REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Département du Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Thème

Prédiction du phénomène d'entartrage dans un système calco-carbonique pur

Proposé et Dirigé par :

Dr. BOUKHELKHAL Asmaa

Pr. BENKORTBI Othmne

Présenté par :

Omari Imane

Boumenire Safia

Promotion 2020-2021


بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicaces

C’est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde après mon DIEU pour leurs sacrifices :

À mes très chers parents, pour leurs sacrifices, leurs amours, leurs tendresses, leurs soutiens et leurs prières tout au long de mes études

À ma fille Yasemine

À ma sœur Nesrine et ses filles

À Mes frères Yacine, Mustapha et Abderrahime

À toute la famille « Omari» sans exception.

Je remercie mon amie Boumenire Safia qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail

À Tous mes collègues de 2ème année master génie de l’environnement

Promotion 2020/2021

Imane

Dédicaces

C’est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères au monde après mon

DIEU pour leurs sacrifices :

À mes très chers parents, pour leurs sacrifices, leurs amours, leurs tendresses, leurs soutiens et leurs prières tout au long de

mes études

À Mes frères Abdelhak , Abdenour, Oussama et Mohammed

Je remercie mon amie Omari Imane qui a contribué

à la réalisation de ce modeste travail

À toutes mes amies Fadilla, Hakima, Anfel et Hasna

À Tous mes collègues de 2ème année master génie

de l’environnement

Promotion 2020/2021

Safia

Remerciements

Tout d'abord, On rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer à notre co-promoteur Monsieur BENKORTBI Othmane, Professeur à l'université de Médéa, notre profonde reconnaissance pour le grand souci scientifique dont il a fait preuve pour la réalisation de ce travail. Ses conseils, son soutien, et la confiance qu'il a eue à notre égard ont été très appréciables. C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler sous sa direction.

Nous exprimons aussi à notre promotrice Mme BOUKHELKHAL Asmaa, Maitre de conférences A à l'université de Médéa, notre parfaite considération pour la bienveillance et de la grande disponibilité dont elle a fait preuve.

Nous remercions Fergani Zineb, Maitre de conférences B à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury.

Nos vifs remerciements iront à Rekaik Mouna, Maitre de conférences B à l'Université de Médéa pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, nous adressons nos chaleureux remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, ainsi qu'à ceux qui nous ont soutenu et encouragé d'une façon ou d'une autre.

ملـخــص

الهدف من هذه الدراسة هو التنبؤ بظاهرة الترسيب،عن طريق برمجة النظام الكلسي- الكربوني للماء مع الأخذ بعين الاعتبار الأجزاء الثلاث التالية: الغازي،والسائل والصلـب.من اجل ذلك,تمت طوير برنامج كمبيوتر *مكتوب بلغة ماتلاب*.هذا البرنامج،الذي يتلقى درجة الحرارة،درجة الحموضة، التركيز الكلسي و ناقلية الماء المعتبر، يحسب في البداية تراكيز مختلف العناصر الموجودة في المحلول مما يسمح بتقييم درجة تشبعه بالنسبة لمختلف أشكال بلورات كربونات الكالسيوم و تمثيله فيرسم تخطيطي يسمح بتصنيفه كماء مسبب للتآكل، معتدل، أو مسبب للترسيب.

للتحقق من صحة البرنامج وتقييم أدائه،تم تـطـبـيـقـه على المياه الاصطناعية والطبيعية التي أجريت عليها دراسات تجريبية. أثبتت المقارنة بين النتائج التي حصلنا عليها و نتائج البحوث التجريبية ان البرنامج يعطي تقديرات جيدة. و بالفعل فان تحليلات وافق الخطي بين القيم المقاسة و المحسوبة 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،المحاكاة

Résumé :

L'objectif assigné à cette étude est de pouvoir prédire le phénomène d'entartrage par la programmation du système calco-carbonique « CO_2-H_2O-$CaCO_3$ » en tenant compte des trois phases présentes : gaz, liquide et solide. Pour ce faire, un programme informatique écrit en langage MATLAB a été élaboré. Ce programme qui reçoit la température, le pH et le TCa de l'eau envisagée calcule toutes les espèces présentes dans la solution. Cela permet 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. 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 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 $r = 1$.

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

Abstract :

The objective set for this study is to predict the phenomenon of scaling by programming calco-carbonic system "CO_2-H_2O-$CaCO_3$" taking into account the three phases present: gas, liquid and solid.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 all species present in the solution. This allows the location of this water in a diagram TCa-IAP then its classification as corrosive, in equilibrium, scale-forming or highly scale-forming. 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, Simulation, Validation.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale **1**

Chapitre I : Equilibre calco-carbonique

I.**1**. Description du système calco-carbonique **3**

I.**2**. Equilibres mis en jeu **5**

I.**2.1**. Equilibre d'absorption- désorption du CO_2 **5**

I.**2.2**. Equilibres ioniques en solution **6**

I .**2.3**. Mise en équations du système calco-carbonique **9**

I.**3**. Equilibres calco-carbonique **10**

I.**4**. Facteurs influençant l'équilibre calco-carbonique **10**

I. **4.1**. Pression partielle de CO_2 **10**

I.**4.2**. pH **11**

I.**4.3**. Température **12**

I.**4.4**. Solubilité **12**

I.**4.5**. Alcalinité **12**

I.**4.5**. Turbidité **13**

I.**4.5**. Conductivité **13**

I.**4.8**. Paramètres analytiques de l'eau **13**

Chapitre II :Etude du phénomène d'entartrage

II.**1**. La formation de tartre **14**

II.**2**. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium **14**

II.**2.1**. La calcite **14**

II.**2**.**2**. L'aragonite **15**

II.**2**.**3**. La vatérite **15**

II.**3**. Phases de la précipitation du carbonate de calcium **17**

II. **3**.**1**. Interface gaz-liquide **18**

II.**3**.**2**. Interface solide-liquide **18**

II.**3**.**2**.**1**. La germination **19**
A. La germination homogène. **19**
B. La germination hétérogène **21**
II.**4**. Facteurs influençant l'entartrage **22**
II.**4**.**1**.Sursaturation **22**
II.**4**.**2**. Temps d'induction de germination **23**
II.**4**.**3**. Vitesse de précipitation **23**
II.**4**.**4**. Présence des espèces étrangères (salinité) **24**
II.**4**.**5**.Matériau utilisé **25**
II.**5**. Techniques d'étude du pouvoir entartrant d'une eau **25**
II.**5**.**1**.Techniques électrochimiques **26**
A. Chronoampérométri **27**
B.Chronoélectrogravimétrie **30**

II.**6**. Conséquences d'entartrage **32**

II.**6**.**1**. Conséquences hydrauliques **32**
II.**6**.**2**.Conséquences thermiques **33**
II.**6**.**3**. Conséquences mécaniques **33**
II.**6**.**4**.Conséquences économiques **33**
II.**7**. Traitement de l'entartrage **33**
II. **7**.**1**.Traitements physiques **34**
II. **7**.**2**.Traitements chimiques **34**

Chapitre III : Simulation de l'équilibre calco-carbonique

III.1.Objectif 37

III.2. Résolution mathématique du système calco-carbonique 37

III.2.1. Présentation du système 37

III.2.2. Résolution mathématique 38

III.2.3. Calcul des variables du système calco-carbonique 39

III.2.4. Calcul des constantes thermodynamiques 40

III.2.5. Résolution du système sur MATLAB 41

III.3.Zones de l'équilibre calco-carbonique 42

III.3.1. Zone agressive **43**
III.3.2. Zone d'équilibre **44**
III.3.3. Zone entartrante **45**
III.3.4. Zone fortement entartrante **46**
III.4.Validation 47
III.4.1. Validation par rapport au travail de LOUADJ et ELFIL 48
A. Pression partielle du CO_2 **48**
B. Produit d'activité ionique IAP **52**
III.4.2. Validation par rapport au travail de P. MOULIN et H. ROQUES 54

Conclusion Générale 60

Références bibliographiques 61

Liste des figures

Chapitre I : L'équilibre calco-carbonique de l'eau

Figure I.1 : la chaine carbonique 4

Figure I.2: Représentation schématique des interactions entre les trois phases du système 4

Figure I.3 : Répartition du carbone entre ses trois formes, en fonction du pH. 7

Figure I.4 : les valeurs des équilibres du carbone en fonction du pH. 8

Figure I.5 : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH. 11

Chapitre II : Etude du phénomène d'entartrage

Figure II.1 : Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans les canalisations. 14

Figure II.2 : photographie de la calcite. 15

Figure II.3: Structure cristallographique de l'aragonite. 15

Figure II.4 : Photographie de la vatérite sous forme de lentille. 16

Figure II.5 : Photographie de la vatérite sous forme de fleure. 16

Figure II.6 : Photographie de la vatérite sous forme de rose de sable. 16

Figure II.7 : Formation du tartre. 17

Figure II.8 : Evolution du système calco-carbonique. 17

Figure II.9 : Transfert de matière à l'interface Solide-liquide. 19

Figure II.10 : Comparaison entre le $CaCO_3$ pour différentes concentrations en NaCl. 24

Figure II.11 : Allure d'une courbe chronoampérométriqne obtenue avec une eau carboniquement pure. 28

Figure II.12 : Courbe chronoélectrogravimétrique type 32

Chapitre III : Simulation de l'équilibre calco-carbonique

Figure III.1 : Organigramme de résolution du système d'équations de l'équilibre Calcocarbonique 42

Figure III.2 : Organigramme de calcul de produit d'activité ionique 43

Figure III.3 : Exemple d'une eau agressive 43

Figure III.4 : Exemple d'une eau en équilibre 44

Figure III.5 : Exemple d'une eau entartrante 46

Figure III.6 : Cas d'une eau fortement entartrante 47

Figure III.7 : Comparaison entre P_{CO2} mesuré et P_{CO2} calculé. 49

Figure III.8: Représentation de la régression linéaire de P_{CO2}. 51

Figure III.9 : Comparaison entre produit d'activité ionique mesuré et calculé. 53

Figure III.10 : Représentation de la régression linéaire de IAP. 54

Figure III.11 : Comparaison entre $pHCO_3^-$ mesuré et $pHCO_3^-$ calculé. 56

Figure III.12 : Comparaison entre pCO_3^{2-} mesuré et pCO_3^{2-} calculé. 56

Figure III.13: Représentation de la régression linéaire de la grandeur « $pHCO_3^-$ » . 58

Figure III.14 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « pCO_3^{2-} » 58

.

Liste des tableaux

Chapitre I : L'équilibre calco-carbonique de l'eau

Tableau I.1 : Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température. 5

Tableau I.2: Valeurs de K_2 et K_3 en fonction de la température. 8

Tableau I.3 : Récapitulatif des inconnues et des équations correspondant à l'équilibre du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$. 9

Tableau I.5 : Solubilité dans l'eau pure des différentes formes de $CaCO_3$ 12

Chapitre III : Simulation de l'équilibre calco-carbonique

Tableau III.1 : Résultats de l'interpolation polynomiale des différentes constantes thermodynamiques 41

Tableau III.2 : valeurs de $P(CO_2)$ mesurées expérimentalement et calculées par le programme 48

Tableau III.3 : Erreur relative entre P_{CO2} mesurée et P_{CO2} calculée. 50

Tableau III.4 : Résultats de la régression linéaire de PCO_2. 51

Tableau III.5 : valeurs du IAP mesurées expérimentalement et calculées par le programme 52

Tableau III.6 : Résultats de la régression linéaire de IAP 54

Tableau III.7 : Validation des résultats de simulation par rapport au travail de Moulin 55

Tableau III.8 : Erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées de $pHCO_3^-$, pCO_3^{2-}. 57

Tableau III.9 : Résultats de la régression linéaire des grandeurs $pHCO_3^-$ et $pHCO_3^{2-}$ 59

Nomenclature

b : l'ordonnée à l'origine
D : Coefficient de HENRY
F° : degré français
i : indice d'entartrage.
I_E : indice d'efficacité
I_R : courant résiduel.
K_0 : Constante d'équilibre
K_1 : La 1^{ére} Constante dissociation de l'acide carbonique.
K_2 : La 2^{éme} Constante dissociation de l'acide carbonique.
K_e : Constante d'ionisation de l'eau.
K_s : Le produit de solubilité.
m : la pente
Pco_2 : La pression de CO_2
R et r : le coefficient de corrélation.
t_E : temps d'entartrage.
β : Coefficient de sursaturation.
Ω : La sursaturation.
τ_{ind} :temps d'induction.

Abréviations

Alc : Alcalinité
CCA : Carbonate de calcium amorphe.
CCH : Carbonate de calcium hexahydraté.
CCM : Carbonate de calcium monohydraté.
CEG : chrono électro gravimétrique
ECS : Electrode au calomel saturé.
EDTA : l'acide éthylène diamine tétra étique
IAP : Produit d'activité ionique.
NTA : l'acide nitrilotriacétique
TA : titre alcalimétrique
TAC : titre alcalimétrique complet
TCa : titre calcique.
TH : titre hydrométrique

Introduction Générale

Dans la nature, il existe plusieurs changements entre différents milieux, tel que le changement liquide-solide (la pluie, l'eau de mer avec le sol, les rochers, les sable…ex.) et le changement liquide – gaz (la pluie, l'eau de mer avec l'air qui lui donne des gaz dissous dans l'eau comme le CO_2, O_2 …ex).

En effet, l'eau est un mélange homogène contenant :

- Des cations tels que : Ca^{2+} , Na^{+}, K^{+} , Mg^{2+},Fe^{2+}…
- Des anions tels que : Cl^{-}, SO_4^{2-},CO_3^{2-}…
- Des gaz dissous tels que : CO_2,O_2 …
- Des matières organiques tels que : les acides, les alcools …

Les équilibres entre ces ions sont instables en raison des variations de la température, des teneurs en gaz dissous ainsi que du pH, ce qui engendre des nouvelles réactions et conséquences sur le milieu en contact avec l'eau [1].En particulier, les problèmes d'agressivité et d'incrustation qui sont générées par les variations d'équilibres physico-chimique et posent des problèmes techniques pour les installations de traitement des eaux.L'étude de ces problèmes nous amène presque toujours à ce que l'on puisse appeler « les équilibres calco-carboniques » [2].

En effet, les modifications extérieures de certains paramètres apportées à un système physico- chimique en équilibre, tels que l'échange de CO_2 entre l'eau et la phase gazeuse, le changement de température qui modifie la valeur numérique des constantes d'équilibre, l'évaporation partielle (ou totale) de la phase liquide, ou dans certains cas, le mélange de deux caractéristiques différentes, peuvent provoquer une perturbation qui conduit à la rupture de l'équilibre calco-carbonique et entraîner le phénomène d'entartrage.

L'origine des tartres correspond toujours à une remise en cause des équilibres chimiques en solution. Le dépôt de carbonate de calcium est un problème intense et persistant et il est la cause de sérieux problèmes techniques et économiques [3].

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à la programmation du système calco-carbonique dans le but de prédire le 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 et le TCa de l'eau étudiée, calcule dans une première étape toutes les espèces présentent dans la solution. Cela permet la détermination de la sursaturation de l'eau par rapport au carbonate de calcium pour savoir s'il y a risque d'entartrage.

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 trois 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.
- 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. A la fin, 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.

Chapitre I : L'équilibre calco-carbonique de l'eau

I.1. Description du système calco-carbonique

Parmi les différents éléments composant une eau naturelle (cations, anions, gaz dissous et matières organiques), certains sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système que l'on appelle le système calco-carbonique [4].

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

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 \qquad \text{(R.1)}$$

Le CO_2, en présence d'une phase gazeuse (atmosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO_2 donne lieu à une réaction acide qui permet l'attaque du $CaCO_3$ présent dans toutes les roches sédimentaires.

Celui-ci se dissous et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens direct de la réaction (R.1),est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est en contact de la rhizosphère riche en CO_2. Si par la suite cette eau perd du CO_2, par le dégazage et /ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens indirect et donne lieu à une précipitation de $CaCO_3$ qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tarte [5].

La réaction directe de la réaction (R.1) correspond à un système triphasé :gaz (CO_2), liquide (eau) et solide ($CaCO_3$). Nous sommes, donc, en présence d'un système doublement hétérogène présentant deux interfaces d'échange à travers lesquels des transports de matière pourront s'effectuer.

Pour avoir une vue sur l'ensemble des équilibres et des cinétiques d'évolution de ce système, il est essentiel de le considérer comme un système poly-phasique faisant intervenir trois phases implique l'existence simultanée de ces trois phases implique l'existence de deux interfaces (Figures I.1 et I.2) [3] :

- Une phase gazeuse constituant l'issu principal de CO_2.
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques.

- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage [8].

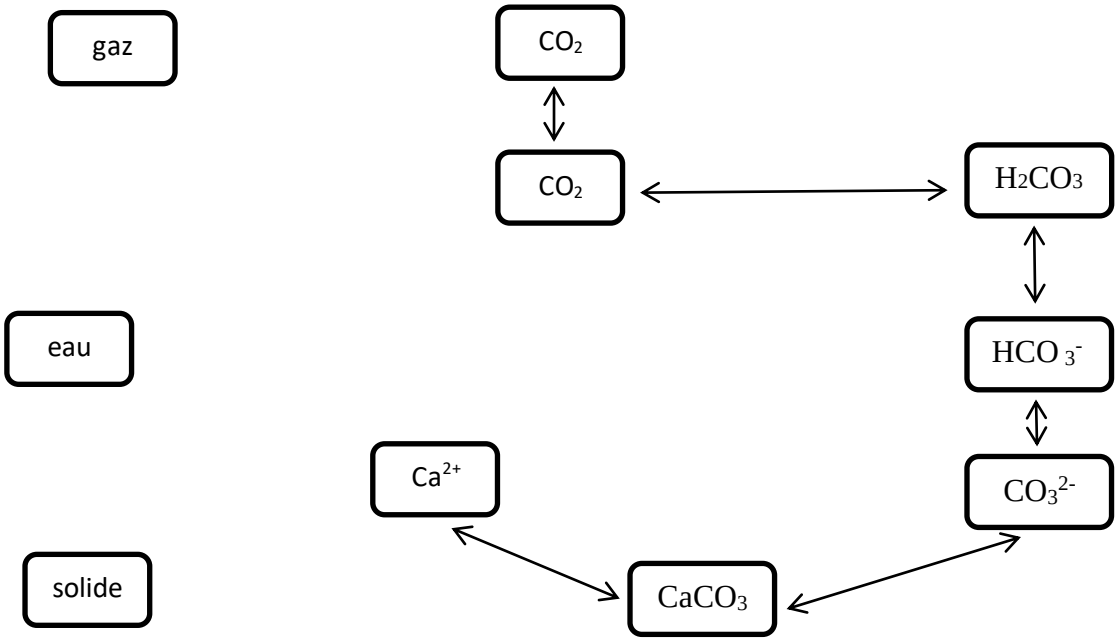


Figure I.1 : la chaine carbonique [6].

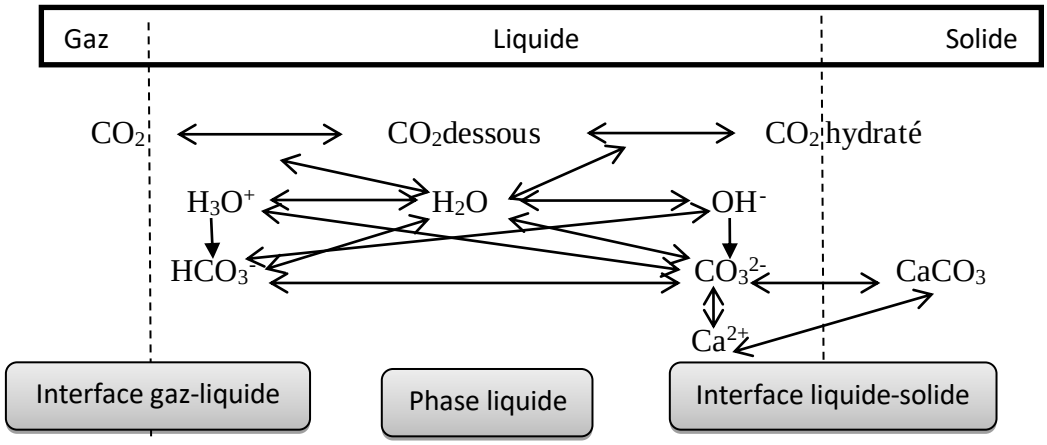


Figure I.2 : Représentation schématique des interactions entre les trois phases du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ [7].

Dans la phase gazeuse, le CO_2 est généralement mélangé avec de l'air, on peut caractériser sa concentration par sa pression partielle que nous noterons PCO_2 [9].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 [10].

Pour la phase solide, elle sera constituée du sel le moins soluble que l'on peut obtenir par combinaison de différents ions présents dans l'eau [11].

A l'interface gaz - liquide un transfert de CO_2 peut se produire. Il peut être décrit par les lois générales des transferts de matière entre deux fluides.

A l'interface liquide - solide les échanges de matière peuvent être décrits également par les règles classiques de la cinétique avec une différence toutefois car, si la dissolution de carbonate se fait en une seule étape, la précipitation fera intervenir dans le cas général deux étapes [12] :

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

I.2. Equilibres mis en jeu

I.2.1. Equilibre d'absorption- désorption du CO_2

Dans notre cas, un gaz (CO_2) est soluble dans un liquide (eau H_2O), cet équilibre est régit par la loi de HENRY suivant cette relation :

$$P_{CO2} = D\ (CO2) \qquad \text{(Eq.1)}$$

D coefficient de HENRY, qui dépend de la température.

Les valeurs de ce coefficient sont présentées dans **le tableau I.1**

Tableau I.1 : Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température [13].

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

Le CO_2 dissous dans la phase liquide s'hydrate partiellement en acide carbonique H_2CO_3, bien qu'il n'a jamais été formellement identifié en phase liquide [14]. Cette concentration se varie des concentrations des autres espèces [HCO_3^-], [CO_3^{2-}], [H^+] et (OH^-].

I.2.2. Equilibres ioniques en solution

La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau joue un rôle important dans l'équilibre de formation du carbonate de calcium par dissociation du diacide H_2CO_3 (H^++HCO_3^-), en abaissant le pH et en formant des ions CO_3^{2-}, comme le montrent les équilibres ci-dessous.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(R.2)}$$

Avec la constante d'équilibre :

$$K_0 = \frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(CO_2)} \qquad \text{(Eq.2)}$$

En solution, l'acide carbonique se comporte comme un diacide faible à cause de présence de carbone.

Nous avons :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad \text{(R.3)}$$

Avec une constante :

$$K_1 = \frac{(H^+)\,(HCO_3^-)}{(H_2CO_2)} \qquad \text{(Eq.3)}$$

Puis,

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad \text{(R.4)}$$

De constante:

$$K_2 = \frac{(H^+)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)} \qquad \text{(Eq.4)}$$

Les méthodes d'analyse usuelles ne permettent pas de mesurer séparément le $CO_{2(aq)}$ et H_2CO_3, mais seulement la somme de ces concentrations. Nous définirons donc la concentration en $CO_{2(libre)}$ comme:

$$(CO_{2(libre)}) = (H_2CO_3) + (CO_{2(aq)}) \qquad \text{(Eq.5)}$$

Les équilibres (R.3) et (R.2) peuvent être ressemblés sous la forme :

$$CO_2(libre) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \qquad \text{(R.5)}$$

Avec la constante :

$$K_3=\frac{K_1}{1+\frac{1}{K_0}}=\frac{(H^+)\,(HCO_3^-)}{(CO_{2(libre)})} \qquad \text{(Eq.6)}$$

Nous avons l'autoprotolyse de l'eau :

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ (R.6)

Dont la constante de cette réaction est :

$K_e= (H^+)\,(OH^-) = 10^{-14}$ (Eq.7)

Les constantes précédentes dépendent de la température et la concentration et de la charge de tous les ions présents.

Il est possible de calculer à partir des relations précédentes, les proportions relatives des trois formes contenant du carbone CO_2, HCO_3^-, CO_3^{2-} présentes en solution en fonction du pH [15].

$$(CO_2)\%= \frac{100}{1+10^{pH-pk_3}+10^{2pH-PK_3-PK_2}} \qquad \text{(Eq.8)}$$

$$(HCO_3^-)\%= \frac{100.10^{pH-PK_2}}{1+10^{pH-PK_3}+10^{2pH-PK_3-PK_2}} \qquad \text{(Eq.9)}$$

$$(CO_3^{2-})\%= \frac{100.10^{2pH-PK_3-PK_2}}{1+10^{pH-PK_3}+10^{2pH-PK_3-PK_2}} \qquad \text{(Eq.10)}$$

Ces équations permettent de tracer le diagramme de répartition des trois espèces en fonction du pH à une température donnée (Figures I.3, I.4).

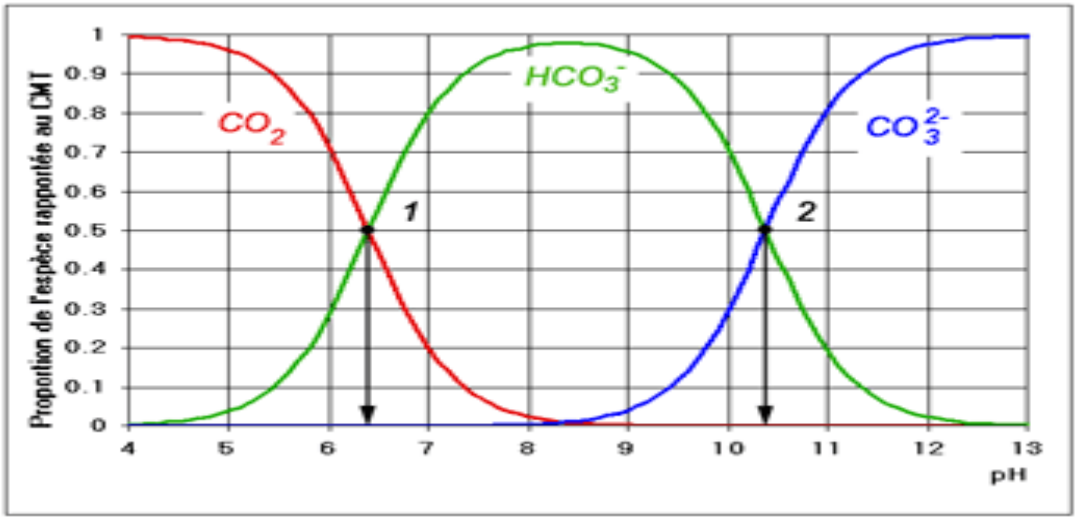


Figure I.3 : Répartition du carbone entre ses trois formes, en fonction du pH [16].

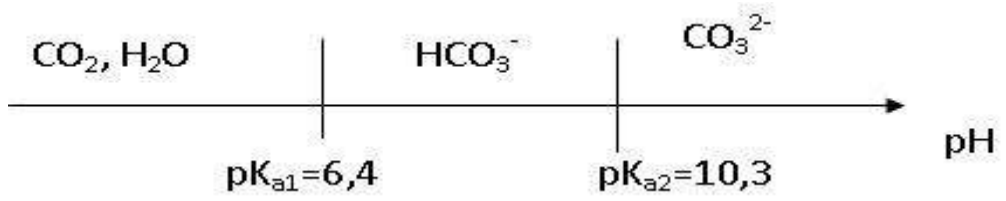


Figure I.4 : les valeurs des équilibres du carbone en fonction du pH [17].

On constate qu'à des pH < 5 la solution contient essentiellement du CO2 dissout. La solution est dite agressive.

A des pH = Pk_2 (≅ 6,4 à 25°C) le mélange est de 50 % de CO_2 dissout et 50 % d'ion HCO_3^-.

Pour un pH $=\frac{PK_2+PK_3}{2}$ (≅ 8,37 à 25°C, 8,24 à 60 °C) la solution est essentiellement constituée d'ion HCO_3^-. A partir de cette valeur, l'ion carbonate commence à être perceptible (≅ 1 %) ;

Alors que pour un pH = pK_3 (≅ 10,35 à 25°C) la solution renferme 50 % d'ion HCO_3^- et 50 % d'ion CO_3^{2-} [5].

Enfin il est bien évident que la phase liquide doit être électriquement neutre c'est-à-dire que le nombre de charges plus liées aux cations présents doit être égale au nombre de charges moins liées aux anions. Ceci nous conduit à une dernière relation dans la phase liquide dite de « neutralité électrique » qui s'écrit :[3]

$$2[Me^{2+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \qquad \text{(Eq.11)}$$

Les valeurs des constantes de dissociation des anions en fonction de la température sont installées dans le tableau suivant :

Tableau I.2: Valeurs de K_2 et K_3 en fonction de la température [13].

T°C	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
Pk_2	6,429	6,398	6,372	6,353	6,339	6,339	6,326	6,342	6,370	6,408
$K_1 * 10^7$	3,72	4,00	4,24	4,44	4,59	4,74	4,72	4,55	4,27	3,91
Pk_3	10,39	10,34	10,30	10,27	10,24	10,19	10,16	10,14	10,14	10,15
$K_2 *10^{11}$	4,04	4,50	4,94	5,36	5,75	6,41	6,87	7,12	7,15	6,99

I.2.3. Mise en équations du système calco-carbonique

La mise en forme de notre problème fait intervenir sept variables et six équations. L'ensemble des variables et des équations dont on dispose pour procéder à l'étude des équilibres calco-carbonique est résumé dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Récapitulatif des inconnues et des équations correspondant à l'équilibre du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ [5].

phase	Variables	Equation
Gaz / Liquide	(P_{CO2}), (CO_2)	$P_{CO2} = D.(CO_2)$
Liquide	(HCO_3^-) (H^+) (CO_3^{2-}) (OH^-)	$\frac{(HCO_3^-).(H^+)}{(CO_2)} = 10^{-K_2}$
		$\frac{(CO_3^{2-}).(H^+)}{(HCO_3^-)} = 10^{-K_3}$
		$(H^+).(OH^-) = 10^{-K_e}$
		$2.[Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$
Liquide / Solide	(Ca^{2+})	(Ca^{2+}). (CO_3^{2-}) = K_s

A une température donnée, le système d'équations n'a pas une solution unique mais une série de solutions que l'on peut exprimer en choisissant deux variables principales et en exprimant l'une en fonction de l'autre dans les conditions d'équilibre. Le choix logique de deux variables pour comprendre les liens entre cause et effet est évidemment {P_{CO2}, [Ca^{2+}]},[18]

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_{CO2} peut être substituée par le pH, paramètre plus facile à mesurer. Si ce n'est pas le cas, le système peut correspondre à un équilibre partiel entre les différentes espèces dissoutes [5].

L'équilibre partiel est susceptible à toute variation d'échange de CO_2 entre les phases gaz et liquide et la variable P_{CO2} ne pourra être substituée par le pH. Dans ce travail, les phases gaz et liquides sont supposées implicitement en équilibre par rapport à l'échange du CO_2 au moment où la mesure du pH est effectuée [3].

I. 3. Equilibres calco-carbonique

Pour une eau constituant la phase liquide, contenant des ions calcium et des espèces carboniques en solution, en équilibre avec du carbonate de calcium solide, on a l'équilibre :

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$ (R.7)
Phase liquide phase solide

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

$K_s = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$ (Eq.12)

K_s se varie pour la température et pour la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique du carbonate de calcium [19].

Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium on définit un coefficient β de sursaturation par :

$\beta.K_s = [Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$ (Eq.13)

Lorsque :

- β =1 l'eau est à l'équilibre calcocarbonique.
- β < 1 l'eau peut dissoudre du carbonate de calcium, elle est dite « agressive ».

β >1 l'eau est calcifiante et est thermodynamiquement susceptible de précipiter localement du carbonate de calcium [20].

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

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 CO_2 dissous ou la température peut provoquer la rupture de l'équilibre calco-carbonique et entraîner le phénomène d'entartrage.

I. 4.1. Pression partielle de CO_2

L'échange de CO_2 entre la phase liquide d'une solution et la phase gazeuse est le principal moteur de toute germination du carbonate de calcium [5].

Cet équilibre est régi par la loi de HENRY. Beaucoup de travaux se sont intéressés aux rôles de la pression partielle de CO_2 dans le système calco-carbonique, quand la valeur de CO_2 dissous augmente la valeur du pH diminue, ce qui affecte les concentrations de $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[OH^-]$, et $[H^+]$, et la solution aura tendance à attaquer les matériaux qu'elle rencontre. Alors qu'une perte de CO_2 pourra rendre une eau dure et incrustante, ce qui conduira à des dépôts de tartre [2].

I.4.2. pH

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

$$pH = - \log [H^+]$$

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

Dans un milieu naturel, les protons peuvent être fourni par l'eau, par un acide, par dissolution des minéraux carbonatés, ou par dissociation du CO_2 atmosphérique. De fait, le pH d'un tel système sera avant tout conditionné par l'existence ou non des échanges avec l'air, qui représente un réservoir infini du CO_2 atmosphérique [21].

La solubilité du carbonate de calcium dépend du pH (Figure I.5). Elle est faible dans l'eau exempte de dioxyde de carbone CO_2. Elle augmente notablement en présence de CO_2 selon l'équilibre fondamental :

$$CaCO_{3(s)} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (R.8)$$

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

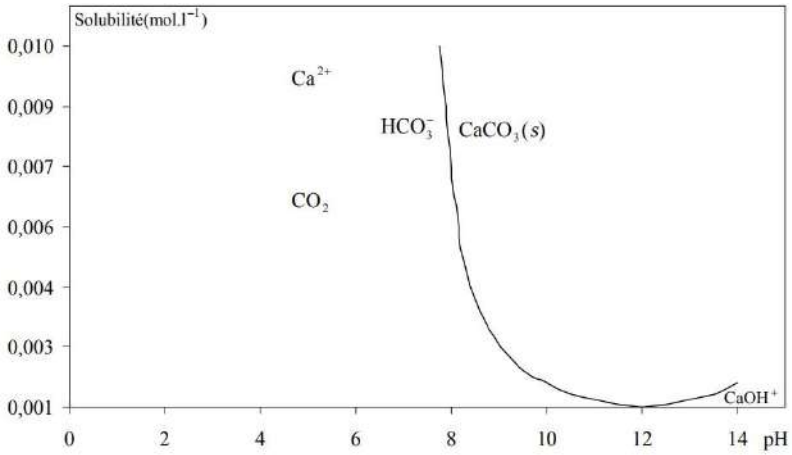


Figure I.5 : Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH [22].

I.4.3. Température

La température de l'eau a une influence sur ses propriétés physiques et chimiques. Ainsi, toute variation de température de l'eau entraîne une modification du comportement des traitements qui lui sont appliqués. Les eaux à traiter pour la production d'eau destinée à la consommation humaine ont des températures très différentes en fonction de leur origine [23].

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. En effet, l'augmentation de la température diminue la quantité de dioxyde de carbone dissout et provoque la précipitation du carbonate de calcium. Le tableau I.5 rassemble les solubilités du carbonate de calcium dans l'eau pure à deux températures [24].

Tableau I.5 : Solubilité dans l'eau pure des différentes formes de $CaCO_3$

	Solubilité (mg/L)	
Forme cristalline	**à 25 °C**	**à 60 °C**
Calcite	14.33	15.04
Aragonite	15.28	16.17
Carbonate de calcium	14.4	15.15

I.4.4. Solubilité

La solubilité d'une substance dans un solvant correspond à la quantité maximale qui peut être dissoute dans un volume précis de ce solvant, à une température et une pression données. A ces conditions, il existe une limite de solubilité, au-delà de laquelle la solution étant saturée, une fois que cette limite est dépassée la solution sera sursaturée : c'est-à-dire que la quantité du soluté est supérieure à sa solubilité dans les conditions existantes, ce qui entraîne la précipitation de l'excès de soluté. La constante de cet équilibre est appelée « produit de solubilité » [25].

I.4.5. Alcalinité

L'alcalinité d'une solution traduit la capacité de la solution à neutraliser les acides. C'est un paramètre conservatif (indépendant de la pression, de la température, et de la force ionique), qui peut être défini par le bilan des ions d'un système carbonaté [21].

$$Alc = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \qquad \text{(Eq.15)}$$

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

I.4.6. Turbidité

La turbidité d'une eau est la propriété d'avoir un aspect trouble. C'est le contraire de la limpidité ou de la transparence [26].

Cette turbidité vient de la présence de diverses matières en suspension. Leurs origines peuvent être extrêmement variables : érosion des roches, entraînement des matières minérales ou organiques du sol, etc. La turbidité affecte l'équilibre calco-carbonique par le risque de formation de dépôts minéraux [27].

I.4.7. Conductivité

La conductivité mesure la capacité d'une eau à conduire un courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'estimer la quantité des sels dissous dans l'eau. La conductivité diminue quand une cristallisation du carbonate de calcium se produit, elle est fonction de la température de l'eau : elle est plus importante lorsque la température est élevée [28].

I.4.8. Paramètres analytiques de l'eau.

Outre les paramètres physiques tels que la température, le pH et la conductivité, l'eau est caractérisée par sa dureté, dite titre hydrotimétrique (TH), qui mesure la teneur en Ca^{2+} (en faite Ca^{2+} et Mg^{2+} si l'eau contient également du magnésium). Elle s'exprime en degré français (°F). Un degré français correspond à 10 mg de $CaCO_3$ potentiellement dissous (ou à 4 mg de Ca^{2+}) par litre.

- Si TH<15 °F, l'eau est dite "douce" ou de faible dureté.
- Si 15<TH<25 °F, l'eau est de dureté moyenne.
- Si TH>25 °F, l'eau est dite dure.

L'eau est également caractérisée par les paramètres suivants :

- titre alcalimétrique complet : $TAC = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-]$,
- titre alcalimétrique : $TA = 0.5.[CO_3^{2-}] + [OH^-]$,
- titre acidimétrique simple = $[H^+]$,

titre acidimétrique complet = $[H^+] + [CO_{2libre}]$ [27].

Chapitre II : Etude du phénomène d'entartrage

II.1. La formation de tartre

L'entartrage est la formation de dépôts sur les parois internes des conduites et ouvrages qui véhiculent les eaux. Ce dépôt est, en général constitué de carbonate de calcium, de sulfate de calcium ou de silice. Il peut aussi contenir d'autres carbonates mixtes de calcium et de magnésium, des oxydes et hydroxydes tel que l'hydroxyde ferrique ou des argiles selon l'origine de l'eau.

Le recouvrement des surfaces métalliques ou non métalliques avec des dépôts de tartre incrustants que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution d'origine minérale (**Figure II.1**), est essentiellement constitué de carbonate de calcium($CaCO_3$). Selon WALHA (1999), il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon l'origine de l'eau, la température, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion. Il s'agit, principalement des composés suivants : $CaSO_4$, SiO_2, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ et des sels de divers métaux.



Figure II.1 : Photos des dépôts de tartre de carbonate de calcium dans les canalisations

II.2. Les variétés cristallographiques du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium existe sous trois formes cristallographiques [22] :

II.2.1. La calcite

C'est la forme la plus fréquemment observée dans la nature et la plus stable thermodynamiquement à température ambiante. Sa maille élémentaire est rhomboédrique. Les cristaux sont incolores ou blancs **[**4].

La solubilité de la calcite dans l'eau douce à 20°C est de 40 à 85 ppm, et dans l'eau demer à pH 8,2 est de l'ordre de 66 ppm. (**figure II.2**).

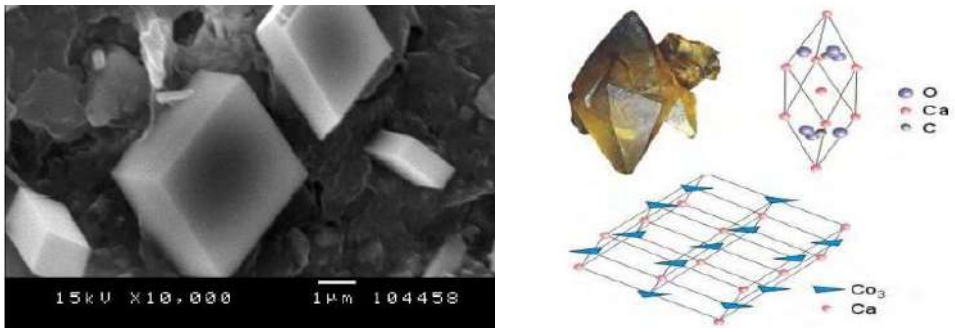


Figure II.2 : photographie de la calcite [29].

II.2.2. L'aragonite

L'aragonite fait partie de la classe des carbonates et cristallise dans le système orthorhombique. Elle se présente en général sous forme d'aiguilles, plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ordinaire [4].

Elle cristallise dans le système orthorhombique et se présente en général sous forme d'aiguilles (**figure II.3**). Elle est métastable à la température ordinaire et se transforme en calcite.



Figure II.3 : Structure cristallographique de l'aragonite [29].

II.2.3. La vatérite

Elle cristallise dans le système hexagonal. Du fait de sa grande instabilité au contact avec l'eau à température ambiante, ses caractéristiques sont mal connues. C'est une forme très rare à l'état naturel et n'est observable qu'à des basses températures. Cette variété cristallographique se transforme rapidement en aragonite au contact de certains types d'eaux.

La grande instabilité de la vatérite rend la détermination de ses caractéristiques physiques impossibles. Le faciès le plus couramment observé est dit en lentilles (**figure II.4**); mais on rencontre aussi des faciès en forme de « fleur » (**figure II.5**) ou en forme « de roses des sables» (**figure II.6**).



Figure II.4 : Photographie de la vatérite sous forme de lentille [29].

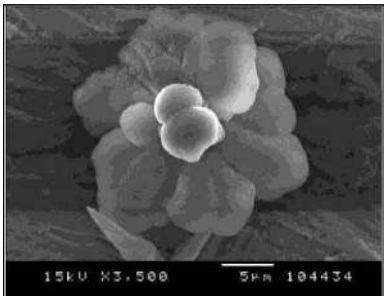


Figure II.5 : Photographie de la vatérite sous formede fleure [4].

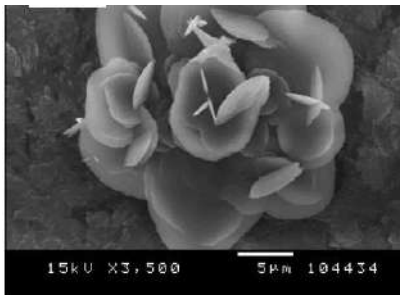


Figure II.6 : Photographie de la vatérite sous forme de rose de sable [30].

II.3. Phases de la précipitation du carbonate de calcium

Les étapes de dépôt de ce tartre sont présentées dans la (figure II.7).

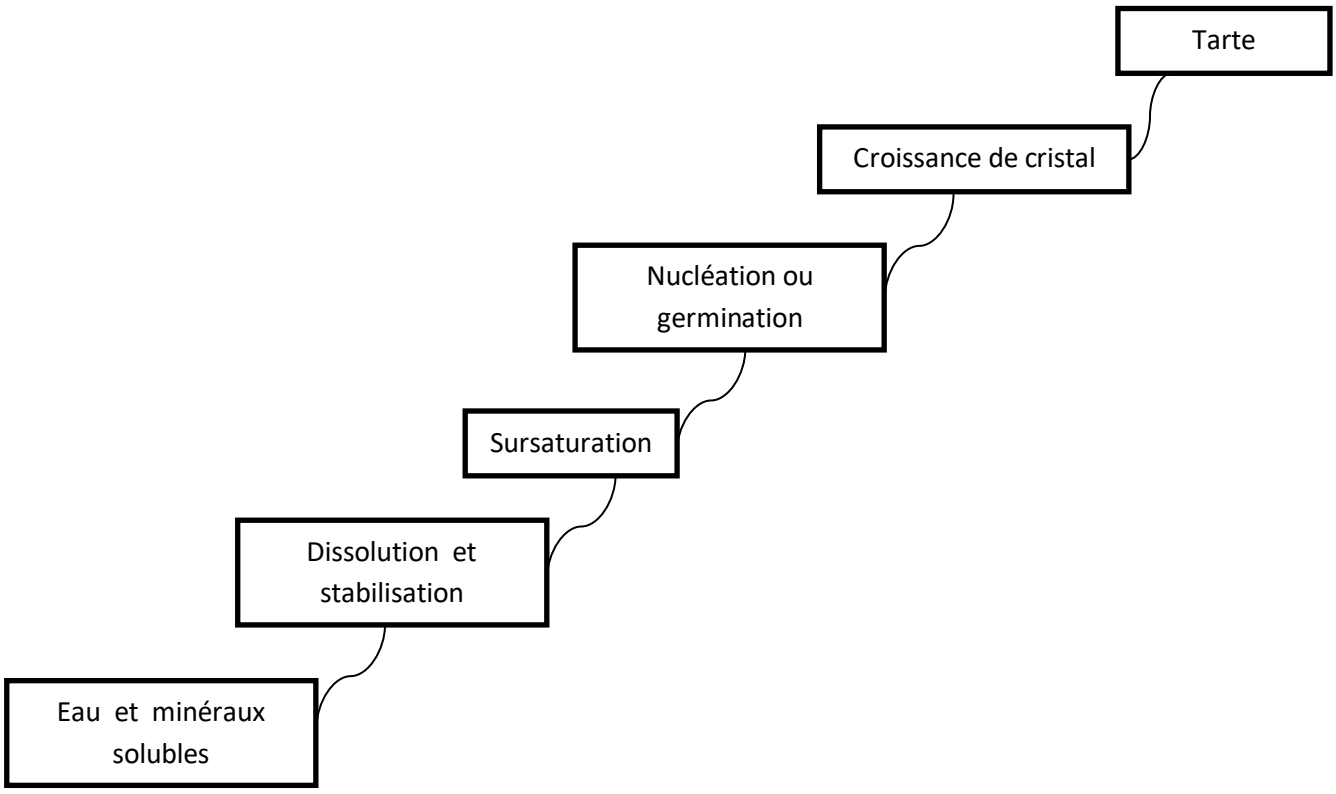


Figure II.7 : Formation du tartre [31].

Pour bien comprendre les mécanismes qui gouvernent l'entartrage, il convient de comprendre l'environnement qui rend favorable un tel phénomène et il ne faut pas considérer le seul aspect thermodynamique du système. Une eau sursaturée par $CaCO_3$, est déséquilibrée du point de vue thermodynamique, peut ne pas entartrer le circuit qui la contient. Le facteur déterminant semble être la cinétique d'évaluation du système tri phasiques. Ce phénomène peut être modélisé comme un processus multi-étapes, représenté en (figure II.8) [32].

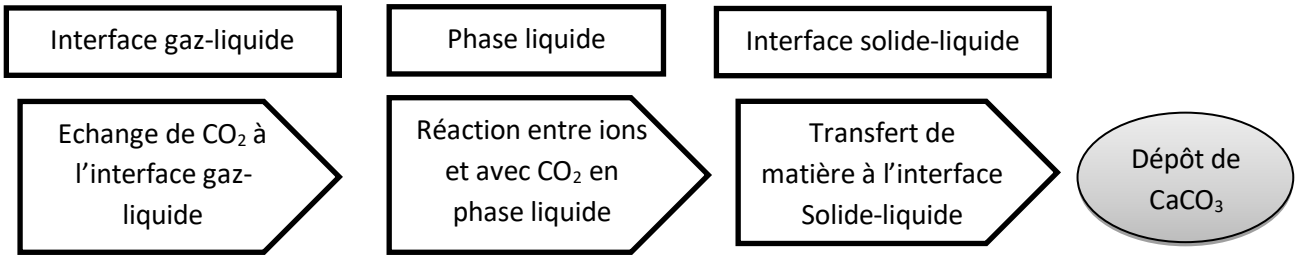


Figure II.8 : Evolution du système calco-carbonique.

II.3.1. Interface gaz-liquide

La première étape qui correspond à la cinétique d'échange de CO_2 à l'interface gaz-liquide obéit à des lois bien connues. Ainsi l'expression de la vitesse de transfert de CO_2 a la forme générale des équations de vitesse d'un phénomène contrôlé par un processus diffusionnel, ce qui s'écrit [31] :

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = K_T \frac{S}{V} ([CO_2]-[CO_2]^*) \qquad \text{(Eq.14)}$$

Avec:

S : aire de l'interface.

V : volume de la phase liquide.

K_T : coefficient de transfert global.

$[CO_2]$: concentration en CO_2 dans le liquide qui serait en équilibre avec le CO_2 gazeux.

$[CO_2]^*$: concentration réelle au temps t du CO_2 dans la phase liquide.

Les conditions du phénomène est en bonne partie par la valeur du rapport S/V. la vitesse d'échange sera plus importante que ce rapport sera plus grand donc que le système sera très dispersé (film, gouttes,…). Le coefficient de transfert K_T dépend du régime d'écoulement du fluide (eau+ gaz), de la température ainsi que la géométrie de l'installation.

La deuxième étape correspond aux réajustements ioniques en phase liquide. Sa vitesse d'évolution peut s'exprimer par les lois de la cinétique chimique en phase homogène. C'est la plus rapide. Le temps de réponse est de l'ordre de la seconde et elle ne saurait en aucun cas constituer l'étape cinétiquement limitante.

II.3.2. Interface solide-liquide

A l'issue de la deuxième étape, les concentrations ioniques en solution et en particulier le produit ionique $[Ca^{2+}]$. $[CO_3^{2-}]$ ont subi une évolution. Si le produit de stabilité du carbonate, ou au moins celui de l'une de ses trois variétés allotropiques, la calcite, l'aragonite ou bien la vatérite, se trouve dépassé par ce produit ionique, un processus de cristallisation peut s'amorcer. Il est parfois très lent et cette troisième étape, dont le temps de réponse peut aller de la seconde au mois ou peut-être plus, est généralement l'étape cinétiquement limitante [31].

Une étude permet de distinguer, comme dans tous les processus de cristallogenèse, une étape de germination ou nucléation et une étape de croissance cristalline, placées en cascade comme le montre la figure II.9.

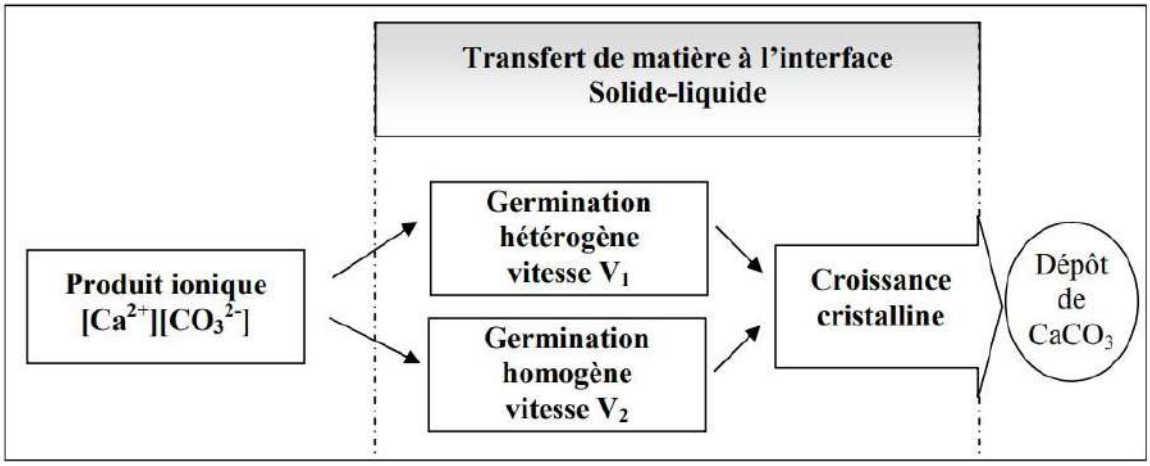


Figure II.9 : Transfert de matière à l'interface Solide-liquide.

II. 3.2.1. La germination

L'étape de germination correspond à la formation d'une phase condensée au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium. C'est donc la première étape de la précipitation du carbonate de calcium au sein même de la phase mère. La relation thermodynamique d'équilibre calco-carbonique caractérisée par la constante K_s ne peut donc s'appliquer à cette phase unique. Le retour à l'équilibre nécessite par conséquent l'apparition d'une phase solide de $CaCO_3$ précipitée lors de la germination dans certaines conditions thermodynamiques et cinétiques.

Cette précipitation peut se produire spontanément au sein d'une phase liquide sans intervention de corps étrangers (germination homogène) ou sur des composés solides présents dans l'eau ou à l'interface séparant l'eau et l'atmosphère (germination hétérogène).

A. La germination homogène.

D'une manière générale, la germination homogène est la formation d'une phase condensée au sein même de la phase mère sans intervention de corps étrangers. Les premiers modèles de nucléation homogène ont été développés pour interpréter la formation de gouttelettes liquides dans une vapeur sursaturée.[33] Kahlweit [34]a étudié de façon générale les conditions thermodynamiques de la formation de nuclei au sein d'un système binaire de deux composés

partiellement miscibles. Il définit un nucleus comme une particule de petite taille de la nouvelle phase (solide ou liquide) qui est en équilibre thermodynamique métastable avec la phase liquide génératrice environnante.

Ce modèle de Kahlweit a été appliqué par Taritz[35]au cas d'une solution sursaturée de carbonate de calcium à laquelle les ions Ca2+ sont ajoutés. Selon ce modèle, l'augmentation de la sursaturation de l'eau conduit à la formation d'un nombre croissant de micelles de plus en plus complexes, particules instables d'associations des molécules telles que (CaCO3), $(CaCO_3)_2$, $(CaCO_3)_3$ … $(CaCO_3)_n$. Le nombre de nucléi formés par unité de volume et par unité de temps ou "taux de nucléation", noté **J**, est fonction du taux de sursaturation β de la solution, de l'énergie inter faciale entre les nucléus (énergie de Gibbs), elle-même liée au gain d'énergie dû à l'association de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} et au travail nécessaire à la formation d'une nouvelle surface. La loi de distribution de Boltzmann permet de déterminer la proportion statistique de chaque classe de micelles et de conclure que plus leur complexité augmente, plus la présence en solution de ce type de micelles est rare. Or plus la taille des particules de carbonate de calcium augmentent, plus leur solubilité diminue. Les micelles de taille **n** infinie, dont l'apparition en solution est statistiquement peu probable, sont les composés les moins solubles, c'est à dire de constante d'équilibre calco-carbonique K_s faible.

Taritz[34]a également établi les courbes du taux de nucléation de germes de carbonate de calcium supposés sphériques en fonction de la sursaturation de l'eau initiale pour une température de 27 °C dans des solutions plus au moins diluées en tenant compte de la variété allotropique des cristaux formés. Il résulte de ces calculs que, pour une eau naturelle de force ionique moyenne, la précipitation spontanée d'un germe de carbonate de calcium se produit à raison de 1 germe.cm^{-3}.s^{-1} sous forme d'aragonite quand la sursaturation est de 37, de vatérite pour 50 et de calcite pour 52. Pour cette limite de sursaturation, la taille de nucléi formé calculée pour des particules sphériques est comprise en moyenne entre 28 et 30 monomères. A l'équilibre, β étant de 1, la probabilité de former de telles particules est si faible que la germination spontanée est très improbable. Des résultats du même ordre ont été obtenus par d'autres auteurs[36], le nombre de particules de carbonate de calcium devenant très important pour une sursaturation d'environ 100.

Leroy[37]a montré que les eaux calcifiantes exemptes de germes de carbonate de calcium peuvent être classées en deux catégories. Les eaux de sursaturation comprise entre 1 et 40, sont des eaux métastables, pour lesquelles la précipitation de carbonate de calcium peut éventuellement être provoquée par des facteurs extérieurs. Les eaux de sursaturation supérieure à 40 sont des eaux instables pour lesquelles la germination spontanée se produit inévitablement. Ceci a cependant été contesté par Roques[4] qui considère que même pour des valeurs de β de 500, le carbonate de calcium peut ne pas précipiter spontanément.

B. La germination hétérogène

Les modèles théoriques de germination hétérogène dérivent tous de nombreux travaux consacrés à la germination en phase homogène. En effet, la germination hétérogène des premiers germes de carbonate de calcium, à l'interface liquide/solide ou liquide/gaz, se produit en général bien avant que la germination homogène ne devienne probable au sein de l'eau. La présence d'une deuxième phase en contact de l'eau provoque des perturbations électriques locales qui peuvent conduire localement aux conditions de germination homogène de carbonate de calcium [36].

Le comportement de suspensions aqueuses de particules telles que des argiles, de l'hydroxyde ferrique et plus particulièrement du carbonate de calcium a été étudié [38].

La stabilité de ces particules en suspension est due à la présence de charges électriques liées à l'adsorption d'ions à leurs surfaces. Un modèle physique explicitant la charge électrique d'une particule placée en solution a été proposé [39].

Une double couche d'ions entoure la particule : la première couche rigide dite "couche de Stern" est constituée des ions de charge opposée à la particule et la deuxième couche diffuse dite "couche de Gouy" est constituée d'ions moins retenus de charge opposée à celle des ions de la première couche. Les ions de cette deuxième couche migrent facilement vers les ions de la solution et vice-versa. La présence de charge de signe opposé au voisinage immédiat d'un colloïde en solution rend impossible la mesure de sa charge réelle[40].

Cependant, le potentiel électrique de la couche diffuse résultant des migrations d'ions autour de la particule, appelé potentiel zêta, varie comme sa charge électrique et dépend de la force ionique du milieu. Ce potentiel zêta peut être déterminé à partir de la mesure de la vitesse électrophorétique à l'aide d'un zêtamètre [41].

Cette propriété est utilisée lors du traitement de l'eau pour déstabiliser des suspensions aqueuses de particules solides (argiles, bactéries,…) pendant la phase de clarification. Au pH des eaux naturelles, ces particules se trouvent en général sous leur forme dissociée chargée négativement. L'ajout d'un réactif se dissociant partiellement en espèces chargées positivement tel que le chlorure ferrique ou l'hydroxyde d'aluminium, permet la neutralisation électrique des particules solides. L'annulation du potentiel zêta de ces particules permet leur coagulation et leur décantation ultérieure.

D'autres auteurs insistent sur l'importance de la nature et de l'état de dispersion des matières en suspension sur les modifications des cinétiques de précipitation observées en laboratoire qui vont orienter la précipitation soit à la surface de ces particules soit à la surface des parois du contenant [42].

Au voisinage d'une surface positive telle que l'hydroxyde ferrique ou l'hydroxyde d'aluminium dans les eaux naturelles, la sursaturation vis à vis de l'équilibre calco-carbonique peut augmenter localement jusqu'à devenir supérieure à 40 et provoquer la germination du carbonate de calcium. En revanche au voisinage de particules d'argile ou de silice, chargées négativement dans les eaux naturelles, le gradient de concentration en espèces calco-carboniques provoque une diminution locale du taux de saturation et la précipitation devient moins probable [43].

II.4. Facteurs influençant l'entartrage

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

II.4.1.Sursaturation

Le plus important facteur qui détermine l'entartrage est la sursaturation, elle est caractérisée par la concentration élevée des ions contenus dans la solution [31]. Cette concentration doit être plus grande que la solubilité pour qu'une germination puisse être déclenchée.

La sursaturation est définie comme étant la phase où une phase solide peut se former dans une phase liquide [50]. Elle est définie par le rapport :

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

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

II.4.2. Temps d'induction de germination

La période entre l'instant où la sursaturation est réalisée dans une solution et celui où apparaissent les premiers cristaux détectables est appelé temps d'induction (τ_{ind}). Cette période d'induction peut être influencée par le niveau de la sursaturation, la température, l'agitation, et la présence des impuretés [5]. Elle peut être écrite :

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

avec :

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

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

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

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

Dans la pratique τ_{ind} est donc souvent assimilé à tg. En effet, plusieurs auteurs[3] ,ont proposé l'hypothèse que le temps d'induction (τ_{ind}) est essentiellement consacré à la formation des germes.

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

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

Il peut être fortement influencé par la présence de composés étrangers dans le système [3].

II.4.3. Vitesse de précipitation

La vitesse de précipitation est limitée par deux phénomènes :

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

Les forts degrés de dépassement conduisent à des temps de germination petits et à des vitesses élevées, dans ce cas c'est la vatérite qui apparaît. Et au contraire pour de faibles degrés de dépassement le temps de germination devient grand et donc une vitesse plus faible et dans ce cas c'est l'aragonite qui apparaît sinon l'apparition se fait par ordre de croissance de stabilité vatérite – aragonite - calcite [3].

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

II.4.4. Présence des espèces étrangères (salinité)

Il existe dans l'eau plusieurs ions tel que Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, qui ont l'effet d'empêcher la croissance du $CaCO_3$. Beaucoup d'entre eux affectent surtout l'inhibition de la croissance du cristal [44].

Des études ont été faites par (R. SHEIKHOLESLAMI, 2003) sur la précipitation du $CaCO_3$ en présence de NaCl, ont fait remarquer une augmentation du produit de solubilité du carbonate de calcium en fonction de la concentration de chlorure de sodium [45].
La figure II.8 ci-dessous montre l'effet de salinité sur la morphologie de $CaCO_3$.

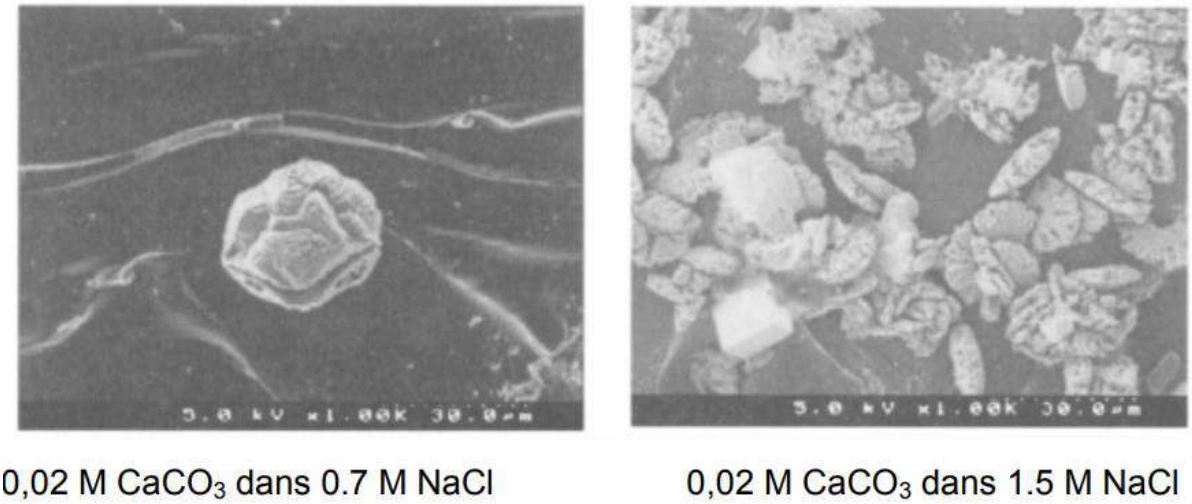


Figure II.10 : Comparaison entre le $CaCO_3$ pour différentes concentrations en NaCl [45].

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

L'ion Mg^{2+} présent dans l'eau est une clé déterminante dans la formation de dépôt de $CaCO_3$. Le Mg^{2+} supprime la formation de la vatérite, en dominant la calcite, de plus son adsorption provoque l'augmentation de la rugosité de la surface du cristal [46].

Plus le rapport Mg^{2+} / Ca^{2+} dans la solution est élevé, plus la vitesse de croissance de CaCO3 diminue. L'inhibition de la croissance de la calcite par la présence des ions Mg^{2+}, est due à l'incorporation de ces ions dans la surface de la calcite en remplaçant les ions Ca^{2+}[47] .

II.4.5.Matériau utilisé

La nature du matériau constituant une conduite influe sur la précipitation du carbonate de calcium [48] le temps de germination est plus court pour les conduites en inox que pour des conduites en polyamide, ce qui augmente la vitesse de précipitation.

La susceptibilité de formation de tartre est plus importante dans les matériels métalliques que ceux plastiques, et donc la nature de la conduite influe sur la cinétique de précipitation mais non pas sur le type de nucléation [49].

II.5. Techniques d'étude du pouvoir entartrant d'une eau

L'entartrage est un phénomène complexe qui met un temps assez long à se manifester dans les installations industrielles ou domestiques [50]. Durant ces 20 dernières années diverses méthodes d'étude de l'entartrage se sont développées afin de permettre d'apprécier, à l'échelle du laboratoire et dans un temps assez court, le pouvoir entartrant d'une eau, l'efficacité d'un traitement chimique ou physique ou l'influence de certains paramètres sur la précipitation des dépôts de carbonate de calcium. Elles sont toutes basées sur le même principe. Elles consistent à amener l'eau à étudier à un déséquilibre de sursaturation entre 20 et 30 K_s susceptible de donner un dépôt, de façon à rendre rapide l'enchaînement des mécanismes qui conduit à ce dépôt. Dans la plupart des cas, cette déstabilisation sera provoquée par une hausse du pH de la solution [50].

La majorité des techniques d'évaluation de l'entartrage peuvent être classé en deux grandes catégories [51].

▪ **Les méthodes électrochimiques :**

La chronoampérométrie, la chronoélectrogravimétrie et l'impédancemétrie électrochimique. Ces méthodes sont fondées sur le principe de la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode métallique indicatrice polarisée à un potentiel suffisamment négatif par la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau [52].

▪ **Les méthodes non électrochimiques**

Parmi les méthodes non électrochimiques étudiées[51],on peut citer :

- La méthode de précipitation contrôlée rapide [53].

- La méthode thermique où la précipitation est provoquée soit par le chauffage de la solution à étudier [54].

soit par l'élévation de la température d'une surface métallique en contact [55].

- La méthode d'entartrage sur polymère…etc.

II.5.1.Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques consistent essentiellement à réaliser la précipitation forcée du carbonate de calcium à la surface d'une électrode inattaquable (inerte) de platine, acier ou en or portée à un potentiel suffisamment négatif pour réaliser la réduction électrochimique de l'oxygène dissous présent dans la solution en ions hydroxydes selon les réactions électrochimiques suivantes :

Réduction de l'oxygène dissous

$$O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 4OH^- \qquad (R.9)$$

Réduction de l'eau

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_{2\,(g)} \qquad (R.10)$$

LEDION a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à -1V/ECS ce qui privilège la réaction (R9) [56].

La production des ions hydroxydes entraîne une élévation locale du pH ce qui conduit à la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode de travail selon la réaction électrochimique (R10):

$4HCO_3^- + O_2 + 4Ca^{2+} + 4e^- \longrightarrow 4CaCO_{3(S)} + 2H_2O$ (**R.11**)

Il s'établit un gradient de pH entre la surface de l'électrode où il atteint des valeurs de l'ordre de 12 au sein de la solution.

Les méthodes électrochimiques mettent en évidence l'influence de la cinétique de la réduction de l'oxygène sur la formation du dépôt de carbonate de calcium qui est mesurée par l'intensité du courant d'électrolyse (chronoampérométrie) ou par l'impédance de l'interface électrode-dépôt de carbonate de calcium-électrolyte.

L'avancement de la précipitation est suivi par chronoampérométrie et/ou chronoélectrogravimétrie et enfin le tartre est évalué par l'impédancemétrie [59].

A. Chronoampérométrie

Cette méthode a été imaginée par LEDION et al. (1985), c'est la méthode la plus ancienne, elle a de nombreuses variantes. Elle est la base des autres méthodes électrochimiques (chronoélectrogravimétrie et l'impédancemétrie) [58].

- **Principe**

La chronoampérométrie consiste à précipiter de manière accélérée, du carbonate de calcium sur une électrode métallique en acier XC10 (diamètre 11,3 mm), immergée dans l'eau à analyser et portée à un potentiel de (-1 V/ECS) de la réduction de l'oxygène dissous (R9). On doit éviter un potentiel trop négatif ou l'eau elle-même serait réduite car le dégagement d'hydrogène qui l'accompagne perturberait le dépôt de carbonate de calcium (les bulles d'hydrogène peuvent décoller les particules de $CaCO_3$ de l'électrode).

Le principe de la chronoampérométrie est le suivant : on impose à une électrode métallique un potentiel tel que l'oxygène dissous soit réduit, ce qui génère des ions hydroxyde et ainsi, un gradient de pH entre la surface de l'électrode et le sein de la solution entraînant la formation de CO_3^{2-} selon la réaction (R.12).[57]

$HCO_3^- + OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$ (**R.12**)

Le produit $[Ca^{2+}]$ $[CO_3^{2-}]$ augmente, la sursaturation est atteinte et il y a précipitation de $CaCO_3$ sur l'électrode. On obtient la réaction globale (R.13) :

$Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$ (**R.13**)

Le dépôt de carbonate de calcium est isolant et crée une surtension à la réduction de l'oxygène dissous et gène sa réduction. On mesure l'intensité du courant en fonction du temps (**Figure II.11**).

En se plaçant à un potentiel négativement imposé, le carbonate de calcium se dépose à la surface de l'électrode et finit par la recouvrir complètement avec une couche de $CaCO_3$ adhérente et l'électrode devient isolante, le courant décroit au cours du temps. Lorsque l'électrode est complètement recouverte de $CaCO_3$, seul un courant résiduel (I_R) très faible traverse le circuit. On peut dire qu'il y a eu passivation de l'électrode par le carbonate de calcium qui s'y est déposé. On caractérise l'eau étudiée par son temps d'entartrage t_E, défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des abscisses. Plus le dépôt est compact et adhérent moins l'oxygène diffuse à travers ce film isolant et plus le courant résiduel est faible.

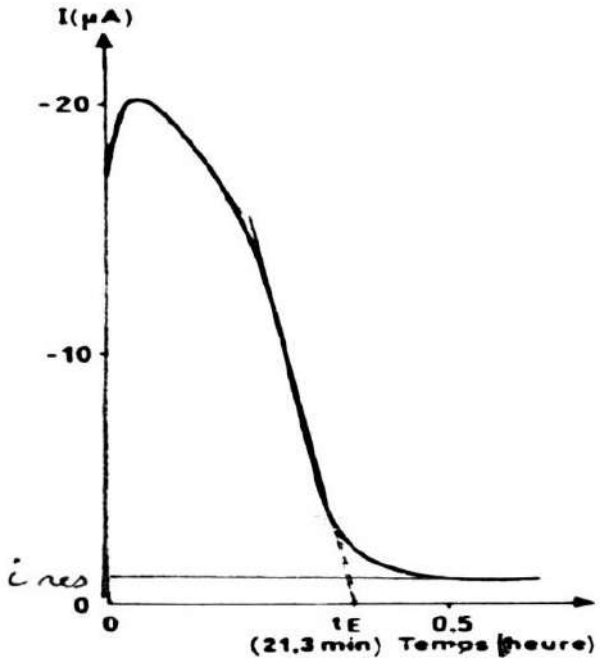


Figure II.11 : Allure d'une courbe chrono ampérométrique obtenue avec une eau carboniquement pure. Potentiel imposé -1V/ECS. Electrode en platine d'aire 0.125 cm^2. Température: 25°C[59].

- **Interprétation d'une courbe chrono ampérométrique:**

La variation du courant en fonction du temps (courbe chrono ampérométrique) a une allure décroissante traduisant le recouvrement et le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le tartre. L'intensité diminue au fur et à mesure que le recouvrement de

la surface se fait et la pente correspondante traduit la vitesse de la formation du dépôt et donne une idée comparative des vitesses d'entartrage.

On peut définir le temps d'entartrage t_E par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré et l'axe du temps.

Ce temps d'entartrage est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement antitartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante. Le courant résiduel I_R (au-delà du temps d'entartrage) est en relation avec la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et plus le courant résiduel est faible [58].

- **Indice d'entartrage et indice d'efficacité:**

L'indice d'entartrage est défini à partir de la courbe chronoampérométrique est donné par la relation :

$$i = \frac{1000}{t_E(\text{min})} \qquad (i \text{ est en } \text{min}^{1-})$$

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

Il a proposé un critère de classification des eaux selon le domaine de variation de i.

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

- ✓ $100<i<1000$: L'eau est extrêmement entartrante.
- ✓ $15<i<100$: L'eau est très entartrante.

$5<i<15$: L'eau est moyennement entartrante

$-0,5<i<5$: L'eau est peu entartrante [58]

vitesse de rotation, mode de polissage, température, etc. ainsi que de l'opérateur (l'électrode est polie manuellement), la valeur numérique de cet indice n'a pas de signification absolue.

En revanche, on peut utiliser cet indice d'entartrage pour comparer le pouvoir entartrant d'eaux testées dans des conditions opératoires identiques. Ils donnent également une définition à l'indice d'efficacité IE d'un traitement antitartre par la relation [60] :

$$I_E = \frac{t_T - t_N}{(t_T + t_N)/2} * 100\%$$

Avec :

t_T = temps d'entartrage de l'eau traitée

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

- ✓ si IE > 0 le traitement antitartre est efficace.
- ✓ si IE = 0 il est nul.
- ✓ si IE < 0 l'eau est plus entartrante après le traitement qu'avant.

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

Les propositions suivantes ont été faites :

- ✓ E > 10% effet antitartre positif.
- ✓ 10% < I_E< 10% effet nul.
- ✓ IE < -10% effet antitartre négatif.

B.Chrono-électrogravimétrie

Cette technique résulte du couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continu de la masse du tartre déposée au moyen de la microbalance à quartz. Elle permet de suivre en fonction du temps la variation de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode de travail [61].

- **Principe:**

Cette technique est principalement basée sur l'utilisation d'une microbalance à quartz qui mesure des espèces relatives sur une surface en contact avec l'électrolyte et qui peut atteindre une sensibilité de 10^{-9} gramme lors de la formation des dépôts de carbonate de calcium forcée par une application d'un potentiel négativement imposé.

l'électrode indicatrice est une lame de quartz recouverte d'or et insérée dans un oscillateur. La fréquence d'oscillation du quartz indicateur est comparée à celle d'un quartz de référence. La variation de la fréquence est proportionnelle à la variation de la masse de l'électrode. Celle-ci s'insère dans le circuit classique d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes. Le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse du tartre de carbonate de calcium en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles, inférieures au µg/cm^2 (**Figure II.12**) [57].

la microbalance à quartz permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-9} gramme lors de l'adsorption ou du dépôt d'espèces réactives sur une surface en contact avec un électrolyte. Le cristal, muni de ces deux électrodes d'excitation, est inséré dans un oscillateur électronique dont la fréquence va se caler près de la fréquence de résonance du cristal de quartz [50].

- **Interprétation de la courbe chronoélectrogravimétrique:**

Quand on impose un potentiel suffisamment réducteur à l'électrode de travail (-1V/ECS) le carbonate de calcium se dépose et on mesure la masse de $CaCO_3$ déposée sur la microbalance en quartz en fonction du temps. On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles en fonction du temps et on obtient une courbe chronoélectrogravimétrique type représentée par la Figure [18].chaque courbe chronoélectrogravimétrique présente trois régions distinctes [62].

- Dans la région I : La masse de tartre croît très lentement, c'est l'étape de germination pendant laquelle les premiers cristaux de $CaCO_3$ apparaissent lentement.
- Dans la région II : La masse de tartre croit quasi linéairement avec le temps. Les germes crées durant l'étape de germination grossissent pendant que d'autres se forment sur la surface de l'électrode non encore recouverte de tartre.
- Dans la région III : La masse n'augmente que très lentement (ou pas du tout) ce qui donne l'allure d'un palier légèrement incliné (ou horizontale). Lorsque l'électrode est entièrement recouverte de $CaCO_3$ et que celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions hydroxyde OH^-

Cesse et le dépôt ne croît plus. Si le tartre formé à la surface de l'électrode est poreux, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très lente, peut se poursuivre et le dépôt de $CaCO_3$ continu à augmenter d'où un palier plus ou moins incliné.

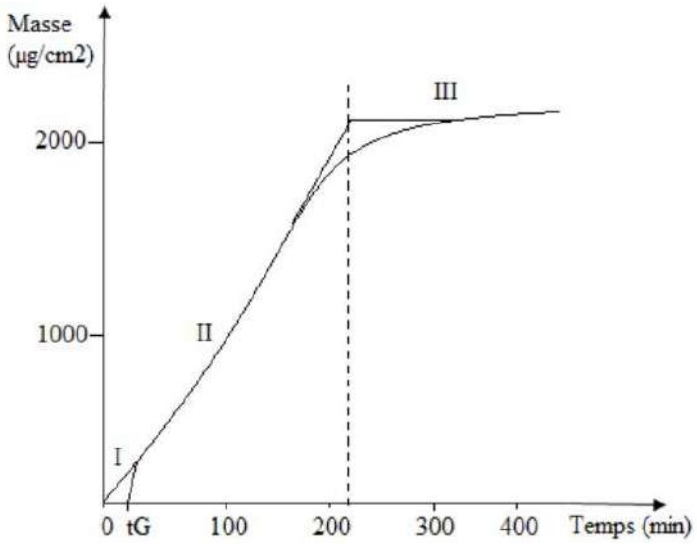


Figure II.12 : Courbe chronoélectrogravimétrique type : Variation en fonction du temps de la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode d'or (d'air 1.25 cm2). Potentiel imposé à -1V/ECS.

- **Paramètres déduits de l'analyse d'une courbe CEG:**

  A partir d'une courbe chronoélectrogravimétrique, on peut déterminer :

  - ✓ Le temps de germination « t_G » : C'est le point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des abscisses.
  - ✓ La vitesse de germination « V_E » : c'est la pente de la partie linéaire.
  - ✓ Le temps d'entartrage « t_E » : c'est l'abscisse du point d'intersection de la partie linéaire avec le palier.

II.6. Conséquences d'entartrage

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

II.6.1. Conséquences hydrauliques

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

De plus ces tartres sont gênants dans le cas de tuyauteries démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques quand elles affectent la porosité des structures membranaires [44].

II.6.2.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 [3].

II.6.3. Conséquences mécaniques

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

A noter aussi que les dépôts de tartre peuvent jouer un rôle dans l'apparition de phénomènes de corrosion en favorisant l'effet EVANS (aération différentielle) et réciproquement une surface corrodée facilite l'apparition de tartre [3].

II.6.4.Conséquences économiques

L'entartrage entraîne une consommation d'énergie plus élevée et une durée de vie plus courte des membranes, car elles ont besoin d'être nettoyées plus souvent. Le procédé de traitement membranaire de l'eau devient donc beaucoup plus coûteux, ce qui provoque des pertes financières considérables [63].

II.7. Traitement de l'entartrage

L'entartrage est le recouvrement d'une surface, d'un dépôt incrustant d'origine minérale. Il s'agit d'un phénomène gênant et inévitable pour les circuits d'eau domestique, industrielle ou d'irrigation. Le carbonate de calcium est l'élément perturbateur principal dans les conduites d'eau. Les procédés de prévention de la formation du tartre peuvent être classés en deux catégories :

- Les procédés physiques.
- Les procédés chimiques.

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage auquel elle est destinée.

II.7.1.Traitements physiques

Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés physico-chimiques (pH, résistivité, dureté...), ni ses critères de potabilité et n'ont aucune influence sur l'environnement. Ils sont peu consommateurs d'énergie, demandent peu d'entretien et sont généralement peu onéreux en fonctionnement. Cependant leur principe d'action est encore insuffisamment connu et cela limite leur développement. Ils sont de plusieurs types [62].

On peut citer:

- ❖ Les procédés électromagnétiques : la génération d'ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (qq kHz) envoyées dans des antennes de bobines autour des canalisations,
- ❖ Les procédés magnétiques : l'eau à traiter passe avec un mouvement hélicoïdale à travers une série d'aimants permanents disposés d'une manière adéquate.
- ❖ Les procédés qui agissent par microélectrolyse de l'eau : l'eau à traiter passe à travers une cuve en acier inoxydable fonctionnant en cathode et traversée par une anode en titane. On applique aux bornes de cette cellule d'électrolyse une tension électrique.
- ❖ Les procédés ultrasoniques : L'étude fondamentale de tous ces procédés a suscité depuis 1940 des périodes successives d'engouement et de désaffection. Les bases scientifiques de leurs principes de fonctionnement ne sont pas totalement éclaircies et aucune théorie satisfaisante les concernant n'est disponible. L'inconsistance des notices commerciales concernant ce type de matériels leurs confère une réputation ambiguë.

II.7.2.Traitements chimiques

Les procédés chimiques sont très couramment employés. La précipitation de carbonate de calcium peut être empêchée de quatre manières: vaccination acide, décarbonatation à la chaux, séquestration et adoucissement [65].

- ❖ Vaccination acide

Elle consiste simplement à transformer l'anion hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone. On ajoute à l'eau que l'on veut traiter un acide fort (le plus souvent l'acide sulfurique). L'ajout de l'acide permet de déplacer l'équilibre HCO_3^-/CO_2 vers la formation du dioxyde de carbone selon :

$$Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- + 2H^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O$$

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

Le sulfate de calcium a une solubilité plus élevée que le carbonate de calcium ($2g.L^{-1}$) à la température ordinaire et il y a peu de risque de précipiter ce sel au cours du traitement. Ce traitement prévient la formation du dépôt de carbonate de calcium mais augmente la salinité.

En micro-irrigation, cette méthode consiste à injecter des solutions acides (acide nitrique) du commerce à une concentration de 0.2 à 0.5% en volume [66].

Ce traitement est efficace dans le cas du colmatage partiel. En cas d'obstruction totale, le traitement nécessite l'utilisation des solutions plus concentrées ou encore le changement complet des tuyaux ce qui impose l'arrêt de l'opération d'irrigation.

❖ Décarbonatation à la chaux

Pour des raisons économiques et de commodité la chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour introduire des ions OH^-. Son addition provoque les réactions suivantes :

- Neutralisation de CO_2 agressif (vis avis du calcaire) selon la réaction :

$$Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- \longrightarrow 2\ CO_2 + Ca(OH)_2$$

- Précipitation du carbonate de calcium selon:

$$Ca^{2+} + 2\ HCO_3^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CaCO_{3(s)} + H_2O$$

❖ Sequestration

Certaines molécules (ions) ayant des propriétés complexantes (séquestrantes) jouent un rôle dans la prévention de l'entartrage. Elles conduisent en présence du calcium à des complexes très stables du fait de l'effet chélate, empêchant ainsi la précipitation du carbonate de calcium.

La famille des acides polyaminocarboxyliques fournit actuellement la quasi-totalité des complexants utilisés industriellement. Parmi eux, les plus connus sont : l'acide éthylénediaminetétracétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA). Cependant, ce type de traitement ne peut être mis en œuvre que rarement pour des raisons économiques du fait des quantités importantes nécessaire à la complexation des ions Ca^{2+} et des problèmes liés à la toxicité de ces complexants pour l'environnement.

❖ Adoucissement

C'est un procédé de traitement destiné à éliminer la dureté de l'eau par échange d'ions. L'eau dure passe sur un lit de résine cationique, préalablement chargée d'ions sodium (Na+),

qui échange les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}), responsables de la dureté de l'eau, contre des ions sodium (Na^{+}) :

$$2\ R\text{-}Na + Ca^{2+} \longrightarrow R_2\text{-}Ca + 2\ Na^{+}$$

Lorsque la résine est saturée d'ions calcium et magnésium (substitués aux ions sodium) la régénération de celle-ci se déclenche et se déroule automatiquement selon un processus d'échange ionique à rebours:

$$R_2\text{-}Ca + 2\ Na^{+} \longrightarrow 2\ R\text{-}Na + Ca^{2+}$$

La régénération de la résine saturée s'effectue avec du chlorure de sodium (NaCl) équivalent au sel de table mais présenté sous forme de pastilles.

Les ions sodium se fixent à nouveau sur la résine tandis que les ions calcium et magnésium sont évacués à l'égout sous forme de chlorure de calcium et de magnésium.

Le cycle se reproduit périodiquement en fonction d'intervalles de durées pré-établies ou du volume d'eau que l'adoucisseur peut traiter.

Si l'on admet l'apparition des cristaux de carbonate de calcium comme fatal, les conséquences peuvent être minimisées par l'utilisation des inhibiteurs d'entartrage.

Chapitre III : Simulation de l'équilibre calco-carbonique

III.1.Objectif

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 modélisation des constantes thermodynamiques suivie par la résolution du système d'équations correspondant à l'équilibre du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$. Dans une deuxième étape, après avoir déterminé le produit d'activité ionique de l'eau considérée et sa sursaturation par rapport aux différentes formes cristallographiques du carbonate de calcium $CaCO_3$, on procède à la représentation graphique du système dans un diagramme IAP-pH permettant de qualifier l'état de l'eau par rapport à l'équilibre calco-carbonique.

La simulation de l'équilibre ainsi que la réalisation des différents calculs et graphismes ont été programmées dans l'environnement MATLAB. Le choix de ce logiciel, utilisé souvent pour résoudre des problèmes de génie chimique, 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. Résolution mathématique du système calco-carbonique

III.2.1. Présentation du système

Le système d'équation établit par nos soins est sous la forme suivante :

$$\begin{cases} P_{CO2} = D[CO_2] \\ \frac{[HCO_3^-].[H^+]}{[CO_2]} = 10^{-K_2} \\ \frac{[CO_3^{2-}].[H^+]}{[HCO_3^-]} = 10^{-K_3} \\ [H^+].[OH^-] = 10^{-K_e} \\ 2.[Ca^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \end{cases} \quad \text{(III.1)}$$

Ce système peut être représenté par :

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2) = 0 \\ f_2(x_2, x_3, x_4) = 0 \\ f_3(x_3, x_4, x_5) = 0 \\ f_4(x_4, x_6) = 0 \\ f_5(x_3, x_4, x_5, x_6, x_7) = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.2)}$$

Avec : x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7 représentent respectivement : Pco_2 , $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, $[H^+]$, $[CO_3^{2-}]$,$[OH^-]$, $[Ca^{2+}]$.

Le système est constitué d'un ensemble de N équations reliant un nombre M de variables, le nombre de degré de liberté fixé comme étant ddl = M-N donne le nombre des variables indépendantes.

Dans notre cas :

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

On doit fixer deux variables parmi les sept variables et les considérer comme paramètres, les deux paramètres que nous avons choisis sont :

- La concentration des ions H^+ : x_4
- La concentration des ions Ca^{2+} : x_7

Notre choix est basé sur le fait que ces deux grandeurs sont les plus accessibles expérimentalement en mesurant le pH et le titre calcique (TCa) de l'eau considérée.

III.2.2. Résolution mathématique

Après avoir fixé les deux variables x_4 et x_7, on procède à la résolution du système (III.2)suivant les étapes ci-dessous :

- On calcule la concentration des ions hydroxyle (x_6) en utilisant l'équation f_4 ;
- On calcule la concentration des ions bicarbonate (x_3) en utilisant l'équation f_5 ;
- On calcule du CO_2 dissous (x_2) en utilisant l'équation f_2 ;

- On calcule la concentration des ions carbonate (x_5) en utilisant l'équation f_3 ;
- On calcule la pression partielle de CO_2 (x_1) en utilisant l'équation f_1.

III.2.3. Calcul des variables du système calco-carbonique

La concentration des ions calcium [Ca^{2+}] est calculée à partir de la valeur du titre calcique TCa de l'eau étudiée :

$$[Ca^{2+}] = TCa.10^{-4}$$

Où le titre calcique de l'eau est pris en degré français (°F)

La concentration des ions [H_3O^+] est calculée à partir du pH :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

L'équation de l'ionisation de l'eau permet le calcul de la concentration des ions [OH^-] :

$$[OH^-] = Ke .10^{pH}$$

L'équation de la dissociation de l'acide carbonique (H_2CO_3) permet la détermination de la concentration des ions bicarbonates [HCO_3^-] :

$$[HCO3-] = \frac{(2(TCa.10^{-4})+10^{-pH}-(Ke.10^{PH}))}{(1+(2*10^{-Ks}/10^{-pH}))}$$

La concentration des ions carbonique [CO_3^{2-}] est déterminée en utilisant la deuxième équation de la dissociation de l'acide carbonique, comme suit :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{(2(TCa.10^{-4})+10^{-pH}-(Ke.10^{pH}))}{(2+(10^{-pH}/10^{-K3}))}$$

La concentration du CO_2 dissous est calculée à partir de la 1ére constante de dissociation de H_2CO_3 :

$$[CO_2] = \frac{(2(TCa.10^{-4})+10^{-pH}-(Ke.10^{pH}))}{((10^{-K2}/10^{-pH})+(2.10^{-K2}.10^{-K3}/10^{-2pH}))}$$

Alors que la pression partielle de CO_2 est calculée à partir de l'équation de HENRY :

$$[Pco_2] = \frac{D.\,(2(TCa.10^{-4})+10^{-pH}-(Ke.10^{pH}))}{((10^{-K2}/10^{-pH})+(2.10^{-K2}.10^{-K3}/10^{-2pH}))}$$

III.2.4. Calcul des constantes thermodynamiques

Les constantes thermodynamiques reliant les différentes variables de système calco-carbonique varient en fonction de température.

Il s'agit de la constante de dissociation de l'eau (K_e),la constante de dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3(K_2) ,la constante de dissociation des ions bicarbonate HCO_3^- (K_3), la constante de Henry (D).

Les tables thermodynamiques donnent la variation de ces constantes pour des valeurs discrète de température. Pour cela, il était nécessaire d'établir des modèles mathématiques liants chaque constante à la température afin de pouvoir estimer sa valeur à n'importe quelle valeur de T dans l'intervalle allant de 20°C à 90°C .

Cette étape est réalisée en utilisant la fonction MATLAB «***polyfit***», permettant de calculer les polynômes d'interpolations suivant la syntaxe :

P = polyfit (x, y, n) calcule les coefficients du polynôme de degré n qui interpole les valeurs y aux points x.

Dans notre cas :

- La variable indépendante x représente la température (T)
- La variable dépendante y représente à chaque fois l'une des constantes :K_e, K_2, K_3, D.
- *n* représente le degré du polynôme.

Une fois les coefficients du polynôme d'interpolation déterminés, il est possible d'évaluer ou de tracer ce polynôme (y_{th}) par l'intermédiaire de la fonction « ***polyval »*** suivant la syntaxe :

y_{th} = *polyval (p , x)*

La qualité de l'interpolation est jugée en calculant le coefficient de corrélation (R) entre *y* et y_{th}.

Le tableau III.1 représente le polynôme d'interpolation obtenu pour chaque constante thermodynamique ainsi que le coefficient de corrélation correspondant.

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

Constantes	Polynômes	Coefficient de corrélation
Pke	$-0.0001T^2 + 0.0176T + 1.0966$	R=1
Pk2	$0.0001T^2 - 0.0121T + 6.6101$	R=1
Pk3	$0.0001T^2 - 0.0136T + 10.6162$	R=0.9997
D	$0.0080T^2 + 0.4782T + 12.9881$	R=1

Avec T exprimée en ºC pour $20°C < T < 90°C$

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

III.2.5. Résolution du système sur MATLAB :

On a établi un programme MATLAB qui s'agit d'une fonction MATLAB qui calcule toutes les espèces du système calco-carbonique à partir des valeurs de température, de pH et de titre calcique connues.

L'algorithme correspondant est schématisé ci- dessous :

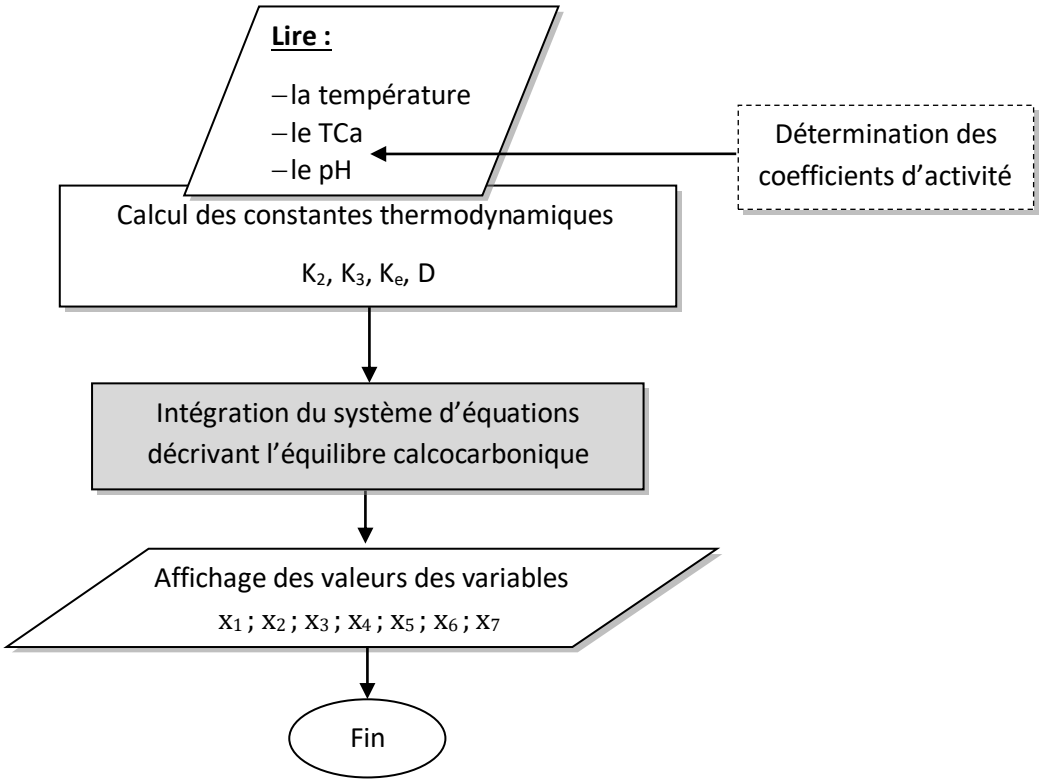


Figure III.1 : Organigramme de résolution du système d'équations de l'équilibre calco-carbonique

III.3.Zones de l'équilibre calco-carbonique

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

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 :

- Zone agressive
- Zone de l'équilibre
- Zone entartrante
- Zone fortement entartrante

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 calco-carbonique.

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 $CaCO_3$ est schématisé ci-dessous (Voir Figure III.2).

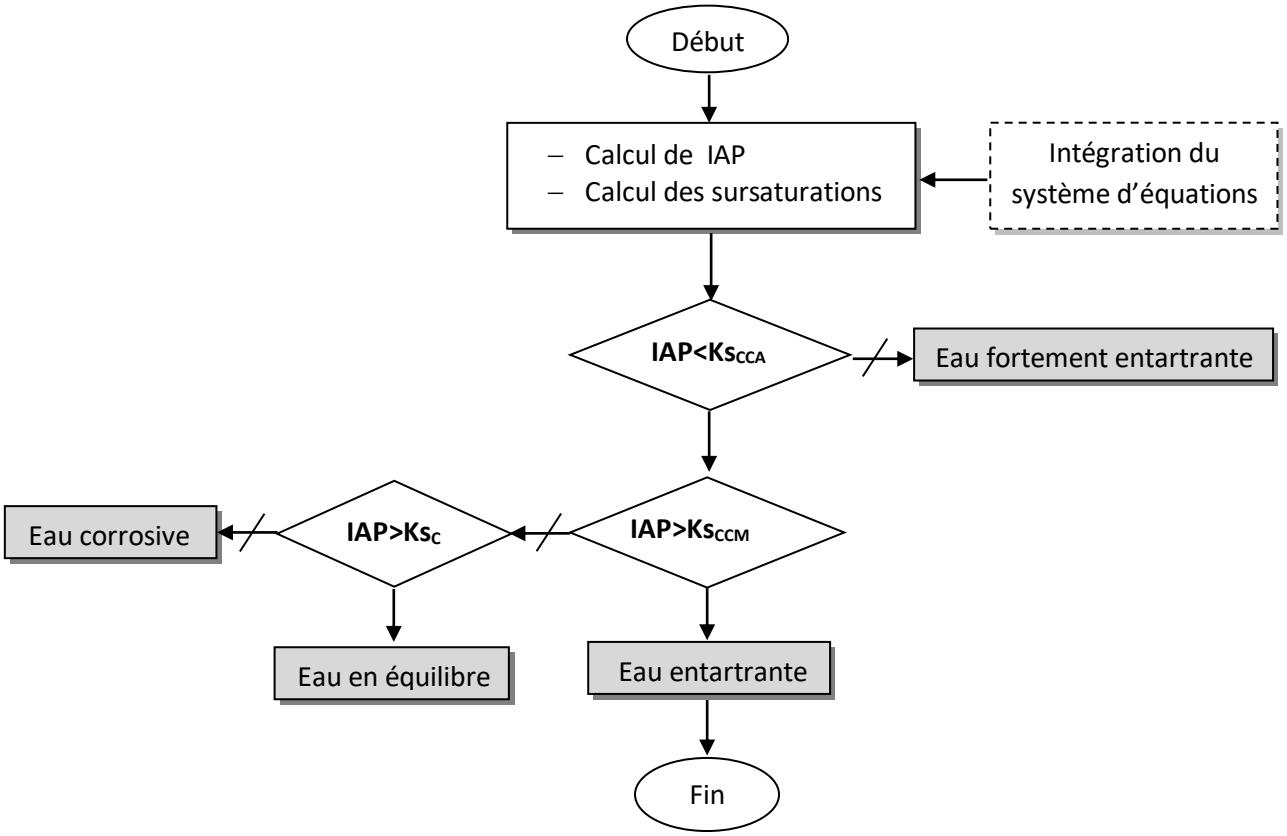


Figure Error! No text of specified style in document.**III.2 :** Organigramme de calcul de produit d'activité ionique

L'exécution du programme MATLAB correspondant à cet organigramme permet l'obtention des figures III.3 ; III.4 ; III.5 et III.6.

III.3.1. Zone agressive

Elle correspond aux produits d'activité ionique inférieurs au produit de solubilité de la forme du carbonate de calcium la plus stable thermodynamiquement qui est la calcite, où la précipitation ne pourra plus avoir lieu et l'eau aura un caractère agressif (Figure III.3).

Cet état est caractérisé par un pH faible, une pression partielle forte de dioxyde de carbonate et une très faible activité des carbonates.

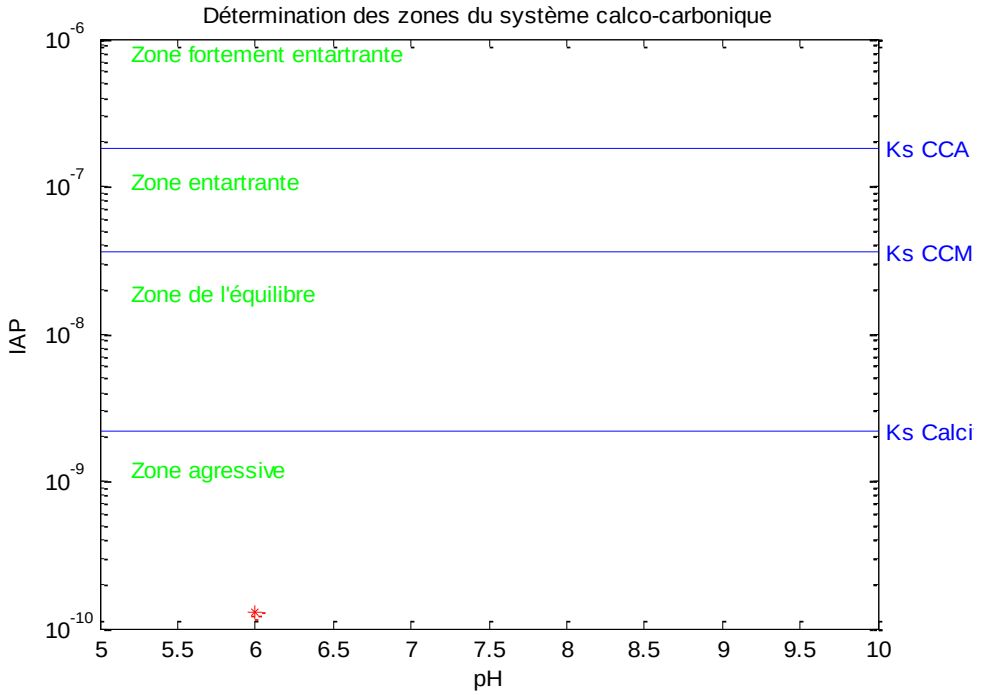


Figure III.3 : Exemple d'une eau agressive (T= 50 C°, pH =6, TCa=10 F°), IAP = $1.3033*10^{-10}$

III.3.2. Zone d'équilibre

L'eau est équilibrée pour des valeurs de produit d'activité ionique comprises entre le produit de solubilité de la calcite et celui de carbonate de calcium monohydrate (Figure III.4). C'est la zone de métastabilité.

Cette eau est caractérisée par un pH neutre, une pression partielle de CO_2 faible, une activité des carbonates faible et un indice de saturation aux environs de zéro.

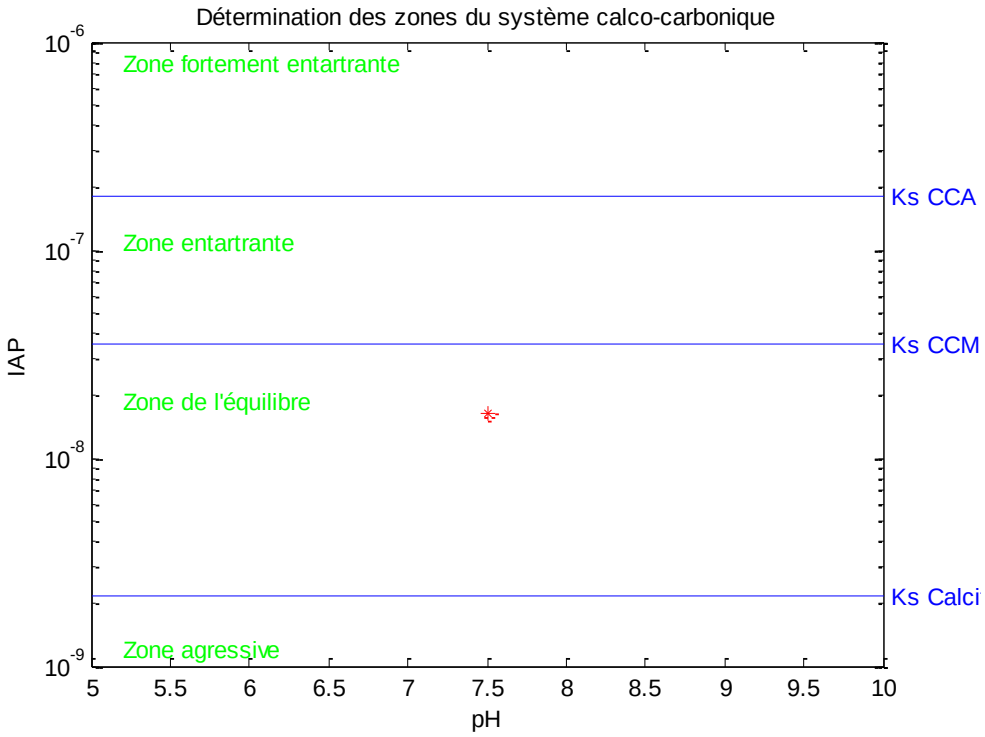


Figure III.4 : Exemple d'une eau en équilibre (T= 50 C°, pH =7.5, TCa=20 F°), IAP = $1.6471*10^{-8}$

III.3.3. Zone entartrante

C'est la zone de nucléation hétérogène située entre le produit de solubilité du $CaCO_3$ monohydraté et celui du $CaCO_3$ amorphe (Figure III.5).

En effet, l'eau est incrustante pour des valeurs de produit d'activité ionique supérieures au produit de solubilité de carbonate de calcium monohydrate sera atteint, d'où le début de la précipitation qui est traduit la diminution de l'activité des ions calcium et des carbonates afin de formes le future cristal. Dans ce cas c'est la germination hétérogène qui prédomine vu le degré de sursaturation qui n'est pas très élevé.

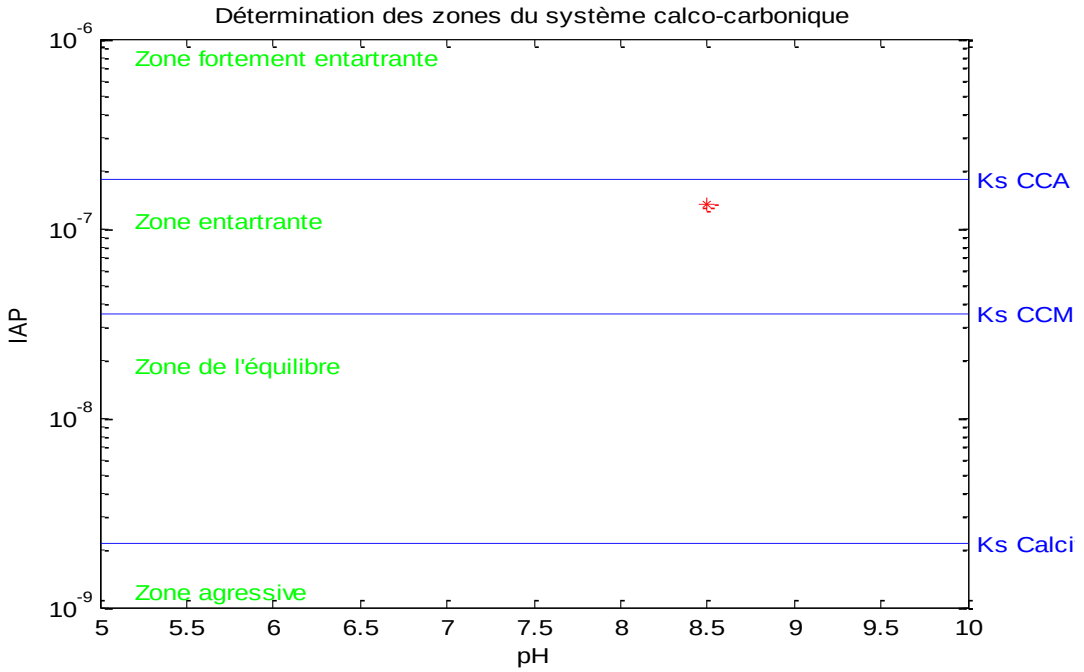


Figure III.5 : Exemple d'une eauentartrante (T=50C°, pH=8.5, TCa= 25F°), IAP = $2.566*10^{-7}$

III.3.4. Zone fortement entartrante

Elle correspond aux produits d'activité ionique supérieurs au produit de solubilité du $CaCO_3$ amorphe (Figure III.6) où la germination s'effectue spontanément suivant un processus de germination homogène.

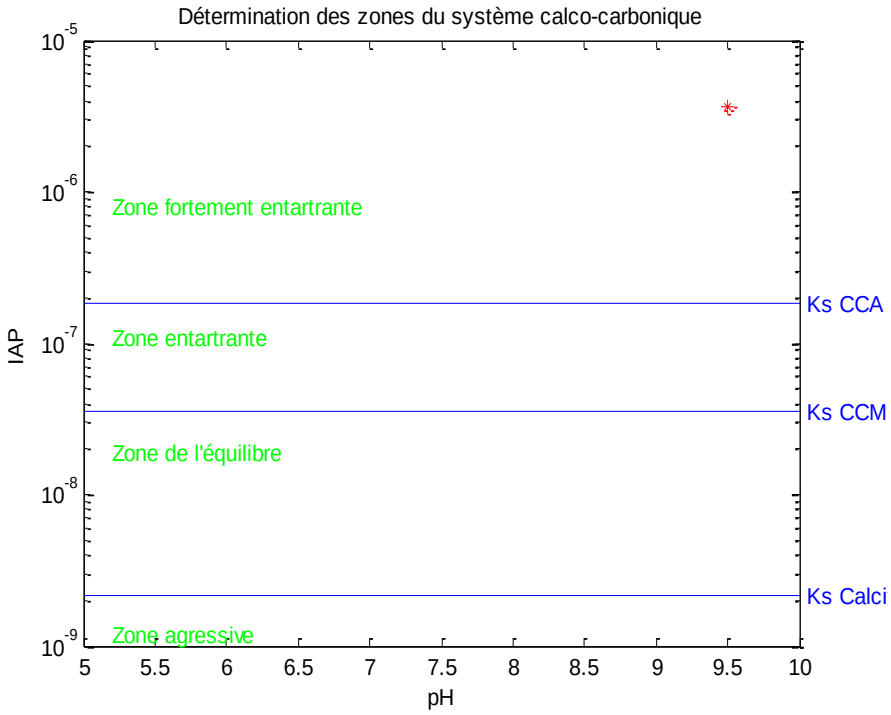


Figure III.6 : Cas d'une eau fortement entartrante (T=50C°, pH=9.5, TCa= 30 F°), IAP= $3.604*10^{-6}$

III.4.Validation

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.

III.4.1. Validation par rapport au travail de LOUADJ et ELFIL

Cette partie est consacrée à la comparaison des résultats expérimentaux de H. ELFIL [5] obtenus par la méthode de dégazage, et ceux de A. LOUADJ [27] 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 calco-carbonique pure maintenue à une température de 30°C. Les deux paramètres évalués et comparés sont : la pression partielle du CO_2 (P_{CO2}) et le produit d'activité ionique (IAP).

A. Pression partielle du CO_2

Les données de température, du pH et du titre calcique ont été entrées dans le programme et la pression du CO_2 est ainsi évaluée. Les résultats sont résumés ci-dessous (Tableau III.2).

Tableau III.2 : valeurs de P(CO_2) mesurées expérimentalement et calculées par le programme

Entrées		$Pco_2 \times 10^3$(atm)		
pH	TCa	Dégazage	pH critique	Calculé
5.70	30.00	853.00	836.50	**911.3**
6.86	30.00	59.00	57.80	**63.0**
7.57	30.00	11.40	11.20	**12.3**
8.10	30.00	3.34	3.30	**3.60**
8.21	29.50	2.54	2.50	**2.80**
8.20	29.00	2.56	2.50	**2.80**
8.15	27.00	2.68	2.60	**2.90**
8.10	24.50	2.75	2.70	**3.00**
8.02	21.50	2.92	2.80	**3.10**
7.96	18.50	2.91	2.80	**3.10**
7.94	16.00	2.65	2.50	**2.80**
7.92	14.50	2.52	2.40	**2.70**
7.92	13.00	2.27	2.10	**2.40**
7.95	12.00	1.96	1.80	**2.20**
7.96	11.00	1.76	1.70	**1.80**
8.00	10.00	1.46	1.50	**1.50**
8.04	9.00	1.20	1.20	**1.20**
8.10	8.00	0.93	0.90	**0.96**
8.15	7.50	0.78	0.70	**0.81**
8.21	7.00	0.63	0.60	**0.65**

Ces valeurs sont représentées dans la Figure

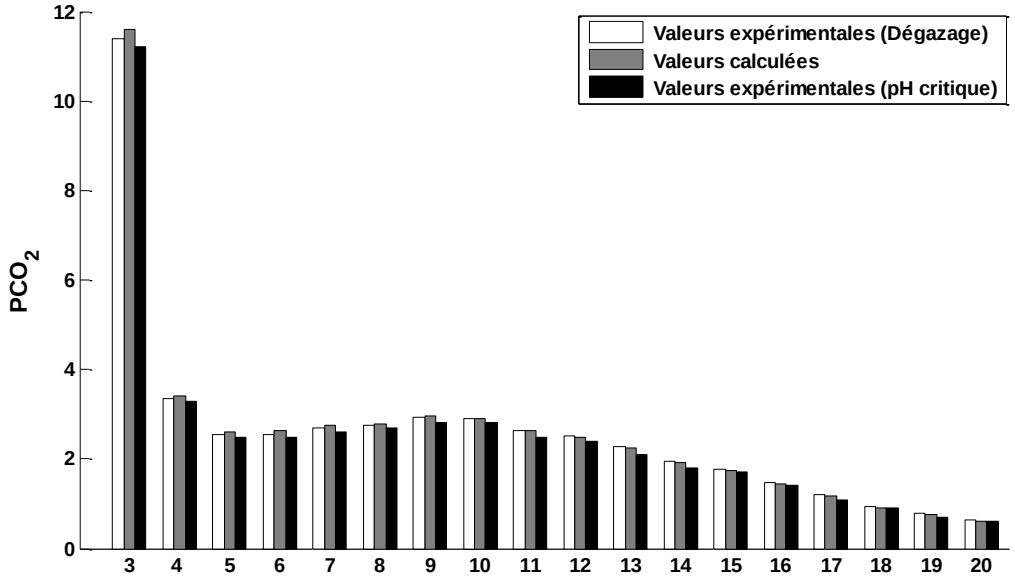


Figure III.7 : Comparaison entre P_{CO2} mesuré et P_{CO2} calculé.

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 III.3.

Avec,

$\Delta(Pco_2)_{C/D}$: Erreur relative entre la pression de CO_2 calculée par le programme et celle obtenue par la méthode de dégazage.

$\Delta(Pco_2)_{C/pHC}$: Erreur relative entre la pression de CO_2 calculée par le programme et celle obtenue par la méthode de pH critique.

$\Delta(Pco_2)_{pHC/D}$: Erreur relative entre la pression de CO_2 obtenue par la méthode du pH critique et celle obtenue par la méthode de dégazage.

Tableau III.3 : Erreur relative entre P_{CO2} mesurée et P_{CO2} calculée.

Entrées		Erreur Relative (%)		
pH	TCa	$\Delta(Pco_2)_{C/D}$	$\Delta(Pco_2)_{C/PC}$	$\Delta(Pco_2)_{PC/D}$
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

L'erreur relative sur la pression partielle du CO_2 varie aléatoirement entre 0 et 8.33%.

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 fournie, 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 résultats de l'analyse de régression linéaire sont données ci-dessous

Tableau.III.4

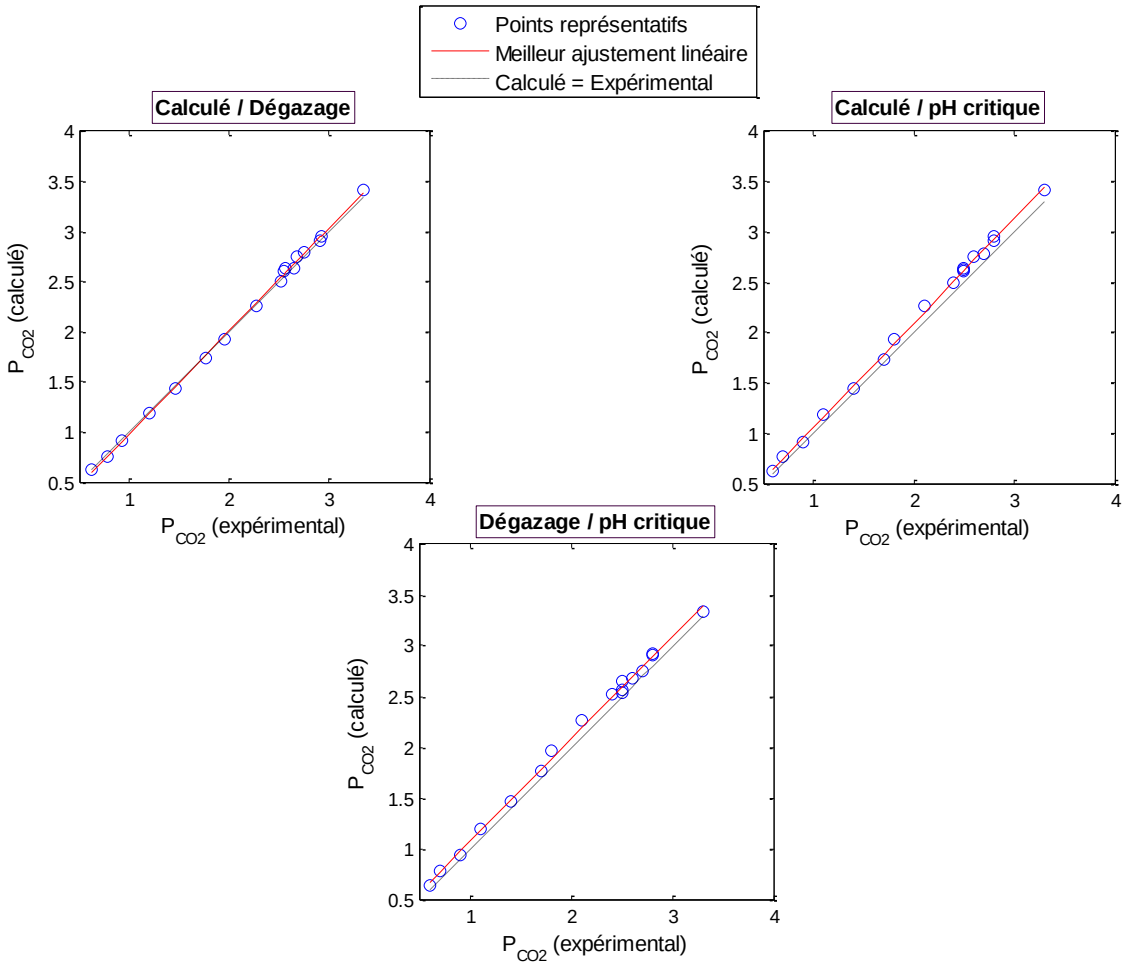


Figure III.8 : Représentation de la régression linéaire de P_{CO2}.

Tableau III.4 : 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

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.

B. Produit d'activité ionique IAP

Les données de température, du pH et du titre calcique ont été entrées dans le programme et la pression du CO_2 est ainsi évaluée. Les résultats sont résumés ci-dessous (Tableau III.5).

Tableau III.5 : valeurs du IAP mesurées expérimentalement et calculées par le programme

Entrées		IAP×10⁸		
pH	TCa	Dégazage	pH critique	Calculé
5.70	30.00	0.028	0.025	**0.029**
6.86	30.00	0.40	0.37	**0.42**
7.57	30.00	2.03	1.87	**2.15**
8.10	30.00	6.79	6.62	**7.31**
8.21	29.50	8.44	7.71	**9.11**
8.20	29.00	8.00	7.29	**8.60**
8.15	27.00	6.29	5.65	**6.64**
8.10	24.50	4.72	4.16	**4.88**
8.02	21.50	3.11	2.67	**3.12**
7.96	18.50	2.06	1.73	**2.01**
7.94	16.00	1.51	1.23	**1.44**
7.92	14.50	1.20	0.97	**1.13**

7.92	13.00	0.98	0.78	**0.91**
7.95	12.00	0.90	0.71	**0.83**
7.96	11.00	0.79	0.61	**0.71**
8.00	10.00	0.72	0.55	**0.65**
8.04	9.00	0.65	0.49	**0.57**
8.10	8.00	0.59	0.44	**0.52**
8.15	7.50	0.59	0.43	**0.51**
8.21	7.00	0.59	0.43	**0.62**

La figure suivante représente les valeurs de ***IAP*** expérimentales et celles calculées par le programme.

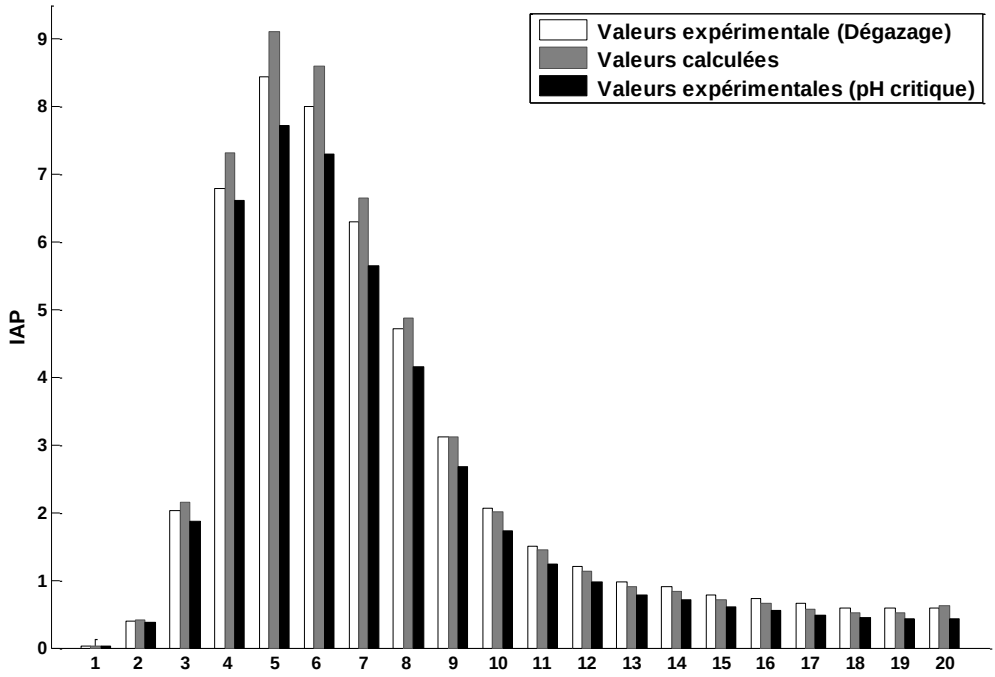


Figure III.9 : Comparaison entre produit d'activité ionique mesuré et calculé.

La figure et le tableau suivants représentent les graphiques de régression linéaire correspondants au produit d'activité ionique et les résultats m, b et r.

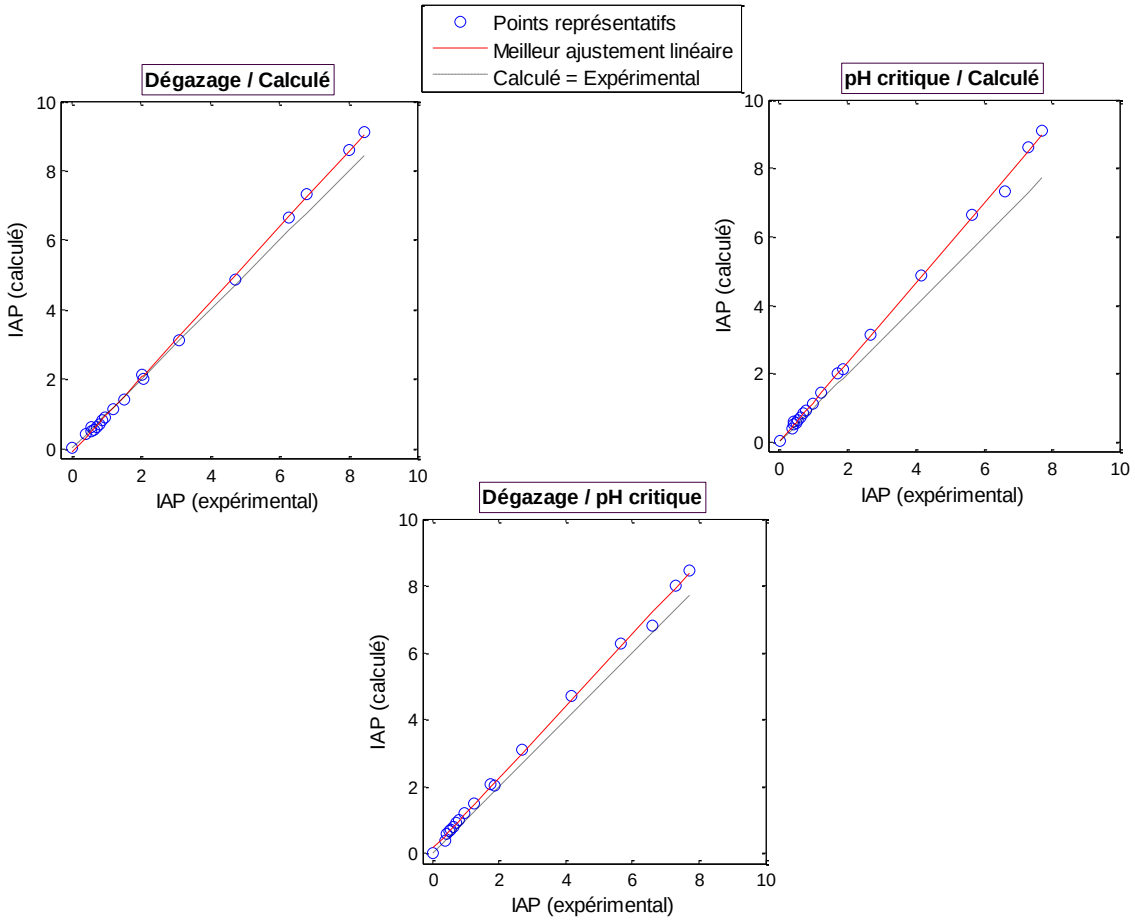


Figure III.10 : Représentation de la régression linéaire de IAP.

Tableau III.6 : Résultats de la régression linéaire de IAP

Variable	sortie/cible	m	b	r
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

III.4.2. Validation par rapport au travail de P. MOULIN et H. ROQUES [2]

Le travail de ces auteurs ayant pour objectif la compréhension du phénomène d'entartrage, repose sur la mesure du potentiel électrocinétique du système $CaCO_3$-H_2O-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 : $pHCO_3^- = -log\,(HCO_3^-)$ et $pCO_3^{2-} = -log\,(CO_3^{2-})$

Les expériences ont été conduites à une température de 50°C. En plus du potentiel d'entartrage, les grandeurs : $pHCO_3^-$ et pCO_3^{2-} ont été mesurées. Les valeurs données par les auteurs ainsi que celles estimées par notre programme sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau III.7).

Tableau III.7 : Validation des résultats de simulation par rapport au travail de Moulin-Roques.

Entrées			$pHCO_3^-$		pCO_3^{2-}	
pH (-)	TCa (°F)	K (µS/cm)	mesuré	Calculé	mesuré	calculé
5.8	0.5	52.9	3.87	**4.01**	8.18	**8.40**
6.27	1.5	60	3.40	**3.54**	7.32	**7.46**
6.57	3	104	3.10	**3.24**	6.66	**6.86**
6.78	5	170	2.90	**3.03**	6.18	**6.44**
6.99	8	312	2.69	**2.83**	5.82	**6.03**
7.08	10	347	2.60	**2.74**	5.60	**5.85**
7.16	12	433	2.52	**2.67**	5.50	**5.69**
7.19	13	488	2.48	**2.63**	5.40	**5.63**
7.22	14	520	2.46	**2.60**	5.38	**5.57**
7.27	16	600	2.41	**2.54**	5.26	**5.46**
7.33	18	650	2.35	**2.50**	5.14	**5.36**
7.41	22	693	2.27	**2.41**	4.98	**5.19**

Les figures ci-dessous (figure III.11 et III.12) représentent les valeurs des grandeurs $pHCO_3^-$, pCO_3^{2-}expérimentales et celles calculées par le programme.

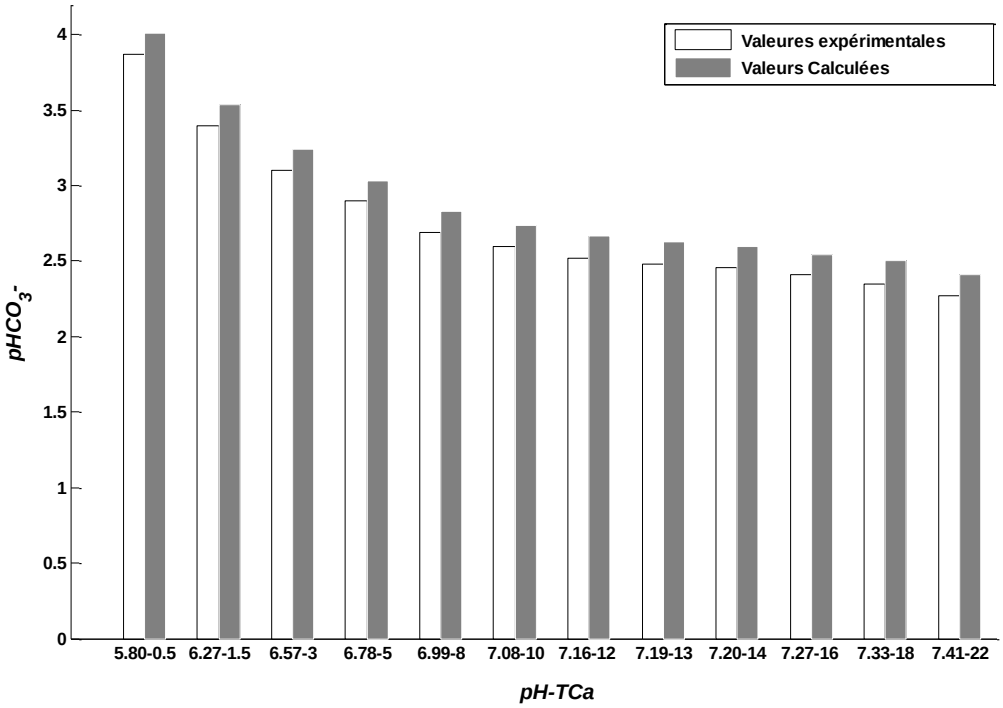


Figure III.11 : Comparaison entre $pHCO_3^-$ mesuré et $pHCO_3^-$ calculé.

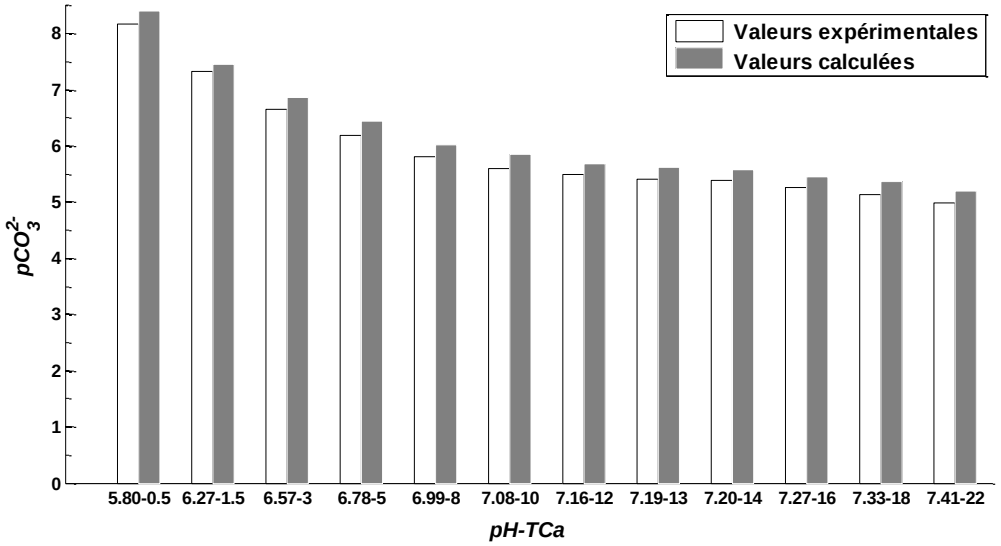


Figure III.12 : Comparaison entre pCO_3^{2-} mesuré et pCO_3^{2-} calculé.

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 III.8

Tableau III.8 : Erreur relative entre les valeurs mesurées et calculées de $pHCO_3^-$, pCO_3^{2-}.

Entrées		Erreur relative (%)	
TCa(°F)	pH	$\Delta\ (pHCO_3^-)$	$\Delta\ (pCO_3^{2-})$
0.5	5.8	3.49	2.61
1.5	6.27	3.95	1.87
3	6.57	4.32	2.91
5	6.78	4.29	4.03
8	6.99	4.94	3.48
10	7.08	5.10	4.27
12	7.16	5.61	3.33
13	7.19	5.70	4.08
14	7.22	5.38	3.41
16	7.27	5.11	3.66
18	7.33	6.00	4.10

L'erreur relative sur les grandeurs $pHCO_3^-$ et pCO_3^{2-} varie aléatoirement entre 2,6 et 6%.

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.

Les figures suivantes (Figure III.13, Figure III.14), représentent les graphiques fournis par la fonction ***postreg*** pour les grandeurs $\boldsymbol{pHCO_3^-}$, $\boldsymbol{pCO_3^{2-}}$ respectivement.

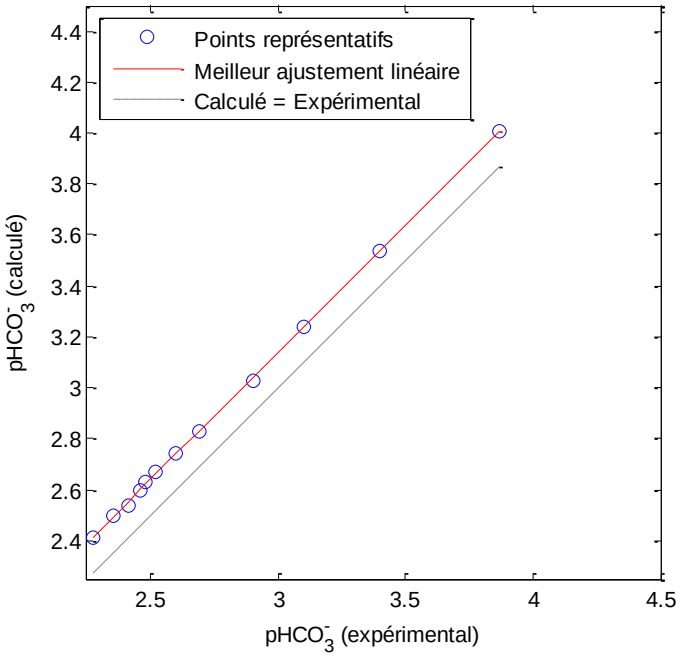
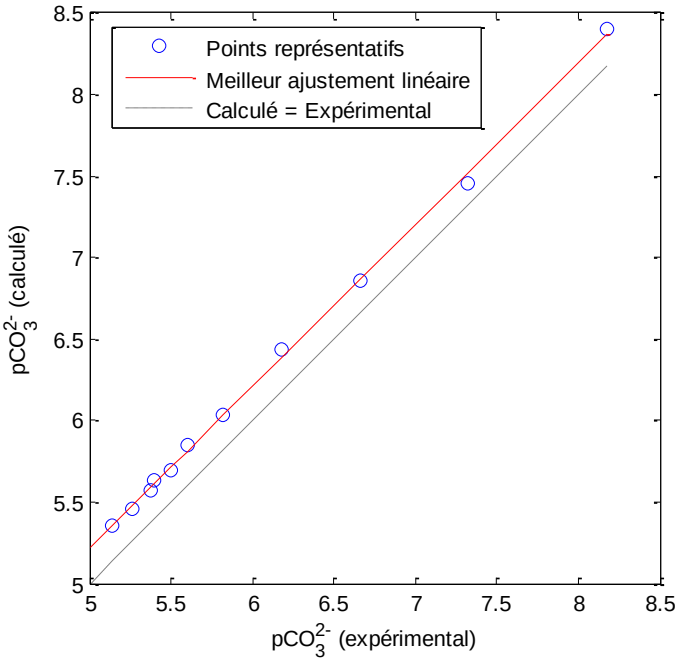


Figure III.13: Représentation de la régression linéaire de la grandeur « $pHCO_3^-$ »



FigureIII.14 : Représentation de la régression linéaire de la grandeur « pCO_3^{2-} »

Les caractéristiques de la droite de régression ainsi que le coefficient de corrélation entre valeurs expérimentales et valeurs calculées sont données dans le tableau III.9

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.

Tableau III.9 : Résultats de la régression linéaire des grandeurs $pHCO_3^-$ et $pHCO_3^{2-}$

Variable	M	B	r
$pHCO_3^-$	0.997	0.149	**0.9999**
pCO_3^{2-}	0.993	0.253	**0.9995**

Conclusion Générale

En raison de ses conséquences techniques et économiques, 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 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 et la température de l'eau considérée, nous a permis non seulement de calculer les concentrations 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.

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. En effet, il sera intéressant d'adapter le programme à des eaux à fortes salinités pour pouvoir prédire l'entartrage par les eaux réelles.

Références Bibliographiques

[1] Neville .A and Morizot.A.P, <<A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of $CaCO_3$>>, Chemical Engineering Science, V.55,(2000), 4737-4743.

[2] Moulin. P etRoques. H, « Zeta potential measurement of calcium carbonate », journal of Colloid and Interface Science,V. 261,(2003), 155-126.

[3] Roques Henry, « Fondements théoriques du traitement chimique de l'eau », 1989.

[4] H. Roques ;fondement théorique du traitement chimique des eaux ; Vol I, techniques et documentations-Lavoisier,paris(1990).

[5]Elfil Hamza, « étude des mécanismes, de la prévision et de la prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium », Habilitation universitaire, université de Gabes, 2005.

[6] Ch. Tzotzi, T. Pahiadaki, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, N. Andritsos, " *A study of $CaCO_3$ scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes* ", J. Membr. Sci. 296 (2007) 171–184.

[7] 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.

[8]Schausberger Paul, « Scaling prediction based on thermodynamic equilibrium calculation – scopes and limitations», Vienna University of technology institutes of Chemical Engineering Getreidemarkt, EDS European Desalination Society, Greece, 2007.

[9] Hartley George and Mucci Alfonso, « The influence of PCO2 on the partitioning of magnesium in calcite overgrowths precipitated from artificial seawater at 25° and 1 atm total pressure », Geochimica et CosmochimicaActa, V. 60 (1999), 315-324.

[10] Hamrouni. B, Dhahbi. M, « Thermodynamic description of saline waters – Prediction of scaling limits in desalination processes », Desalination, V.137,

(2001), 275-284.

[11]Salman. M, Qabazard. H, Moshfeghian.M, « Water scaling case studies in a Kuwaiti oil field », Journal of Petroleum Science and Engineering, V.55,

(2007), 48–55.

[12] Naka Kensuke, ChujoYoshiki, « Effect of anionic dendrimers on the crystallization of calcium carbonate in aqueous solution », C.R. Chimie, V.6,(2003), 1193-1200.

[13] Plummer. L.N et Busenberg. N, « Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température », (1982).

[14] Al-RawajfehAimanEid, « Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO2 release », Desalination, V. 182, (2005), 209 - 219.

[15]Hasson David, BendrihemOrly, « Modeling remineralization of desalinated water by limestone dissolution », Desalination, V. 190 (2006), 189–200.

[16]BouzouiaCheriet. S, « Modélisation et caractérisation de dépôt dans un réacteur à plasma RF : utilisation de la méthode des plans d'expérience », Mémoire de Magister, Département de Chimie Industrielle, Université de Saad Dahleb , Blida , 2005.

[17] Contrôle du dioxyde de carbone dans l'eau d'un aquarium, bac S Nlle Calédonie 2018.

[18]Hamrouni B, Dhahbi. M, « Calco-carbonicequilibriumcalculation », Desalination, V.152, (2002), 167-174.

[19] G. CHARLOT; Les réactions chimiques en solution aqueuse et la caractérisation des ions; 7ème édition, Masson; Paris; 1983.

[20]C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, R. Rosset« Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process »; J.Crystal Growth 200, 236-250 (1999).

[21]Burnol. A et Duro. L, Grive. M, « Chapitre A : éléments théoriques concernant le transfert de zinc, de cadmium et de plomb dans un dépôt pluvio-glaciaire carbonaté » INERIS-DRC, N°06-66246 , 2006.

[22] W. LIN, "Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé électrolytique". Th. Doct. (1991). Univ. Pierre et Marie Curie.

[23] MauguinGuénaëlle, Delion Nathalie, « La température de l'eau, un paramètre important pour la production d'eau destinée à la consommation humaine » ;L'eau, l'industrie, les nuisances ;N°273 .

[24] M. VOLMER, A. WEBER; Z. Phys. Chem.; 1926; 119; p. 277.

[25]Tardat-Henry Monique, « Chimie des eaux », Les éditions le Griffon d'argile inc, Québec, canada, 1984.

[26]Robert . K.J, « Turbidity a relationship between the types of particulate matter and measured turbidity », In: Proceding of the 95th annual conference of the American water works, Association, Juin, Minneapolis, MN. Document 28-b, 1975.

[27]Louadj Amel, « Contribution à l'étude d'impact des usines de dessalement de l'eau de mer dans la région centre », Mémoire de Fin d'étude, Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb de Blida, 2005.

[28] Daufin. G, Rene. F, Aimar. P, « Les séparations par membranes dans les procédés de l'industrie alimentaire », Tec, Doc, 1998.

[29] LOUIS ALBINGRE, YANN LEPETICORPS ; Institut Chimie et Matière Condensée de Bordeaux ; les cahiers de l 'ADF -N °12 -13 -1er trimestre 200

[30] K. WALHA; Thèse de Doctorat; Université de Sfax; 1999.

[31] Hasson David and Semiat Raphael, « State of the art of scale control in saline and waste water de

salination », GWRI Rabin Desalination Research Laboratory, Haifa.

[31] C. HORT, A. MARTIN-DOMINGUEZ, M. ROLA, et H. ROQUES, "contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage". 4ème Partie : Etude de l'étape de germination. Tribune de l'eau N° 6/95, Novembre-Décembre 1995.

[32] W. KELVIN; Proc. Roy. Soc. Edinbourg; 1870; 7; p. 60.

[33]M. KAHLWEIT; Phys. Chem.; Ed. Eyring Henry Academic; 1975; Vol. 7; pp. 975-698.

[34] C. TARITZ; Thèse de Doctorat; Paris V; 1990.

[35] O. SÖHNEL et J. W. MULLIN; Journal of Crystal Growth; 1982; Vol. 60; pp. 239-250.

[36] P. LEROY; La Tribune de l'Eau; 1994; n° 47/567; pp. 37-42.

[37] L. LEGRAND et P. LEROY; La Technique de l'Eau et de l'Assainissement; 1979; n° 394; pp. 19-25.

[38] O. STERN; ZuElectrochemie; 1924; Vol. 30; p. 508.

[39] W. STUMM et J. J. MORGAN; Aquatic Chemistry; Ed. N. Y.; Wiley-inter science Publication; 1981; 2ème Edition; p. 780.

[40] T. M. RIDDICK; Ed. Zeta-meter Inc.; Livingston Publishing Company; Wynnewood; Pennsylvania; 1968; Vol. I; p. 372.

[41]M. VOLMER, A. WEBER; Z. Phys. Chem.; 1926; 119; p. 277.

[42] C. HORT; Thèse de Doctorat; I.N.S.A. de Toulouse; 1994.

[43] KollerEmilian, « Génie chimique », Aide- mémoire de l'ingénieur, Dunod, Paris, 2001.

[44] Chen Tao, Nevillea Anne, Yuan Mingdong, « Influence of Mg2+ on CaCO3 formation—bulk precipitation and surface deposition », Chemical Engineering Science, V. 61, (2006), 5318 – 5327.

[45]Sheikholeslami. R., Ong. H.W.K, « Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M », Desalination, V. 157, (2003), 217-234.

[46] Chen Tao, Nevillea Anne, Yuan Mingdong, « Assessing the effect of Mg2 on CaCO3 scale formation–bulk precipitation and surface deposition », Journal of Crystal Growth, V. 275, (2005), 1341–1347.

[47] Zhang Yuping, Dawe. Richard A, « Influence of Mg2+ on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology », Chemical Geology, V.163, (2000), 129–138.

[48] Zhang Yuping and Dawe Richard, « The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water », PII, N° S0883-2927, 1997.

[49]Ben Amor. M, Zgolli. D, Tlili. M.M, Manzola. A.S, « Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation », Desalination, V. 166, (2004), 79-84.

[50] TLILI M « Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium ». Application à l'entartrage. Thèse de doctorat, université de Sfax, Tunisie, 2002.

[51] HUI F, LEDION J « Méthode d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau », Article E.J.W.K, Journal European of water quality (Journal européen d'hydrogéologie) T33, Fasc 1, 2002.

[52] HORT B, MARTIN-DOMINIGUEZ A, RABUT C, ROQUES H, « Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage ». 2ème partie : Généralités et méthodes d'étude LCGE, Tribune de l'eau, Vol.48.N°573, 1995, 31 - 46

[53] LEDION J, FRANCOIS B, VIENNE J, « Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide ». JournalEuropéen d'Hydrologie, vol 28, fasc 1, 1997.

[54] WALHA K, « Procédés de lutte contre l'entartrage par les eaux géothermales du sud Tunisien ». Thèse dedoctorat, Université de Sfax, 1999.

[55]ROSSET R, ZIDOUNE M, GABRIELLI C, KEDDAM M, MAURIN G, PERROT H, « Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitementantitartre chimique au moyen d'une sonde thermique ». C. R. Acad. Sci. Paris SIIb, 1996, 335 - 341.

[56]LEDION J, « Obtention et étude de dépôts minéraux protecteurs formés par voie électrolytique sur des surfaces métalliques », Thèse de doctorat d'Etat, Univ Paris IV, 1977.

[57] ROSSET R, « Les méthodologies d'études des procédés antitartre », TSM, 1993, 563 - 569.

[58] LEDION J, LEROY P, LABBE J.P, « Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré ». TSM l'eau, Juillet – Août 1985, 323 - 328.

[59] GABRIELLI C, KEDDAM M, PERROT H, KHALIL A, ROSSET R, ZIDOUNE, "Characterization of the efficiency of antiscale treatments of water" – Part I, Chemicalprocesses, J. Appl. Electrochem, 26, 1996, 1125 - 1132.

[60] CHOLET J. L, LEDION J, « Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique, TSM L'eau »,Septembre 1988, 435 - 442.

[61] KANAZAWA K. K, GORDON II J. G, «The oscillation frequency of quartz resonator in contact with liquid», AnalyticaChimicaActa,175, 1985, 99.

[62] ROSSET R, COLIN C et ZIDOUNE M, « Mise en évidence de l'effet anti-incrustant d'une vaccination acide par chronoamperométrieetChronogravimetrie », C. R. Acad. Sci. Paris, t. 316, Serie II, 1993, 1711 - 1715.

[63]van deLisdonk. C.A.C, Rietman. B.M, et autres, « Prediction of supersaturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems », Desalination, V.138, (2001), 259-270.

[64] R. ROSSET, "Procèdes antitartre, mythe ou réalité" l'Actualité Chimique, janvier- février 1992, p.125-148

[65] W. LIN, P. COMBAZ, C. HEBERT et C. PERICHON; L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances; 1995; n° 180; 4p.

[66] J. C CHOSSAT, "Entretien en micro-irrigation" 2ème editionCemagref 1995, p-46.