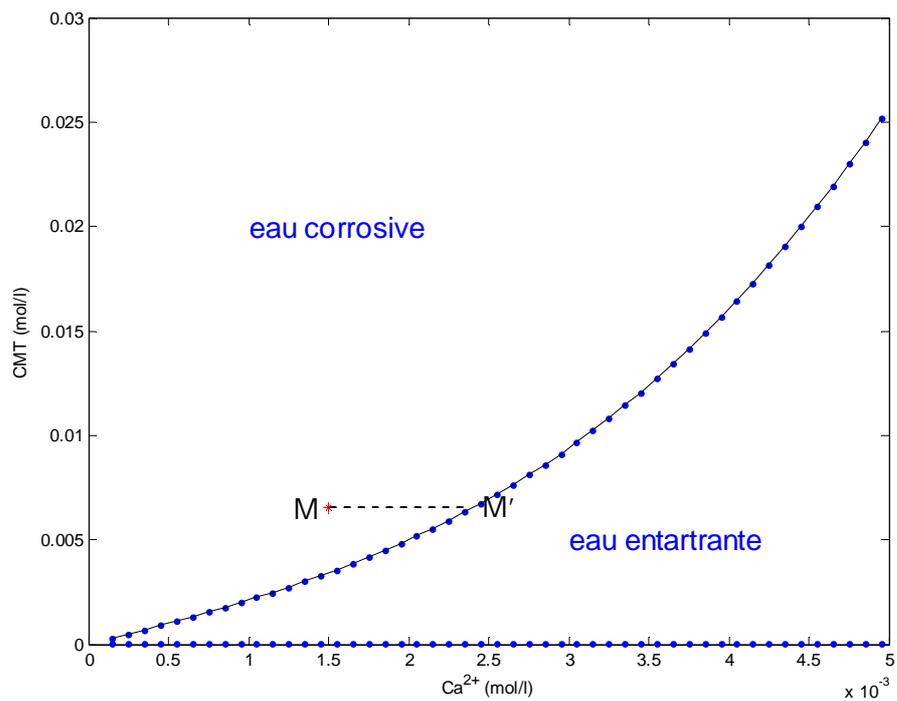


Figure III.12 : Déplacement du point figuratif d'une eau corrosive dans la représentation de LEGRAND et POIRIER.

IV. VALIDATION DU PROGRAMME

IV.1 INTRODUCTION

La validation du programme est une étape importante qui permet son utilisation pour faire des prévisions dans le domaine d'étude.

Dans ce qui suit, on va vérifier si notre programme reproduit fidèlement les résultats des essais expérimentaux trouvés dans la bibliographie. Pour cela, on réalise pour chaque ensemble de données expérimentales choisi les opérations suivantes :

- Exécution du programme pour les entrées correspondantes aux conditions et données expérimentales disponibles ;
- Estimation des écarts entre les valeurs obtenues par le programme et l'expérimentation en calculons l'erreur relative entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées correspondantes;
- Analyse de régression linéaire entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées correspondantes.

IV.2 Validation par rapport au travail de P. MOULIN et H. ROQUES [99]

Le travail de ces auteurs ayant pour objectif la compréhension du phénomène d'entartrage, repose sur la mesure du potentiel électrocinétique du système $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ dans des conditions thermodynamiques contrôlées pour des eaux en équilibre, sous-saturées et sursaturées.

Les auteurs ont définie, par analogie avec la définition du pH, les deux grandeurs :

$$p\text{HCO}_3^- = -\log(\text{HCO}_3^-) \quad \text{et} \quad p\text{CO}_3^{2-} = -\log(\text{CO}_3^{2-})$$

Les expériences ont été conduites à une température de 50°C. En plus du potentiel d'entartrage, les grandeurs : $p\text{HCO}_3^-$, $p\text{CO}_3^{2-}$, et Ω ont été mesurées. Les valeurs données par les auteurs ainsi que celles estimées par notre programme sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Validation des résultats de simulation par rapport au travail de Moulin-Roques.

Entrées			$pHCO_3^-$		pCO_3^{2-}		Ω (/calcite)	
pH (-)	TCa (°F)	K ($\mu S/cm$)	mesuré	Calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé
5.8	0.5	52.9	3.87	4.01	8.18	8.40	8×10^{-5}	7.8×10^{-5}
6.27	1.5	60	3.40	3.54	7.32	7.46	0.002	0.002
6.57	3	104	3.10	3.24	6.66	6.86	0.016	0.015
6.78	5	170	2.90	3.03	6.18	6.44	0.066	0.064
6.99	8	312	2.69	2.83	5.82	6.03	0.26	0.24
7.08	10	347	2.60	2.74	5.60	5.85	0.49	0.45
7.16	12	433	2.52	2.67	5.50	5.69	0.83	0.75
7.19	13	488	2.48	2.63	5.40	5.63	1.03	0.92
7.22	14	520	2.46	2.60	5.38	5.57	1.27	1.13
7.27	16	600	2.41	2.54	5.26	5.46	1.82	1.60
7.33	18	650	2.35	2.50	5.14	5.36	2.59	2.28
7.41	22	693	2.27	2.41	4.98	5.19	4.47	4.28

Les figures ci-dessous (Figure IV.1, Figure IV.2 et Figure IV.3) représentent les valeurs des grandeurs $pHCO_3^-$, pCO_3^{2-} , et Ω expérimentales et celles calculées par le programme.

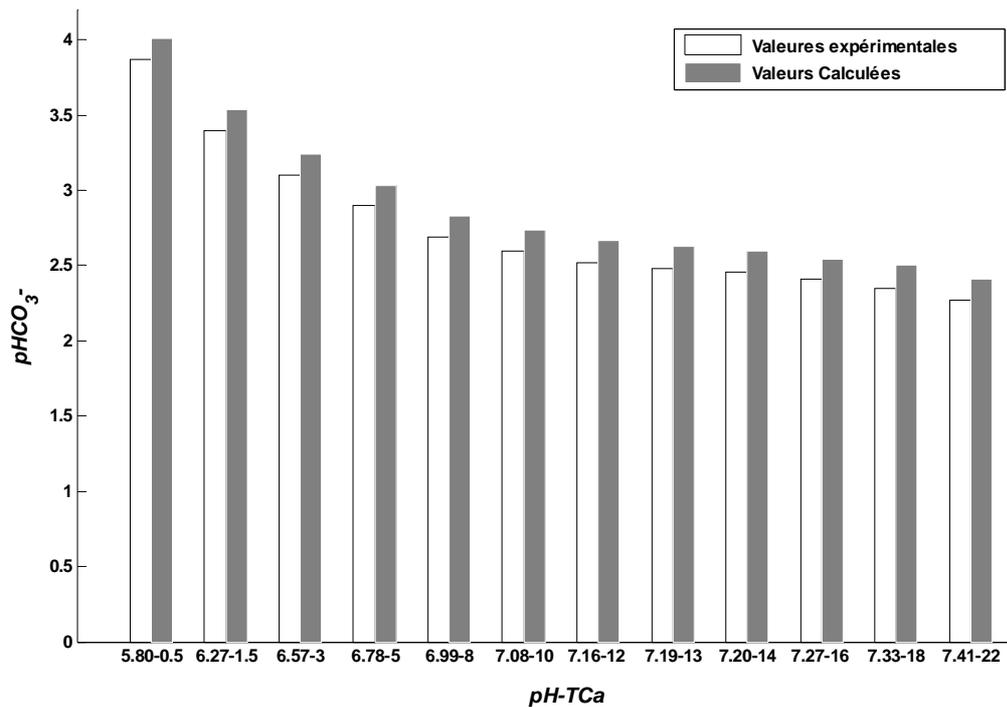


Figure IV.1 : Comparaison entre $p\text{HCO}_3^-$ mesuré et $p\text{HCO}_3^-$ calculé.

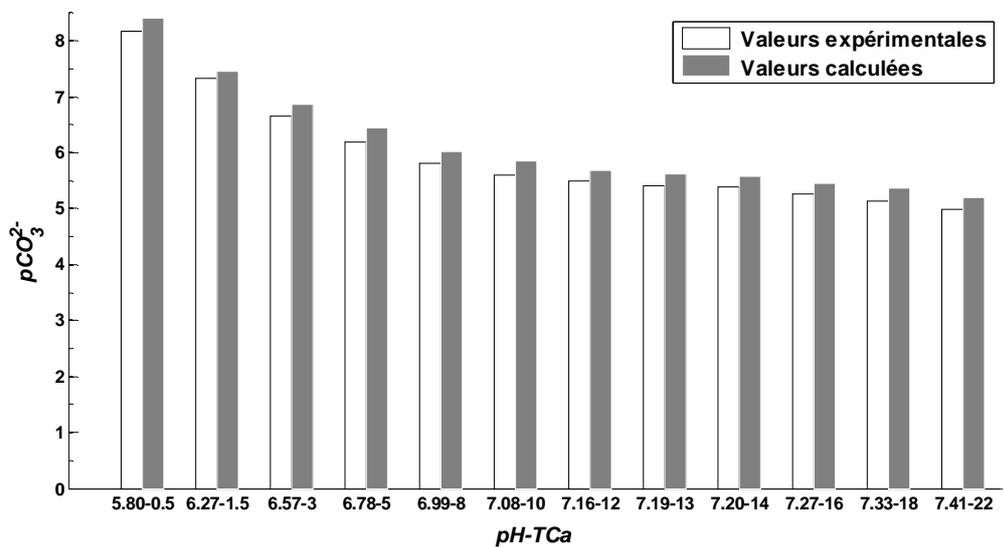


Figure IV.2 : Comparaison entre $p\text{CO}_3^{2-}$ mesuré et $p\text{CO}_3^{2-}$ calculé.

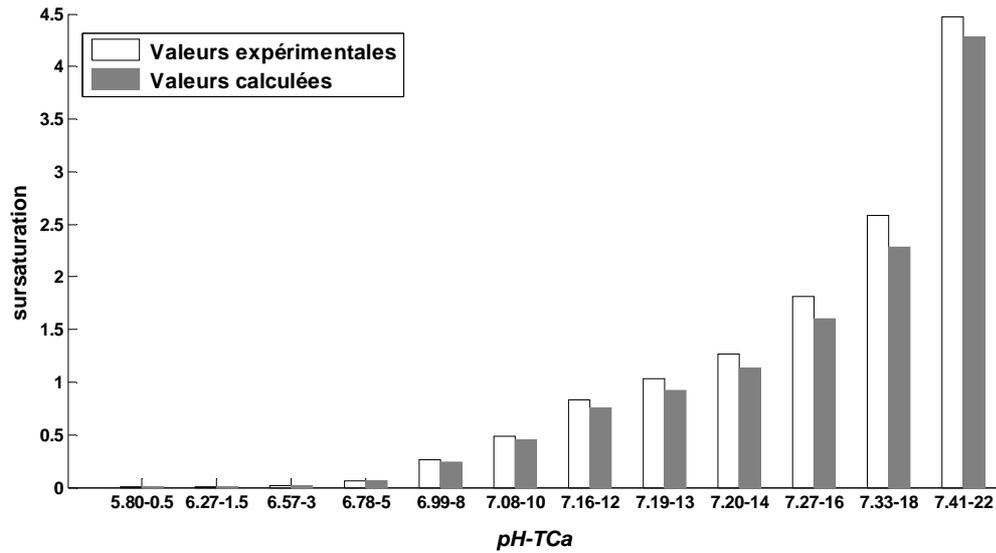


Figure IV.3 : Comparaison entre sursaturation mesurée et sursaturation calculée.

L'écart entre les variables calculées par le programme et celles données par les auteurs (Moulin et Roques) est exprimé sous forme d'erreur relative. Les valeurs sont données dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées de pHCO_3^- , pCO_3^{2-} et Ω .

Entrées			Erreur relative (%)		
pH	TCa (°F)	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$\Delta (\text{pHCO}_3^-)$	$\Delta (\text{pCO}_3^{2-})$	$\Delta (\Omega)$
5.8	0.5	52.9	3.49	2.61	2.50
6.27	1.5	60	3.95	1.87	0
6.57	3	104	4.32	2.91	6.25
6.78	5	170	4.29	4.03	3.03
6.99	8	312	4.94	3.48	7.69
7.08	10	347	5.10	4.27	8.16
7.16	12	433	5.61	3.33	9.63
7.19	13	488	5.70	4.08	10.67
7.22	14	520	5.38	3.41	11.02
7.27	16	600	5.11	3.66	12.08
7.33	18	650	6.00	4.10	11.96

L'erreur relative sur les grandeurs $p\text{HCO}_3^-$ et $p\text{CO}_3^{2-}$ varie aléatoirement entre 2,6 et 6%. Tandis que celle de Ω prend des valeurs plus importantes et dépasse les 10% dès que la sursaturation dépasse l'unité.

Une analyse de régression linéaire entre les sorties (valeurs calculées) et les objectives (valeurs expérimentales) correspondantes a été effectuée en utilisant la fonction *postreg* de MATLAB.

postreg retourne trois paramètres : les deux premiers « *m* » et « *b* » correspondent, respectivement, à la pente et l'ordonnée à l'origine de la meilleure régression linéaire. Un ajustement parfait correspond à $m = 1$ et $b = 0$. La troisième variable retournée est le coefficient de corrélation « *r* » entre les sorties et les cibles. Plus que ce nombre est proche de l'unité plus que la qualité de l'ajustement est meilleure.

postreg fournit, en plus des trois scalaires *m*, *b*, et *r*, une sortie graphique dans laquelle sont tracés :

- les sorties en fonction des objectifs par des cercles ;
- le meilleur ajustement linéaire par une ligne pointillée ;
- l'ajustement parfait par une ligne continue.

Les figures suivantes (Figure IV.4, Figure IV.5 et Figure IV.6), représentent les graphiques fournis par la fonction *postreg* pour les grandeurs $p\text{HCO}_3^-$, $p\text{CO}_3^{2-}$ et Ω respectivement.

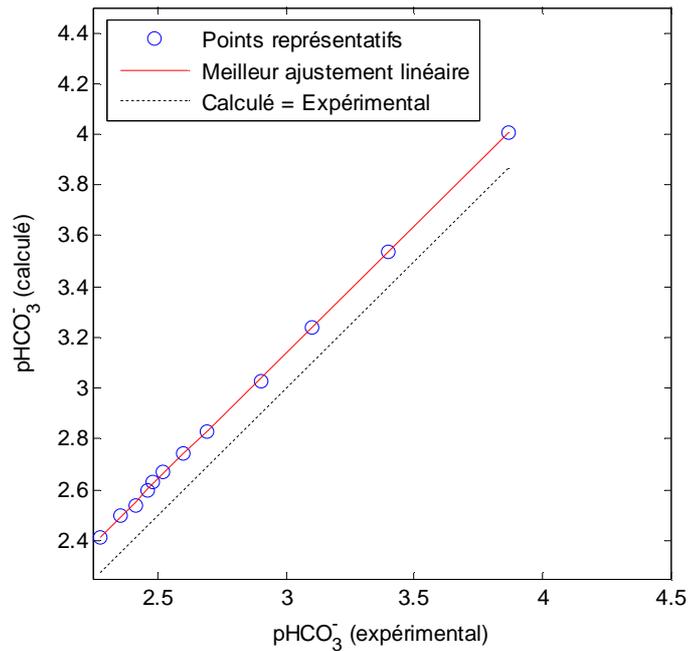


Figure IV.4 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « pCO_3^- »

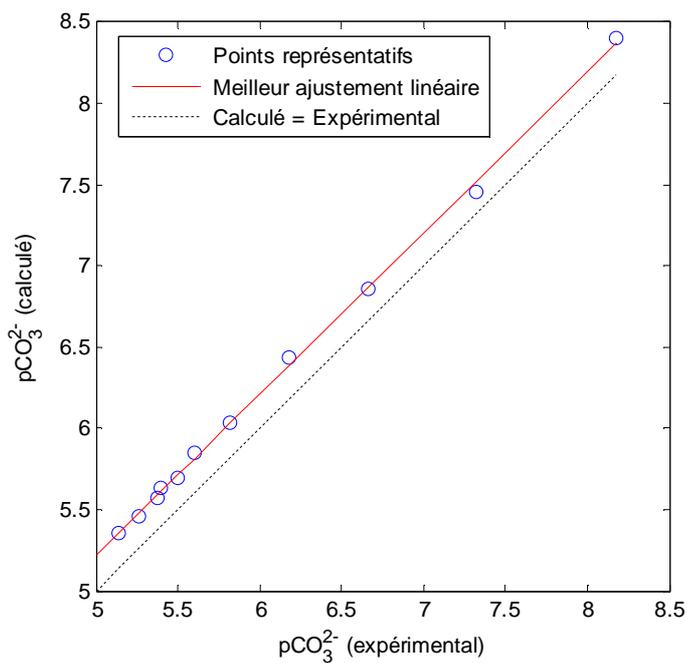


Figure IV.5 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « pCO_3^{2-} »

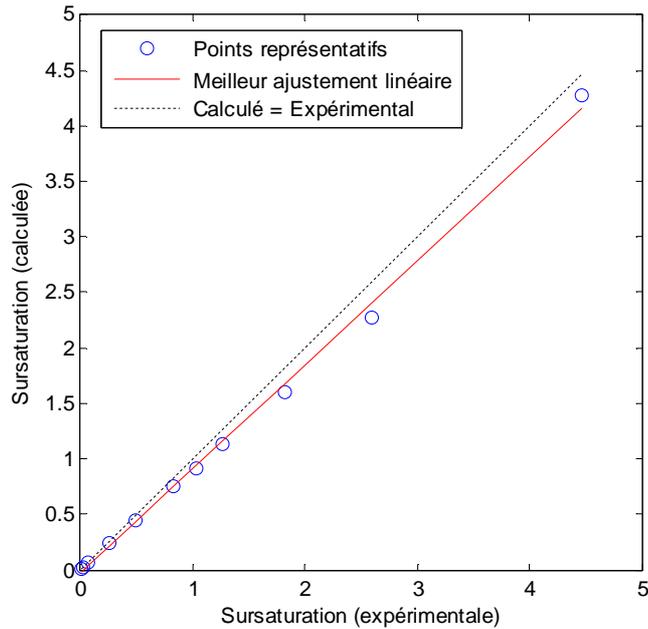


Figure IV.6 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « Ω »

Les caractéristiques de la droite de régression ainsi que le coefficient de corrélation entre valeurs expérimentales et valeurs calculées sont données dans le Tableau IV.3.

Les coefficients de corrélation obtenus sont très proches de l'unité. Cela revient au fait que les valeurs données par le programme sont très proches de celles obtenues expérimentalement. D'autre part, il est à remarquer que la droite de régression correspondante à la sursaturation (voir Figure IV.6) coïncide avec celle correspondante à l'ajustement parfait pour les faibles sursaturations, et commence à s'éloigner quand la sursaturation augmente.

Tableau IV.3 : Résultats de la régression linéaire des grandeurs pHCO_3^- , pHCO_3^{2-} et Ω .

Variable	M	B	r
pHCO_3^-	0.997	0.149	0.9999
pCO_3^{2-}	0.993	0.253	0.9995
Ω (/calcite)	0.938	-0.026	0.9989

IV.3 Validation par rapport aux travaux de H. ELFIL et A. LOUADJ

Ce paragraphe est consacré à la comparaison des résultats expérimentaux de H. ELFIL [15] obtenus par la méthode de dégazage, et ceux de A. LOUADJ [100] obtenus par la méthode du pH critique avec les résultats calculés par notre programme.

Pour chaque méthode, l'étude expérimentale a été menée en utilisant une solution calcocarbonique pure maintenue à une température de 30°C et ayant une conductivité de 307 μ S/cm.

Les paramètres évalués et comparés sont : la pression partielle du CO₂ (P_{CO2}), le produit d'activité ionique (IAP) et la sursaturation par rapport à la calcite (Ω).

A. Pression partielle du CO₂

Les données de température, de conductivité, du pH et du titre calcique ont été entrées dans le programme et la pression du CO₂ est ainsi évaluée. Les résultats sont résumés ci-dessous (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : valeurs de $P(\text{CO}_2)$ mesurées expérimentalement et calculées par le programme

Entrées		$P_{\text{CO}_2} \times 10^3 (\text{atm})$		
pH	TCa	Dégazage	pH critique	Calculé
5.70	30.00	853.00	836.50	860.80
6.86	30.00	59.00	57.80	59.53
7.57	30.00	11.40	11.20	11.60
8.10	30.00	3.34	3.30	3.42
8.21	29.50	2.54	2.50	2.61
8.20	29.00	2.56	2.50	2.63
8.15	27.00	2.68	2.60	2.75
8.10	24.50	2.75	2.70	2.79
8.02	21.50	2.92	2.80	2.95
7.96	18.50	2.91	2.80	2.91
7.94	16.00	2.65	2.50	2.64
7.92	14.50	2.52	2.40	2.50
7.92	13.00	2.27	2.10	2.26
7.95	12.00	1.96	1.80	1.93
7.96	11.00	1.76	1.70	1.73
8.00	10.00	1.46	1.40	1.44
8.04	9.00	1.20	1.10	1.18
8.10	8.00	0.93	0.90	0.91
8.15	7.50	0.78	0.70	0.76
8.21	7.00	0.63	0.60	0.62

Ces valeurs sont représentées dans la Figure IV.7.

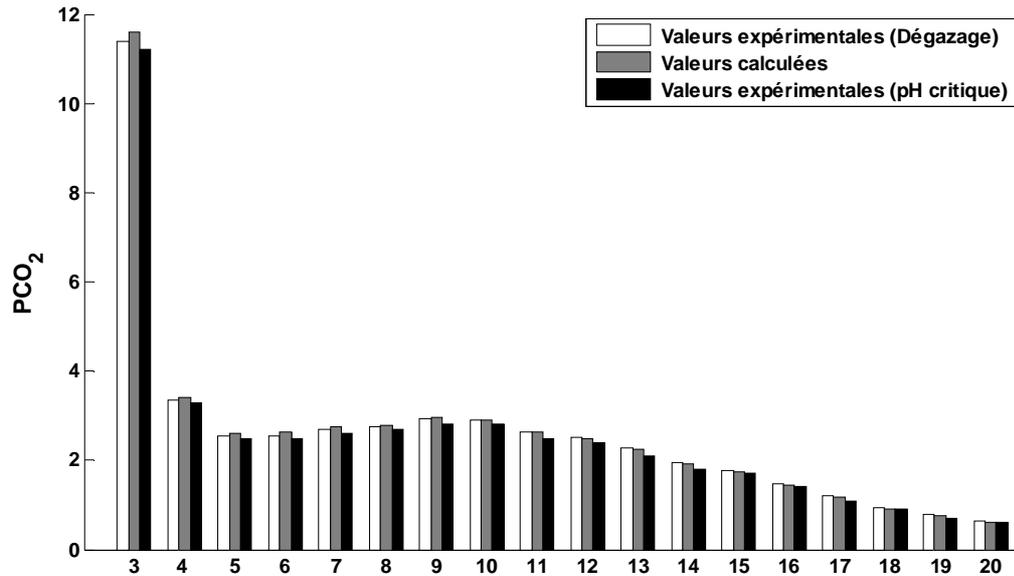


Figure IV.7 : Comparaison entre P_{CO_2} mesuré et P_{CO_2} calculé.

L'écart entre la pression partielle de l'anhydride carbonique donnée par chacun des auteurs (Elfil et Louadj) ainsi que celle calculée par notre programme est exprimé sous forme d'erreur relative dans le Tableau IV.5.

Avec,

$\Delta(P_{CO_2})_{C/D}$: Erreur relative entre la pression de CO_2 calculée par le programme et celle obtenue par la méthode de dégazage.

$\Delta(P_{CO_2})_{C/pHC}$: Erreur relative entre la pression de CO_2 calculée par le programme et celle obtenue par la méthode de pH critique.

$\Delta(P_{CO_2})_{pHC/D}$: Erreur relative entre la pression de CO_2 obtenue par la méthode du pH critique et celle obtenue par la méthode de dégazage.

Tableau IV.5 : Erreur relative entre P_{CO2} mesurée et P_{CO2} calculée.

Entrées		Erreur Relative (%)		
pH	TCa	$\Delta(\text{Pco}_2)_{\text{C/D}}$	$\Delta(\text{Pco}_2)_{\text{C/PC}}$	$\Delta(\text{Pco}_2)_{\text{PC/D}}$
5.70	30.00	0.90	2.82	1.93
6.86	30.00	0.89	2.90	2.03
7.57	30.00	1.72	3.44	1.75
8.10	30.00	2.33	3.50	1.19
8.21	29.50	2.68	4.21	1.57
8.20	29.00	2.66	4.94	2.34
8.15	27.00	2.54	5.45	2.98
8.10	24.50	1.43	3.22	1.81
8.02	21.50	1.01	5.08	4.10
7.96	18.50	0	3.78	3.78
7.94	16.00	0.37	5.30	5.66
7.92	14.50	0.79	4.00	4.76
7.92	13.00	0.44	7.07	7.48
7.95	12.00	1.53	6.73	8.16
7.96	11.00	1.70	1.73	3.40
8.00	10.00	1.36	2.77	4.10
8.04	9.00	1.66	6.77	8.33
8.10	8.00	2.15	1.09	3.22
8.21	7.00	1.58	3.22	4.76

Les résultats de l'analyse de régression linéaire sont données ci dessous (Voir Figure IV.8 et Tableau IV.6).

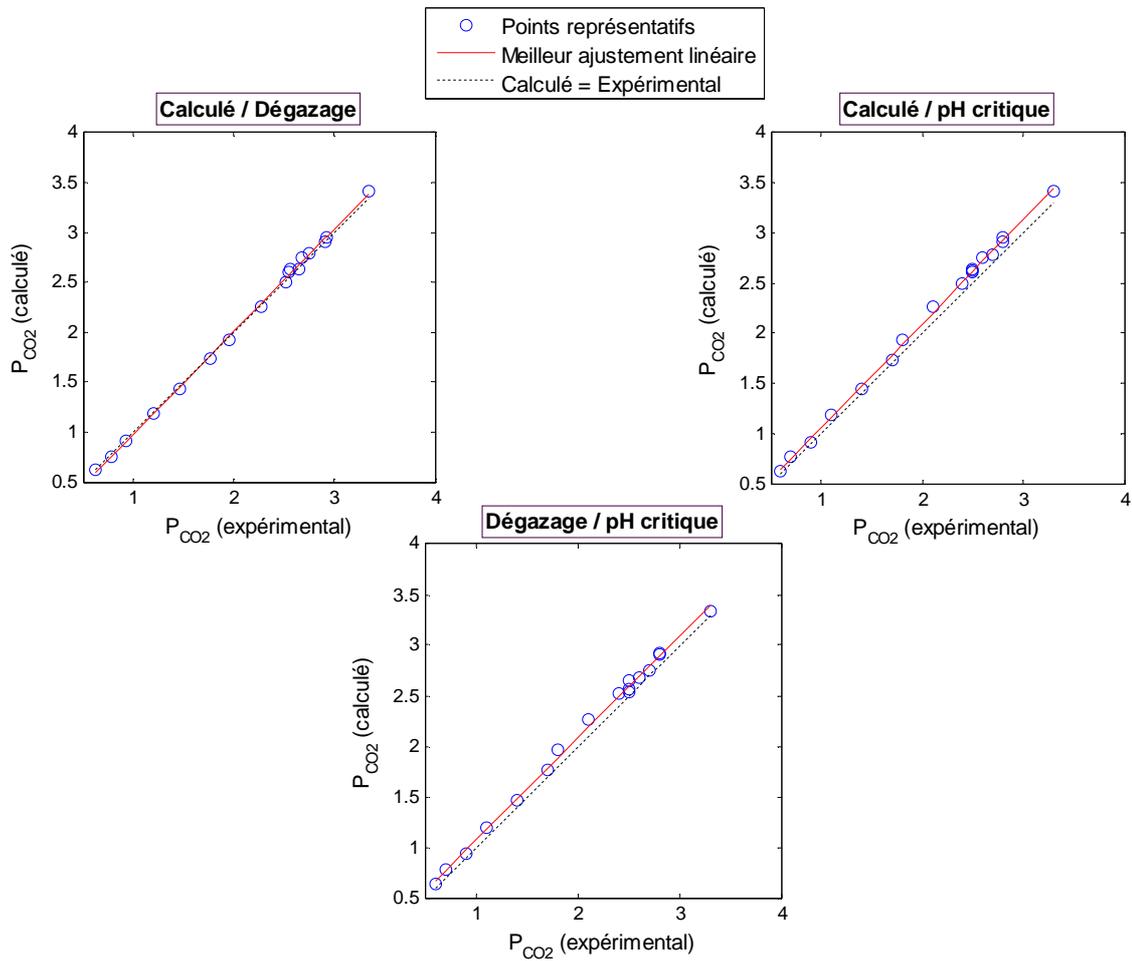


Figure IV.8 : Représentation de la régression linéaire de P_{CO_2} .

Tableau IV.6: Résultats de la régression linéaire de PCO_2 .

sortie/cible	m	B	R
Calculé / Dégazage	1.009	-0.004	0.995
Calculé / pH critique	1.029	0.040	0.986
pH critique / Dégazage	1.020	0.043	0.990

B. Sursaturation et IAP

En plus de la pression partielle du CO₂, le produit d'activité ionique du et la sursaturation ont été évalués. Le Tableau IV.7 présente les résultats obtenus.

Tableau IV.7 : valeurs de sursaturation et du produit d'activité ionique mesurées expérimentalement et calculées par le programme

N°	Entrées		Ω (/calcite)			IAP $\times 10^8$		
	pH	TCa(°F)	Dégazage	pH critique	calculé	Dégazage	pH critique	calculé
1	5.70	30.00	0.09	0.08	0.094	0.028	0.025	0.029
2	6.86	30.00	1.28	1.18	1.35	0.40	0.37	0.42
3	7.57	30.00	6.55	6.03	6.96	2.03	1.87	2.15
4	8.10	30.00	21.90	20.11	23.60	6.79	6.62	7.31
5	8.21	29.50	27.24	24.89	29.39	8.44	7.71	9.11
6	8.20	29.00	25.83	23.52	27.76	8.00	7.29	8.60
7	8.15	27.00	20.30	18.23	21.45	6.29	5.65	6.64
8	8.10	24.50	15.22	13.41	15.74	4.72	4.16	4.88
9	8.02	21.50	10.02	8.62	10.08	3.11	2.67	3.12
10	7.96	18.50	6.65	5.58	6.50	2.06	1.73	2.01
11	7.94	16.00	4.87	3.99	4.64	1.51	1.23	1.44
12	7.92	14.50	3.88	3.13	3.64	1.20	0.97	1.13
13	7.92	13.00	3.17	2.51	2.93	0.98	0.78	0.91
14	7.95	12.00	2.93	2.29	2.67	0.90	0.71	0.83
15	7.96	11.00	2.55	1.97	2.30	0.79	0.61	0.71
16	8.00	10.00	2.34	1.78	2.08	0.72	0.55	0.65
17	8.04	9.00	2.10	1.58	1.85	0.65	0.49	0.57
18	8.10	8.00	1.93	1.43	1.68	0.59	0.44	0.52
19	8.15	7.50	1.92	1.40	1.65	0.59	0.43	0.51
20	8.21	7.00	1.93	1.40	1.65	0.59	0.43	0.62

Les deux figures suivantes (Figure IV.9 et Figure IV.11) représentent les valeurs des grandeurs Ω et IAP expérimentales et celles calculées par le programme.

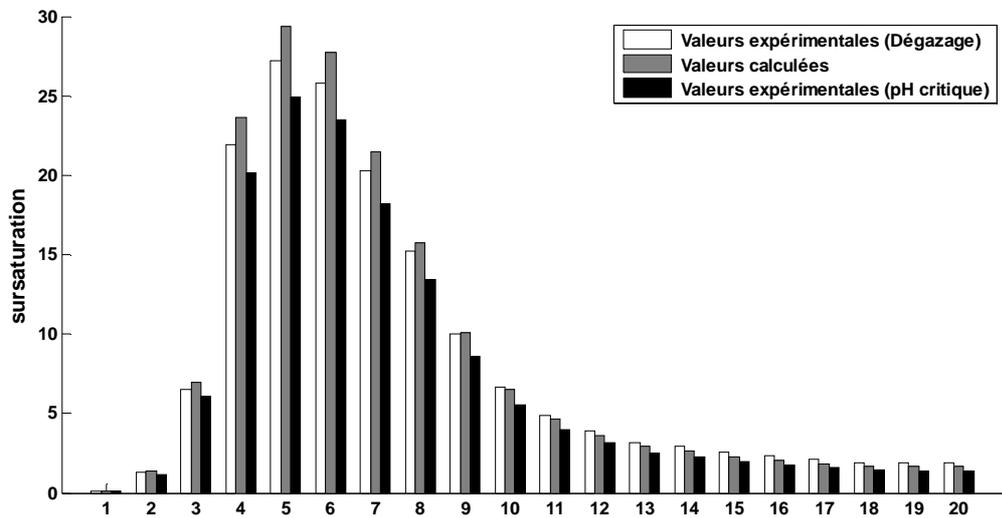


Figure IV.9 : Comparaison entre sursaturation mesurée et calculée.

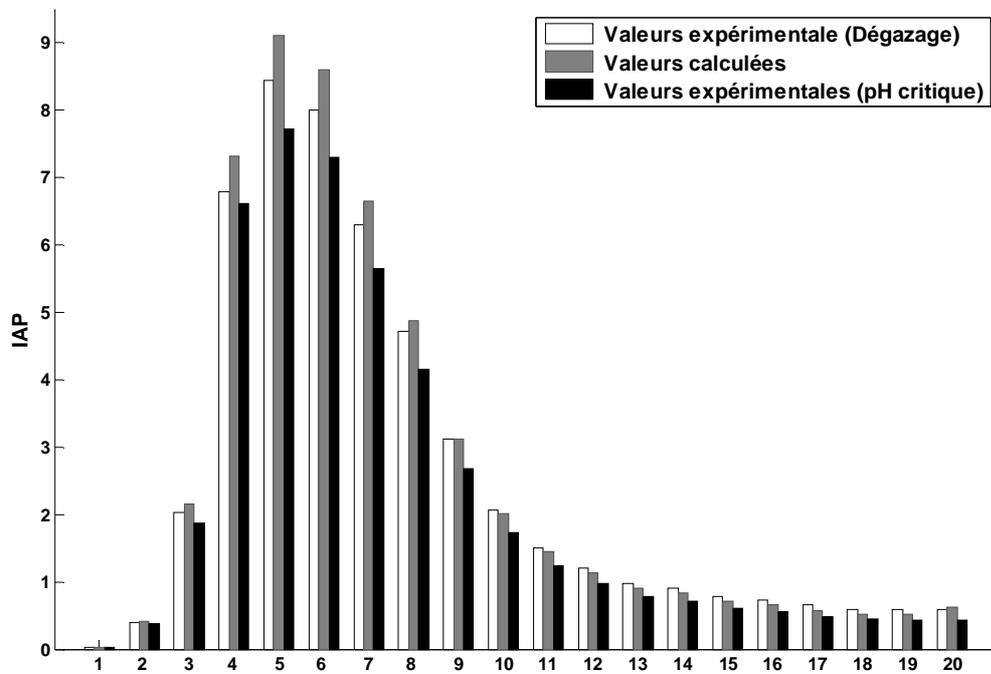


Figure IV.10 : Comparaison entre produit d'activité ionique mesuré et calculé.

Pour chacune des grandeurs Ω et IAP , l'erreur relative entre les valeurs obtenus par la méthode de dégazage et de pH critique ainsi que celles estimées par le programme sont mentionnés dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées de Ω et IAP .

N°	Erreur Relative (%)					
	$\Delta (\Omega)_{C/D}$	$\Delta (\Omega)_{C/PC}$	$\Delta (\Omega)_{PC/D}$	$\Delta (IAP)_{C/D}$	$\Delta (IAP)_{C/PC}$	$\Delta (IAP)_{PC/D}$
1	4.25	14.89	11.11	3.4483	13.79	10.71
2	5.18	12.59	7.81	4.7619	11.90	7.50
3	5.89	13.36	7.93	5.5814	13.02	7.88
4	7.20	14.78	8.17	7.1135	9.43	2.50
5	7.31	15.31	8.62	7.3546	15.36	8.64
6	6.95	15.27	8.94	6.97	15.23	8.87
7	5.36	15.01	10.19	5.27	14.90	10.17
8	3.03	14.80	11.89	3.27	14.75	11.86
9	0.59	14.48	13.97	0.32	14.42	14.14
10	2.25	14.15	16.09	2.42	13.93	16.01
11	4.72	14.00	18.06	4.63	14.58	18.54
12	6.18	14.01	19.32	5.83	14.15	19.16
13	7.57	14.33	20.82	7.14	14.28	20.40
14	8.87	14.23	21.84	7.77	14.45	21.11
15	9.80	14.34	22.74	10.12	14.08	22.78
16	11.11	14.42	23.93	9.72	15.38	23.61
17	11.90	14.59	24.76	12.30	14.03	24.61
18	12.95	14.88	25.90	11.86	15.38	25.42
19	14.06	15.15	27.08	13.55	15.68	27.11
20	14.50	15.15	27.46	4.83	30.64	27.11

Les figures suivantes (Figure IV.11 et Figure IV.10), représentent les

graphiques de régression linéaire correspondants, respectivement, à la sursaturation et au produit d'activité ionique.

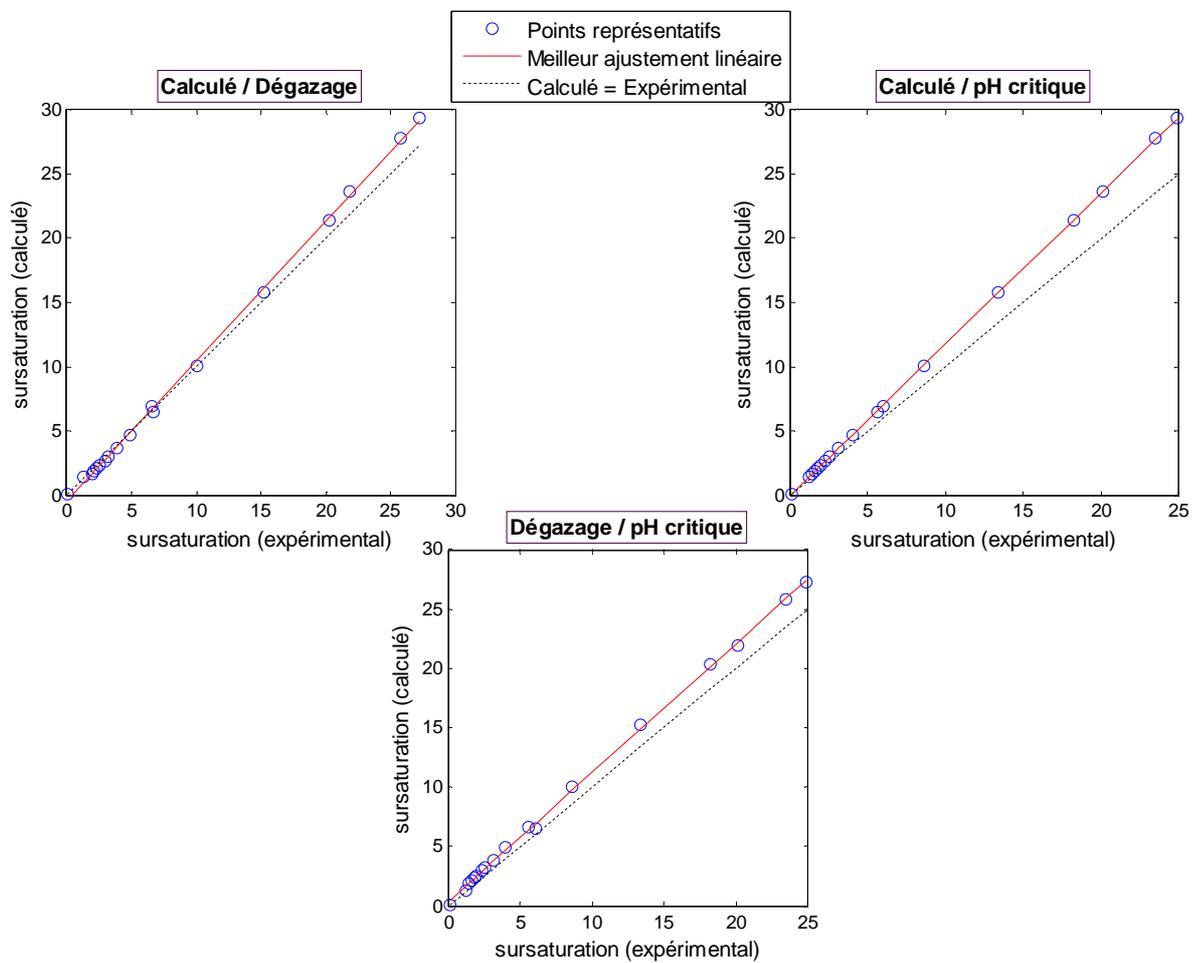


Figure IV.11 : Représentation de la régression linéaire de la sursaturation.

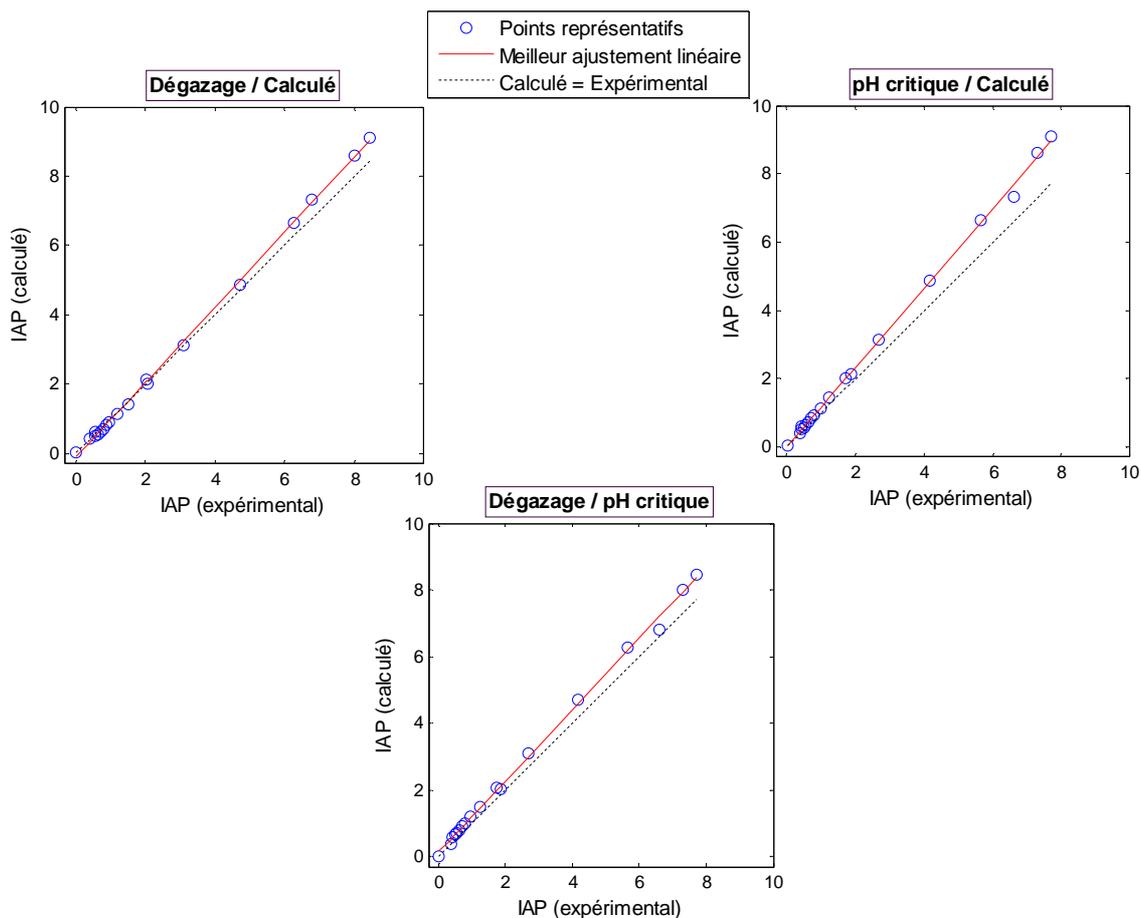


Figure IV.12 : Représentation de la régression linéaire de IAP.

Les résultats des deux travaux expérimentaux se superposent sur ceux issus de la simulation dans la première phase expérimentale et dès que le pH atteint le pH critique, les cercles représentant les sorties en fonction des objectifs commencent à s'éloigner de la première bisectrice.

La pente et l'ordonnée à l'origine caractérisant chaque droite de régression ainsi que le coefficient de corrélation entre valeurs mesurées et valeurs estimées de chacune de grandeurs considérées sont résumés ci-dessous (Tableau IV.9).

Tableau IV.9 : Résultats de la régression linéaire de Ω et IAP.

Variable	sortie/cible	m	b	r
Ω	Calculé / Dégazage	1.087	-0.443	0.968
	Calculé / pH critique	1.179	-0.039	0.986
	pH critique / Dégazage	1.084	0.376	0.960
IAP	Calculé / Dégazage	1.085	-0.125	0.967
	Calculé / pH critique	1.161	0.011	0.968
	pH critique / Dégazage	1.069	0.127	0.967

Les différents coefficients de corrélation sont supérieurs à 0.96. Le programme permet donc de prédire le produit d'activité ionique et la sursaturation.

IV.4 Validation par rapport au travail de H. Elfil et A.Hannachi

H. Elfil et A. Hannachi [35] ont suivi la variation de l'indice de saturation de Langelier (LSI) d'une eau calcocarbonique pure ayant une température de 30°C en variant son pH et TCa.

Les données relatives à chaque échantillon, les valeurs du LSI obtenus par l'auteur et celles obtenus par nos soins, ainsi que l'erreur relative entre les deux valeurs sont résumés ci-dessous (Tableau IV.10).

Tableau IV.10 : Comparaison entre LSI mesuré et LSI calculé.

Entrées		LSI		$\Delta(LSI)$
pH	TCa (°F)	LSI (exp)	LSI (calculé)	
8.51	50	2.15	2.22	3.15
8.59	40	2.06	2.11	2.36
8.68	30	1.93	1.95	1.02
8.67	25	1.83	1.78	2.73
8.60	20	1.53	1.52	0.65
8.62	18	1.47	1.45	1.36
8.56	15	1.26	1.23	2.38
7.40	40	0.87	0.92	5.43
7.54	40	1.01	1.06	4.71
7.60	40	1.07	1.12	4.46
7.71	50	1.35	1.42	4.92
7.75	40	1.22	1.27	3.93
7.90	25	1.05	1.01	3.80
8.50	15	1.20	1.17	2.50
8.50	10	0.87	0.82	5.74
8.60	10	0.97	0.92	5.15

La Figure IV.13 représente les valeurs du **LSI** données par l'auteur et celles calculées par le programme.

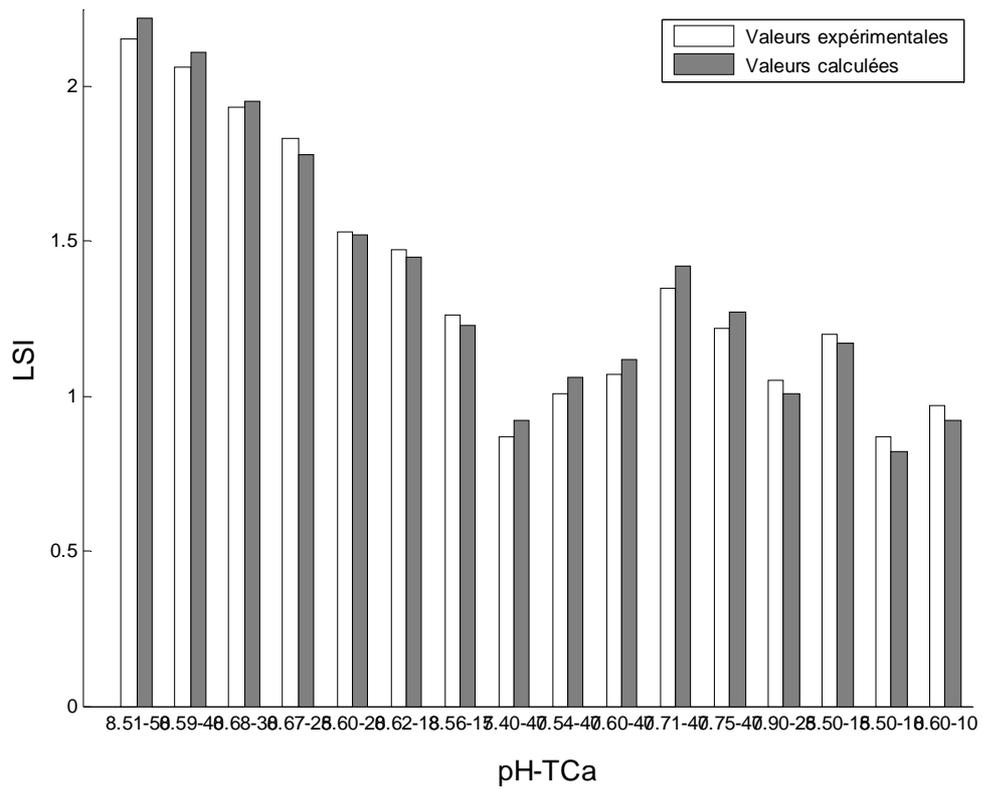


Figure IV.13 : Comparaison entre LSI mesuré et LSI calculé.

La représentation du LSI calculé par notre programme en fonction de celui obtenu par l'auteur est donnée par la Figure IV.14.

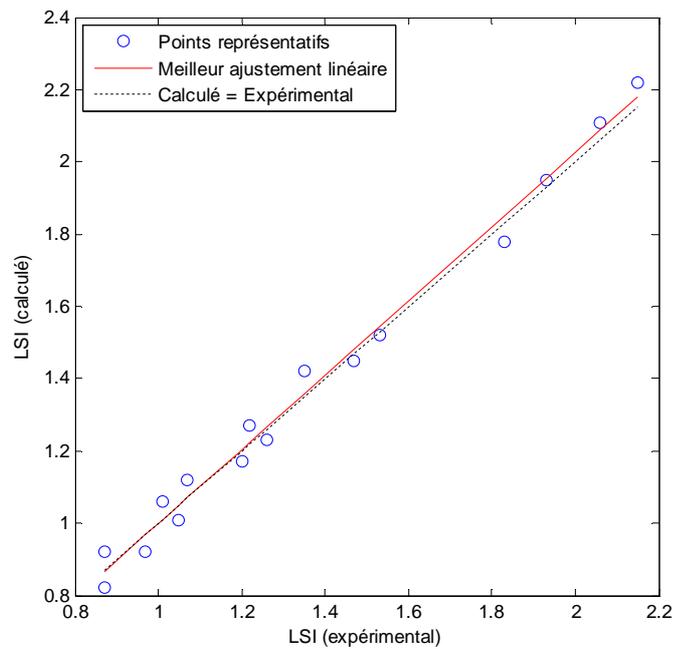


Figure IV.14 : Représentation de la régression linéaire de LSI.

Le meilleur ajustement linéaire du nuage de points obtenu coïncide avec la première bissectrice, l'ajustement étant parfait. Cela est confirmé par les résultats de l'analyse de régression linéaire donnés dans le Tableau IV.15 où on a une pente proche de l'unité, une ordonnée à l'origine presque nulle et un coefficient de corrélation égal à l'unité.

Tableau IV.11 : Résultats de la régression linéaire de LSI.

M	b	R
1.0274	-0.0292	1.0000

IV.5 Validation par rapport au travail de T J. Casey

T J. Casey [101] a estimé l'indice de saturation (SI) d'une chaîne des eaux de surface Irlandaises en mesurant, le pH, le TCa ainsi que l'alcalinité de chaque eau et en travaillant à une température fixée à 10°C. Cet indice défini par : $SI = \log(\Omega_{\text{calcite}})$ a été ainsi calculé par le programme informatique après avoir converti l'alcalinité en conductivité en utilisant la corrélation empirique suivante :

$$Alk = 0.014 K^{1.53}$$

Les données relatives à chaque échantillon, les valeurs de l'indice de saturation obtenus par T J Casey et celles obtenus par nos soins, ainsi que l'erreur relative entre les deux valeurs sont résumés ci-dessous (Tableau IV.12).

Tableau IV.12 : Comparaison entre SI calculé et SI expérimental.

N°	pH	TCa (°F)	K (μS/cm)	SI _{exp}	SI _{calculé}	Erreur relative (%)
1	7.80	32.2	2860.90	0.59	0.59	1.32
2	7.45	10.4	1526.20	-0.64	-0.64	0.65
3	7.35	3.5	748.98	-1.66	-1.60	3.37
4	7.15	8.5	1337.60	-1.11	-1.10	0.70
5	7.42	6.5	994.39	-1.14	-1.02	9.78
6	7.48	4.9	856.84	-1.30	-1.19	7.94
7	7.21	4.3	734.92	-1.72	-1.56	9.12
8	7.91	2.0	519.54	-1.58	-1.49	5.53
9	6.39	2.4	519.54	-3.02	-2.85	5.51
10	6.40	1.0	330.27	-3.68	-3.56	3.26

La représentation graphique des valeurs de l'indice de saturation évalué expérimentalement et par simulation est la suivante (Figure IV.15).

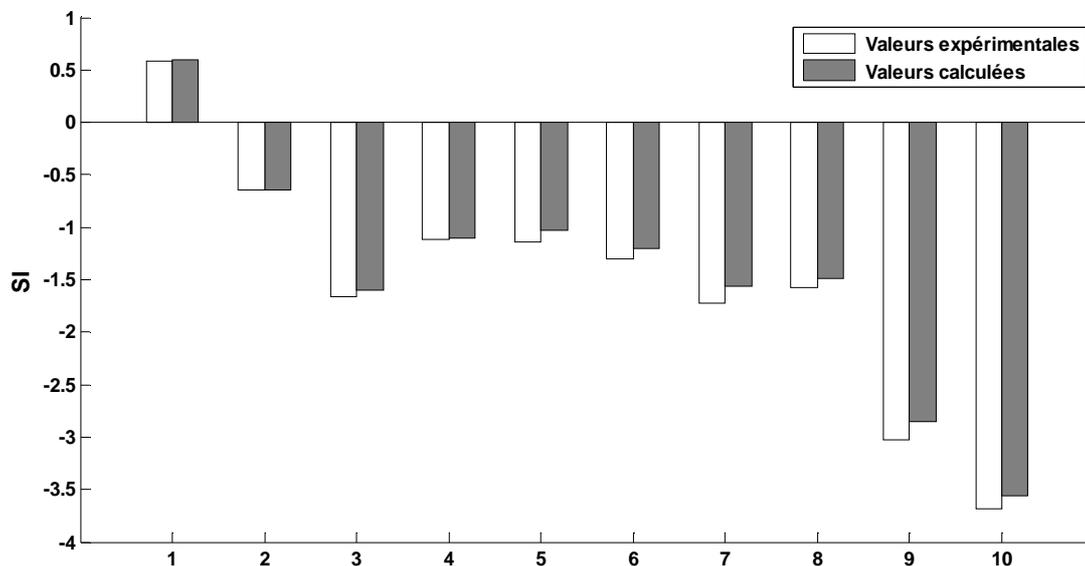


Figure IV.15 : Comparaison entre SI calculé et SI expérimental.

Les résultats de l'analyse de régression linéaire sont données ci dessous (Voir Figure IV.16 et Tableau IV.13).

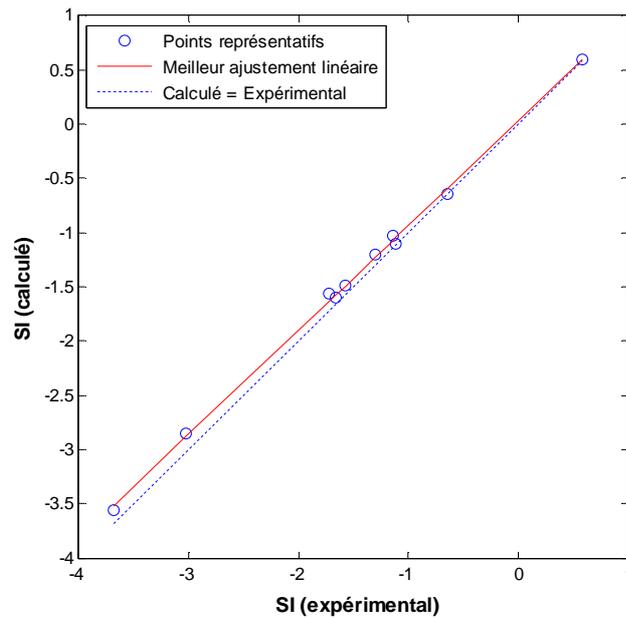


Figure IV.16 : Représentation de la régression linéaire de l'indice de saturation.

Tableau IV.13 : Résultats de la régression linéaire de SI.

M	b	R
0.963	-0.025	0.982

Les valeurs de l'indice de saturation calculées par le programme sont proches de celles données par l'auteur. Le coefficient de corrélation entre les deux est de 0,982.

IV.6 Validation par rapport au travail de TLILI [102]

Ce travail Consiste à optimiser le traitement préliminaire permettant d'éviter la formation de dépôt de carbonate de calcium durant la purification d'une eau par osmose inverse ($T=65^{\circ}\text{C}$). Les résultats de l'analyse chimique ainsi que les valeurs de la sursaturation de cette eau avant et après dessalement sont présentés ci-dessous (Tableau IV.14).

Tableau IV.14 : comparaison entre les valeurs mesurées et calculées de Ω .

	pH	TCa (°F)	k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$\Omega_{\text{mesurée}}$	$\Omega_{\text{calculée}}$	Erreur relative (%)
Eau brute	8.23	14.6	14.6	14.6	14.4	2.48
Eau rejetée	8.28	125.7	125.7	125.7	120.4	4.22

Le faible écart entre la sursaturation mesurée et calculée pour les deux eaux (brute et rejetée) montre la capacité du programme de prédire le comportement d'une eau vis-à-vis du carbonate de calcium à partir de degré de sursaturation.

IV.7 Application sur le travail de F. El AZHAR

Dans ce paragraphe, on s'intéresse par une étude qui consiste à adapter un nouveau procédé de reminéralisation de l'eau dans le but de réduire le caractère agressif du perméat issu de la station de dessalement de Laàyoune pour éviter l'attaque des canalisations de transport.

Afin d'exploiter les résultats des travaux expérimentaux présentés par F. El Azhar [103] pour la validation du programme informatique réalisé par nos soins, on a utilisé la corrélation empirique : $C = \sqrt[1.58]{TAC/0.014}$ [101], qui permet de convertir le TAC donné par l'expérimentateur en conductivité qui peut être utilisée par le programme.

Parmi les paramètres de sortie du programme on a choisit d'étudier :

- L'activité du CO_2 dissous dans l'eau
- La sursaturation de l'eau par rapport à la calcite (Ω)
- Le nouvel indice de saturation de Langelier (MLSI)

Les résultats obtenus pour le perméat ainsi que pour l'eau reminéralisée sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau IV.15 : Résultats donnés par le programme sur l'eau de Laàyoune

	Paramètre	Perméat	Eau traitée
Entrées	pH	5.3	9.32
	TH (°F)	3	9
	TAC (°F)	2	8.6
	C (µS/cm)	115.35	299.27
Sorties	(CO ₂) (M)	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-6}$
	Ω	$3.75 \cdot 10^{-4}$	43.67
	MLSI	-4.75	0.31

L'analyse des valeurs des trois grandeurs calculés pour le perméat et l'eau traitée est résumée dan les points suivants :

➤ Sachons que l'agressivité d'une eau revient à sa richesse en CO₂ formant en solution aqueuse l'anhydride carbonique (H₂CO₃) constituant le produit acide responsable du caractère corrosif, et en remarquant la réduction de l'activité du CO₂ dans le perméat de $7.2 \cdot 10^{-3}$ M à une valeur de $2.11 \cdot 10^{-6}$ M après reminéralisation, on peut dire que cette opération a permis de diminuer l'agressivité de l'eau issue du dessalement.

➤ La sursaturation par rapport à la calcite a augmentée considérablement en reminéralisant le perméat. Ceci traduit l'augmentation du produit d'activité ionique dépendant des activités des ions calcium et carbonate dans l'eau. La valeur de sursaturation de l'eau reminéralisée **Ω=43.67** dépasse la valeur **Ω=1** qui représente une limite inférieure à partir de laquelle l'eau devienne entartrante, contrairement au perméat corrosif dont **Ω = $3.75 \cdot 10^{-4}$** , une valeur qui traduit sa sous-saturation par rapport à la forme la plus stable du CaCO₃.

➤ Le **MLSI** passe d'une valeur négative à une valeur positive, ce qui confirme que le perméat perd son caractère corrosif sous l'effet

de la reminéralisation qui donne une eau légèrement entartrante qui peut être dite, en se basant sur son MLSI proche du zéro (**MLSI=0.31**) , en équilibre par rapport au système calco-carbonique

Par conséquent, l'analyse des paramètres (CO_2), Ω et MLSI caractérisant l'eau avant et après reminéralisation confirme l'utilité de l'opération de reminéralisation pour la réduction du caractère agressif du perméat issue du dessalement.

CONCLUSION GENERALE

En raison de ses conséquences techniques et économiques désastreuses, l'entartrage a suscité de nombreuses recherches visant à en réduire ses effets.

Les travaux présentés dans ce mémoire concernent la simulation de l'équilibre calco-carbonique. Comme la tendance de la recherche actuelle est la réaction en amont qui consiste à prédire et réagir avant la mise en place du phénomène indésirable, l'objectif de notre étude était de pouvoir prédire le phénomène d'entartrage par les eaux saumâtres grâce à un programme informatique.

Ce programme qui reçoit le pH, le titre calcique, la température et la conductivité de l'eau considérée, nous a permis non seulement de calculer les activités de toutes les espèces du système calco-carbonique mais de prédire son comportement vis-à-vis du carbonate de calcium (équilibre, dissolution ou précipitation). En effet, c'est l'emplacement de l'eau envisagée dans un diagramme IAP-Ca, qui se subdivise en quatre zones, qui rend possible de la qualifier en tant que corrosive, en équilibre, entartrante ou encore fortement entartrante. Ceci constitue un moyen de contribution à la solution aux problèmes d'entartrage, en vérifiant que les conditions opératoires fixées, il n'y aura pas de risque de précipitation avec l'eau envisagée.

D'autre part, en programmant la méthode graphique de Legrand-Poirier il devient simple et rapide de déterminer l'état d'une eau et de définir le traitement qu'elle requière pour la ramener à l'équilibre calco-carbonique et donc d'éviter les phénomènes d'entartrage ou de corrosion.

La comparaison des résultats de simulation que nous avons obtenue avec celles issues de quelques recherches expérimentales montrent que le programme élaboré donne des bonnes estimations. En effet l'analyse de régression linéaire entre valeurs mesurées et valeurs calculées des différentes grandeurs choisies pour réaliser l'étape de validation donne des coefficients de corrélation variant de $r = 0.96$ jusqu'à $r = 1$.

Les perspectives de recherche futures concernent l'amélioration et la généralisation du programme informatique établi pour pouvoir prédire l'entartrage par les eaux à fortes salinités. En effet, il sera intéressant d'adapter le programme à des eaux réelles en considérant la co-précipitation des sels notamment la précipitation simultanée du CaCO_3 et du CaSO_4 .

Références bibliographiques

- [1] Liu Wen-jun & F. Hui & J. Lédion & Wu Xing-wu, " *The influence of metal ion on the scaling in the mineral water tests* ", Ionics, 14 (2008) 449–454.
- [2] Kjellin Per, Holmberg Krister, Nydén Magnus, " *A new method for the study of calcium carbonate growth on steel surfaces* ", Physicochemical and Engineering Aspects, 194 (2001) 49–55.
- [3] W.N. Al Nasser, A.H. Al Ruwaie, M.J. Hounslow, A.D. Salman, " *Influence of electronic antifouling on agglomeration of calcium carbonate* ", Powder Technology, 206 (2011) 201 - 207.
- [4] M. Ladjel, " *Traitement et fusion multisensorielle appliqués à la surveillance des eaux Potables* ", Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf de M'sila.
- [5] Al-Rawajfeh Aiman Eid, " *Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release* ", Desalination, 182 (2005) 209 - 219.
- [6] Gabriellia. C, Maurina. G, Francy-Chaussonb. H, " *Electrochemical water softening: principle and application* ", Desalination, 201 (2006) 150 - 163.
- [7] Ch. Tzotzi, T. Pahiadaki, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, N. Andritsos, " *A study of CaCO₃ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes* ", J. Membr. Sci. 296 (2007) 171–184.
- [8] H. Semine-ras, " *Contribution à l'évaluation et l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux dures par plusieurs procédés* ", Mémoire de Magister, Département de chimie, Université De Mentouri De Constantine, 2009.
- [9] N. Valentin, " *Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable* ", Thèse de Doctorat, CIRSEE, 2000.
- [10] B. Pironin, " *Entartrage des installations* ", Aquatech, 2001.
- [11] J. Hissel, P. Salengros, " *New graphical method for the representation of calcium-carbonate equilibria* ", Rev. Sci. Eau, V.15/2, (2002), 435-458.
- [12] N. Harkabus, " *Etude de la mise à l'équilibre de l'eau avec diminution du potentiel de dissolution du plomb* ", Mémoire de fin d'étude, Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg, 2006.
- [13] Enrico Riboni, " *Purification de l'eau dans l'industrie* ", 2003.
- [14] H. Elfil, " *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.

-
- [15] H. Elfil, " *Phénomène d'entartrage : Système Calco-carbonique $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ " , Centre de Recherche et des Technologie de l'eau, MEDREC, 2006.*
- [16] 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.
- [17] Katia BESNARD, " *Evolution physico-chimique des matériaux carbonatés en milieu triphasique* " , Université Pierre et Marie Curie, 2000.
- [18] L.N. Plummer et N. Busenberg, " *Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température* " , 1982.
- [19] Bureau de Recherches Géologiques et Minières, " *Les eaux minérales et le gaz carbonique* " , Note technique n° 10, Octobre 1997.
- [20] B. Garry, " *Etude des processus d'écoulements de la zone non saturée pour la modélisation des aquifères karstiques* " , thèse de Doctorat en Hydrogéologie, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 2007.
- [21] Bureau de Recherches Géologiques et Minières, " *Les eaux minérales et le gaz carbonique* " , Note technique n° 10, Octobre 1997.
- [22] B. Hamrouni, M. Dhahbi, " *Thermodynamic description of saline waters – Prediction of scaling limits in desalination processes* " , *Desalination*, V.137, (2001), 275-284.
- [23] G. Copin-Montégut, " *Le système des carbonates* " , *Physique et Chimie marines*, 1994.
- [24] S. Portier, " *Solubilité de CO_2 dans les saumures des bassins sédimentaires - Application au stockage de CO_2* » , Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005.
- [25] B. Hamrouni, M. Dhahbi, " *Calco-carbonic equilibrium calculation* " , *Desalination*, V.152, (2002), 167-174.
- [26] L.C. Lipusa, D. Dobersekb, " *Influence of magnetic field on the aragonite precipitation* " , *Chemical Engineering Science*, V.62, (2007), 2089 – 2095.
- [27] G. Copin-Montégut, " *Le système des carbonates* " , *Physique et Chimie marines*, 1994.
- [28] Derek Baker, " *Development of scaling prediction tools for solar hot water systems* " , Dissertation Proposal, The University of Texas at Austin, 1999.
- [29] H. Elfil, A.S. Manzola, M. Ben amor, " *Decarbonation of geothermal waters by seeding with aragonite crystals coupled with air bubbling* " , *Applied Geochemistry*, V. 18, (2003), 1137-1148.

-
- [30] B. Hamrouni, M. Dhahbi, " *Calco-carbonic equilibrium calculation* ", Desalination, V.152, (2002), 167-174.
- [31] H. Roques, " *Fondements théoriques du traitement chimique de l'eau* ", 1989.
- [32] Snoeying Vernonl, Jenkins David, " *Water Chemistry* ", The permissions department, John Wiley, New york, 1980.
- [33] Vitaly A. Prisyazhniuk, " *Prognosticating scale-forming properties of water* ", Applied Thermal Engineering, V.27, (2007), 1637–1641.
- [34] Aiman Eid Al-Rawajfeh, " *Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release* ", Desalination, V.182, (2005), 209–219.
- [35] H. Elfil, A. Hannachi, " *Reconsidering Water Scaling Tendency Assessment* ", AIChE Journal, V.52, N^o.10, (2006), 3583-3891.
- [36] P. Moulin and H. Roques, " *Zeta potential measurement of calcium carbonate* ", Journal of Colloid and Interface Science, V. 261,(2003), 115-126.
- [37] Mauguin Guénaëlle and 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^o273.
- [38] M. Elguedri, " *Assessment of scaling and corrosion problems in the kebili geothermal field, Tunisia* ", The United Nations University, Geothermal Training Programme, Repport N^o1, 1999.
- [39] A. Burnol, L. Duro et M. Grive, " *Chapitre A : éléments théoriques concernant le transfert de zinc, de cadmium et de plomb dans un dépôt pluvio-glaciaire carbonaté* " INERIS-DRC, N^o06-66246, 2006.
- [40] K.J. Robert, " *Turbidity a relationship between the types of particulate matter and measured turbidity*", In: Proceeding of the 95th annual conference of the American water works, Minneapolis, Document 28-b, 1975.
- [41] J. Celerier et J. Faby, " *La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux* ", Office International de l'Eau SNIDE, 2001.
- [42] G. Daufin, F. Rene et P. Aimar, " *Les Séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire* ", Lavoisier Tech & Doc, France, 1998.
- [43] O.I. Martynova and L.G. Vasina, " *Evaluation of thermal desalination plants water chemistry* ", Desalination, V. 47, (2002), 63-69.
- [44] M. Salman, H. Qabazard and M. Moshfeghian, " *Water scaling case studies in a Kuwaiti oil field* ", Journal of Petroleum Science and Engineering, 55, (2007), 48–55.

-
- [45] Koller Emilian, " *Génie chimique* ", Aide- mémoire de l'ingénieur, Dunod, Paris, 2001.
- [46] N. Gabsi Wolf, " *Etude et modélisation de la précipitation de la silice selon en phase homogène et en émulsion* ", Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, 2007.
- [47] O. Söhnel and J. Garside, " *Precipitation: basic principles and industrial applications* ", Butterworth-Heinemann, 1992.
- [48] R.J. Ferguson and A.J. Freedman, " *A comparison of scale potential indices with treatment program results in ozonated systems* ", paper N°279, presented at Corrosion 94, NACE International, 1993.
- [49] 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, 166, (2004), 315-327.
- [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] M. Euvrard, F. Membrey, C. Filiatre, C. Pignolet et A. Foissy, " *Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates* ", Journal of Crystal Growth, 291, (2006), 428–435.
- [52] M. Ben Amor, D. Zgolli, M.M. Tlili, A.S. Manzola, " *Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation* ", Desalination, 166, (2004), 79-84.
- [53] V. GERBAU, " *Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium* ", Thèse de Doctorat, Institut nationale polytechnique de Toulouse, 1996.
- [54] Karabelas. Anastasious J, " *Scale formation in tubular heat exchangers- research priorities* ", International Journal of Thermal Sciences, 41, (2002), 682-692.
- [55] T. H. Chong and R. Sheikholeslami, " *Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation* ", Chemical Engineering Science, 56, (2001), 5391–5400.
- [56] Pradyot Patnaik, " *Handbook of inorganic chemicals* ", McGraw-Hill Companies, 2003.
- [57] B. Hamrouni, M. Dhahbi, " *Calco-carbonic equilibrium calculation* ", Desalination, 152, (2002), 167-174.

-
- [58] M. Kitamura, H. Konnob, A. Yasuia and H. Masuokaa, "*Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions*", *Journal of Crystal Growth*, 236, (2002), 323–332.
- [59]-C. Krauss, "*Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique*", Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ de CAEN/BASSE-NORMANDIE, 2009.
- [60] A.S. Manzola et M. Ben Amor, "*Étude des équilibres des phases du carbonate de calcium: influence des compagnons de cristallisation*", *J. Phys IV. France*, Pr 10, (2001), 175-182.
- [61] C. Wang, J. Zhao and X. Zhao, "*Synthesis of nanosized calcium carbonate (aragonite) via a polyacrylamide inducing process*", *Powder Technology*, 163, (2006), 134–138.
- [62] Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi, "*Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH*", *Journal of Crystal Growth*, 289, (2006), 269–274.
- [63] C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous and R. Rosset, "*Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process*", *Journal of Crystal Growth*, 200, (1999), 236-250.
- [64] Elfil. H, Roques. H, "*Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon*", *Desalination*, 137, (2001), 177-186.
- [65] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, "*Circuits eau de mer: traitements et matériaux*", Editions TECHNIP, 1993.
- [66] F. Achour; J. Mania, "*Rôle du complexe calco-carbonique dans la mise en évidence des relations eaux souterraines-eaux superficielles en zone semi-aride*", *Freshwater Contamination (Proceedings of Rabat Symposium S4)*, IAHS Publ, N° 243, 1997.
- [67] Yuping Zhang , Richard Dawe, "*The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water*", *Applied Geochemistry*, 13, (1998), 177-184.
- [68] Tao Chena, Anne Neville, Mingdong Yuan, "*Influence of Mg^{2+} on $CaCO_3$ formation—bulk precipitation and surface deposition*", *Chemical Engineering Science*, 61, (2006), 5318 – 5327.
- [69] Tao Chen, Anne Neville, Mingdong Yuan, "*Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation—bulk precipitation and surface deposition*", *Journal of Crystal Growth*, 275, (2005), 1341–1347.

-
- [70] Yuping Zhang, Richard Dawe, "Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology", *Chemical Geology*, 163, (2000), 129–138.
- [71] F. Hui and J. Ledion, "Evaluation methods for the scaling power of water", *Journal European of Water Quality*, 33, 2002.
- [72] Elfil. H, " Etude des phénomènes d'entartrage: Système Calco-carbonique $CO_2 - H_2O - CaCO_3$ - Evaluation du pouvoir entartrant de l'eau ", Centre de Recherche et des Technologie de l'eau, MEDREC, 2006.
- [73] A. Neville and A. P. Morizot, "A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of $CaCO_3$ ", *Chemical Engineering Science*, 55, (2000), 4737-4743.
- [74] Rachid Ketrane a,b, Lydia Leleyter b, Fabienne Baraud, "Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation", *Desalination*, 262, (2010), 21–30.
- [75] 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*, 291, (2006), 428–435.
- [76] C.A.C. van de Lisdonk, B.M. Rietman , S.G.J. Heijman, G.R. Sterk, J.C. Schippers, "Prediction of supersaturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems", *Desalination*, 138, (2001), 259-270.
- [77] Schausberger Paul, "Scaling prediction based on thermodynamic equilibrium calculation – scopes and limitations", *Desalination*, 244, (2009), 31–47.
- [78] Shams El Din A.M, El-Dahshan M.E and Mohammed. R.A, " Inhibition of the thermal decomposition of HCO_3^- : A novel approach to the problem of alkaline scale formation in seawater desalination plants ", *Desalination*, V.142, (2002), 151-159.
- [79] 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.
- [80] Qingfeng Yang, " Inhibition of $CaCO_3$ Scaling in Reverse Osmosis System by Zinc Ion ", *Chinese J. Chem Eng*, V.14, (2006), 178-183.
- [81] Dydo Piotr, Turek Marian, Ciba Jerzy, " Scaling analysis of nanofiltration systems fed with saturated calcium sulfate solutions in the presence of carbonate ions ", *Desalination*, 159, (2003), 245-251.

-
- [82] Huff. G.F, " *Use of simulated evaporation to assess the potential for scale formation during reverse osmosis desalination* ", *Desalination*, 160, (2004), 285-292.
- [83] Elfil. H, Hamed. A and Hannachi. A, " *Technical evaluation of a small-scale reverse osmosis desalination unit for domestic water* ", *Desalination*, 203, (2007), 319-326.
- [84] Al-Shammiri.A, Salman. A, Al-Shammari. S, Ahmad. M, " *Simple program for the estimation of scaling potential in RO systems* ", *Desalination*, 184, (2005), 139-147.
- [85] Drak Alexander, Glucina Karl, Busch Markus, Hasson David, " *Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters* ", *Desalination*, 132, (2000), 233-242.
- [86] Chen Tao, Nevillea Anne, Yuan Mingdong, " *Influence of Mg^{2+} on $CaCO_3$ formation—bulk precipitation and surface deposition* ", *Chemical Engineering Science*, 61, (2006), 5318 – 5327.
- [87] Alimi Fathi, Tlili Mohamed, Ben Amor Mohamed, Gabrielli Claude, Maurin George, " *Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation* ", *Desalination*, 206, (2007), 163-168.
- [88] Gabrielli. C, Jaouhari. R, Maurin. G and Keddam. M, " *Magnetic water treatment for scale prevention* ", *Wat. Res*, 35, 3249-3259, 2001
- [89] H. Elfil, H. Roques, " *Prediction of the Limit of the Metastable Zone in the $CaCO_3$ – CO_2 – H_2O System* ", *AIChE Journal*, V. 50, N^o. 8 (2004) 1908-1916.
- [90] Qi Huang, Wei Ma, " *A model of estimating scaling potential in reverse osmosis and nanofiltration systems* ", *Desalination*, 288 (2012) 40-46.
- [91] Jitka MacAdam et Simon A. Parsons, " *Calcium carbonate scale formation and control* ", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, V. 3 (2004) 159-169.
- [92] Andritsos N et Karabelas AJ, " *The influence of particulates on $CaCO_3$ scale formation* ", *J. Heat Transf*, 121 (1999) 225-227.
- [93] Dawson DM, " *A non-chemical water treatment system* ", *Corros. Prevent. Contr*, (1990), June: 61-64.
- [94] E. Ruiz-Agudo, C.V. Putnis, C. Rodriguez-Navarro et A. Putnis, " *Effect of pH on calcite growth at constant $(Ca_2^+)/CO_3^{2-}$ ratio and supersaturation* ", *Geochimica et*

Cosmochimica Acta 75 (2011) 284–296.

- [95] J. Gomez-Morales, j. Torrent-Burguès, R. Rodriguez-Clemente, " *Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions* ", Journal of Crystal Growth 169 (1996) 331-338.
- [96] Kl. Parsiegla et JL. Katz, " *Calcite growth inhibition by copper(II) I. Effect of supersaturation* ", J. Cryst. Growth, 200 (1999) 213–226.
- [97] Nicolas Hudon, " *Initiation à Matlab* ", URPCPC, Ecole Polytechnique de Montréal, Janvier 2004.
- [98] M. Lahlou, M. Badraoui, B. Soudi, " *SMSS : un logiciel de simulation du mouvement de sels dans le sol* ", Etude et Gestion des sols, V.5, (1998), 247-256.
- [99] Moulin. P et Roques. H, " *Zeta potential measurement of calcium carbonate*", Journal of Colloid and Interface Science, V. 261,(2003), 115-126.
- [100] A. Louadj, " *Simulation des phénomènes d'entartrage : étude du système calco-carbonique des eaux saumâtres* ", Mémoire de magister, Département de Chimie Industrielle, Université de Saad Dahleb , Blida , 2008.
- [101] T J Casey, " *Water stabilisation and corrosion control* ", Aquavarra Research R&D Publications, Paper 2, April 2009.
- [102] M.M. Tlili, A.S. Manzola, M. Ben Amor, " *Optimization of the preliminary treatment in a desalination plant by reverse osmosis* ", Desalination 156 (2003) 69-78.
- [103] F. El Azhar, " *Remineralization of RO desalted water for Moroccan desalination plant. Optimization of lime saturator post* ", Desalination, V.300, (2012), 46–50.